

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE NITRETO DE TITÂNIO OBTIDOS POR MOCVD

M.F.Pillis IPEN/CNEN-SP, CCTM, CP 11049, CEP 05422-970, São Paulo-SP, Brazil.

mfpillis@ipen.br

A.C.Franco IF-USP, São Paulo-SP

E.G.de Araújo IPEN/CNEN-SP, São Paulo-SP

M.Sacilotti IF-UFPE- FACEPE, Recife, PE

RESUMO

O uso de revestimentos cerâmicos no setor industrial é bastante conhecido, seja para aumentar o desempenho de ferramentas de corte, na proteção contra corrosão ou ainda nas áreas de microeletrônica, óptica e médica. Dentre estes revestimentos, se destacam os nitretos de metais de transição, que despertaram interesse especial devido a sua alta dureza e estabilidade térmica. Neste trabalho foram obtidos filmes finos de nitreto de titânio por meio da técnica MOCVD (metallorganic chemical vapor deposition). Os crescimentos foram conduzidos por 1h a 700 °C sob pressão de 80 e 100 mbar. Os revestimentos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura acoplada a análises químicas por energia dispersiva, e difração de raios-X. Resultados preliminares sugerem a formação da fase Ti_2N , e velocidades de crescimento da camada que variaram de 4 a 13 nm/min em função da variável de processo considerada.

Palavras-chave: nitreto de titânio, MOCVD, filmes finos.

INTRODUÇÃO

A maioria dos materiais metálicos usados na tecnologia moderna requer determinadas propriedades da liga como um todo, e um diferente conjunto de propriedades de superfície. Os requisitos para a liga são tenacidade, resistência à tração, entre outros, enquanto que os de propriedades de superfície são resistência à oxidação, ao desgaste, à erosão, etc.^(1, 2). É raro que essa combinação possa ser apresentada por um único material, daí a necessidade do uso de revestimentos, que

tem ainda como vantagem não alterar as propriedades mecânicas e microestruturais das ligas.

Na última década, aplicações específicas foram encontradas para revestimentos cerâmicos de alta dureza e alta resistência ao desgaste no setor industrial. Dentre estes se destacam os revestimentos de nitretos de metais de transição, que despertaram interesse especial devido a sua alta dureza, estabilidade térmica, aparência atrativa e por serem quimicamente inertes⁽³⁾. O uso de revestimentos como TiN, TiCN e TiAlN aplicados sobre componentes estruturais é amplamente reconhecido por aumentar o desempenho de ferramentas de corte e mandris⁽⁴⁾. Além disso, filmes finos de TiO₂ e TiN são importantes para aplicações nas áreas de microeletrônica, óptica e médica^(5, 6). Os revestimentos de Ti₂N são conhecidos desde a década de 1980 e suas principais características parecem ser maior dureza e menores tensões na camada em relação ao TiN⁽⁷⁾.

O progresso contínuo em tecnologias de superfície e filmes finos está intimamente ligado ao ajuste das propriedades estruturais e químicas dos filmes para atender às aplicações atuais. Nesse contexto, o controle sobre os parâmetros que governam o processo de deposição torna-se uma ferramenta importante⁽⁸⁾.

Neste trabalho estão apresentados os resultados preliminares sobre a influência de alguns parâmetros de processo sobre a estrutura e a velocidade de crescimento de filmes de nitreto de titânio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes de nitreto de titânio foram obtidos em um equipamento MOCVD horizontal convencional com aquecimento por infra-vermelho. O substrato utilizado foi Si (100). Para a obtenção desses filmes foi utilizado o organometálico isopropóxido de titânio (TiP) e amônia. Nitrogênio foi utilizado tanto como gás de arraste quanto como gás vetor para o TiP. Os crescimentos foram conduzidos por 1h a 700°C. Foram variados alguns parâmetros de processo, tendo sido feitos crescimentos para: (a) pressão no reator: 80 e 100 mbar; (b) temperatura da fonte: 35 e 40°C; (c) fluxo de TiP: 0,5 e 0,3 slm. As condições de crescimento de filmes de nitreto de titânio sobre o substrato de Si (100) estão apresentadas na Tabela I. Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a análises químicas por energia dispersiva (EDS), e difração de raios-X (DRX).

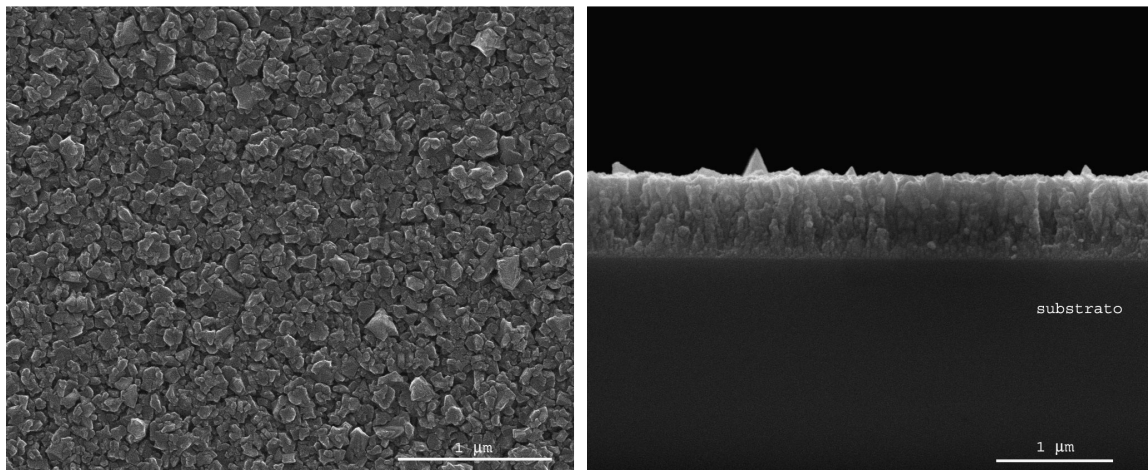
Tabela I: Condições de testes

| No. do teste | P reator (mbar) | Φ_{N_2} arraste (slm) | Φ_{N_2} vetor (slm) | Φ_{NH_3} (slm) | T fonte (°C) |
|--------------|-----------------|----------------------------|--------------------------|---------------------|--------------|
| 1 | 100 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 40 |
| 2 | 80 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 40 |
| 3 | 80 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 35 |
| 4 | 80 | 0,5 | 0,3 | 0,5 | 35 |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro teste foi realizado utilizando-se uma pressão de 100 mbar no reator. O fluxo dos reagentes foi mantido a 0,5 slm tanto para o nitrogênio vetor e de arraste, quanto para a amônia. A temperatura da fonte foi mantida em 40°C.

Nas Figs. 1a e 1b estão apresentadas, respectivamente, a superfície e a secção transversal da amostra obtida nessas condições. O filme tem aspecto uniforme e apresenta grãos colunares. Não foram observados vazios ou trincas na interface substrato/revestimento. A espessura média do filme é de 720 nm, o que corresponde a uma velocidade de crescimento de 12 nm/min.



(a)

(b)

Figura 1: Filme de nitreto de titânio obtido a 700°C por 1h a 100 mbar. (a) superfície; (b) secção transversal.

O espectro de difração da amostra obtida nesse primeiro teste está apresentado na Fig.2. Este espectro sugere a presença da fase $Ti_2N^{(9)}$.

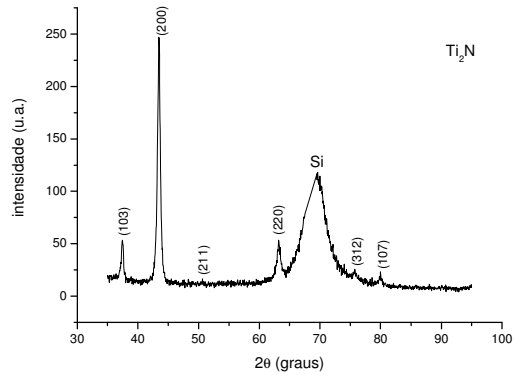


Figura 2: Espectro de difração da amostra da Fig. 1.

No segundo crescimento utilizou-se a pressão de 80 mbar no reator e as demais condições foram mantidas idênticas ao 1º crescimento, visando verificar a influência desta variável sobre as características dos filmes obtidos. Nas Figs. 3a e 3b observa-se, respectivamente, a superfície e a secção transversal da amostra obtida neste teste. O filme apresenta espessura média de 790 nm, o que corresponde a uma velocidade de crescimento de 13 nm/min.

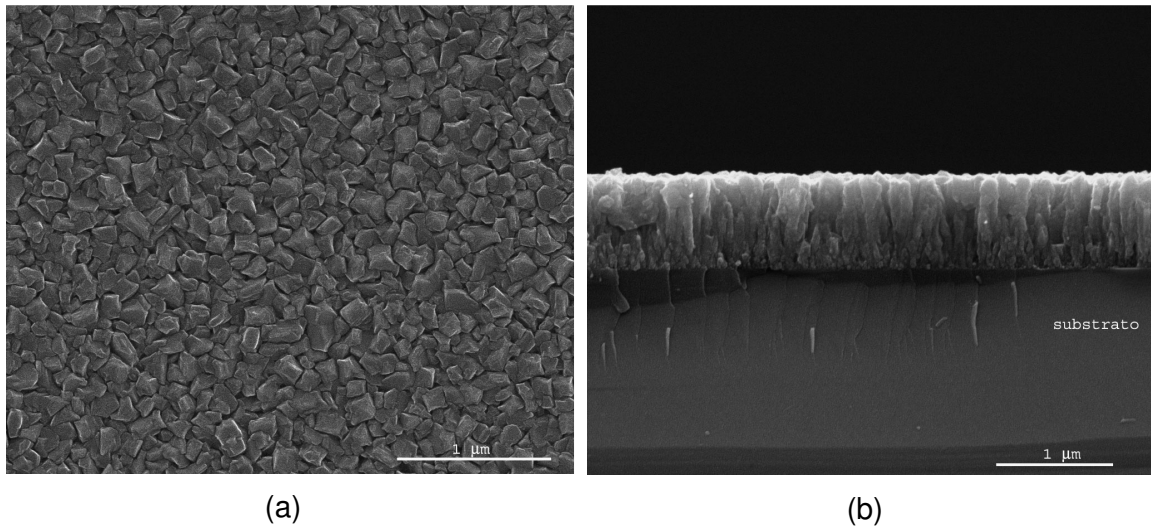


Figura 3: Filme de nitreto de titânio obtido a 700°C por 1h a 100 mbar. (a) superfície; (b) secção transversal.

Na Fig.4 está apresentado o espectro difração da amostra da Fig. 3. Este espectro sugere a presença da fase Ti₂N⁽⁹⁾.

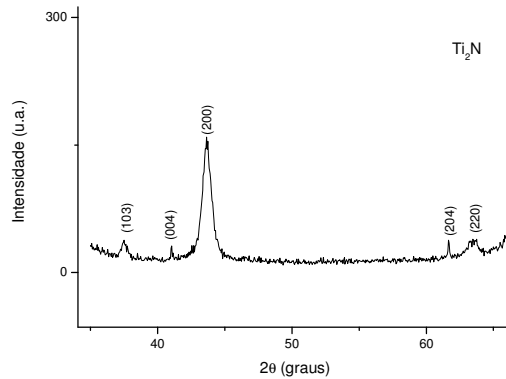


Figura 4: Espectro de difração da amostra da Fig.3.

Os resultados obtidos não evidenciam diferenças significativas devidas à variação da pressão de crescimento na morfologia ou composição dos filmes obtidos. Não foram observadas variações em relação ao tamanho de grão, velocidade de crescimento ou fases formadas.

A fase ϵ - Ti_2N é um composto que só existe para razões entre Ti e N muito específicas⁽¹⁰⁾. Sua estrutura consiste de um reticulado de Ti contendo átomos de N que ocupam metade dos sítios octaédricos disponíveis (ao invés de todos os sítios como no TiN). À medida que o N é incorporado ao Ti, este se transforma de α -Ti para Ti_2N e finalmente para a fase TiN⁽⁸⁾.

Nas Figs. 5a e 5b observam-se, respectivamente, a superfície e a secção transversal do filme obtido no 3º teste. Neste caso houve um abaixamento de 5°C na temperatura da fonte de TiP e as demais condições de teste foram mantidas. Em termos microestruturais não foram observadas variações significativas. A estrutura do filme permanece colunar e não há evidências de trincas ou vazios junto à interface substrato/revestimento. Entretanto, a espessura média apresentada pelo filme foi de 437 nm, o que corresponde a uma velocidade de crescimento de 7 nm/min. Neste caso observa-se a forte influência da temperatura da fonte sobre a velocidade de crescimento do filme. A temperatura da fonte determina a pressão de vapor do precursor organometálico dentro da fonte, e por consequência, a quantidade de precursor capaz de ser conduzida pelo gás vetor até a câmara de reação⁽¹¹⁾.

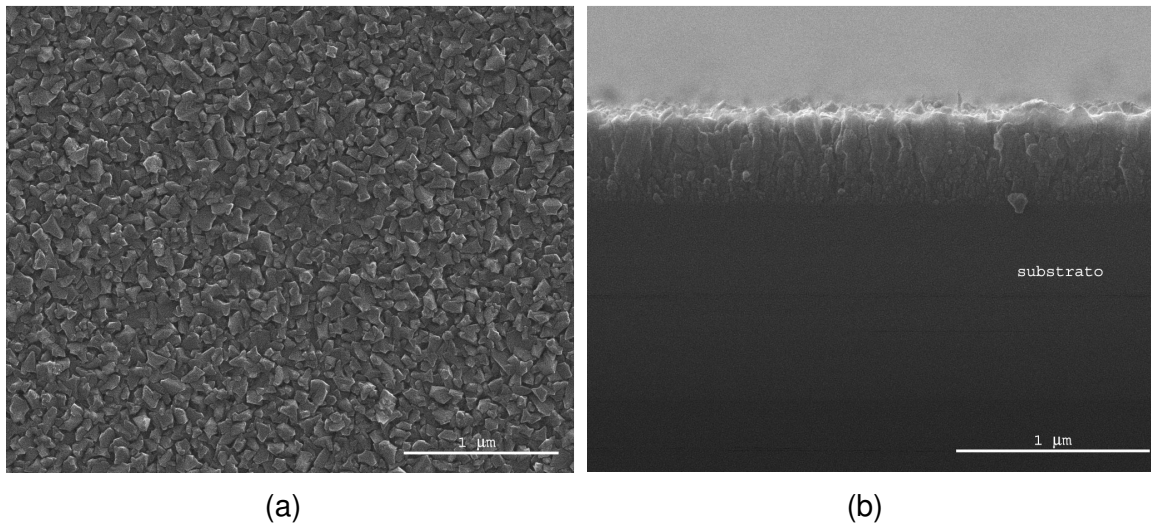


Figura 5: Filme de nitrato de titânio obtido a 700 °C por 1h a 80 mbar. (a) superfície; (b) secção transversal.

O 4º teste foi conduzido de forma a verificar a influência do fluxo de nitrogênio que borbulha no precursor TiP sobre as características do filme. Assim, em relação ao teste anterior o fluxo do nitrogênio vetor foi diminuído para 0,3 slm. A temperatura da fonte permaneceu em 35 °C. Nas Figs. 6a e 6b estão apresentadas, respectivamente, a superfície e a secção transversal do filme obtido. O filme apresentou espessura média de 256 nm, o que corresponde a uma velocidade de crescimento de 4 nm/min.

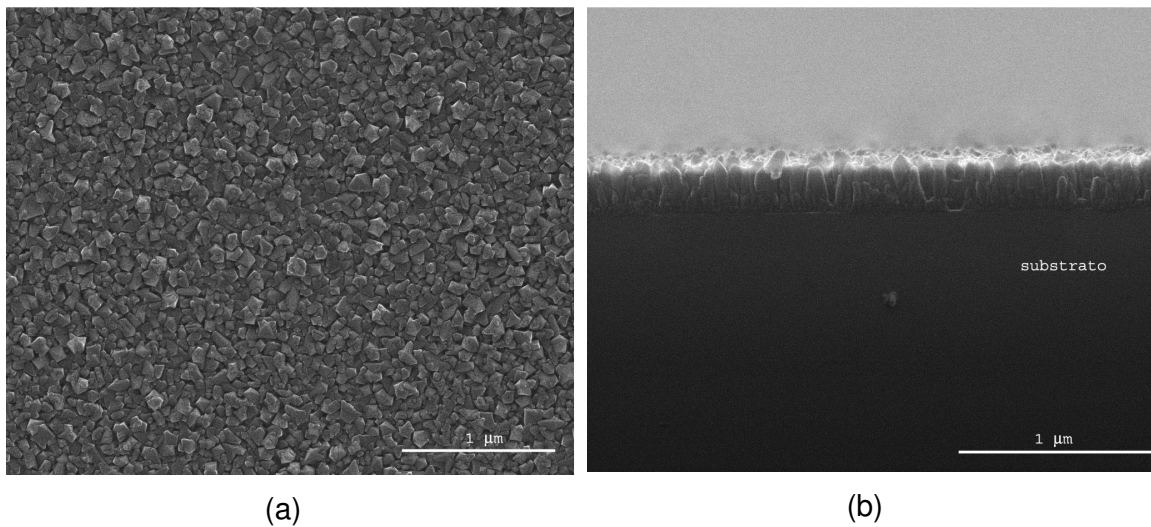


Figura 6: Filme de nitrato de titânio obtido a 700 °C por 1h a 80 mbar. (a) superfície; (b) secção transversal.

A temperatura de deposição e a pressão parcial dos gases de reação são os principais fatores que afetam o crescimento por CVD⁽¹²⁾. Diminuindo o fluxo total, as pressões parciais dos reagentes aumentam, e por conseqüência aumenta a velocidade de deposição⁽¹¹⁾.

Na Tabela II estão sumarizados os valores obtidos para espessura e velocidade de crescimento dos filmes nos diversos testes.

Tabela II: Espessuras e velocidade de crescimento obtidas nos vários testes

| No. do teste | e (nm) | v (nm/min) |
|--------------|--------|------------|
| 1 | 720 | 12 |
| 2 | 793 | 13 |
| 3 | 437 | 7 |
| 4 | 256 | 4 |

CONCLUSÕES

- 1) A variação da pressão de trabalho em 20 mbar não alterou significativamente a velocidade de crescimento do filme.
- 2) A diminuição da temperatura da fonte ocasionou diminuição da velocidade de crescimento do filme.
- 3) A diminuição no fluxo do nitrogênio vetor resultou em diminuição da espessura do filme.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapesp pelo suporte financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TEER, D.G. **Evaporation and Sputter Techniques** in: *Coatings for high temperature applications*. E.Lang (Eds.) Elsevier Applied Science Publishers, 1986.

2. POCHET, L.F.; HAVARD, P.; SAFAIE, S. CVD coatings: from cutting tools to aerospace applications and its future potential. **Surf.Coat.Techn**, n.94-95, p.70-75,1997.
3. TJONG, S.C. and CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Mat. Sci. Eng**, n.1-2, v. 45, p.1-88, 2004.
4. STEYER, PH.; MEGE, A.; PECH, D.; MENDIBIDE, C.; FONTAINE, J.; PIERSON, J.-F.; ESNOUF, C.; GOUDEAU, P. Influence of the nanostructuration of PVD hard TiN-based films on the durability of coated steel. **Surf.Coat.Techn**, v.202, 2268-2277, 2008.
5. TING, C. Y. TiN as a high temperature diffusion barrier for arsenic and boron. **Thin Solid Films**, v.119, p.11-21, 1984.
6. OYAMA, T; OHSAKI, H.; TACHIBANA, Y.; HAYASHI, Y.; ONO, Y.; HORIE, N. A new layer system of anti-reflective coating for cathode ray tubes. **Thin Solid Films**, n.351, V.1-2, p.235-240, 1999.
7. SUE, J.A. Development of arc evaporation of non-stoichiometric titanium nitride coatings. **Surf.Coat.Techn**, v.61, p.115-120, 1993.
8. VAZ, F.; FERREIRA, J.; RIBEIRO, E.; REBOUTA, L; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; MENDES, J.A.; ALVES, E.; GOUDEAU, Ph.; RIVIÈRE, J.P.; RIBEIRO, F.; MOUTINHO, I.; PISCHOW, K.; RIJK, J. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films. **Surf.Coat.Techn**, v.191, p.317-323, 2005.
9. Ficha JCPDS n° 23-1455
10. KOHLSCHEEN, J.; STOCK, H.R.; MAYR, P. Substoichiometric titanium nitride coatings as machinable surfaces in ultraprecision cutting. **Surf.Coat.Techn**, v.120-121, p.740-745, 1999.
11. FABREGUETTE, F. Caracterisation de couches minces et de multicouches nanometriques a base d'oxynitride de titane elaborée par LP-MOCVD. Université de Bourgogne, 2000. Tese...
12. CHENG, H. and WEN, Y. Correlation between process parameters, microstructure and hardness of titanium nitride films by chemical vapor deposition. **Surf.Coat.Techn**, v.179, p.103-109, 2004.

CHARACTERISATION OF TITANIUM NITRIDE FILMS OBTAINED BY MOCVD

ABSTRACT

Ceramic coatings have been widely used as protective coating to improve the life of cutting tools, for corrosion protection and in microelectronics, optical and medical areas. Transition metals nitrides are of special interest due to its high hardness and thermal stability. In this work thin films of titanium nitride were obtained by MOCVD (metallorganic chemical vapor deposition) process. The tests were carried out for 1h at 700 °C under 80 and 100 mbar of pressure. The characterization was made by using scanning electron microscopy coupled with dispersive energy analysis, and X-ray diffraction. Preliminary results suggested that Ti_2N phase was formed and that the growth rate varied between 4 and 13 nm/min according to the process parameter considered.

Key-words: titanium nitride, MOCVD, thin films.