

FÁBIO SANS PICININ

**Deposição e caracterização de filmes finos
de WC para fins mecânicos**

**TRABALHO APRESENTADO A
ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
ENGENHEIRO DE MATERIAIS**

**SÃO PAULO
2004**

FÁBIO SANS PICININ

**Deposição e caracterização de filmes finos
de WC para fins mecânicos**

**TRABALHO APRESENTADO A
ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
ENGENHEIRO DE MATERIAIS**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
FILMES FINOS**

**ORIENTADOR:
PROF. RONALDO D. MANSANO**

**COORIENTADOR:
PROF. ANDRÉ PAULO TSCHIPTSCHIN**

**SÃO PAULO
2004**

"Impossible just takes a little longer"

Michael A. Stackpole

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador prof. Ronaldo D. Mansano pela ajuda na confecção desse trabalho e pelo seu apoio. Ao prof. André Paulo Tschipschin e a Abel André Cândido Recco, por terem me auxiliado com as técnicas de caracterização para filmes finos e na revisão do trabalho.

Aos meus pais por sempre acreditarem em mim mesmo quando eu não.

Aos meus amigos, em especial a André Reys Leal e Rodrigo Tatekawa, por terem estado lá quando eu precisei.

RESUMO

Esse trabalho estuda o processo de deposição de filmes de WC por Espirramento Catódico (Sputtering) sobre aço inox 316L. O alvo de W foi bombardeado e variou-se a concentração de CH_4 do gás da câmara. O filme obtido foi então caracterizado, principalmente pelo uso de microscopia eletrônica de varredura. Observou-se baixa adesão do filme em função de baixa compatibilidade química. Embora a rugosidade do aço tenha proporcionado um certo nível de ancoramento mecânico, a pequena espessura do filme, associada a tensões superficiais de tração, resultaram no descascamento da camada. Um aumento na espessura do filme poderia maximizar a efeito do ancoramento e melhorar a adesão.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
2	Objetivos.....	2
3	Resumo da Bibliografia.....	2
3.1	Sputtering.....	2
3.1.1	Vácuo.....	4
3.1.2	Plasma.....	4
3.2	Propriedades dos revestimentos duros.....	10
3.2.1	Nucleação e Crescimento.....	10
3.3	Caracterização.....	13
3.3.1	MEV (Microscópio Eletrônico de Varredur).....	13
3.3.2	Perfilômetro.....	14
3.3.3	Difratografia de Raio X.....	14
4	Materiais e Métodos.....	16
4.1	Deposição.....	16
4.1.1	Amostras.....	16
4.1.2	Equipamentos.....	16
4.1.3	Preparação das amostras de Aço Inoxidavel.....	16
4.1.4	Preparação das amostras de Silício.....	16
4.1.5	Tratamento.....	17
4.2	Caracterização.....	18
4.2.1	Perfilômetro.....	18
4.2.2	Resistividade.....	19
4.2.3	MEV.....	19
5	Resultados.....	21
6	Discussão.....	34
7	Conclusão.....	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Efeitos do bombardeamento de ions na superfície do alvo [11].....	3
Figura 3.2: Componentes da velocidade antes e depois da colisão elástica.....	6
Figura 3.3: Gráfico da Densidade de Corrente em função da tensão aplicada [13].....	8
Figura 3.4: Estratificação da descarga brilhante num diodo DC [4].....	9
Figura 3.5: Estrutura esperada em função da temperatura e pressão [6].....	12
Figura 4.1: Equipamento de Sputtering do LSI.....	18
Figura 4.2: Dektak 3030 Surface Profile Measuring System.....	19
Figura 4.3: FPP-5000 4-Point Resistivity Probe.....	20
Figura 5.1: Superfície do aço inox com 2000x.....	24
Figura 5.2: Superfície do aço inox com 25000x.....	24
Figura 5.3: Superfície do aço inox revestido com W puro com 25000x.....	25
Figura 5.4: Fratura do Si com 100000x.....	25
Figura 5.5: Superfície da chapa de aço com 1000x.....	26
Figura 5.6: Superfície da chapa de aço com 25000x.....	26
Figura 5.7: Fratura do Si com 100000x.....	27
Figura 5.8: Superfície da chapa de aço com 1500x.....	27
Figura 5.9: Superfície da chapa de aço com 2000x.....	28
Figura 5.10: Superfície da chapa de aço com 25000x.....	28
Figura 5.11: Fratura da chapa de aço com 12000x.....	29
Figura 5.12: Fratura da chapa de aço com 100000x.....	29
Figura 5.13: Fratura da chapa de aço com 2500x. Interface, usando SE.....	30
Figura 5.14: Fratura da chapa de aço com 2500x. Interface, usando BSE.....	30
Figura 5.15: Fratura da chapa de aço com 2500x. Interface, usando BSE.....	31
Figura 5.16: Fratura da chapa de aço com 20000x. Interface, usando SE.....	31
Figura 5.17: Fratura da chapa de aço com 20000x. Interface, usando BSE.....	32
Figura 5.18: Fratura do Si com 100000x.....	32
Figura 5.19: Superfície da chapa de aço com 2000x.....	33
Figura 5.20: Superfície da chapa de aço com 25000x.....	33

1 - Introdução

A seleção de materiais é uma ciência de compromisso. Melhoria em certas propriedades acarreta prejuízo em outras. Um exemplo clássico é a dureza. Quanto mais duro um material, maior sua resistência ao desgaste e mais facilmente ele mantém uma aresta de corte, entretanto, menor sua ductilidade e menor sua resistência a choques.

Ainda assim, certas aplicações pedem materiais com elevada dureza e tenacidade, sendo exemplos engrenagens, ferramentas de corte e brocas.

Uma solução engenhosa para resolver esse impasse: A Dureza é uma propriedade de superfície, enquanto, a tenacidade é uma propriedade do volume. Porque não endurecer apenas a superfície e manter o material dúctil?

Uma abordagem é a deposição de compostos duros como nitretos ou carbonetos na superfície da peça. Uma camada de poucas micras de uma cerâmica dura pode elevar drasticamente a resistência ao desgaste da peça. São muito utilizadas camadas de TiN e WC-Co.

As técnicas de deposição de filmes finos estão divididas em 2 grandes grupos:

- CVD: Chemical Vapor Deposition (Deposição Química na fase Vapor), em que o composto a ser depositado se origina da reação de gases em uma câmara.
- PVD: Physical Vapor Deposition (Deposição Física na fase Vapor), em que o composto a ser depositado se origina de um alvo sólido do qual partículas são removidas.

A deposição de filmes, entretanto, é um processo complexo e a utilidade prática de um revestimento depende de sua compatibilidade química com o substrato, sua homogeneidade, aderência e propriedades tribológicas.

Esse trabalho visa estudar a deposição de WC sobre aço inox 316L pelo método de Espirramento Catódico (Sputtering).

2 - Objetivo

Esse trabalho tem por objetivo obter e caracterizar um filme de WC sobre aço inox 316L pelo método de Espirramento Catódico, variando a concentração de CH_4 no gás de processo.

3 - Revisão da Bibliografia

3.1 - Sputtering

Duas teorias foram criadas para explicar o processo de Sputtering (Espirramento Catódico). O modelo de vaporização localizada justifica o Sputtering como se o choque dos ions com o alvo gera-se calor suficiente para vaporizar localmente o material. O modelo de colisão inelástica assume que os átomos do alvo se comportam como esferas rígidas e o choque dos ions faz com que esses átomos sejam ejetados. Nenhuma dessas duas teorias explica perfeitamente o processo e essas duas escolas se alternaram como principal explicação durante meio século.

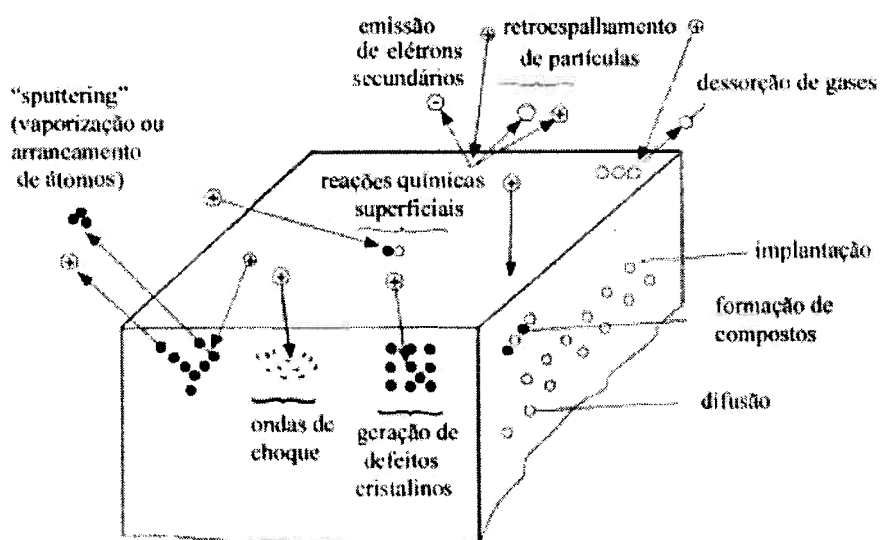


Figura 3.1: Efeitos do bombardeamento de ions na superfície do alvo [11]

Atualmente, a teoria de choque em cascata é a aceita. Por conservação do momento linear, é impossível que uma única colisão, supondo o modelo de esferas rígidas, faça com que o átomo alvo ganhe momento de forma a ser expulso da interface. Entretanto, uma série de choques entre os átomos do alvo podem enviar átomos para fora do material.

Uma medida muito importante para avaliar a eficiência do processo é o S “Sputtering yield” (taxa de borriço), que é o número de átomos ejetados por ion incidente. O sputter yield é influenciado pela natureza e energia do ion.

Quanto o ion incidente ejeta partículas para trás, isso é chamado de “back sputtering”. Quando o ion incidente ejeta partículas para frente (na superfície oposta do alvo) isso é chamado de “forward sputtering”. Devido a limitações severas na espessura do alvo para o caso do forward sputtering, o back sputtering é o mais utilizado.

A película depositada no substrato geralmente possui composição química muito próxima da do alvo. Isso é devido ao fato de, caso um elemento seja ejetado em proporção maior que os demais, sua concentração na superfície do alvo diminui de acordo, logo, os demais elementos terão maior exposição e o equilíbrio se reestabelece.

Pode-se, entretanto, adicionar gases em baixa pressão na câmara para que a composição da película seja alterada em relação ao alvo. Por exemplo, depositar WC em aço doce provoca descascamento da película, pois o Carbono da interface possui uma grande afinidade pela matriz de Fe, causando a formação de W metálico na interface, a mudança de volume provoca tensão de tração e conseqüente descascamento. Entretanto, pode-se usar um alvo de W metálico e subir a concentração de CH_4 no gás de fundo. As primeiras camadas depositadas seriam de W metálico e a percentagem de C iria crescer camada por camada até a deposição do WC.

3.1.1 - Vácuo

Uma constante na maioria dos processos de deposição de filmes finos por PVD, o vácuo permite tanto que mecanismos de vaporização do alvo (como feixe de íons ou plasma) ajam com mínima interferência quanto que os átomos vaporizados não reajam formando compostos indesejáveis em seu caminho rumo ao substrato.

Um bom sistema de vácuo elimina elementos indesejáveis como O_2 e H_2O até pressões parciais inferiores a 10^{-6} Torr, que prejudicam enormemente a qualidade da película depositada. Um sistema de vácuo normalmente envolve 2 bombas distintas: a bomba mecânica e a bomba de alto vácuo.

A bomba mecânica é uma bomba simples industrial, capaz de abaixar a pressão até 10^{-2} Torr.

A bomba de alto vácuo é capaz de abaixar a pressão até 10^{-6} Torr, suficiente para a maioria dos processos de deposição. Uma bomba de difusão de óleo pulveriza gotículas de óleo que aprisionam o gás em seu interior e caem de volta num reservatório. Uma bomba turbomolecular utiliza haletas que giram em altíssima velocidade para criar uma zona de baixa pressão e remover o gás da câmara.

Para a produção de películas de alta qualidade, procura-se utilizar métodos de trabalho no maior vácuo possível, pois quanto maior o caminho livre médio (a distância média que uma partícula consegue deslocar-se sem se chocar) no gás, mais facilmente a partícula ejetada chegará ao substrato. Isso nem sempre é possível devido a limitações econômicas e/ou tecnológicas (por exemplo, é necessário uma atmosfera de Ar da ordem de 5×10^{-3} Torr para manter o plasma com um mecanismo de diodo de corrente contínua).

3.1.2 - O Plasma

Plasma é um gás parcialmente ionizado em que o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas (eletricamente neutro).

Utiliza-se uma atmosfera de Ar ou outro gás nobre em baixa pressão para geração da descarga brilhante. Produz-se um campo elétrico para acelerar elétrons pela câmara de plasma, em geral, uma sistema de corrente contínua (DC) funciona bem e é relativamente simples de se criar, provocando um movimento de translação dos elétrons pelo gás. Métodos que envolvem outros tipos de campos podem provocar trajetórias mais complexas, como movimentos circulares em campos magnéticos ou movimento circular + translação em campos eletromagnéticos cruzados. Diferentes trajetórias afetam a probabilidade de colisão do elétron com um átomo do gás de fundo, permitindo uma maior ou menor pressão desse gás para uma descarga contínua. Como o mecanismo de funcionamento do plasma é basicamente o mesmo para os vários tipos de campo e como o diodo de corrente contínua é o mais didático, ele será explicado em maiores detalhes.

O fenômeno da descarga brilhante funciona da seguinte forma: Os elétrons próximos ao cátodo são acelerados em direção ao ânodo acima da energia mínima de ionização do gás de fundo e colidem com átomos desse gás. Formam-se ions positivos que são acelerados em direção ao cátodo. A colisão dos ions positivos com o cátodo geram elétrons secundários, os quais são responsáveis pela manutenção da reação.

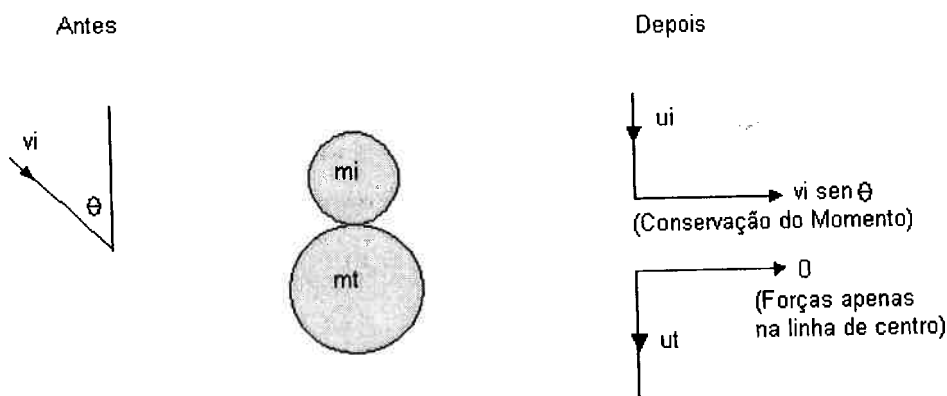


Figura 3.2: Componentes da velocidade antes e depois da colisão elástica

Usando as fórmulas de conservação do momento linear:

$$m_i v_i \cos \theta = m_i u_i + m_t u_t$$

E conservação da energia:

$$\frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} m_i (u_i^2 + v_i^2 \sin^2 \theta) + \frac{1}{2} m_t u_t^2$$

Sendo i a partícula incidente e t a partícula alvo, m a massa, v a velocidade relativa da colisão, θ o ângulo da colisão e u a componente da velocidade na linha de centro.

Considerando a colisão entre as 2 partículas completamente elástica, obtêm-se a relação de transferência de energia E :

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{4 m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \cos^2 \theta$$

O termo abaixo é chamado de *função de transferência de energia* e é 1 quando as massas são iguais.

$$\frac{4 m_i m_t}{(m_i + m_t)^2}$$

Supondo $m_i \gg m_t$, como no caso da colisão de um elétron contra um átomo, e $\theta = 0$, a função de transferência de energia simplifica para $4 m_t/m_i$. Supondo um elétron colidindo com uma molécula de CO (a proporção das massas é aproximadamente 28 para 1840), a transferência de energia é da ordem de 10^{-4} .

O que isso quer dizer é que, embora um campo elétrico possa acelerar os elétrons com energias equivalentes a temperaturas de algumas dezenas de milhares de Kelvin, a transferência dessa energia para as átomos do gás de forma elástica é tão ineficiente que a temperatura do gás se eleva pouco acima da temperatura ambiente.

Entretanto, outros efeitos ocorrem quando um elétron colide com um átomo, não apenas transferência de energia cinética.

Excitação ocorre quando a energia do elétron incidente é transferida para um elétron no átomo, que é promovido para um potencial mais elevado dentro do próprio átomo. O potencial de excitação do Ar é de 11.56 eV, abaixo do qual ela não ocorre. O efeito inverso da excitação é a relaxação, em que um elétron num estado de energia elevada retorna ao seu estado de equilíbrio, emitindo um foton. Essa energia possui um comprimento de onda específico e está estratificada em raios particulares de cada átomo, sendo utilizada em métodos de análise química para estimar a composição de uma amostra.

Um outro efeito que é mais importante no caso estudado é o da ionização. O elétron incidente arranca um elétron do átomo, transformando-o num íon. A energia mínima para ocorrer ionização é pouco maior que a para ocorrer excitação.



A ionização não ocorre apenas por colisão, uma outra forma é através de excitação térmica, mas isso raramente ocorre nos plasmas “frios” utilizados em sputtering. Ela pode também ocorrer pela incidência de energia eletromagnética em comprimentos de onda específicos, conhecido com fotoionização. Num tubo de descarga, os elétrons arrancados do átomo pela ionização são afetados pelo campo elétrico e ajudam a manter a reação.

O inverso da ionização é a recombinação, em que um íon retorna ao seu estado neutro. Existem 2 formas com que isso pode ocorrer: a) No processo de 2 estágios um elétron livre é adicionado a coroa eletrônica de um átomo neutro. Isso é pouco provável, pois a energia do sistema aumenta, mas pode ocorrer. Esse íon negativo então colide com um íon positivo, formando 2 átomos neutros. b) Na Recombinação Radioativa, o elétron é absorvido pelo íon positivo, formando um átomo neutro, e a energia de recombinação é enviada para o espaço na forma de ondas eletromagnéticas.

A recombinação e a relaxação são os fenômenos responsáveis pelo brilho na descarga brilhante.

Para um tubo de descarga, a menor diferença de potencial que inicia uma descarga é dada pela Lei de Paschen:

$$V_s = a \frac{pl}{b + \log(pl)}$$

Sendo V_s a ddp que inicia o arco, p a pressão do gás, l a separação entre os eletrodos e a e b constantes. Para uma dado p , é fácil de observar que existe um valor mínimo de V_s .

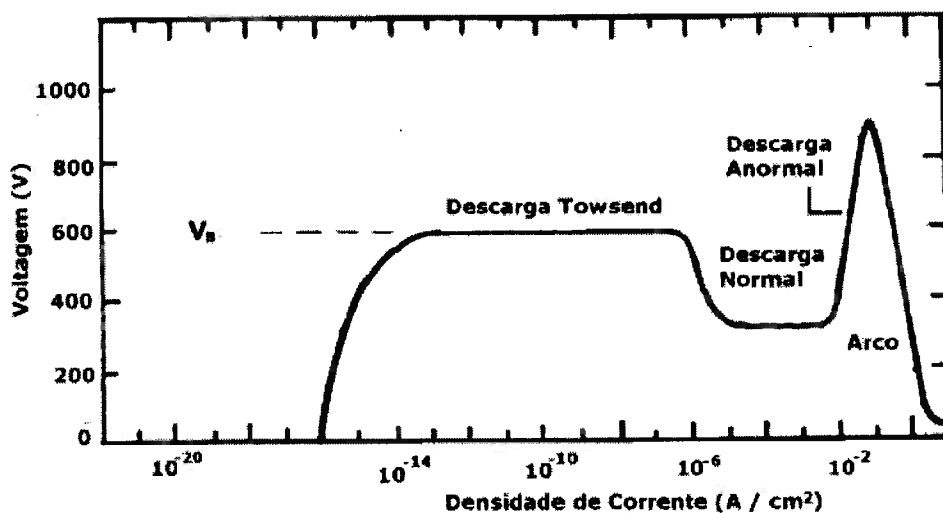


Figura 3.3: Gráfico da Densidade de Corrente em função da tensão aplicada [13]

Num diodo de alta frequência, ao invés de se utilizar uma tensão fixa entre o cátodo e o ânodo, se utiliza uma tensão variável com o tempo. Um sistema de capacitores faz com que a tensão predominante seja mais negativa que positiva. O cátodo do sistema é o alvo e o ânodo é toda a câmara da deposição.

O que se poderia pensar num sistema como esse é que, embora os elétrons secundários se desloquem num movimento de “vai-e-vem”, e por isso tenham uma maior chance de colisão com os átomos neutros, os íons também sofreriam esse efeito e colidiriam tanto com o alvo quanto com as paredes. Na

verdade, a frequência utilizada consegue afetar os elétrons devido a sua pequena inércia, mas ela é alta o suficiente para que os íons percebam apenas a carga negativa média. Como a área da câmara é muito maior que a área do alvo, o potencial do cátodo é maior e os íons são acelerados em direção a ele.

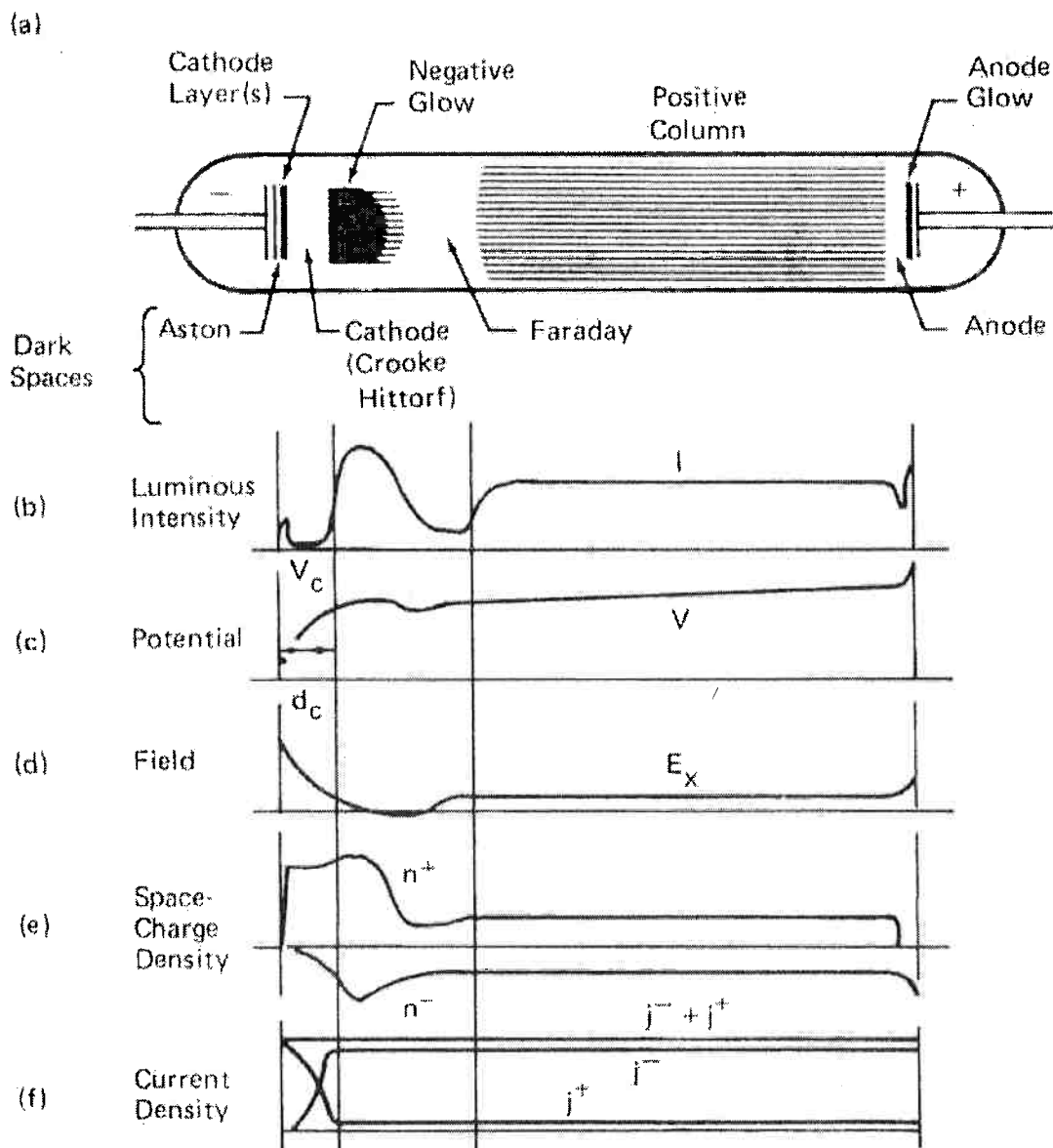


Figura 3.4: Estratificação da descarga brilhante num diodo DC [4]

3.2 – Propriedades dos Revestimentos Duros

3.2.1 – Nucleação e Crescimento

Ao se analisar os diversos processos de deposição, é fácil observar que é pouco provável que a nucleação e crescimento do filme se dê próximo ao equilíbrio termodinâmico. Uma das características mais interessantes desses processos é a facilidade com que se produzem fases metaestáveis impossíveis de serem conseguidas de outra forma.

Alterando características de processo como temperatura e orientação cristalográfica do substrato, materiais que apresentam a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) ou Hexagonal Compacta (HCP) tendem a se transformar em Cúbico de Face Centrada (CFC). Exemplos desse comportamento são Fe/Cu CFC, Cr/Ni CFC e Co/Cu CFC. [1]

Pode-se produzir materiais amorfos com relativa facilidade, diminuindo a temperatura do substrato e adicionando determinadas impurezas no filme quando necessário. Praticamente todos os materiais possíveis de serem depositados podem ser produzidos em estado amorfo por essa técnica.

Outra característica interessante é que, como as películas são formadas a partir de átomos, moléculas ou íons individuais, os quais não possuem restrição de solubilidade no estado vapor, os limites de solubilidade nos filmes é relaxado, permitindo a fabricação de ligas sob encomenda impossíveis de serem criadas a partir dos materiais em volume.

É importante observar que essas estruturas metaestáveis se devem ao processo de deposição e a alta densidade de discordâncias, e retornam ao seu parâmetro de rede de equilíbrio quando sofrem recristalização.

A nucleação e crescimento de um filme fino é um processo complexo, que depende na estrutura cristalina do substrato, energia e natureza da partícula a ser depositada.

Inicialmente, a partícula colide com o substrato. Quanto maior a energia da partícula, maior a sua mobilidade e melhor a deposição, até um máximo em que a partícula penetra fundo no substrato e não mais se adsorve na superfície, reduzindo a eficiência (acima de 10 keV).

Como a partícula perde seu movimento normal em relação ao substrato, ela percorre a superfície e, estatisticamente, encontra outras partículas e acabam formando um nucléolo (ou "cluster"). Esses nucléolos são termodinamicamente instáveis e tendem a se dissolver. Entretanto, se nesse curto período de tempo, um número grande de átomos se unirem ao nucléolo, ele poderá se tornar um núcleo termodinamicamente estável.

Vários desses núcleos são formados na superfície do substrato durante a etapa de nucleação. Novos núcleos vão sendo formados enquanto núcleos maiores absorvem nucléolos, núcleos menores e partículas, e crescem. Esse crescimento, após um período inicial em que o núcleo ganha uma espessura mínima, pode ser considerado apenas lateral. A estrutura formada durante esse período é normalmente chamada de "estrutura de ilhas".

A medida que as ilhas vão crescendo, elas vão se interconectando e a formação de novos núcleos no substrato vai sendo suprimida. Num dado instante, toda a superfície do substrato está recoberta pelo filme, a partir desse momento o crescimento é exclusivamente em espessura.

Uma analogia didática para esse modelo de nucleação e crescimento seria o de uma chuva fina caindo numa caixa em que o fundo é plano e impermeável. Inicialmente, a chuva produz gotículas no fundo da caixa que podem ser facilmente evaporadas, essas gotículas se unem e crescem, se interconectando, até preencher todo o fundo. Depois disso, o crescimento lateral para e a caixa começa a encher (crescimento em espessura).

Embora o processo de crescimento seja a partir dos grãos formados na interface com o substrato, a verdade é que novos núcleos podem se formar na superfície do filme e crescer a partir daí, mas a microestrutura predominante continua sendo a de grãos colunares.

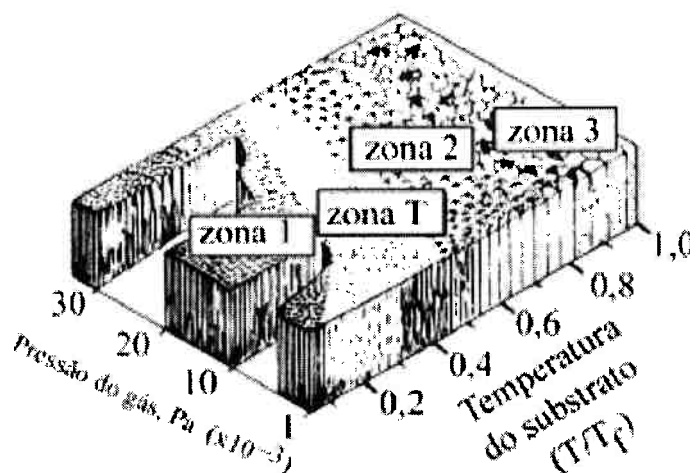


Figura 3.5: Estrutura esperada em função da temperatura e pressão [6]

A energia das partículas influenciam muito as propriedades do filme formado. Quanto maior a energia, mais provável que a partícula encontre uma região mais estável (pois a partícula tem maior mobilidade) e isso produz um filme mais compacto e com uma superfície mais regular. Normalmente, o filme apresenta também melhor adesão.

A temperatura do substrato afeta a mobilidade da partícula, permitindo que ela se acomode melhor à estrutura. Para baixas temperatura de deposição, a falta de mobilidade das partículas levam a formação de uma estrutura porosa, em que os grãos colunares estão separados por poros. Essa é a Zona 1.

Na Zona 2, é formada uma estrutura de grãos colunares e, entre essas duas zonas, há uma Zona de Transição em que os grãos colunares formados estão densamente empacotados, gerando uma estrutura de granulomentria

extremamente fina e pouco porosa, sendo essa a faixa de deposição que produz as melhores propriedades tribológicas. [4]

Para temperaturas superiores a da Zona 2, os grãos recristalizam e crescem, caracterizando a Zona 3.

3.3 - Caracterização

Aqui serão explicados os princípios básicos de funcionamento dos aparelhos usados na caracterização de filmes finos.

3.3.1 - MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura)

A microscopia eletrônica de varredura é muito utilizado para observação de estruturas menores do que aquelas normalmente visualizadas através da microscopia ótica. Devido ao comprimento de onda da luz visível, a maior ampliação possível num microscópio ótico convencional é da ordem de 800X (podendo chegar, no máximo, a 2000X), enquanto um MEV pode ampliar até 160.000X.

O primeiro passo para a criação do MEV foi dado por Bush em 1926, quando ele descobriu que era possível focalizar um feixe de elétrons usando uma lente magnética circular. O primeiro MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão) foi construído em 1931 e o primeiro modelo comercial em 1939. A principal limitação do MET é a necessidade de que o alvo a ser avistado deve ser extremamente fino, limitando seu uso drasticamente. O primeiro relato da observação de uma estrutura espessa por um MEV data de 1942.

Um filamento de W é utilizado para gerar um feixe de elétrons. Esse feixe é acelerado em direção ao ânodo imediatamente abaixo do filamento e colimado por lentes magnéticas (usualmente 2 lentes condensadoras e 1 objetiva). Esse sistema deve ficar em alto vácuo (10^{-6} Tor) para evitar o espalhamento dos

elétrons pelos átomos do gás, por isso é necessário um sistema de vácuo semelhante ao utilizado na deposição de filmes.

Ao incidir sobre a amostra o feixe de elétrons gera elétrons primários retroespalhados, elétrons secundários e Raio-X. Os elétrons retroespalhados e secundários são detectados por sensores e formam a imagem do material, enquanto os Raio-X podem ser utilizados para estimar a composição química da amostra.

Uma limitação do MEV é que o material a ser analisado deve ser um bom condutor, caso contrário a amostra poderá superaquecer. Uma forma de contornar esse problema é depositando uma fina camada de ouro por Sputtering. O equipamento utilizado para isso é específico para esse fim (embora possa ser utilizado com sucesso variável para deposição de outros metais) e a camada necessária fica na faixa de 10 a 20 nm de espessura.

3.3.2 - Perfilômetro

Um perfilômetro é um equipamento utilizado para medir com precisão o perfil de uma amostra. O modelo mais comum é o perfilômetro ótico que utiliza a projeção do objeto numa tela (provocada por uma iluminação pontual atrás da amostra). Esse equipamento é muito utilizado por engenheiros mecânicos para avaliar a precisão dimensional de peças manufaturadas.

Para a tecnologia de filmes finos, utiliza-se um mecanismo diferente. Uma ponta de diamante varre horizontalmente a superfície de uma amostra. Variações de perfil e rugosidade provocam movimentação vertical do probe. Essas movimentações são transformadas em sinais elétricos e traduzidas por um computador. Esse sistema é muito preciso, podendo detectar variações tão pequenas quanto 15 Å.

3.3.3 – Difractografia de Raio X

Essa talvez seja a ferramenta mais importante para a determinação da estrutura cristalina de um material. A teoria da difração das ondas eletromagnéticas afirma que é possível haver difração caso a onda passe por uma fenda de espaçamento próxima ao do seu comprimento λ .

Em 1913, Max von Laue propôs que uma rede cristalina poderia servir como uma rede de difração para ondas de comprimento de onda da mesma ordem do espaçamento atômico. Nesse caso, os raios X descobertos por W. Roentgen possuem comprimento de onda da ordem de 1 Å.

W. L. Bragg estudou a fundo o fenômeno da difração de raios X e deduziu a

$$2d \sin(\theta) = m\lambda$$

lei que a rege e hoje leva seu nome:

Sendo d o espaçamento interatômico, θ o ângulo de incidência dos raios X, λ o comprimento de onda do raio X e m um número inteiro ($m = 1, 2, 3, \dots$). Para ângulos que obedecem essa lei ocorre interferência construtiva das ondas difratadas, reforçando o sinal. Nem todos os planos cristalinos que deveriam interferir construtivamente pela lei de Bragg o fazem, pois átomos no interior das células unitárias podem difratar ondas que interferem destrutivamente em certos ângulos, mas a lei de Bragg é uma condição necessária.

Hoje se utilizam equipamentos que varrem uma amostra de material policristalino ou em pó e um detector de raio X posicionado em 2θ mede a quantidade de raios X difratados. A lógica desse mecanismo é que uma amostra finamente policristalina, estatisticamente, possui todas as orientações cristalográficas na sua superfície. Logo, se houver um plano em que a lei de Bragg for satisfeita para um dado valor de 2θ , ocorrerá difração com interferência construtiva.

4 - Materiais e Métodos

4.1 - Deposição

4.1.1 - Amostras

Foram utilizadas amostras de aço inox 316 laminado e revenido. Foram cortadas peças de 10 mm por 10 mm em guilhotina.

4.1.2 - Equipamento

Foi utilizado o sistema de Sputtering por diodo de alta frequência do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) do departamento de Engenharia Elétrica.

4.1.3 - Preparação das amostras de aço inoxidável

As amostras foram limpas manualmente com álcool Isopropanol. As peças foram colocadas em porta amostras em lotes de 7.

Metade das amostras receberam uma camada inicial de Cromo para melhorar a adesão do WC. O alvo de Cr 99.95% possuía dimensões de 6.00" de diâmetro por 0.250" de espessura. O tratamento teve duração de 1 hora.

4.1.4 - Preparação das amostras de Silício

Foram utilizadas amostras de Silício monocristalino grau eletrônico para facilitar as medidas de espessura, difração de Raio-X e condutividade elétrica da camada depositada.

As lâminas de silício foram limpas por desbaste químico utilizando uma solução de 1 H₂SO₄ + 4 H₂O₂ seguida de uma solução de 1 HF + 20 H₂O.

4.1.5 - Tratamento

Os conjuntos de amostras sofreram sputtering com um alvo de Tungstênio 99.95% com pressões parciais sucessivamente maiores de CH₄. Foram feitas deposições com 0%, 10%, 20%, 30% de CH₄ em atmosfera de Ar. Pressão de 5 μTorr, vazão de gás de 15 cm³/min, 250 watts de Potência por 1 hora, sem polarização de amostra.

Cada batelada foi composta de 1 lâmina de Si, 2 substratos depositados com uma camada prévia de Cr e 2 substratos puros.

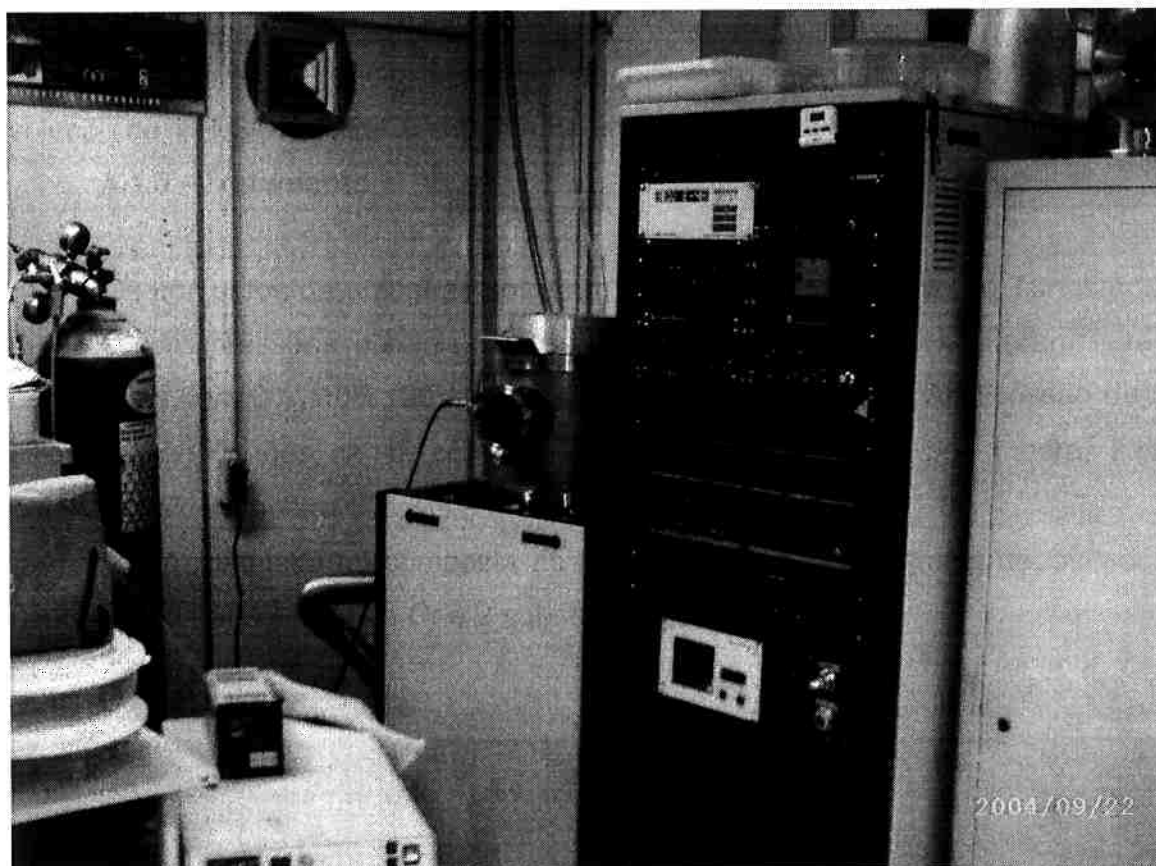


Figura 4.1: Equipamento de Sputtering do LSI

4.2 - Caracterização

4.2.1 - Perfilômetro

Foi usado um perfilômetro Dektak 3030 Surface Profile Measuring System. A resolução do aparelho varia com o comprimento do perfil medido, no caso desse trabalho consideraremos o erro de leitura como 1nm (10 Å).



Figura 4.2: Dektak 3030 Surface Profile Measuring System

4.2.2 - Resistividade

Foi utilizado um aparelho FPP-5000 4-Point Resistivity Probe para calcular a resistividade elétrica da camada de filme.

Foram obtidas 3 medidas de resistividade para cada camada depositada em Si com 10, 20 e 30% de CH₄.

De posse do valor de resistividade conhecido do Tungstênio metálico de $5.65 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, foi possível estimar a espessura da camada depositada em concentração 0% de CH₄. A precisão do aparelho é de 0.5% do valor de leitura.



Figura 4.3: FPP-5000 4-Point Resistivity Probe

4.2.3 - MEV

Foram utilizados 2 aparelhos de microscopia eletrônica de varredura.

O aparelho do LSI é um Philips SEM515 com uma câmara fotográfica convencional acoplada. A resolução máxima de fábrica é 160.000X de aumento, mas a ampliação máxima com foco não passa de 20.000X.

Foram analisadas amostras do perfil clivado do substrato de Si para amostras com 10, 20 e 30% de CH₄ e da superfície depositada dos substratos de Aço Inox para 0, 10, 20 e 30% de CH₄ e para o substrato sem deposição.

O aparelho do PMT é um Philips XL30 com captura de imagem digital, detector de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) e EDS com software de análise para estimativa da composição.

5 - Resultados

Foram realizadas 3 deposições de Cr para obter um número suficiente de substratos de aço cromados. Apenas 1 em cada 3 corpos depositados apresentaram aderência suficiente da camada, os demais apresentavam defeitos provenientes de baixa adesão. Os motivos dessa heterogeneidade ainda não foram investigados, mas nas 3 deposições foram encontrados substratos com adesão boa o suficiente para dar continuidade a experiência.

Foram realizadas deposições de W com concentrações sucessivas de 0 até 30% de CH₄ no gás de fundo, cada deposição consistia de 1 lâmina de Si, 2 substratos cromados de aço inox 316L e 2 sem tratamento prévio.

As amostras de Tungstênio puro apresentaram tensão superficial de compressão tão elevadas que partículas de W pipocavam da superfície enquanto o substrato de Si era retirado da câmara de vácuo.

Via de regra, as amostras de aço apresentavam superfícies com morfologia irregular provocadas por escamação e/ou falhas localizadas na deposição. Entretanto, haviam amostras com uma camada suficientemente regular para dar prosseguimento as análises.

Utilizou-se um medidor de 4 pontas para obter a resistividade das camadas e estimar a espessura da camada de W puro nos substratos de Si.

% CH ₄	10	20	30
Medida 1 (Ωcm)	0.584×10^{-1}	0.665×10^{-1}	0.520×10^0
Medida 2 (Ωcm)	0.542×10^{-1}	1.031×10^{-1}	0.519×10^0
Medida 3 (Ωcm)	0.666×10^{-1}	0.727×10^{-1}	0.539×10^0
Média (Ωcm)	0.597×10^{-1}	0.807×10^{-1}	0.526×10^0

A espessura da camada de W puro foi estimada tendo como base a resistividade do Tungstênio de $5.65 \mu\Omega\text{cm}$, e foi obtido $0.90 \mu\text{m}$.

Foi utilizado também um perfilômetro para determinar a altura da camada nos substratos de Si, tendo sido obtidos os seguintes resultados.

% CH ₄	10	20	30
μm	0.636	0.546	0.650

A camada de W puro estava danificada demais para efetuar a medida no perfilômetro.

As amostras foram então metalizadas com ouro e levadas ao MEV para análise. As amostras de Si foram vistas em sua superfície de fratura e as amostras de aço em sua superfície normal. Como o MEV do LSI apresenta limitações de foco para ampliações superiores a 10 000 X, ele foi usado primariamente como referência para o que deveria ser observado no MEV do PMT.

Foram tiradas fotos da interface e foram estimadas as espessuras dos filmes com uma régua. A interface da camada com 30% de CH₄ estava difícil de determinar devido a limitação da resolução do aparelho.

% CH ₄	10	20	30
μm	0.85	0.81	0.86

A camada parecia mais rugosa a medida que a concentração de CH₄ aumentava.

As amostras foram então analisadas no MEV do PMT, cuja resolução alcança 100 000 X com bom foco. As fotos obtidas estão listadas a seguir:

Aço Inox sem deposição

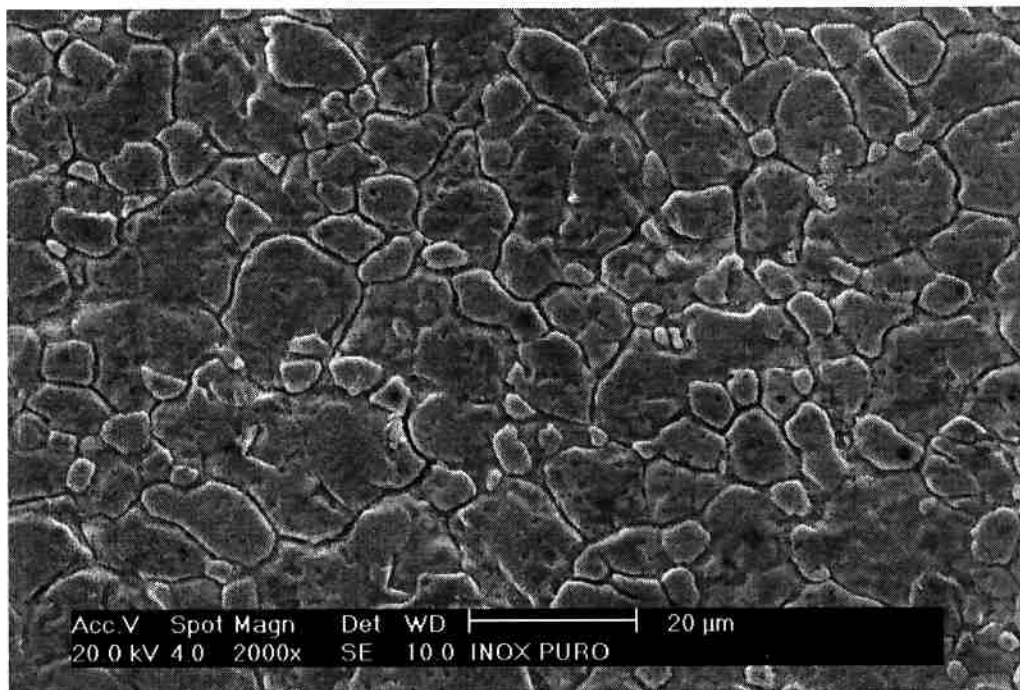


Figura 5.1: Superfície do aço inox com 2000x

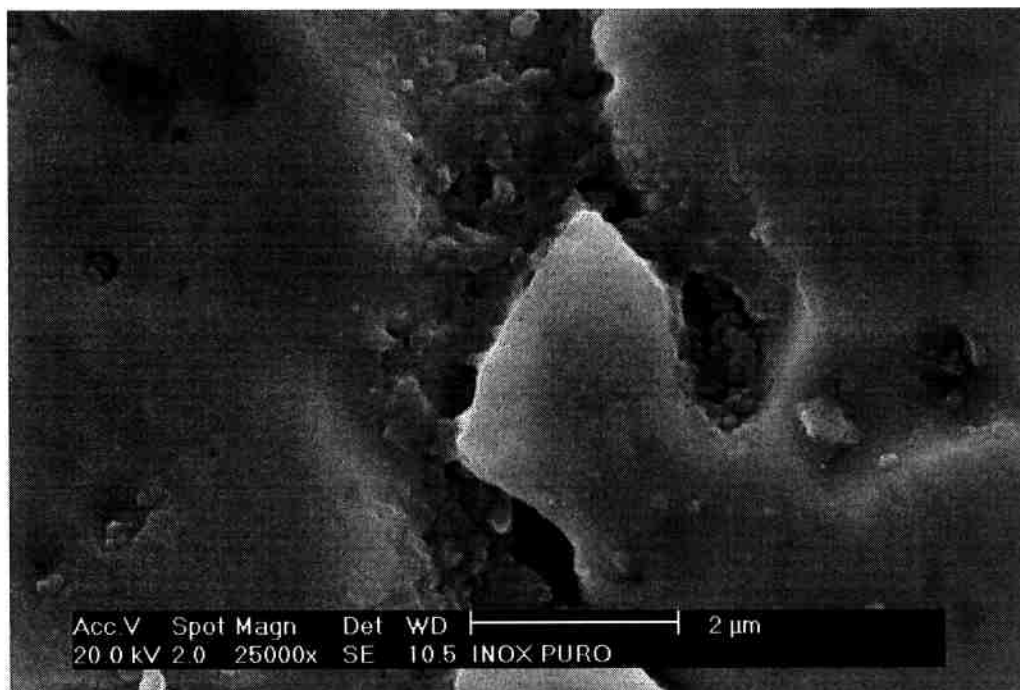


Figura 5.2: Superfície do aço inox com 25000x

Camada com 0% de CH₄

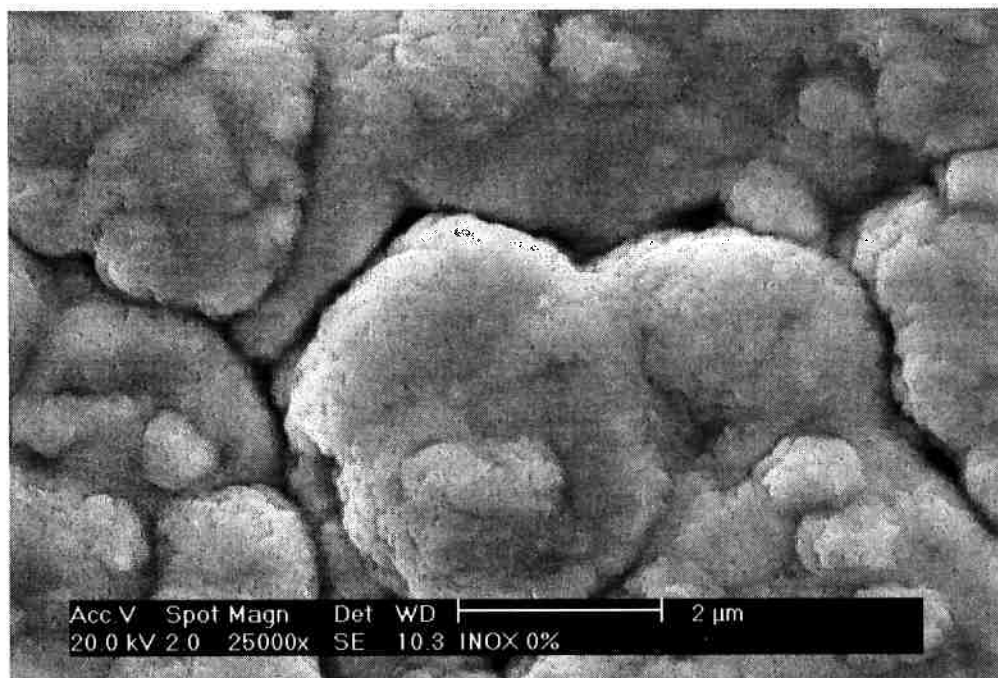


Figura 5.3: Superfície do aço inox revestido com W puro com 25000x

Camada com 10% de CH₄

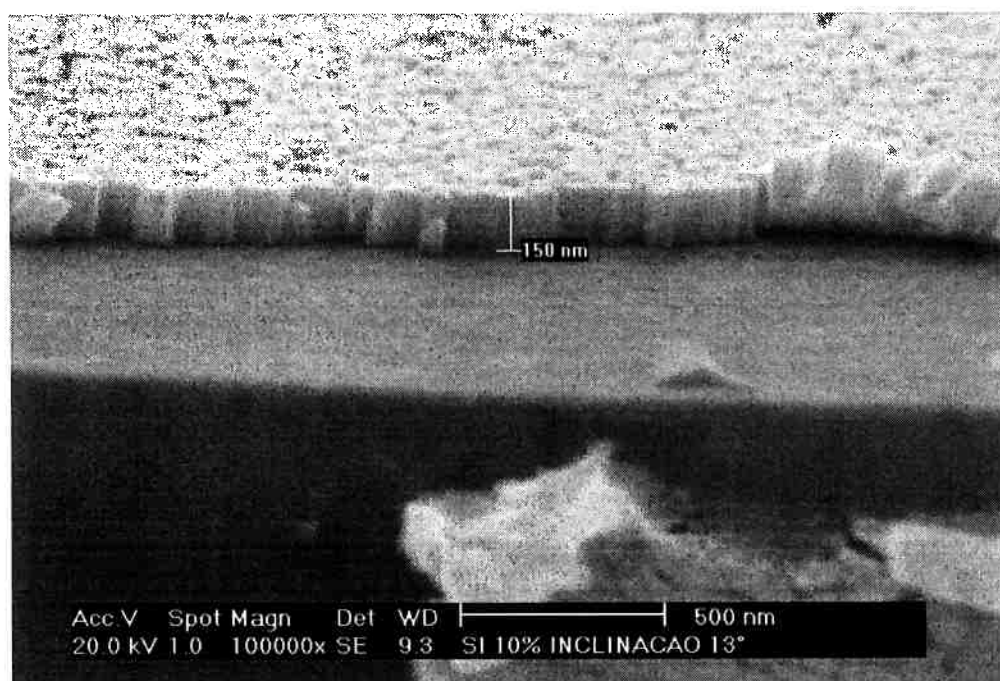


Figura 5.4: Fratura do Si com 100000x

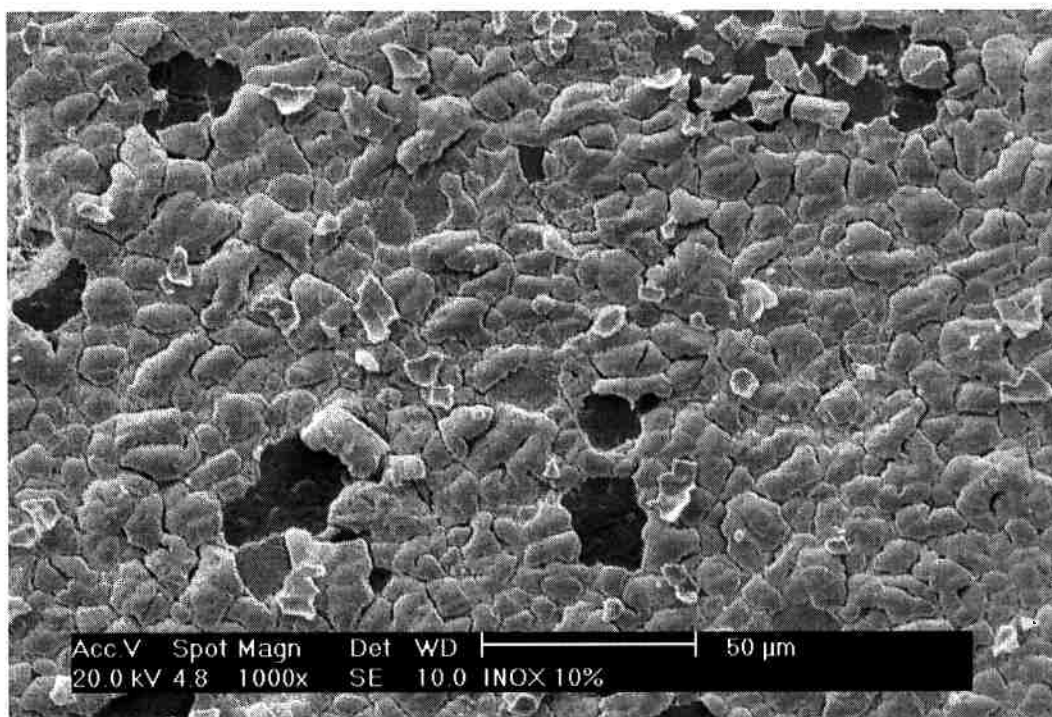


Figura 5.5: Superfície da chapa de aço com 1000x.

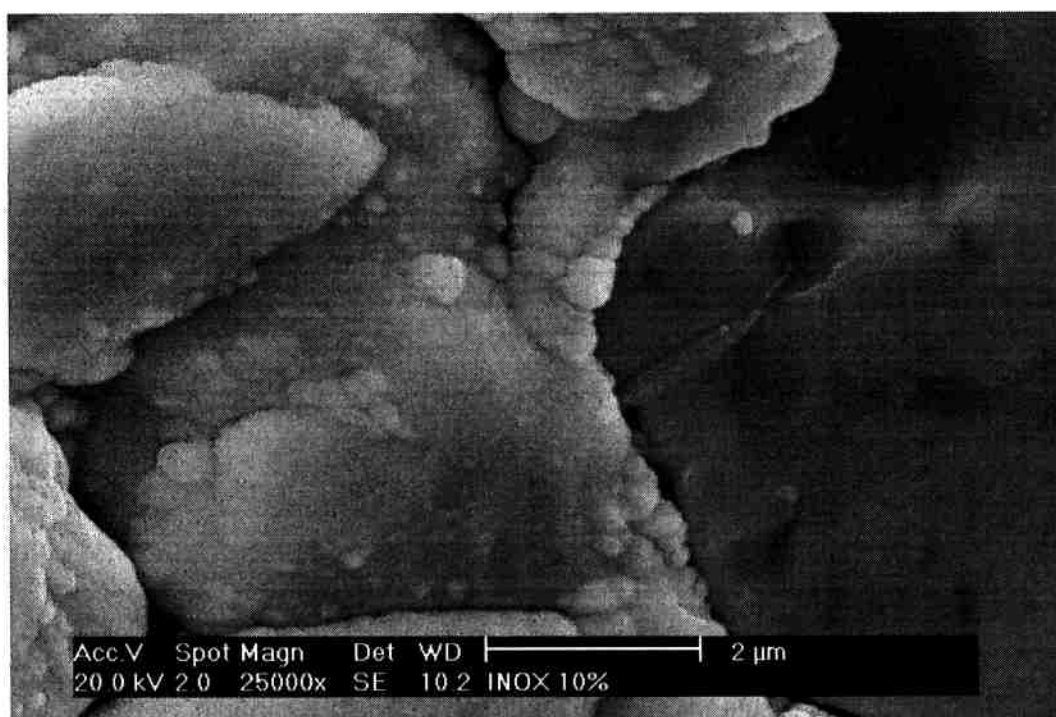


Figura 5.6: Superfície da chapa de aço com 25000x.

Camada com 20% de CH₄

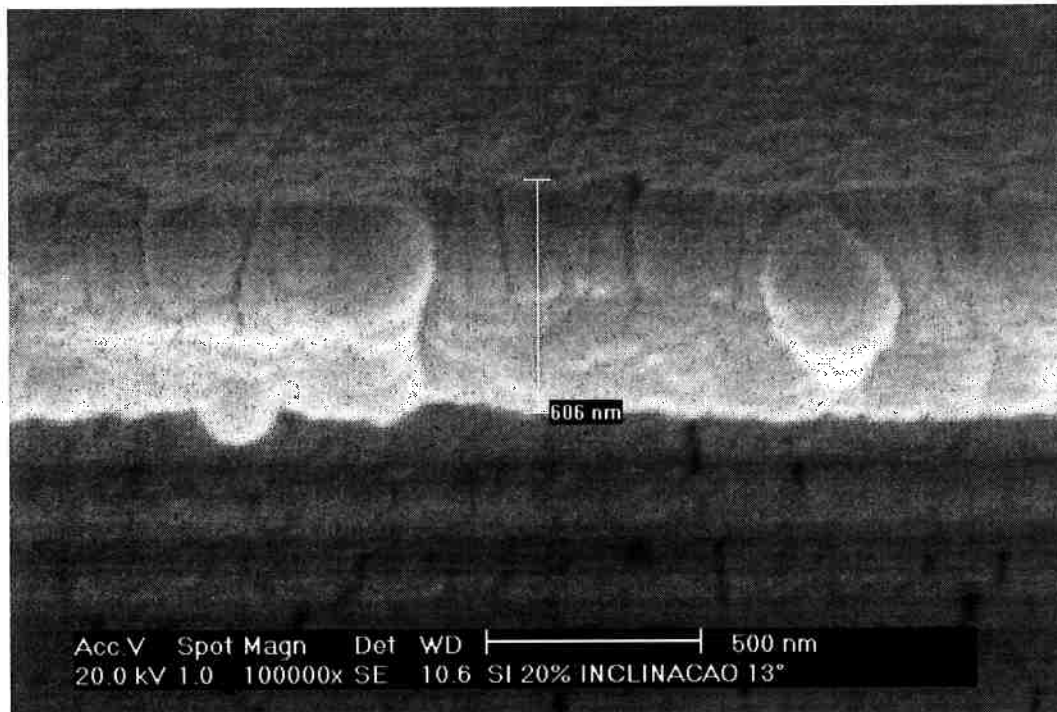


Figura 5.7: Fratura do Si com 100000x.

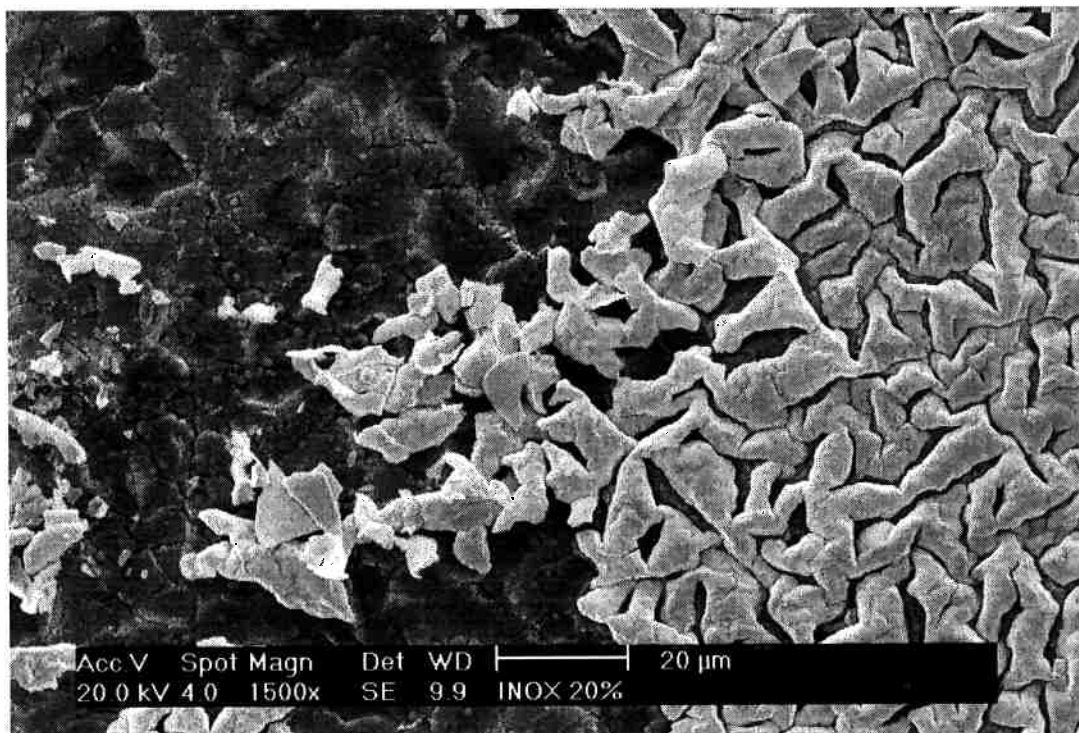


Figura 5.8: Superfície da chapa de aço com 1500x.

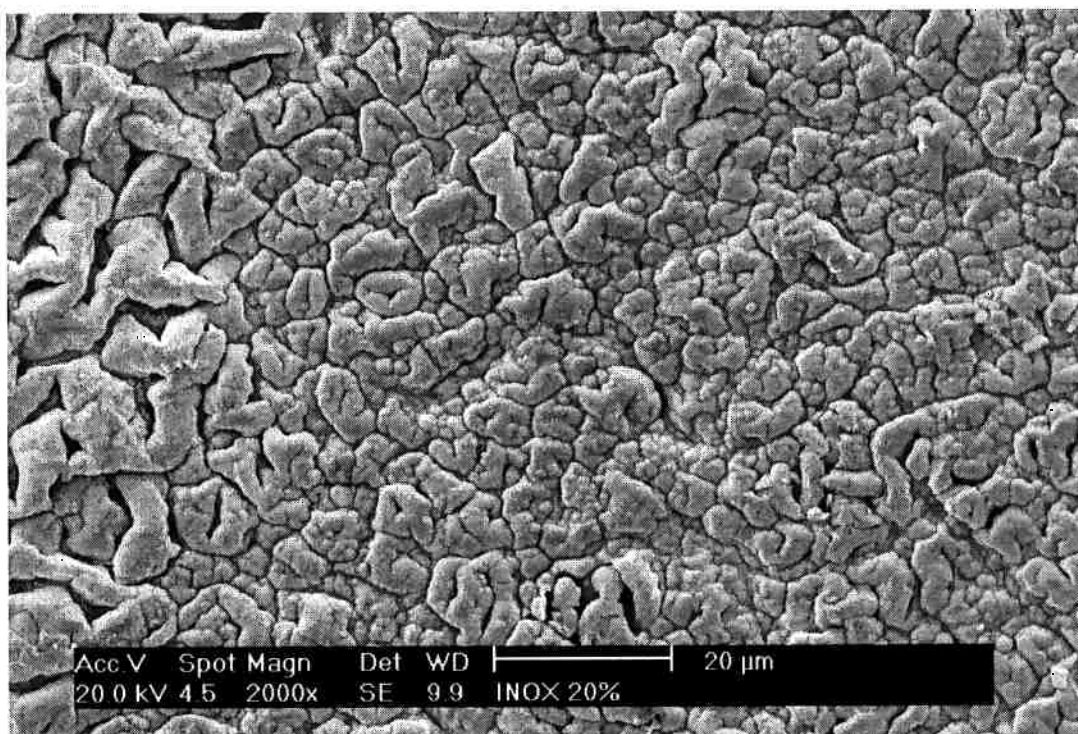


Figura 5.9: Superfície da chapa de aço com 2000x.

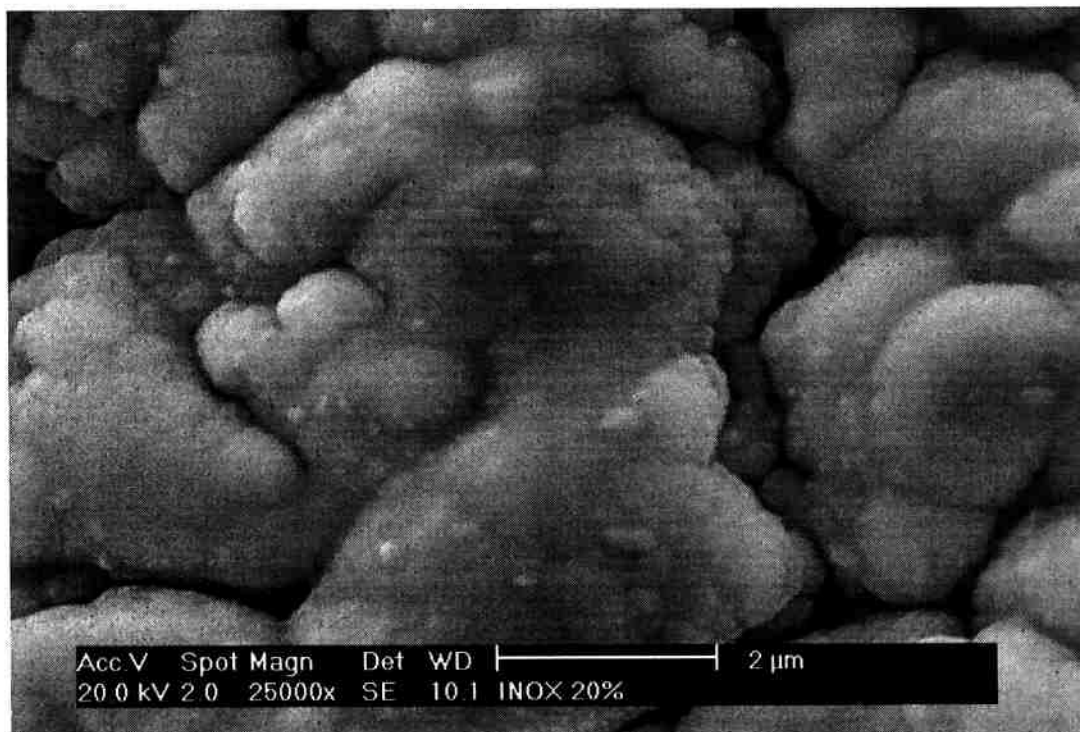


Figura 5.10: Superfície da chapa de aço com 25000x.

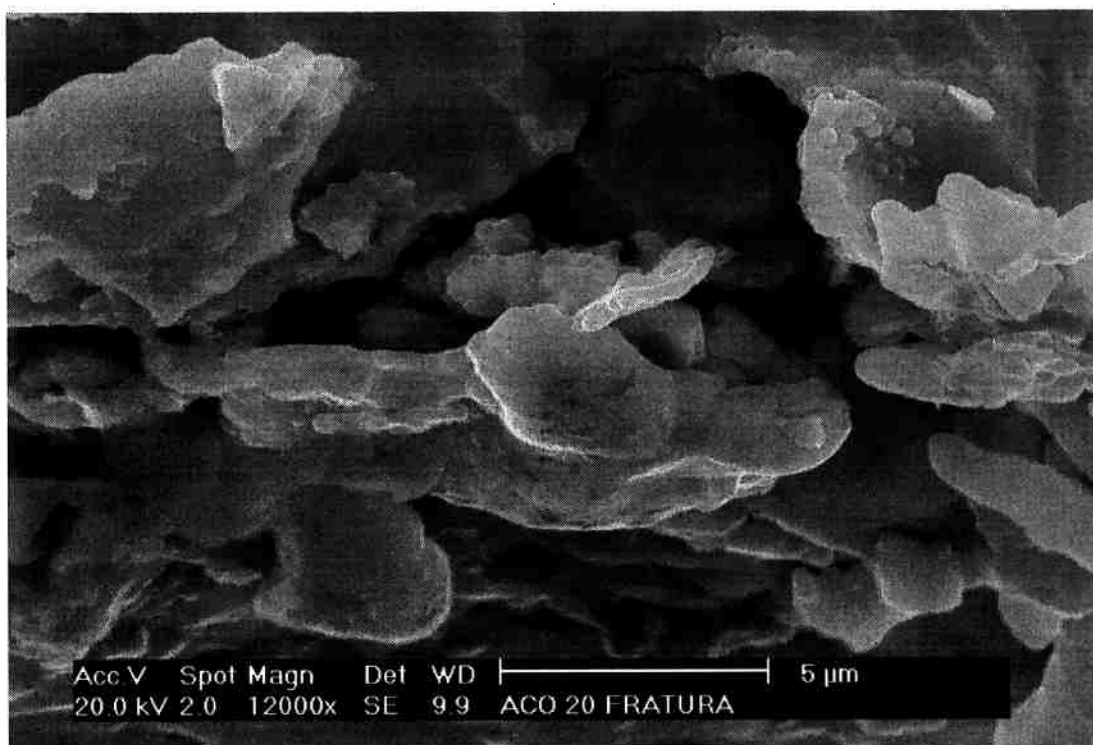


Figura 5.11: Fratura da chapa de aço com 12000x.

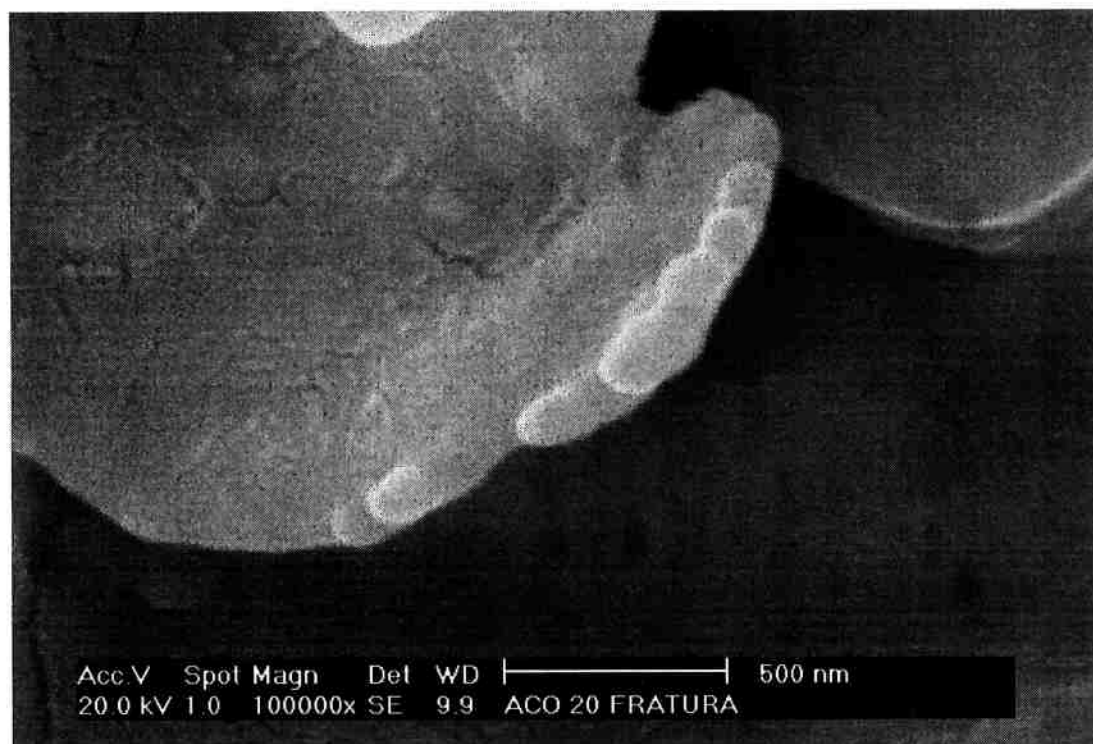


Figura 5.12: Fratura da chapa de aço com 100000x.

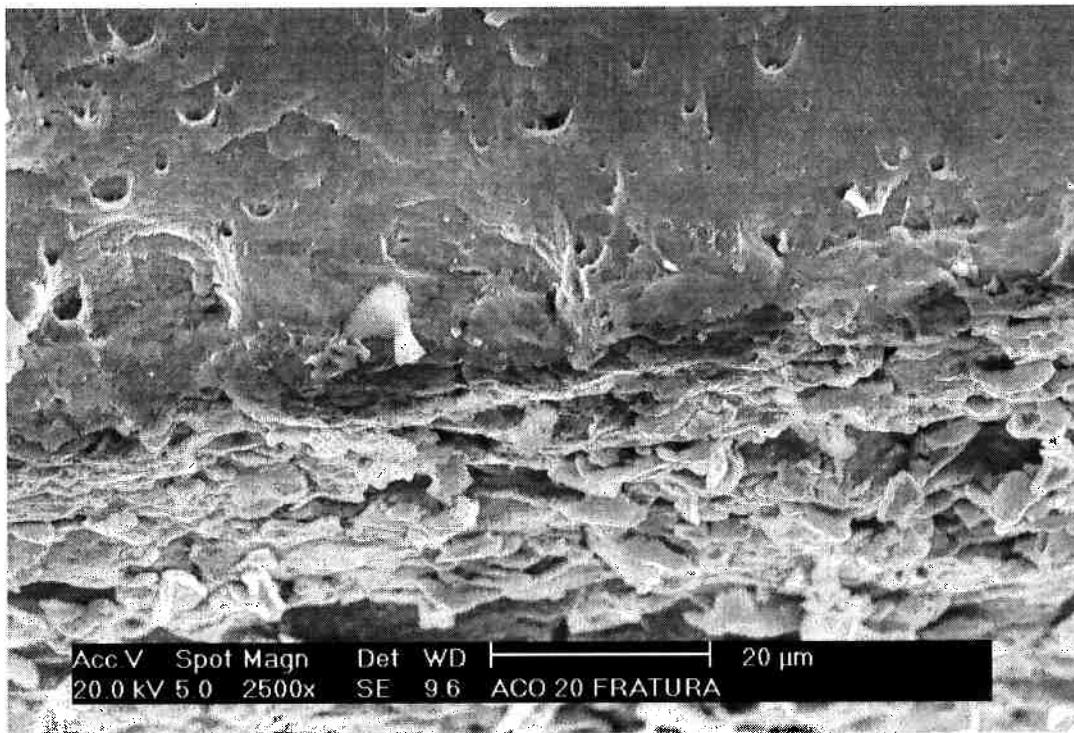


Figura 5.13: Fratura da chapa de aço com 2500x. Interface, usando SE.



Figura 5.14: Fratura da chapa de aço com 2500x. Interface, usando BSE.



Figura 5.15: Fratura da chapa de aço com 2500x. Interface, usando BSE.

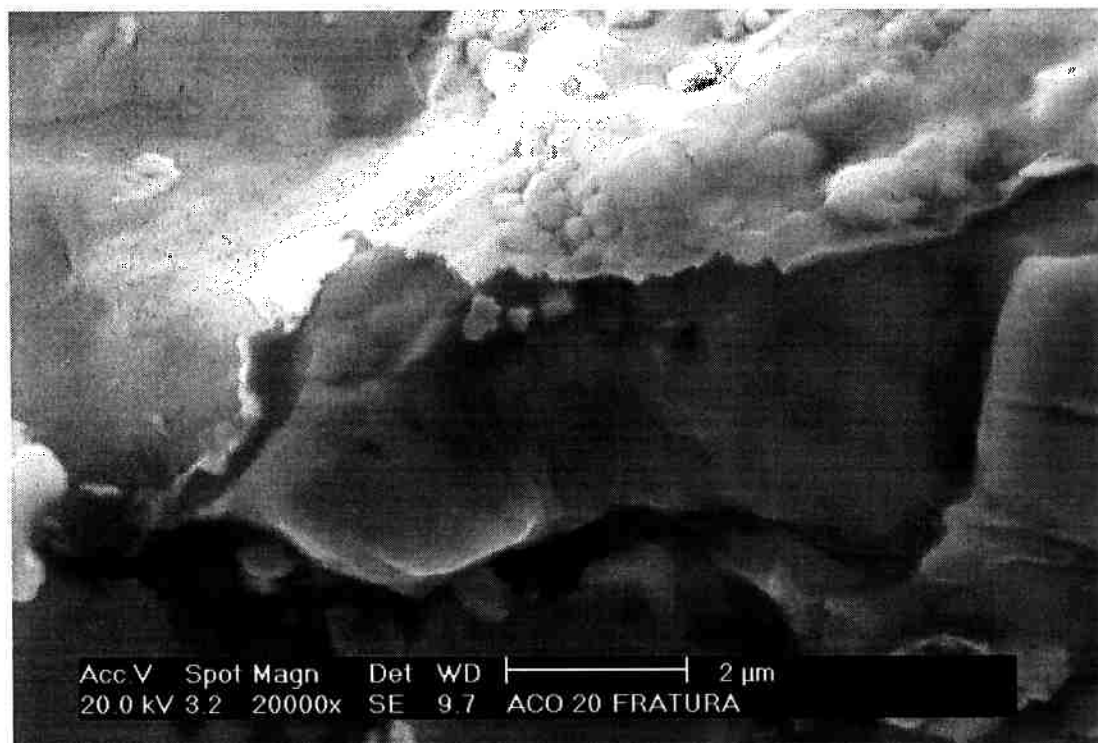


Figura 5.16: Fratura da chapa de aço com 20000x. Interface, usando SE.

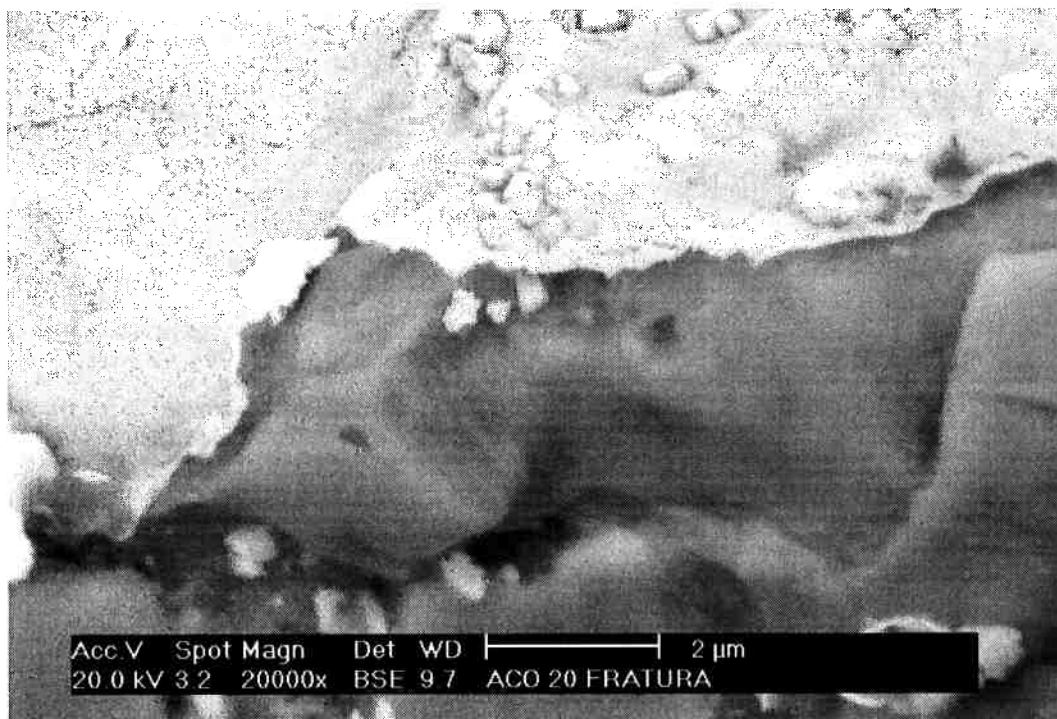


Figura 5.17: Fratura da chapa de aço com 20000x. Interface, usando BSE.
Camada com 30% de CH₄

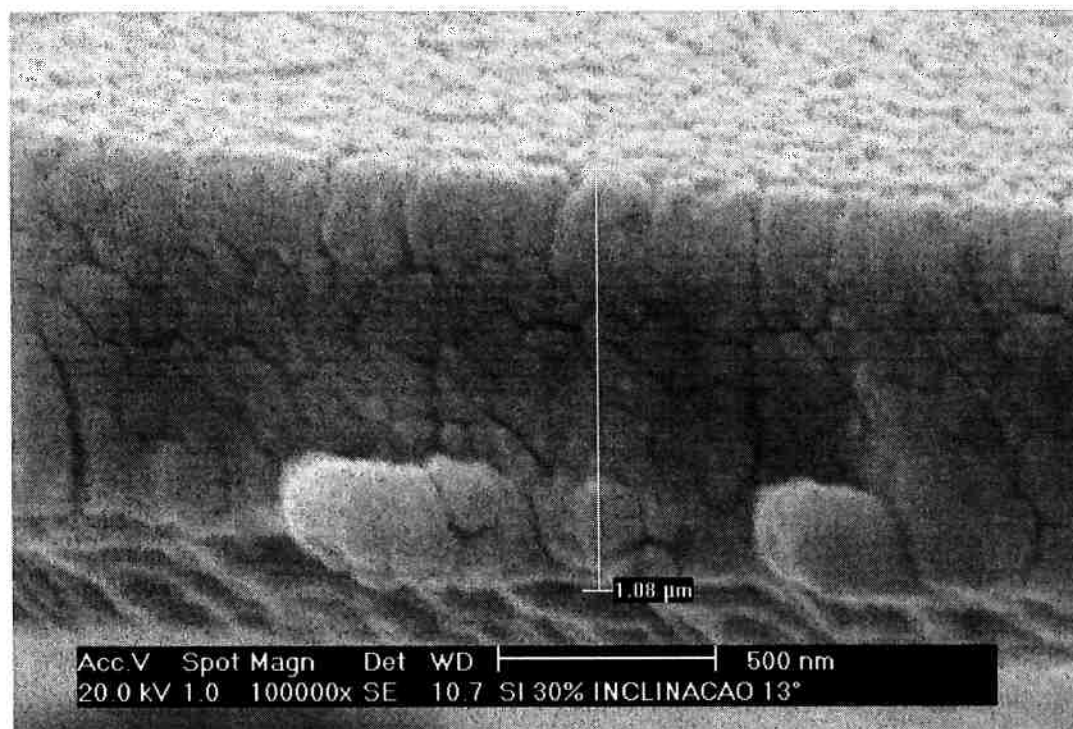


Figura 5.18: Fratura do Si com 100000x.

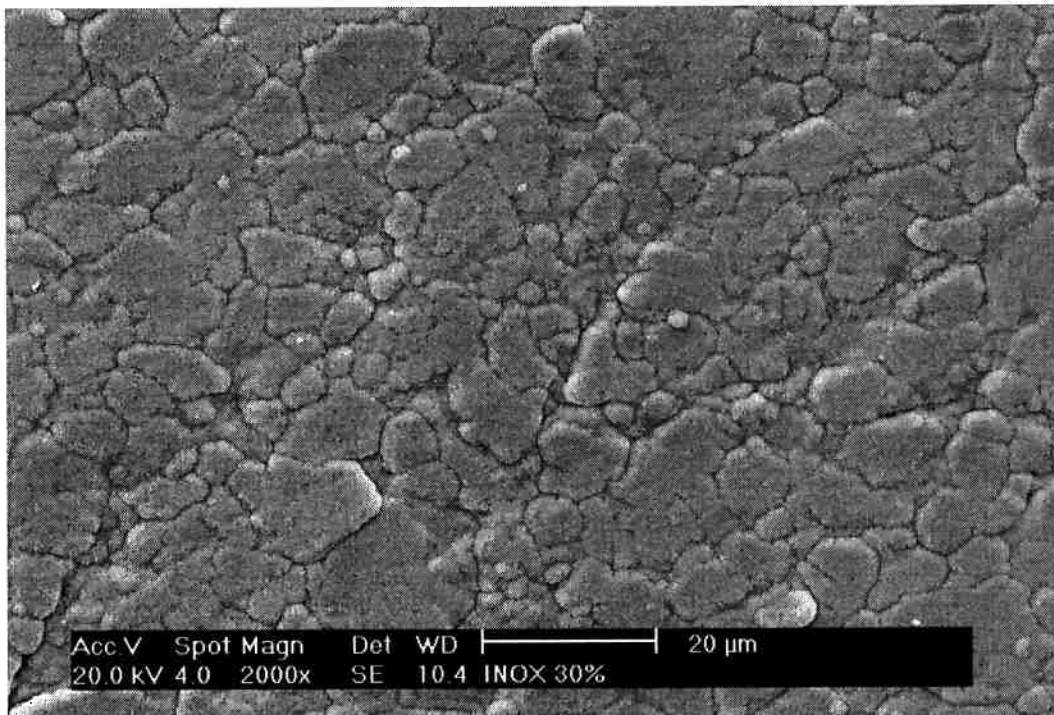


Figura 5.19: Superfície da chapa de aço com 2000x.

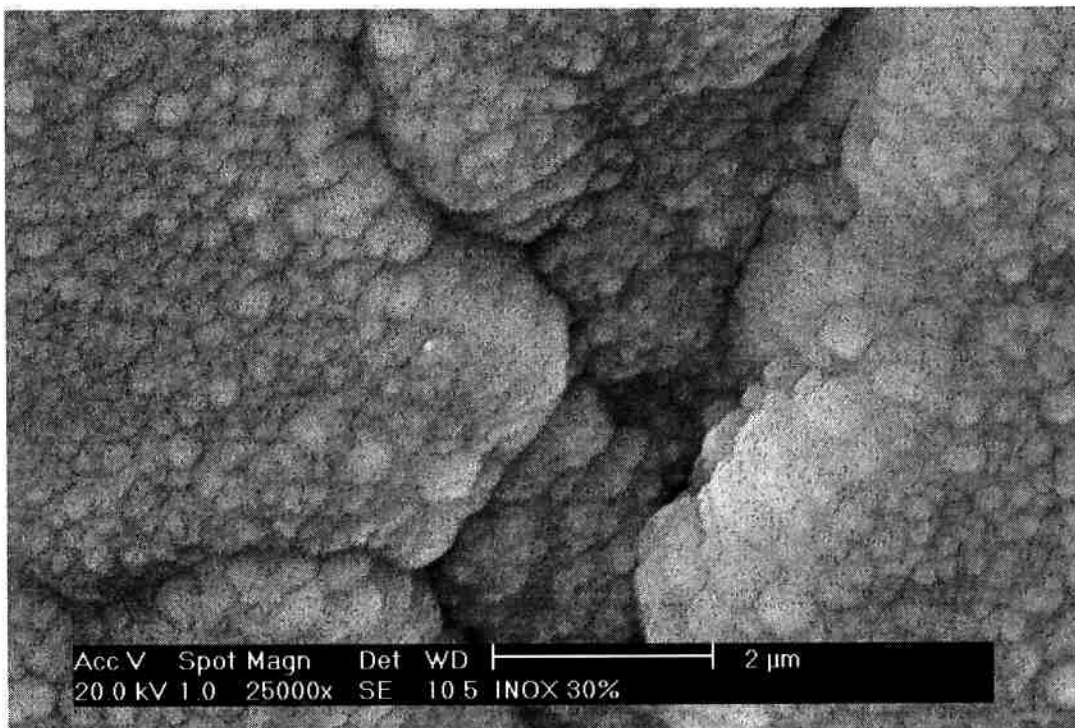


Figura 5.20: Superfície da chapa de aço com 25000x.

As medidas de espessura obtidas no MEV do PMT foram:

% CH ₄	10	20	30
μm	0.150	0.606	1.08

Foi utilizado o EDS do MEV do PMT para tentar estimar a composição química das camadas depositadas sobre as chapas de inox. Os resultados obtidos no RDS foram inconclusivos. Uma das limitações do aparelho é sua baixa capacidade de detecção de carbono, o que limitou severamente a utilização dos dados coletados para estimar a composição da camada e o efeito do gás de fundo sob sua composição.

A última análise que deveria ser feita, a difração de raios x, não foi possível de ser realizada pois o aparelho do LSI apresentou defeito justo no dia agendado para a análise das nossas amostras. Em virtude da baixa adesão das camadas, decidiu-se não realizar a Nanoindentação nem medidas convencionais de dureza.

6 - Discussão

Uma das constatações que logo no início das deposições levantou várias dúvidas foi a alta taxa de rejeição das amostras cromadas. Uma das hipóteses levantadas foi contaminação da superfície com óleos ou graxas, provenientes do processo de laminação. Como as amostras não sofreram previamente nenhum tratamento de remoção de contaminações na superfície, exceto lavagem manual com álcool isopropanol, esse pode ter sido o caso. Entretanto, métodos de PVD que utilizam plasma costumam ter uma fina camada da superfície da amostra removida pela ação do gás ionizado, o que deveria ter atenuado o efeito da contaminação.

Visualmente, as amostras com substrato cromado, ao serem submetidas a deposição de WC, apresentaram o melhor resultado. As camadas sem Cr geralmente apresentavam falhas de continuidade severas e baixa adesão. As com Cr, ainda que em sua maioria não fossem perfeitas, eram muito mais homogêneas e aparentavam melhor adesão.

As estimativas para as taxas de deposição variam bastante:

Taxa de deposição (nm/mim)	10%	20%	30%
Perfilômetro	1.1	0.9	1.1
MEV do LSI	1.4	1.4	1.4
MEV do PMT	0.3	1.0	1.8

A faixa de valores está dentro do esperado na literatura [1], que indica que um processo padrão de deposição de WC por Sputtering tem uma taxa de deposição de $0.5 \mu\text{m/hora}$ (0.83 nm/mim). Embora o Perfilômetro e o MEV do LSI concordem em uma taxa de deposição constante em função da concentração de CH_4 , é esperado que quanto maior a concentração de CH_4 , maior a taxa de deposição. O MEV do PMT apresentou uma melhor resolução que o do LSI, conseguindo ampliações de 100.000 X sem problemas, por isso ele foi

considerado o mais confiável. Como o perfilômetro mediu a espessura da borda da camada depositada no Si, pode ser que a camada tenha “molhado” a superfície do porta amostras e por isso essa medida pode estar imprecisa..

Foi fácil observar pelas fotos do MEV a escamação da camada depositada. Pelo nível e formato das escamações pode-se perceber 2 coisas: A tensão superficial de compressão é bastante acentuada, o que é bom; o filme tem pouca ou nenhuma aderência química com o substrato, o que é ruim.

A camada parece aderida apenas mecanicamente e a tensão superficial de compressão faz com que a camada “estufe” e frature nas bordas. Boa parte da adesão vem do ancoramento da camada nos contornos de grão.

O Cr parece ter 2 efeitos: ele permite uma aderência química mínima (ou pelo menos superior a do inox) e torna a superfície pré-deposição mais rugosa, melhorando a adesão mecânica.

O próprio problema de aderência da camada de Cr pode ter influenciado o destacamento da camada de WC. Como muitas amostras apresentaram problemas, pode ser que aquelas que foram consideradas suficientes numa inspeção visual não estivessem com uma boa adesão e, como a tensão superficial de compressão induzida pela camada de WC, acabaram por descolar.

Um outro fator a se considerar é que a temperatura de deposição foi muito próxima da ambiente (estimada em torno de 75 °C). A temperatura de fusão do Tungstênio é de 3370 °C, logo, a camada depositada está na zona 1 da figura 3.4. A zona T é a que possui melhores propriedades, enquanto a zona 1 é porosa e apresenta baixa adesão.

Das amostras, aquela que parece ter a melhor adesão foi a com 30%. A superfície depositada parece mais lisa e apresenta menos falhas, tanto com ou sem Cr.

Do que foi observado, pode-se propor algumas melhorias para o processo:

- Como a adesão química não foi muito boa, pode-se procurar um outro composto para compatibilizar a interface.

- A adesão mecânica parece ter sido a principal força coesiva, mas a camada era muito fina e não possuía rigidez suficiente para transmitir as tensões para os pontos de ancoramento sem fraturar. Um aumento da espessura da camada pode ter um efeito benéfico nesse ponto.
- Um aumento na microrrugosidade do metal base pode melhorar o ancoramento.
- Realizar a deposição em temperaturas acima da ambiente pode produzir um filme menos poroso e com melhores propriedades superficiais.

7 – Conclusão

As camadas depositadas apresentaram baixa adesão para em todas as concentrações de CH_4 . Devido a fina espessura e as tensões superficiais de compressão da camada de WC, o ancoramento mecânico não foi suficiente para manter o filme coeso. Um aumento na espessura da camada ou a utilização de uma intercamada compatibilizadora poderão melhorar o problema de adesão.

Referência Bibliográfica

- [1] Wasa, K. & Hayakawa, S. - "*Handbook of Sputter Deposition Technology*", Noyes Publications, New Jersey, USA, (1991)
- [2] Pinedo, C. E. - "*Nitretação por Plasma de Aços Inoxidáveis*", **Metalurgia & Materiais**, ABM, São Paulo, Brasil, abril de (2004).
- [3] Sinatora, A. & Tschiptschin, A. P. - "*Propriedades de Superfície de Filmes e Camadas*", **Metalurgia & Materiais**, ABM, São Paulo, Brasil, abril de (2004).
- [4] Tschiptschin, A. P. - "*Relação estrutura-propriedades em recobrimentos duros*", **Metalurgia & Materiais**, ABM, São Paulo, Brasil, abril de (2004).
- [5] Morshed, M. M.; McNamara, B. P.; Cameron, D. C. & Hashmi, M. S. J. - "*Effect of Surface Treatment on the Adhesion of DLC Film on 316L Stainless Steel*", **Surface & Coating Technology**, Elsevier Science, 163 – 164 (2002).
- [6] Franco Jr, A. R.; Tschiptschin, A. P. - "*Determinação da Dureza e do Módulo de Elasticidade de Materiais por Nanoindentação*", Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP, junho de (2002).
- [7] Jiang, J. C.; Meng, W. J.; Evans, A. G. & Cooper, C. V. – "*Structure and Mechanics of W-DLC Coated Spur Gears*", **Surface & Coating Technology**, Elsevier Science, (2003).
- [8] Bewilogua, K.; Cooper, C. V.; Specht, C.; Schröder, J.; Wittorf, R. & Grischke, M. – "*Erratum: Effect of Target Material on Deposition and Properties of Metal-containing DLC (Me-DLC) Coatings*", **Surface & Coating Technology**, Elsevier Science, 132 (2000).
- [9] Voevodin, A. A.; O'Neill, J. P. & Zabinski, J. S. – "*Tribological Performance and Trobochemistry of Nanocrystalline WC/amorphous diamond-like Carbon Composites*", **Thin Solid Films**, Elsevier Science, 342 (1999).
- [10] Mansano, R. D.; Massi, M.; Zambom, L. S.; Verdonck, P., Nogueira, P. M., Maciel, H. S. & Otani, C. – "*Effects of the Methane Content on the Characteristics of Diamond-Like Carbon Films Produced by Sputtering*", **Thin Solid Films**, Elsevier Science, 373 (2000).
- [11] Franco Jr, A. R., - "*Obtenção de Revestimento Dúplex por Nitretação a Plasma e PVD-TiN em Aços Ferramenta AISI D2 e AISI H13*", **Tese de Doutorado**, São Paulo (2003)
- [12] Chapman, B., - "*Glow Discharge Processes*", John Wiley & Sons, USA, 1980.

[13] Recco, A. A. C.; - *"Deposições reativas por Triodo-Magnetron-Sputtering: efeitos da malha da tela no processo de envenenamento do alvo e nas*