Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 27, n. 3, 113-118, 2008. © 2008

# AVALIAÇÃO DO STRESS RESIDUAL EM FILMES FINOS METÁLICOS: INFLUÊNCIA DA ENERGIA DE DEPOSIÇÃO NO PROCESSO DE DC MAGNETRON SPUTTERING

J.A. Fernandes[1,2]; A. Kreling[1]; E. Blando[1]; R. Hübler[1*]
[1] *PUC, Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces, 90.619-900, Porto Alegre, RS*
[2] *UFRGS, Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, 91.501-970 Porto Alegre, RS*

*Recebido: 18 de junho, 2008; Revisado: 05 de setembro, 2008*

Palavras-chave: Filmes Finos; Propriedades Mecânicas, Stress.

## RESUMO

*O stress residual tipicamente encontrado em filmes depositados pela técnica de Magnetron Sputtering pode ser influenciado por uma séria de fatores, tais como a pressão de trabalho e a diferença de potencial aplicada durante o processo de deposição. Esses fatores podem alterar diretamente a energia dos íons e dos átomos ejetados. O objetivo deste estudo é verificar a influência da variação da energia dos átomos depositados com os valores do stress residual obtidos nos filmes finos de Cr e Hf utilizando a técnica de DC Magnetron Sputtering. Para variar a energia dos íons durante o processo de deposição, a pressão de trabalho foi variada até se obter diferenças de potencial de 350 V, 400 V, 450 V, 500 V e 550 V sempre para uma potência controlada de 100 W. O stress intrínseco dos revestimentos foi avaliado segundo a lei de Stoney, através da medida do raio de curvatura dos substratos. As propriedades mecânicas das amostras foram caracterizadas através de testes instrumentados de dureza em um equipamento Fischerscope HV100, com um penetrador Berkovich. Os resultados indicam a existência de uma forte dependência entre a pressão de trabalho utilizada durante a deposição, e o stress intrínseco gerado nos revestimentos.*

## ABSTRACT

*The research concerning the residual stress typically found on thin films deposited by magnetron sputtering technique could be affected by several factors, mainly the working pressure and the applied voltage during the deposition process. These factors are highlighted because they can directly influence the energy of ions and ejected atoms. The objective of this work is to evaluate the influence of the energy variation of deposited atoms on the residual stress on Cr and Hf thin films produced by magnetron sputtering technique. The working pressure was varied during the deposition process in order to obtain specific ions difference of potential: 350 V, 400 V, 450 V, 500 V e 550 V, keeping constant the excitation power at 100 W. Stoney law was used to calculate the residual stress, measuring the substrates curvature radii. Samples mechanical properties were characterized by instrumented hardness tests (IHT) using a Fischerscope HV100 equipped with a Berkovich indenter. The results indicate the existence of a strong dependence between the working pressure and the residual stress of the coatings.*

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por revestimentos que apresentam elevados valores de dureza e baixo módulo de elasticidade, associados a um alto desempenho frente à corrosão e desgaste mecânico, vem ocorrendo incessantemente nos últimos anos [1,2]. Revestimentos que apresentam tais características, destacando-se as multicamadas nanoestruturadas com alta resistência mecânica, estão sendo estudadas em diversos laboratórios atualmente e têm sido denominadas como super-redes de dureza. A principal característica destes materiais é sua dureza extremamente elevada, acima dos 50 GPa [3,4]. Contudo, ainda não é possível indicar de modo claro quais são os fatores responsáveis pelas propriedades destes revestimentos, mas um dos fatores que apresenta relação direta com a dureza e o módulo de elasticidade de um material, principalmente em filmes finos do tipo multicamadas, é o stress residual gerado durante o processo de deposição.

Umas das técnicas mais utilizadas para deposição de filmes finos é a técnica de *Magnetron Sputtering*, pois ela permite o controle de grande parte dos parâmetros de deposição, possui alta reprodutibilidade e é uma técnica que tende a gerar revestimentos com elevado *stress* intrínseco [1,2,5]. Durante o processo de deposição por *magnetron sputtering,* o substrato é intensamente bombardeado por átomos ou moléculas geradas em um alvo a poucos centímetros do mesmo, de forma que a pressão de trabalho utilizada durante a deposição influencia decisivamente no stress intrínseco do filme, uma vez que a energia das partículas envolvidas no processo depende do número de colisões no percurso alvo-substrato [6]. Diminuindo a pressão de trabalho e mantendo-se a potência constante, aumentamos tanto o livre caminho médio das partículas como a energia das mesmas que é dada pela diferença de potencial entre o alvo e o substrato.

O stress residual de filmes finos pode ser medido por diversas técnicas, destacando-se a difração de raios X (XRD) e as técnicas de interferometria e perfilometria [6–9]. A avaliação do stress pela técnica de XRD é obtida pela avaliação do

* hubler@pucrs.br

deslocamento dos picos de difração da amostra, enquanto que nas técnicas de perfilometria e interferometria, mede-se a variação do raio de curvatura do substrato antes e depois da deposição dos filmes.

Neste trabalho é proposta uma técnica alternativa para a medida do stress residual baseada na curvatura de folhas de alumínio com espessura de 100 µm usadas como substrato. Neste caso, valores qualitativos da tensão do filme depositado podem ser obtidos de acordo com a Lei de Stoney [10], indicando a intensidade e o tipo de stress nas amostras depositadas. Para tanto, foram depositados filmes de Cr e Hf pela técnica de *magnetron sputtering*, variando a pressão de trabalho e a tensão aplicada no plasma com o objetivo de avaliar a influência destes fatores sobre o stress residual dos filmes produzidos.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Substratos de Al com dimensões de 70 mm x 5 mm e espessura de 100 µm foram preparados para deposição dos filmes. As folhas de Al foram submetidas a um tratamento térmico a pressão atmosférica em uma temperatura de 300º C, durante 6 h, a fim de aliviar possíveis tensões presentes no material. Durante o tratamento térmico os substratos foram mantidos entre duas placas planas de vidro com o objetivo de anular suas curvaturas iniciais. Após o recozimento, as folhas foram mantidas dentro do forno durante 12 horas até atingir temperatura ambiente, quando foram colocadas no porta-amostras da câmara de deposição juntamente com substratos de Si (100). Todas as amostras foram limpas através de banho ultrassônico com acetona PA por 10 minutos e secos com fluxo de nitrogênio.

Os filmes foram depositados pela técnica de DC *Magnetron Sputtering* em uma câmara de deposição equipada com um analisador de gás residual, além de sensores do tipo Capacitivo, Pirani e Penning. A Figura 1 retrata esquematicamente o equipamento utilizado, que se encontra descrito detalhadamente nas referências [2,5].

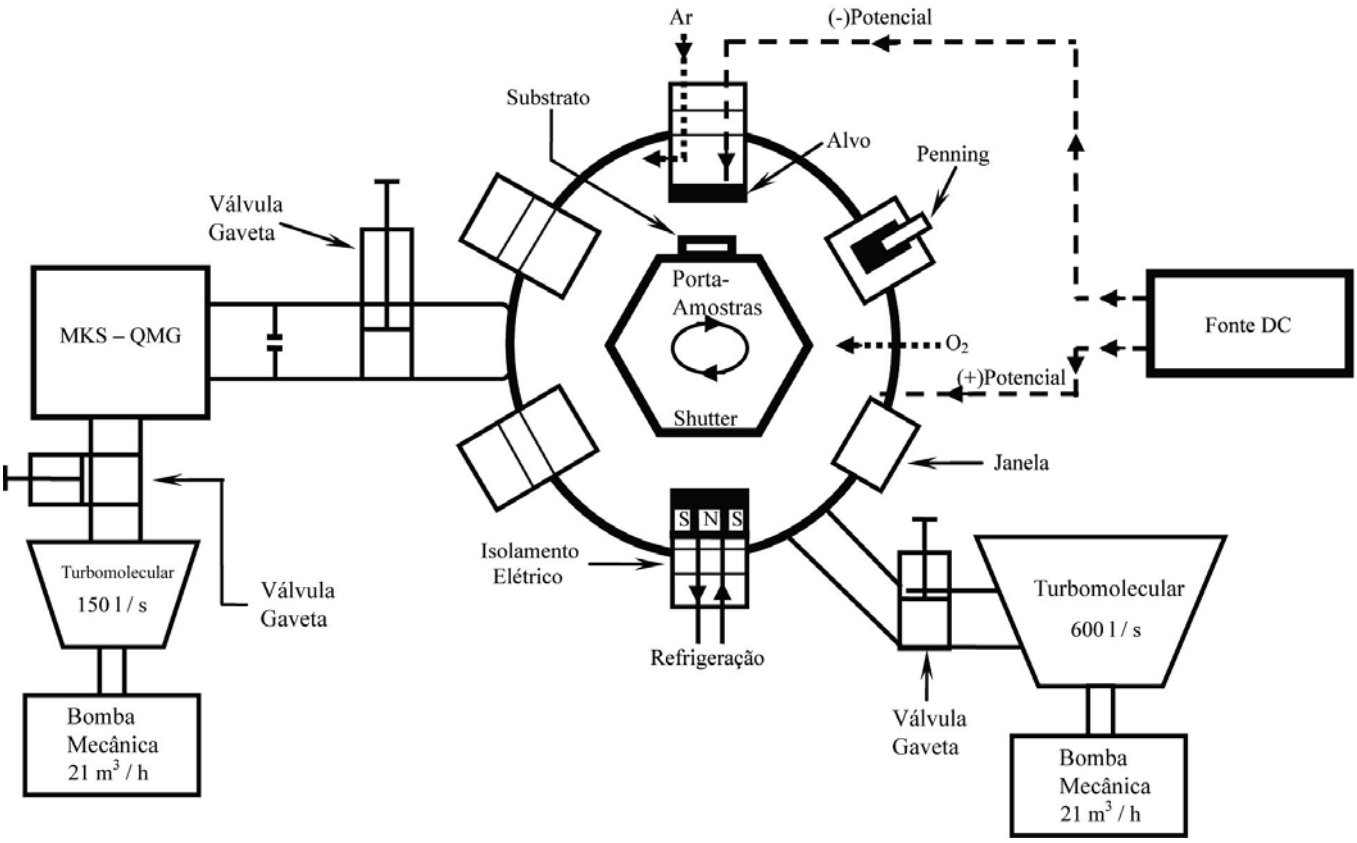


**Figura 1- Representação esquemática do sistema de deposição utilizado na produção dos filmes de Hf e Cr.**

Para permitir o controle da composição do plasma durante o processo de deposição, o analisador de gás residual está conectado a câmara de deposição através de uma câmara de vácuo diferencial, permitindo sua operação contínua mesmo com as pressões de trabalho elevadas e, assim, manter o controle dinâmico da atmosfera na câmara de deposição garantindo a homogeneidade dos revestimentos.

Os filmes finos foram depositados utilizando alvos de Cr e Hf com 99,99 % de pureza e uma atmosfera de Ar com pureza 99,9999%. Os demais parâmetros de deposição, bem como a nomenclatura de cada amostra, estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1 - Valores dos parâmetros de deposição utilizados na produção dos filmes de Cr e Hf.**

| Amostras | Pressão de Base [$10^{-4}$ Pa] | Pressão de Trabalho [$10^{-1}$ Pa] | Pressão Parcial de Ar [$10^{-4}$ Pa]* | Tensão [V] | Taxa de deposição [nm/s] | Potência [W] | Tempo de deposição [min] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cr350v | 2,7 | 12,0 | – | 350 | 0,37 | 100 | 15 |
| Cr400v | 2,7 | 4,7 | 11,20 | 400 | 0,46 | 100 | 15 |
| Cr450v | 2,7 | 1,6 | 4,19 | 450 | 0,46 | 100 | 15 |
| Cr500v | 2,7 | 1,4 | 2,37 | 500 | 0,44 | 100 | 15 |
| Cr550v | 2,7 | 1,3 | 1,99 | 550 | 0,41 | 100 | 15 |
| Hf350v | 4,8 | 1,8 | 3,18 | 350 | 0,67 | 100 | 15 |
| Hf400v | 4,8 | 1,3 | 1,85 | 400 | 0,65 | 100 | 15 |
| Hf450v | 4,8 | 1,2 | 1,20 | 450 | 0,57 | 100 | 15 |
| Hf500v | 4,8 | 1,2 | 1,00 | 500 | 0,55 | 100 | 15 |
| Hf550v | 4,8 | 1,2 | 0,92 | 550 | 0,61 | 100 | 15 |

*A pressão parcial de argônio foi monitorada pelo analisador de gás residual.

A pressão de trabalho para cada amostra foi ajustada de modo dinâmico com o objetivo de manter a tensão aplicada durante o processo de deposição nos valores pré-definidos de 350 V até 550 V. O objetivo foi produzir diferentes condições de deposição para verificar a influência da energia dos íons de argônio nos valores de stress interno para cada amostra. Como a pressão de trabalho em processos de deposição pela técnica de *magnetron sputtering* (~ $10^{-1}$ Pa) se situa na região limite de detecção tanto para os sensores do tipo Pirani como Penning, o controle preciso da pressão parcial de Ar realizado pelo analisador de gás residual foi de fundamental importância, pois permitiu avaliar os valores de pressão e tornar o processo reprodutível.

Os resultados de stress interno $\rho_f$ dos filmes foram obtidos através da equação de Stoney, utilizando como variáveis os raios de curvatura das amostras antes e após a deposição, como indicado na Equação 1,

$$\rho_f = \frac{1}{6}\left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}\right)\frac{E_s t_s^2}{(1-\nu_s)t_f} \qquad (1)$$

onde $R_1$ indica o raio de curvatura do substrato antes da deposição e $R_2$ o raio do substrato após a deposição. As constantes $E_s$ e $\nu_s$ representam o modulo de elasticidade e a razão de Poisson do substrato respectivamente; $t_s$ e $t_f$ indicam as espessuras do substrato e do filme.

O raio de curvatura das amostras foi medido utilizando um método qualitativo, especificamente desenvolvido para este conjunto de amostras e que pode ser facilmente reproduzido por outros pesquisadores com baixo custo. O método consiste em produzir imagens digitais das amostras sobre uma superfície de papel milimetrado com uma câmera digital. Neste trabalho foi utilizada uma câmera DSC-H1, marca Sony, com 5 megapixels de resolução e macro de 0,5 m e as imagens das amostras foram avaliadas com o auxílio do software livre ImageJ.

As propriedades mecânicas foram avaliadas por testes instrumentados de dureza (IHT), com equipamento da marca *Fischerscope* HV100 utilizando um penetrador Berkovich. O tempo total de aplicação de carga foi de 120 s e carga máxima utilizada foi de 10 mN. Foram realizadas 10 medidas para cada amostra e o valor médio foi considerado como a resposta mecânica da amostra. As penetrações não ultrapassaram 10% da espessura total dos filmes, com o objetivo de retirar a interferência do substrato nas medidas. Os valores de dureza foram calculados conforme a norma ISO 14577 [11]. As medidas de espessura foram realizadas pela técnica de perfilometria, usando um equipamento modelo XP-2 da AMBIOS Technology

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados verificados para as amostras de Cr e Hf revelaram uma significativa variação da curvatura dos substratos em função dos potenciais aplicados, indicando a variação do stress intrínseco para cada filme depositado. A Figura 2 apresenta o aspecto geral das amostras de Cr após a deposição, onde é possível perceber uma variação da curvatura da amostra com relação ao aumento da tensão, indicando uma alteração gradual da tensão intrínseca no filme.

As amostras Cr350V e Cr400V apresentaram um *stress* tênsil (*curvatura para cima*), indicando que os revestimentos tenderam a se contrair. Já os filmes depositados utilizando pressões de trabalho mais baixas e, consequentemente com energias maiores (Cr450V, Cr500V e Cr550V), apresentaram um *stress* contrátil (*curvatura para baixo*), acusando a

presença de uma forma de stress onde os filmes tenderam a se expandir.

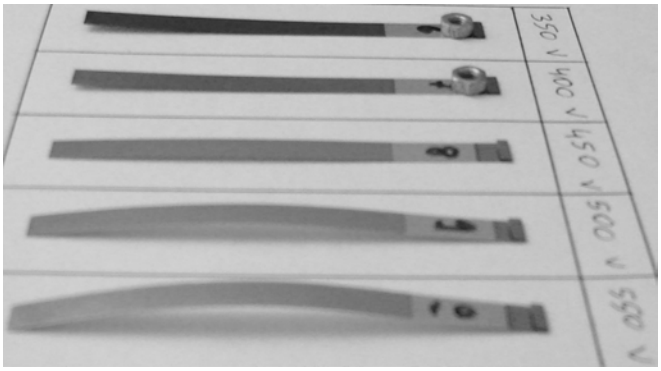


**Figura 2 - Aspecto das amostras de Cr depositadas sobre os substratos de Al.**

As amostras revestidas com Hf apresentaram uma tendência diferente da observada nos filmes de Cr. A Figura 3 mostra o aspecto geral destas amostras após a deposição.

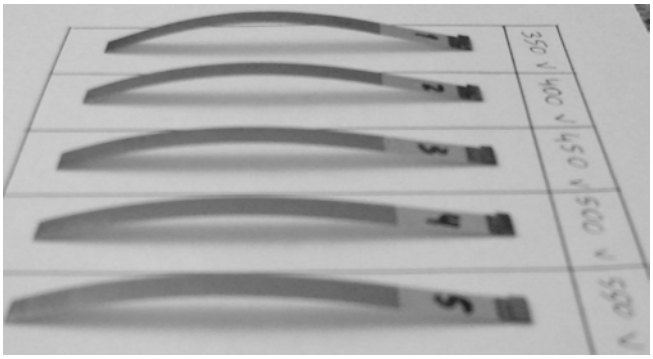


**Figura 3 - Aspecto das amostras de Al revestidas com Hf.**

Todas as amostras revestidas com Hf apresentaram *curvatura para baixo*, indicando apenas a presença de *stress* contrátil em diferentes intensidades. Também é possível notar que os raios de curvatura dos filmes diminuíram conforme a energia era aumentada, revelando uma relação entre a condição de deposição e a tensão residual, principalmente no que diz respeito à pressão de trabalho e à tensão aplicada.

Os valores de stress medidos através do método qualitativo e calculados pela equação 1 segundo a lei de Stoney [10] foram relacionados com os valores de tensão aplicados durante a deposição. O comportamento obtido para ambos os grupos de amostras é apresentado na Figura 4.

Observando a Figura 4(a), salienta-se a tendência de crescimento do stress contrátil à medida que aumenta a tensão aplicada na deposição dos filmes de Cr. Os valores negativos correspondem ao stress tênsil, enquanto os positivos, ao stress contrátil. O comportamento obtido mostra uma clara região de transição do stress tênsil para o contrátil entre 400 V e 450 V. Este fato é significativo, uma vez que pequenas alterações nas condições de deposição resultaram em filmes de Cr que certamente apresentam diferentes propriedades. É importante notar que as amostras Cr400V e Cr 450V foram depositadas com a mesma taxa de deposição como mostrado na Tabela 1 e, ainda assim, apresentaram diferentes comportamentos, indicando que, pelo menos para estes dois filmes, a energia de deposição é fator predominante na geração do *stress* intrínseco. Algo que chama mais a atenção em relação às amostras Cr400V e Cr450V é a diferença entre as pressões de trabalho, que no primeiro caso é aproximadamente três vezes maior que no segundo. Estes indícios fortalecem o fato que modificações conjuntas ligadas principalmente à tensão e à pressão de trabalho alteram significativamente a tensão residual dos filmes de Cr, bem como, revelaram a transição gradual de um tipo de tensão residual para outro.

Já o comportamento das amostras de Hf, retratado na Figura 4(b), revela uma tendência de valores menores de stress conforme a pressão era diminuída e a tensão aplicada era aumentada. A amostra Hf450V, que apresenta um valor de *stress* igual 4,5 GPa, destoa do comportamento médio das outras amostras. O valor de tensão residual apresentado pela amostra Hf450V ainda não está claro e um estudo mais detalhado se faz necessário para esclarecer este comportamento.

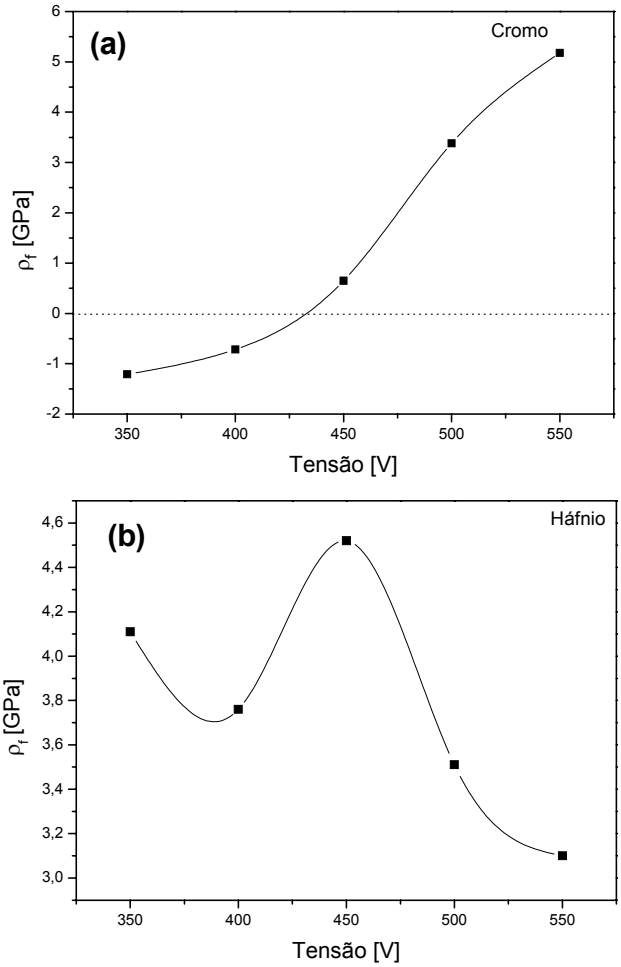


**Figura 4 - Stress presente nos filmes de Cr (a) e Hf (b) calculado pela equação 1 em função da tensão de aceleração dos íons no plasma.**

As propriedades mecânicas dos revestimentos foram significativamente afetadas pela pressão de trabalho e, consequentemente, a energia dos átomos depositados. A Figura 5 apresenta os valores de dureza obtidos para as amostras estudadas neste trabalho bem como sua relação com a tensão aplicada. É possível observar que, para as amostras de Cr, os valores de dureza apresentam uma tendência de crescimento com a diminuição da pressão de trabalho e o aumento da tensão aplicada ao alvo.

Na Figura 5(a), fica evidente uma tendência de estabilização nos valores de dureza a partir da amostra Cr450V, podendo estar relacionado ao fato de que a troca do *stress* do tipo tênsil para contrátil, que ocorre a partir da tensão de 450 V, seja o fator predominante para filmes de cromo. A Figura 5(b) descreve o comportamento da dureza para as amostras de Hf que, ao contrário da dureza dos filmes de Cr, é muito semelhante ao obtido para o *stress* residual.

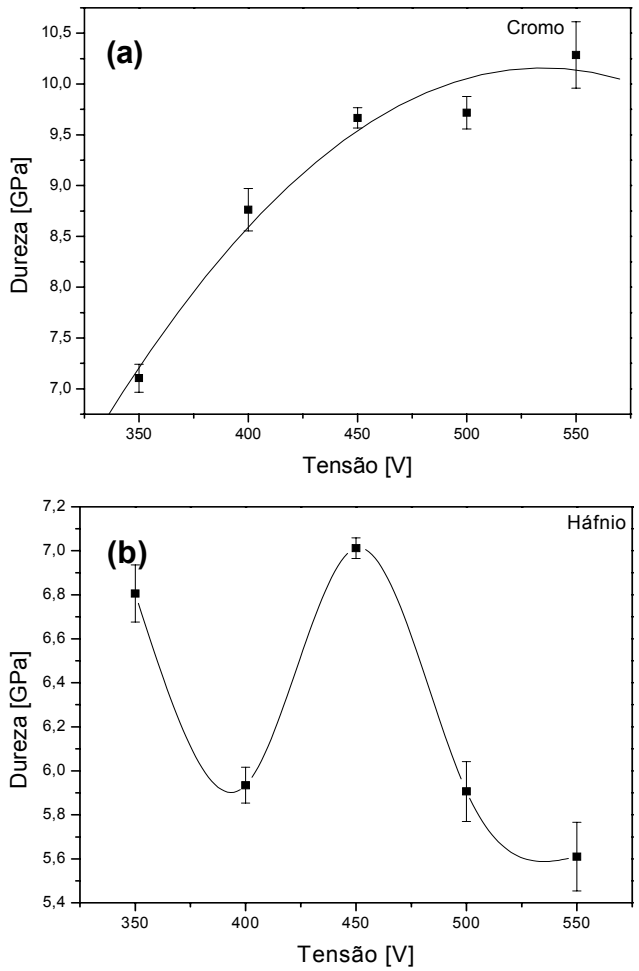


**Figura 5 - Dureza dos filmes de Cr (a) e Hf (b) em função da tensão utilizada durante o processo de deposição.**

A Figura 6 mostra os gráficos de dureza versus o *stress* dos filmes depositados. Ela aponta para uma tendência de proporcionalidade entre estes dois fatores, como pode ser observado com o auxílio da reta de ajuste linear. Para as amostras de cromo Fig. 6 (a), o desvio dos pontos experimentais em relação à reta de ajuste é maior, principalmente na região onde o *stress* é próximo à zero (Cr400V e Cr450V) onde ocorre, também, a troca de regime tênsil para contrátil.

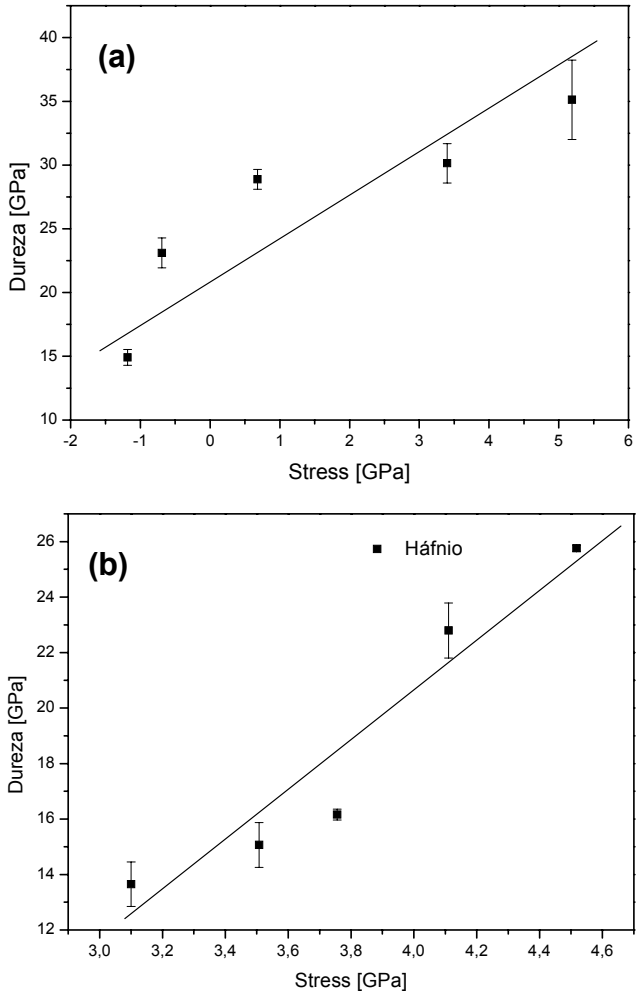


**Figura 6 - Dureza dos filmes de Cr (a) e Hf (b) em função do stress intrínseco.**

A Fig. 6 (b) mostra que para as amostras de Hf, o *stress* residual e a dureza apresentam uma relação mais próxima ao comportamento de proporcionalidade linear, indicando que este é o mecanismo predominante para o endurecimento destas amostras. Independentemente do material depositado, a dureza dos filmes aumenta com o aumento do *stress* residual.

## 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o *stress* interno em filmes finos de Cr e Hf variam em função da pressão de trabalho, a qual influencia fortemente tanto a diferença de potencial para manter o plasma durante a deposição como a energia dos átomos depositados. Enquanto os filmes de Cr apresentaram um aumento do *stress* interno à medida que a pressão de trabalho era diminuída e a energia dos átomos era aumentada, os filmes de Hf tiveram um de-

créscimo do *stress* residual sob as mesmas condições de deposição. Usando como parâmetro os valores de dureza dos filmes depositados, foi possível observar que o comportamento do *stress* é, aparentemente, dependente do material depositado, contudo, este não é o único responsável pelo comportamento da resistência à penetração dos filmes. Os resultados tendem a indicar que o processo de endurecimento dos filmes possui forte componente relacionada ao *stress* interno, mas para os filmes de Cr foi mostrado um limite de saturação do endurecimento.

A continuidade do trabalho se dará com a produção de novos filmes em condições intermediárias, bem como a deposição usando novos materiais. Entre eles deverão ser usados não só metais de transição (Ti, Nb, Ta) como também seus nitretos e óxidos.

## REFERÊNCIAS


1. KRELING, A.; FERNANDES, J.A.; DA COSTA, M.V.; FEIL, A.F.; JACOBSEN, S.D.; VARGAS, A.L.M.; BLANDO, E.; HÜBLER, R., *Revista Braileira de Aplicações de Vácuo* 25 (2006) 99.
2. HÜBLER, R, *Surface Coatings Technology* 158 (2002) 680.
3. VEPREK, S., J*ournal of Vacuum Science and Technology A* 17 (1999) 2401.
4. FISCHER-CRIPPS, A.C.; KARVÁNKOVÁ, P.; VEPREK, S., *Surface Coatings Technology* 200 (2006) 5645.
5. TENTARDINI, E. K.; BLANDO, E.; HÜBLER, R., *Nuclear Instruments and Methods B* 626 (2001) 175.
6. ZHANG, S.; XIE, H.; ZENG, X.; HING, P., *Surface Coatings Technology* 122 (1999) 219.
7. SATHISH, S.; MORAN, T.J.; MARTIN, R.W.; REIBEL, R.; *Materials Science and Engineering A* 399 (2005) 84.
8. THOMSEN, N.B.; HORSEWELL, A.; MOGENSEN K.S.; ESKILDSEN, S.S.; MATHIASEN, C.; BOTTIGER, J., *Thin Solid Films* 333 (1998) 50.
9. ABADIAS, G., *Surface Coatings Technology* 202 (2008) 2223.
10. STONEY, G.G., *Proceedings of the Royal Society of London A* 82 (1909) 172.
11. ISO 14577 – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters, 2002.