UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FELIPE VICENTE DE PAULA KODAIRA

IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POLIMÉRICOS PROVENIENTES DA MISTURA HEXAMETILDISILAZANO/ARGÔNIO

Guaratinguetá

2013

FELIPE VICENTE DE PAULA KODAIRA

IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POLIMÉRICOS PROVENIENTES DA MISTURA HEXAMETILDISILAZANO/ARGÔNIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de Guaratinguetá, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Bacharelado em Física.

Orientador: Rogério Pinto Mota

Guaratinguetá

2013

Kodaira, Felipe Vicente de Paula
K76i Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição de filmes finos poliméricos provenientes da mistura hexametildisilazano/argônio / Felipe Vicente de Paula Kodaira – Guaratinguetá : [s.n], 2013.
33 f.: il.
Bibliografia: f. 31

Trabalho de Graduação em Bacharelado em Física – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013.
Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

1. Filmes finos 2. Plasma (Gases ionizados) I. Título

CDU 539.23

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POLIMÉRICOS PROVENIENTES DA MISTURA HEXAMETILDISILAZANO/ARGÔNIO

FELIPE VICENTE DE PAULA KODAIRA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE **"GRADUADO EM BACHARELADO EM FÍSICA"**

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM BACHARELADO EM FÍSICA

Profª. Drª. ISABEL CRISTINA DE CASTRO MONTEIRO
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
Orientador/UNESP-FEG

Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA
UNESP-FEG

Prof. Dr. KONSTANTIN GEORGIEV KOSTOV
UNESP-FEG

Dezembro de 2013

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rogério Pinto Mota, pelas oportunidades que me deu em momentos difíceis, pela orientação e apoio dentro e fora do laboratório.

Aos demais professores do grupo de plasmas e aplicações pelo aprendizado e experiência, principalmente ao Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda, pelas conversas e ajudas com os equipamentos.

Aos demais alunos que passaram pelo Laboratório de Plasmas, com quem tive o prazer de trabalhar. Em especial à minha namorada Thalita M. C. Nishime, pela extrema paciência no laboratório, no curso e na vida.

A todos os professores que passaram por minha formação.

À República Etílicos e seus moradores, por todos estes anos ajudando a superar os momentos difíceis da faculdade.

Aos amigos, que seguiram suas vidas, mas ainda estão presentes mesmo distantes.

À minha família toda, pelo apoio em todas as horas, pela criação e educação recebida por toda a vida.

“Nossa existência deforma o universo. Isso é responsabilidade”

- Neil Gaiman

KODAIRA, F. V. P. **Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição de filmes finos poliméricos provenientes da mistura hexametildisilazano/argônio**. 2010. 29 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Bacharelado em Física) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2010.

RESUMO

Filmes finos poliméricos depositados a plasma são de grande utilidade em diversas aplicações industriais e científicas, em áreas como eletrônica, mecânica, revestimentos, biomateriais, entre outras, devido a propriedades interessantes como: boa adesão ao substrato, estrutura entrelaçada, espessura nanométrica, homogeneidade, entre outros. Neste trabalho, filmes finos poliméricos foram depositados utilizando-se a técnica de implantação iônica por imersão em plasma e deposição a partir da mistura hexametildisilazano/argônio variando-se a proporção entre ambos em função das pressões parciais. Estes filmes foram submetidos a caracterizações de ângulo de contato e energia de superfície, apresentando valores próximos a 100 graus para um e 31 mJ/m^2 para outro, dureza, com valores entre 0,7 e 2,6 GPa, espessuras indo de, aproximadamente 100 a 200 nm, índices de refração de 1,56 a 1,64 e sua estrutura molecular, apresentando os seguintes grupos em seu espectro na região do infravermelho: CH_x entre 2960 e 2900 cm^{-1}; Si-H por volta de 2130 cm^{-1}; CH_3 em Si-$(CH3)_x$ por volta de 1410 cm^{-1}; CH_3 em Si-$(CH_3)_x$ em 1260 cm^{-1}; N-H por volta de 1180 cm^{-1}; CH_2 em ligações Si-CH_2-Si por volta de 1025 cm^{-1}; Si-O em Si-O-Si no intervalo 1020-1100 cm^{-1}; Si-N em ligações Si-H-Si por volta de 940 cm^{-1}; CH_3 em Si-$(CH_3)_3$ em 850 cm^{-1}; ligações Si-C em Si-$(CH_3)_2$ por volta de 800 cm^{-1}; e Si-H em 680 cm^{-1}. A partir destas caracterizações, foi possível observar que a concentração dos elementos constituintes do meio plasma interfere diretamente nos filmes resultantes.

PALAVRAS-CHAVE: IIIPD. Física de Plasmas. Filmes Finos.

KODAIRA, F. V. P. **Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition of polymeric thin films from the hexamethyldisilazane/argon mixture.** 2010. 29 f. Graduate Work (Graduate in Bacharelado em Física) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2010.

ABSTRACT

Thin polymeric films deposited by plasma are very atractive for many industrial and scientific applications, in areas such as electronics, mechanics, coatings, biomaterials, among others, due to its favorable properties such as good adhesion to the substrate, high crosslinking, nanomectric thickness, homogeneity, etc. In this work, thin films were deposited by plasma immersion ion implantation and deposition technique from a hexamethyldisilazane/argon mixture at different proportions. These films were subjected to several characterizations, such as, contact angle, which presented values near to 100 degrees, surface energy, with values near to 31 mJ/m^2, hardness with values between 0.7 and 2.6 GPa, thickness from 100 to 200 nm, refractive index from 1.56 to 1.64, molecular structure presenting the following functional groups in the infrared spectra region: CH_x from 2960 to 2900 cm^{-1}; Si-H around 2130 cm^{-1}; CH_3 in $Si-(CH3)_x$ around 1410 cm^{-1}; CH_3 in $Si-(CH_3)_x$ in 1260 cm^{-1}; N-H around 1180 cm^{-1}; CH_2 in $Si-CH_2-Si$ bonds around 1025 cm^{-1}; Si-O in Si-O-Si from 1020 to 1100 cm^{-1}; Si-N in Si-H-Si bonds around 940 cm^{-1}; CH_3 in $Si-(CH_3)_3$ in 850 cm^{-1}; Si-C bonds in $Si-(CH_3)_2$ around 800 cm^{-1}; and Si-H in 680 cm^{-1} . From these characterizations, it was possible to conclude that the concentration of argon or hexamethyldisilazane in the mixture changed the resulting polymer.

KEYWORDS: PIIID, Plasma Physics, Thin Films

Sumário

1 INTRODUÇÃO **10**

2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS **13**

2.1 POLIMERIZAÇÃO A PLASMA *13*

2.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA - IIIP *14*

2.3 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO - IIIPD *15*

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL **17**

3.1 SISTEMA EXPERIMENTAL PARA A IIIPD *17*

3.2 MONÔMERO, GÁS E FORMAÇÃO DOS FILMES *18*

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS *19*

3.3.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície 19

3.3.2 Espetroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR) 22

3.3.3 Espessura 23

3.3.4 Dureza 24

3.3.5 Índice de Refração 24

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES **26**

4.1 MOLHABILIDADE E ENERGIA DE SUPERFÍCIE *26*

4.2 ESTRUTURA MOLECULAR *26*

4.3 ÍNDICE DE REFRAÇÃO *27*

4.4 DUREZA *28*

4.5 ESPESSURA E TAXA DE CRESCIMENTO *29*

5 CONCLUSÕES **30**

REFERÊNCIAS **31**

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o plasma tem se mostrado um meio muito interessante para o desenvolvimento da ciência de materiais. Pois a partir dele podem ser obtidos materiais com as mais diversas estruturas, desde amorfas até cristalinas (KITTEL, 2005; PILLAI, 2005) compreendendo metais, cerâmicas, compósitos, polímeros e outros (FRIDMAN, 2008). Alguns destes materiais podem ser obtidos com espessuras nanométricas até materiais milimétricos ou de espessuras maiores. Isto depende do tipo do plasma e do tipo do material a ser obtido (OHRING, 2001). O plasma também tem sido utilizado para modificar a superfície de materiais sólidos, sejam eles de natureza desde amorfa a cristalina. Assim, alternativamente ou conjuntamente com técnicas ou processos químicos, mecânicos, termodinâmicos, entre outros, o plasma tem sido uma boa via para a síntese ou tratamento de materiais.

Em se tratando da síntese de material polimérico através do plasma, este plasma é conhecido como plasma polimerizante e o processo de formação do polímero é, então, conhecido como "polimerização a plasma" (YASUDA, 1985). Para que haja polimerização a plasma é necessário que o plasma seja estabelecido em algum ambiente que contenha algum elemento orgânico, seja ele no mínimo algum tipo de gás ou vapor. Isto pode ocorrer a baixas pressões, na pressão atmosférica ou acima dela (Harry, 2010). Ao se aplicar tensão contínua ou alternada neste meio, para baixas ou altas frequências no caso da tensão alternada, um conjunto de reações químicas e físicas ocorrerá naquele meio e terão como resultado a formação de elemento sólido, seja ele pó ou filme, que então será conhecido como polímero feito a plasma (YASUDA, 1985). Este tipo de polímero dependerá do tipo de material orgânico que lhe deu origem e assim apresentará características químicas e físicas diferentes para diferentes materiais orgânicos de partida ou origem, conhecidos como monômeros. Os polímeros produzidos por plasma, na sua grande maioria, apresentam estrutura química muito ramificada e entrelaçada (BIEDERMAN, 2004) e isto lhes confere o fato de se mostrarem bastante inertes a ataques químicos em meios ácidos e básicos. Assim, eles praticamente não se dissolvem nestes meios. Tais polímeros, pelo fato do processo de deposição interagir fisicamente e às vezes de natureza química com o substrato em que eles são depositados, a aderência entre o filme polimérico e o substrato é forte, isto é, o polímero não se descola do substrato, exceto por razões de trincas nos filmes ou tensões

mecânicas (MOTA, 1990). Muitos polímeros a plasma podem apresentar superfícies que repelem bactérias e podem ser hidrofóbicas ou hidrofílicas, portanto eles também apresentam características biocompatíveis (CHU; LIU, 2008). Isto depende dos monômeros que lhes dão origem e mesmo dos parâmetros de deposição. Deste modo, os filmes poliméricos provenientes da polimerização a plasma, em função de suas características peculiares têm sido objeto de grande interesse tecnológico, pois podem apresentar aplicações nas mais diversas indústrias, desde aquelas de revestimento, eletroeletrônicas, ópticas, alimentos, biomateriais, entre outras (CHU; LU, 2013; ZHUKOV; ZASYPKIN, 2007).

Embora o polímero produzido por plasma possua estrutura tipo "crosslinking", isto é, entrelaçada e ramificada, em alguns tipos de aplicações onde devem ser levadas em consideração suas propriedades mecânicas e tribológicas, como coeficiente de atrito e dureza, por exemplo, ele apresenta limitações, tendo dureza próxima dos valores daquelas de polímeros feitos por mecanismos químicos (BITTENCOURT, 2004). Assim, este polímero pode se desgastar mais rapidamente. Uma alternativa relativamente viável é endurecer a estrutura do polímero a plasma utilizando processos de implantações iônicas (CURRENT, 1997). Os polímeros podem ser modificados por implantação por feixe de íons ou utilizar também o plasma como fonte de íons (ANDERS, 2000). O feixe de íons promove implantações mais profundas na espessura do polímero, todavia, estas implantações podem ser irregulares, não cobrindo totalmente a área desejada em alguns casos, se o polímero apresentar geometria não regular dificultando o acesso do feixe. Também deve-se considerar que este processo é relativamente mais custoso do ponto de vista financeiro que o polímero a plasma.

No processo de implantação por plasma, a amostra fica imersa no plasma e sua superfície pode receber íons em toda a região exposta ao plasma. Este é o processo de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP). Por este processo as primeiras camadas do polímero são afetadas pelo plasma. Caso o polímero seja espesso, a maioria de seu volume não sofrerá a ação dos íons. Logo, do ponto de vista mecânico as modificações serão na superfície. Dependendo da aplicação a ser dada ao polímero a plasma, este processo resolve. Porém, caso haja necessidade do volume do polímero ser mais modificado pelo processo de implantação por plasma, uma alternativa é depositar o polímero com simultânea implantação de íons na sua estrutura. Então, tem-se um processo de implantação e deposição ocorrendo ao mesmo tempo, conhecido como

Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (IIIPD) (ANDERS, 2000). Ele, tecnicamente, pode não produzir polímeros muito espessos, dependendo dos tipos de monômeros e íons, mas pode apresentar uma estrutura bastante regular.

Este trabalho teve como objetivo utilizar o plasma como fonte simultânea de implantação iônica e deposição de filmes, a partir do monômero hexametildisilazano e do gás argônio, ambos disponíveis no Laboratório de Plasmas e Aplicações da UNESP – Campus de Guaratinguetá. Dentro destes objetivos, algumas caracterizações preliminares foram feitas, buscando investigar a estrutura molecular, a molhabilidade, energia superficial, espessura, dureza e o índice de refração dos filmes poliméricos obtidos em condições experimentais pré-determinadas, não havendo a preocupação de trabalhar com inúmeras condições de deposição e implantação, por se tratar de se observar a viabilidade do processo. Utilizando o hexametildisilazano como monômero, até onde se pode observar, não há informações contidas na literatura.

2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 POLIMERIZAÇÃO A PLASMA

Apesar dos processos físicos e químicos se darem de forma aleatória em um meio plasma, assume-se que o mecanismo de crescimento dos filmes seja o mesmo mantendo-se os mesmos parâmetros externos, como pressão, fluxo, potência, frequência, etc.

Em um meio plasma são gerados radicais livres, íons, elétrons livres, fótons energéticos, entre outros, a partir dos gases e vapores presentes no sistema. Plasmas de gases orgânicos formam depósitos sólidos, a deposição se dá quando uma partícula presente no meio plasma interage com uma das superfícies sólidas em contato, seja o substrato, os eletrodos ou as paredes, de forma a perder energia cinética, permanecendo na superfície, ou se ligar quimicamente a ela (TADASHI, 1991). Elétrons energéticos provenientes do plasma podem interagir com as moléculas orgânicas quebrando ligações químicas, excitando ou ionizando, dando origem a íons, radicais livres, átomos e moléculas excitadas. As moléculas passam a ter ligações químicas pendentes, se tornando altamente reativas, se recombinando entre si, formando um pó polimérico, ou se depositando em uma das superfícies em contato com o plasma, formando um filme sobre elas. Estas reações ocorrem repetidamente, havendo mais recombinações entre as partículas tanto do meio quanto as já depositadas. As partículas depositadas que não se ligaram quimicamente ao polímero podem se difundir no material até que consiga se ligar quimicamente, ou é removida e retorna ao plasma. A adsorção de moléculas na superfície polimérica é mais provável que no substrato. (ANDERS, 2000)

Na polimerização a plasma, diferentemente da convencional, o polímero formado possui uma cadeia formada aleatoriamente, devido à vasta possibilidade de recombinações permitidas pela repetida ação dos elétrons energéticos, que podem quebrar diferentes ligações. Os radicais podem se combinar de diversas maneiras antes da deposição, as ligações das cadeias depositadas podem ser novamente quebradas e outros radicais diferentes se ligarem a elas. Devido a estas sucessivas recombinações, a estrutura do polímero a plasma é bastante entrelaçada, homogênea e livre de falhas.

Dois processos competem durante a formação do polímero a plasma, a deposição, como já foi descrita, e a ablação, esta é a remoção de moléculas ligadas à superfície. A ablação pode se dar por um processo físico ou químico, respectivamente sputtering e etching. O sputtering consiste na remoção de uma partícula de um material por transferência de momento na colisão de um corpo do meio com o material. O etching ocorre quando uma partícula do meio se liga quimicamente a um grupo na superfície do material depositado formando um composto volátil, que é removido da superfície. Os produtos da ablação retornam ao plasma e podem ser retirados da câmara pelo sistema de vácuo ou se recombinar e voltar ao substrato. (D'AGOSTINO, 1990; YASUDA, 1985)

O processo de ablação dominante depende das espécies presentes no meio, um plasma de um gás mais reativo, como oxigênio ou flúor, promove o etching, já um plasma de gases nobres ou pouco reativos, como argônio, nitrogênio ou hélio, promove o sputtering.

A taxa de crescimento de um filme é a diferença entre a taxa de deposição com a de ablação.

2.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA - IIIP

A Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP) é uma alternativa à implantação iônica produzida por feixe de íons (CURRENT, 1997), nesta, uma área limitada da amostra é tratada por vez, enquanto na IIIP é possível tratá-la por inteiro e de maneira mais uniforme. (ANDERS, 2000)

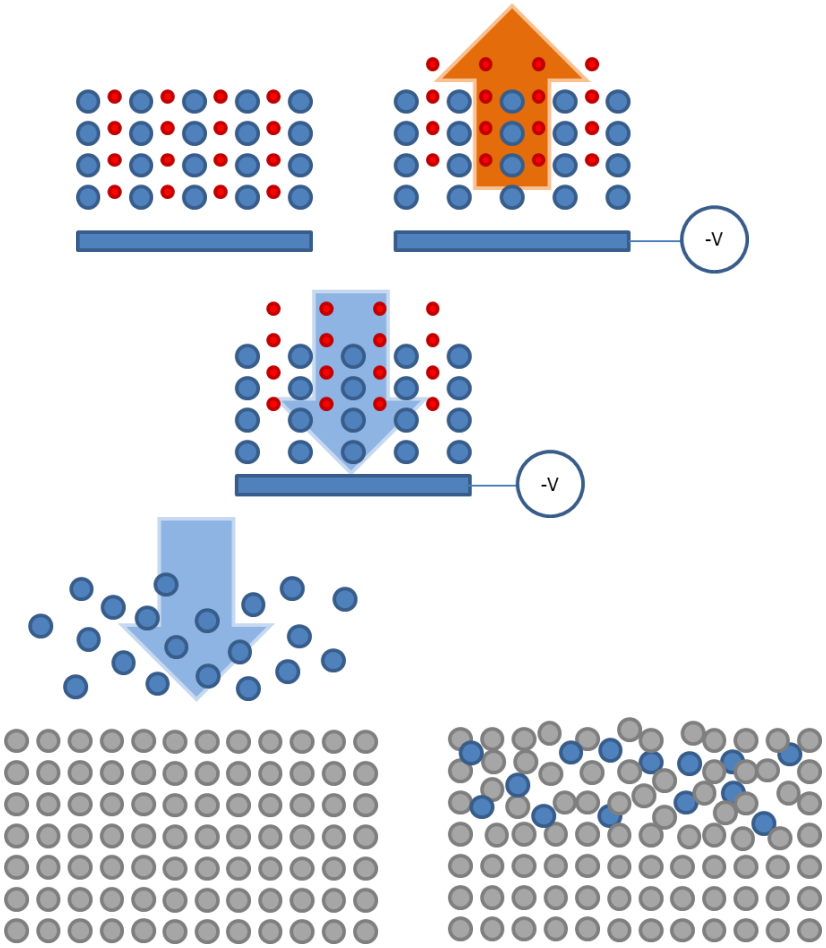
Num processo a plasma, os elétrons são muito menos massivos que os íons, logo, ao aplicar-se um pulso de tensão negativa na amostra, eles são imediatamente expelidos, enquanto os íons, com uma massa maior, formam uma matriz de íons naquela região, então estes vencem sua inércia e são acelerados contra a amostra, podendo ser implantados nela. Como a amostra encontra-se imersa no plasma, os íons são implantados em toda a sua superfície em contato com ele. Este processo pode ser representado na Figura 1.

A IIIP permite taxas de implantação iônica da ordem de 10^6 íons/cm^2. Neste processo a densidade de corrente de íons pode ser mantida baixa em comparação com valores para

processos de feixe de íons, visto que a área de tratamento exposta ao plasma pode ser maior. (ANDERS, 2000)

Como não há uma separação por massa na IIIP, diversas espécies de íons podem ser implantadas simultaneamente, por isso, é necessário um bom sistema de vácuo, para que as impurezas não sejam ionizadas pelo plasma e implantadas na amostra.

Figura 1 – A implantação iônica se dá ao aplicar um pulso elétrico de tensão negativa no substrato, expulsando os elétrons (círculos vermelhos) e, em seguida, atraindo os íons (círculos azuis) contra o substrato. Os íons colidem com o substrato (esferas cinza), sendo nele implantados, alterando sua estrutura.



A IIIP pode implantar íons com energia da ordem de keV, permitindo implantações bem mais rasas que as alcançadas por feixe de íons, que atinge energias da ordem de MeV.

2.3 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO - IIIPD

Utilizando-se a técnica de IIIP juntamente com um plasma polimerizante, temos a Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (IIIPD), esta técnica combina

ambas as descritas em 2.2 e 2.3 de forma a proporcionar o crescimento de filmes com propriedades únicas.

O processo de IIIP implanta íons apenas superficialmente, não interferindo no conteúdo do volume da amostra, mas, ao ser realizado simultaneamente à deposição, permite que a implantação ocorra durante todo o crescimento do polímero, alterando não apenas a superfície, mas todo o volume do material depositado.

Para o processo de IIIPD são necessários no plasma um elemento polimerizante (um monômero de partida) e uma fonte de íons. Neste trabalho, foi utilizado o monômero hexametildisilazano (HMDSN) como monômero de partida e argônio como fonte de íons a serem implantados.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 SISTEMA EXPERIMENTAL PARA A IIIPD

O sistema utilizado para a realização da IIIPD pertence ao Laboratório de Plasmas e Aplicações do Departamento de Física e Química da UNESP – Campus de Guaratinguetá.

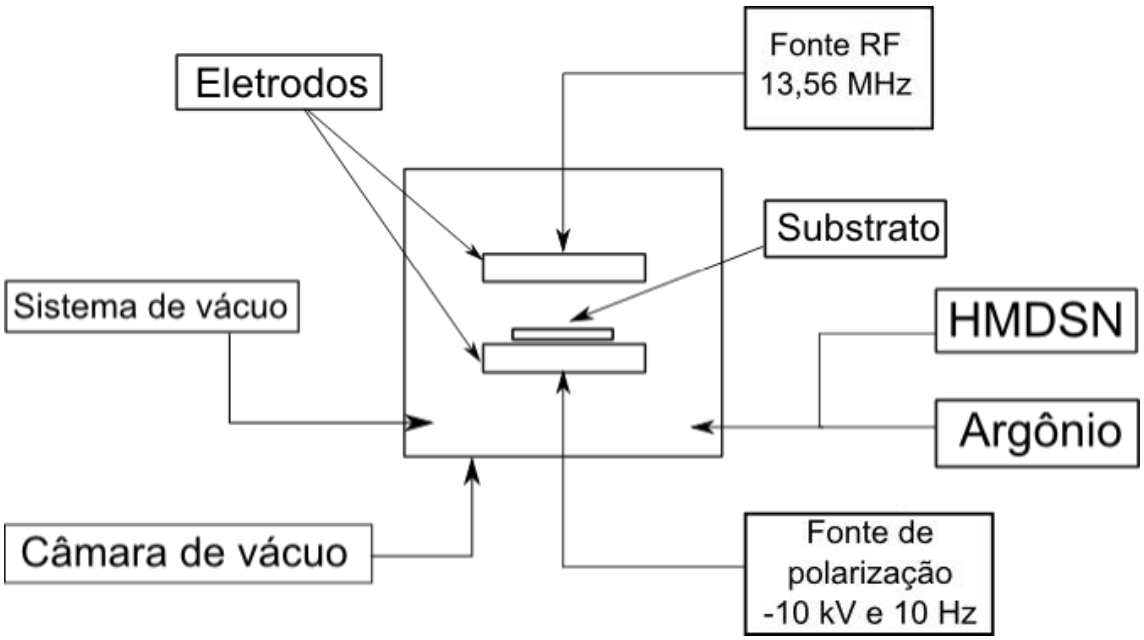
Tal sistema é constituído de dois eletrodos circulares de aço inox no interior de uma câmara cilíndrica também de aço inox, a câmara está acoplada a um sistema de vácuo, medidores de pressão e válvulas para admissão de gases e vapores em seu interior.

No interior da câmara encontram-se dois eletrodos responsáveis por excitar o plasma, eles são circulares e paralelos entre si, ambos com 10,0 cm de diâmetro e 3,0 cm de espaçamento. O eletrodo superior é alimentado por uma fonte de radiofrequência (RF) Tokyo Hi-Power RF-300 com frequência padrão de 13,56 MHz podendo operar com potência de até 300 W. O plasma é sustentado por esta fonte de radiofrequência. O eletrodo inferior está ligado à uma fonte Carl Zeiss UB12, que pode operar com pulsos retangulares de tensões de até 25 kV de polaridade positiva ou negativa, em frequências de até 125 Hz. Esta fonte foi utilizada operando com 10 kV negativos e 10 Hz, para a realização da implantação iônica. O sistema está esquematizado na Figura 2.

A evacuação do reator é realizada por bombas mecânicas de palhetas rotativas Edwards E2M18 e Edwards RV5, a pressão mínima atingida com estas bombas é da ordem de 10^{-3} Torr. A bomba E2M18 é conectada diretamente ao reator, enquanto a RV5 auxilia uma bomba turbomolecular Edwards EXT250 ligada diretamente à câmara, esta é utilizada para evacuá-la até uma pressão da ordem de 10^{-5} Torr de modo a remover as impurezas que podem estar presentes no interior do sistema. Após o processo de limpeza, a bomba turbomolecular é desligada.

Dois medidores instalados na câmara monitoram a pressão do sistema, um medidor Penning Edwards AIM-S-NW25 e um medidor Pirani Edwards APG-N-NW25 S/S.

Figura 2 – Sistema para a IIIPD.

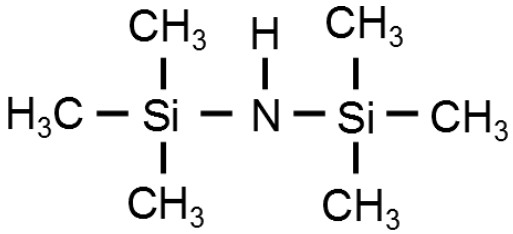


O monômero HMDSN é armazenado em um recipiente de aço inox de 20 cm^{-3} acoplado ao reator e sua admissão é controlada por uma válvula agulha Edwards LV10K. O gás argônio é armazenado em um cilindro à alta pressão e é admitido no reator também por uma válvula agulha Edwards LV10K.

3.2 MONÔMERO, GÁS E FORMAÇÃO DOS FILMES

O monômero utilizado para o crescimento dos filmes foi o hexametildisilazano (HMDSN), originalmente em sua forma líquida com 99,9% de pureza, fornecido pela Sigma Chemical Co.. Ele possui massa atômica de 161 u.m.a.. Sua forma molecular é $C_6H_{19}NSi_2$, e sua formula estrutural é mostrada na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura química da molécula de HMDSN.



Para a implantação iônica foi utilizado o gás argônio, ele é um gás inerte contendo 40 u.m.a. de massa atômica. Por ser inerte, ele não se liga efetivamente ao polímero

formado, mas, ao ser implantado, sua presença pode alterar as propriedades da estrutura de superfícies e/ou volume do filme depositado. O argônio com pureza de 99,9% foi fornecido pela White Martins.

Para preparar o sistema para a IIIPD, os substratos foram dispostos no interior do reator, sobre o eletrodo inferior, então ele foi evacuado pelas bombas mecânicas e turbomolecular até atingir uma pressão de 10^{-5} Torr, a fim de remover as impurezas presentes no interior da câmara, então a bomba turbomolecular foi desligada e a pressão do sistema estabiliza-se próxima de 10^{-3} Torr.

O vapor de HMDSN e o argônio são, então, admitidos no interior do reator, o controle da quantidade de ambos foi feita pela medida das pressões parciais do sistema. Inicialmente admitiu-se o HMDSN até atingir a pressão desejada, e, na sequência, foi introduzido o argônio de forma que a pressão total do sistema fosse mantida em 100 mTorr, considerando 20 mTorr de pressão de fundo. A pressão parcial entre HMDSN/Ar foi variada a cada deposição, as condições foram as seguintes: 20/60, 30/50, 40/40, 50/30 e 60/20 em mTorr(HMDSN)/mTorr(Ar).

A potência de RF empregada para todas as deposições permaneceu constante em 30 W, assim como as condições para os pulsos de tensão negativa para a implantação iônica, que permaneceram em -10 kV e 10 Hz. O tempo da IIIPD, para todas as formações dos filmes foi fixada em 20 minutos.

Os filmes obtidos foram, então, submetidos às seguintes caracterizações: ângulo de contato, energia de superfície, estrutura química, dureza, espessura e índice de refração.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS

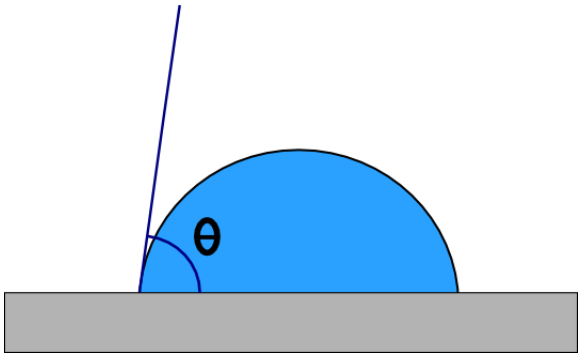
3.3.1 **Ângulo de Contato e Energia de Superfície**

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com um goniômetro Ramé-Hart 300-F1 pertencente ao Laboratório de Plasmas e Aplicações da UNESP – Campus de Guaratinguetá. Ele foi usado para medir o ângulo de contato a partir de gotas de 2 μL de água deionizada e diiodometano sobre os filmes depositados.

O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a reta tangente à gota no ponto de contato com a amostra e a reta tangente à superfície da amostra no mesmo ponto, como

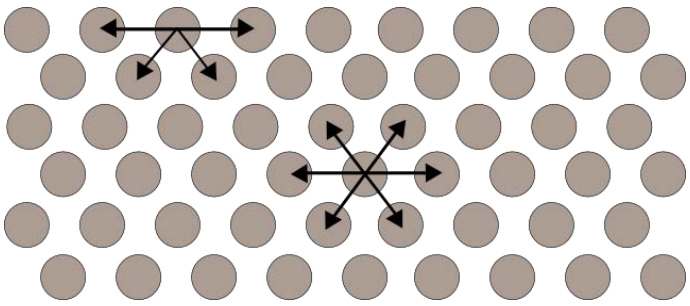
ilustrado na Figura 4. Ao ser feita a medida desse ângulo usando a água como líquido de prova, pode-se avaliar se a amostra revela caráter hidrofóbico, caso em que θ>90˚ ou hidrofílico, quando θ<90˚. Avaliar a interação do material com a água (se é mais molhável (hidrofílico) ou menos molhável (hidrofóbico)) é muito importante, pois influencia diretamente em suas aplicações.

Figura 4 – Definição do ângulo de contato.



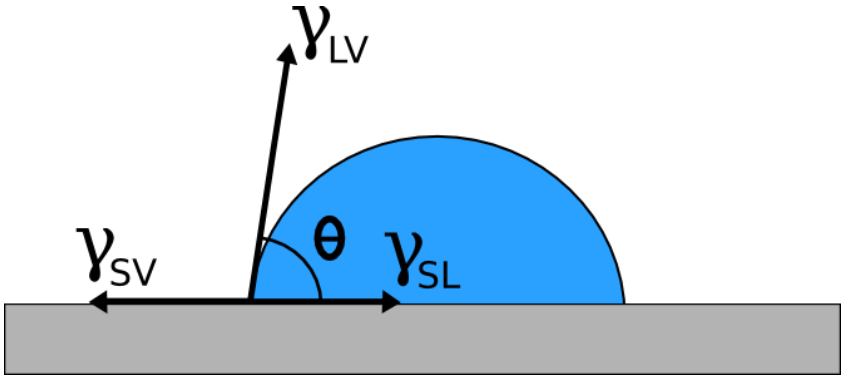
A superfície de um corpo ou de uma fase são regiões de fronteira e possuem propriedades que as distinguem do interior do corpo ou do interior das fases por interagirem de forma diferente com as moléculas vizinhas, como é visto na Figura 5. As interfaces estão repletas de ligações interrompidas e, devido a este fato, existe um excesso de energia de superfície γ dada em J/m2. Esta grandeza está intimamente ligada com o ângulo de contato e, através deste, pode-se medi-la. No caso de um líquido, por suas moléculas terem a liberdade de transitar por todo seu volume, o sistema se rearranja de maneira a estabilizar na menor energia possível. Como as moléculas da superfície ou interfaces têm mais energia que as do interior, o equilíbrio é atingido de forma a minimizar a área superficial, a isto se deve o formato arredondado da gota.

Figura 5 – Interação das moléculas com as moléculas vizinhas no interior e na superfície de um material.



Energia da superfície do filme foi medida através do ângulo de contato dos líquidos água e diiodometano, e, para isso, leva-se em conta não só a interação entre o líquido e a superfície sólida do filme medido, mas sim a interação entre todas as fases envolvidas, ou seja, destas duas superfícies com o ar. Com todo o sistema gota-ar-filme em equilíbrio, podem-se medir as energias de superfície para cada interface: γ_{LV} (para a interface líquido-vapor), γ_{SV} (para a sólido-vapor) e γ_{SL} (para a sólido-líquido), como mostrado na Figura 6. Um sólido no vácuo teria sua energia de superfície γ_S, a diferença γ_S-γ_{SV} é denominada pressão de espalhamento. Pode-se assumir que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia, caso de polímeros em geral, é desprezível, logo, γ_{SV}=γ_S.

Figura 6 – Energias superficiais de cada uma das interfaces do sistema gota-ar-filme.



A relação (1) para estas energias superficiais é conhecida como Lei de Young.

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} = \gamma_{LV} . cos\theta \quad (1)$$

A Equação de Dupré (2) é usada para encontrar o trabalho de adesão entre um líquido e um sólido W_a:

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2)$$

Combinando (1) e (2) obtém-se a Equação de Young-Dupré (3).

$$W_{LV} = \gamma_{LV} (1 + cos\theta) \quad (3)$$

A energia de superfície de um material pode ser dividida em duas partes, uma devida a forças dispersivas de London γ^d e o outro devido a forças polares de interações dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, γ^p (MITTAL; ANDERSON, 1991), equação (4).

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (4)$$

Utilizando-se o método da média harmônica, pode-se obter (5).

$$\gamma_{LV}\,(1+cos\theta) = \frac{4\gamma_S^d\gamma_{LV}^d}{\gamma_S^d+\gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_S^p\gamma_{LV}^p}{\gamma_S^p+\gamma_{LV}^p} \quad (5)$$

Sendo γ_S a energia superficial do sólido a ser encontrada e γ_{LV} a da interface líquido-vapor, já conhecida.

Para determinar as componentes polar e dispersiva da energia, são necessárias medidas com dois líquidos diferentes, um com natureza polar, no caso foi utilizada a água deionizada, e outro com natureza apolar, o diiodometano.

3.3.2 **Espetroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR)**

Para caracterização estrutural dos filmes, foi utilizado um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR com o acessório Universal ATR Sampling Acessory para medidas por refletância total atenuada, o equipamento pertence ao Laboratório de Plasmas e aplicações da UNESP - Campus de Guaratinguetá.

Com a espectroscopia por infravermelho, são obtidas características da estrutura da amostra, como suas ligações e grupos funcionais, a técnica consiste em incidir radiação infravermelha na amostra e, com isso, obter transições entre os estados energéticos da matéria, que podem ser de três tipos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais, sendo cada um deles observados em uma região diferente do espectro. As transições eletrônicas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região das micro-ondas ou, em alguns casos, no infravermelho. Logo, as transições observadas com esta técnica são vibracionais.

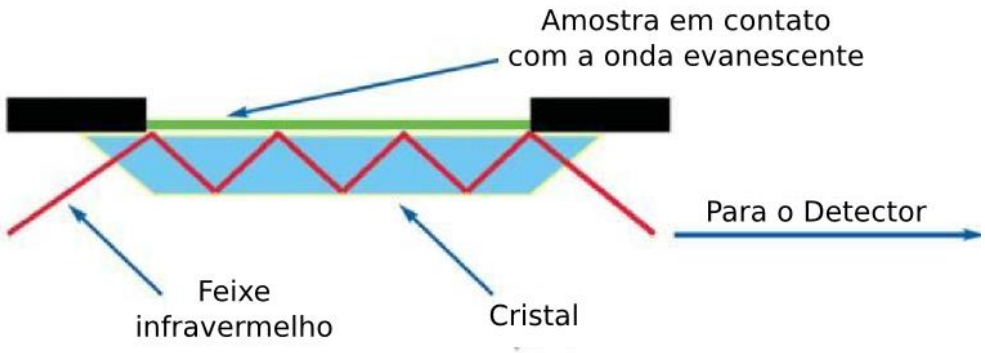
Como os modos vibracionais são quantizados, ao serem irradiados por radiação eletromagnética infravermelha, absorvem apenas frequências bem determinadas. As frequências absorvidas são relacionadas ao comprimento da ligação ou à massa dos átomos ligados a elas. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção, balanço e rotação, sendo estes últimos do tipo deformação. (SALA, 1996)

O método da transformada de Fourier torna mais rápido a espectroscopia por infravermelho, pois, ao invés de utilizar várias frequências de ondas monocromáticas individualmente, pode-se enviar uma onda com várias frequências simultâneas através

de um interferômetro, e o resultado no detector é um interferograma que é processado matematicamente via transformada de Fourier, resultando no espectro obtido.

Para o método de ATR, um acessório é instalado no espectrômetro, ele possui um cristal sobre o qual a amostra é colocada e contra o qual é pressionada de modo a eliminar uma possível presença de ar na interface cristal/amostra. O feixe penetra o cristal e em um ângulo que garante a reflexão total interna e reflete várias vezes nas paredes do cristal até sair dele e caminhar para o detector, a onda evanescente de cada reflexão do feixe na interface com a amostra consegue avaliá-la, detectando suas características estruturais. Um esquema do processo de medição é mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema de funcionamento do sistema ATR para obtenção do espectro infravermelho da superfície de uma amostra.



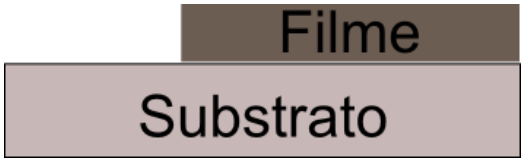
Fonte: Traduzido de Perkin Elmer, inc. **Technical Note FT-IR Spectroscopy – Atenuated Total Reflectance (ATR)**, 2005.

3.3.3 **Espessura**

A espessura das amostras foi medida por profilometria em um perfilômetro Alpha Step Tencor 100, do Instituto de Física – UNICAMP.

Uma ponta de diamante varre a amostra com uma carga constante e traça o perfil da superfície. Um filme com um "degrau" é feito, como mostrado na Figura 8, para que o perfilômetro trace o perfil da superfície medindo a altura entre o substrato e o patamar formado pelo degrau, fornecendo a espessura do filme depositado.

Figura 8 – “Degrau” feito para que possa ser medida a espessura do filme.



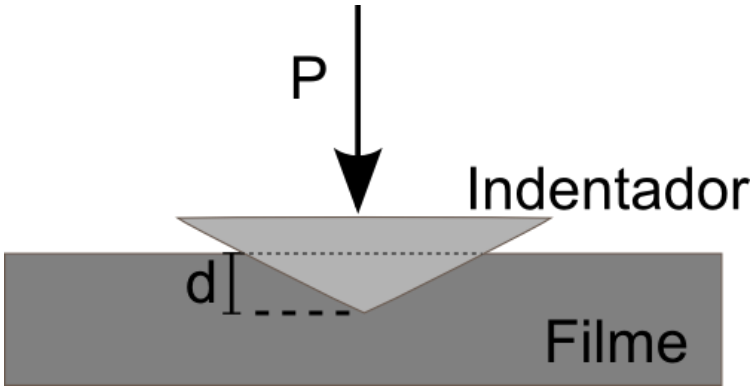
3.3.4 **Dureza**

A dureza dos filmes foi caracterizada por nanoindentação por um sistema Hysitron Triboindenter utilizando um diamante indentador Berkovich.

A ponta indentadora Berkovich é um diamante piramidal de três faces planas com ângulo interno de 142,3 graus.

Dez diferentes cargas entre 20 e 1000 μN foram aplicadas em oito diferentes pontos da amostra, resultando em oitenta indentações, para se coletar uma medida estatística. Conhecida a profundidade da deformação (d) e a geometria da ponta indentadora, obtêm-se a área (A) da superfície em contato com a superfície deformada, sabendo que a dureza (H) é dada como a carga máxima (P) aplicada sobre a área (A), encontra-se o valor da dureza, H=P/A. Esquema da indentação ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Esquema de como ocorre o processo da indentação de uma amostra.



3.3.5 **Índice de Refração**

As medidas de índices de refração foram executadas em um Espectrofotômetro LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR com Esfera Integradora pertencente à UNESP – Campus de Bauru.

Ao incidir um feixe de luz em um corpo, ele pode ser refletido, transmitido ou absorvido, normalmente mais de um desses fenômenos ocorre para o mesmo feixe, temos a relação normalizada A+T+R=1, onde A é a absorbância, T é a transmitância e R é a refletância. O equipamento incide um feixe de luz de referência e sensores posicionados detectam as partes que foram refletidas e transmitidas, tem-se que as absorvidas são as que não foram detectadas.

Os filmes obtidos apresentam um padrão de interferência óptico, o que permite que seu índice de refração seja medido incidindo dois feixes de radiação ultravioleta em ângulos incidentes distintos e adquirir o espectro de transmissão ou absorção de cada um deles, a partir do deslocamento observado entre os padrões de interferência é possível calcular o índice de refração do filme à partir da equação (6).

$$n = \sqrt{\frac{sen^2\theta_1 \Delta v_1^2 - sen^2\theta_2 \Delta v_2^2}{\Delta v_1^2 - \Delta v_2^2}} \quad (6)$$

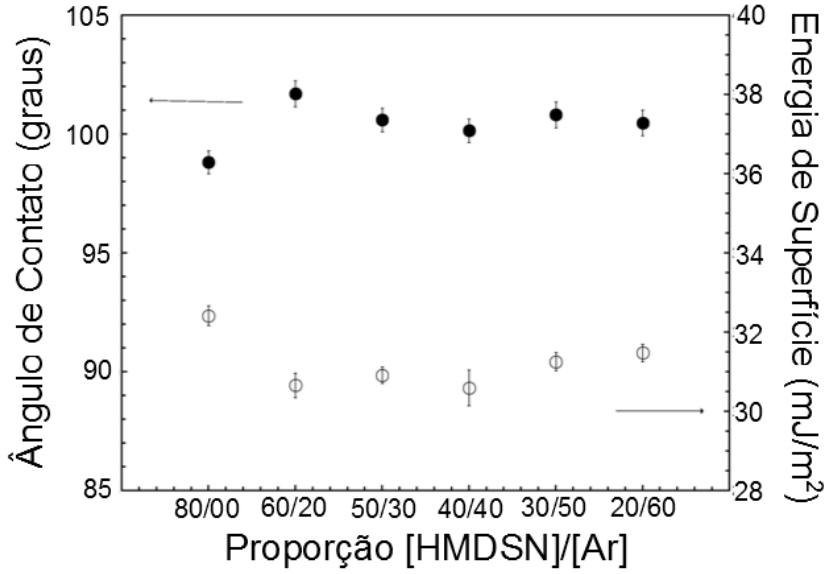
Onde n é o índice de refração, θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência, Δv_1 e Δv_2 são o espaçamento entre franjas de difração adjacentes referentes aos ângulos θ_1 e θ_2, respectivamente. (PERKIN ELMER, 2013)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MOLHABILIDADE E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Foram feitas medidas de ângulo de contato e energia de superfície nos filmes depositados da mistura HMDSN/Ar e também de um filme de HMDSN puro, para verificar as alterações que a adição de argônio causa no filme depositado. Todos os filmes obtidos possuem caráter hidrofóbico, com ângulo de contato próximo aos 100 graus. Os filmes apresentaram energia de superfície por volta de 31 mJ/m^2. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 10.

Figura 10 – Ângulo de contato e energia de superfície em função da proporção entre HMDSN e argônio no reator.



4.2 ESTRUTURA MOLECULAR

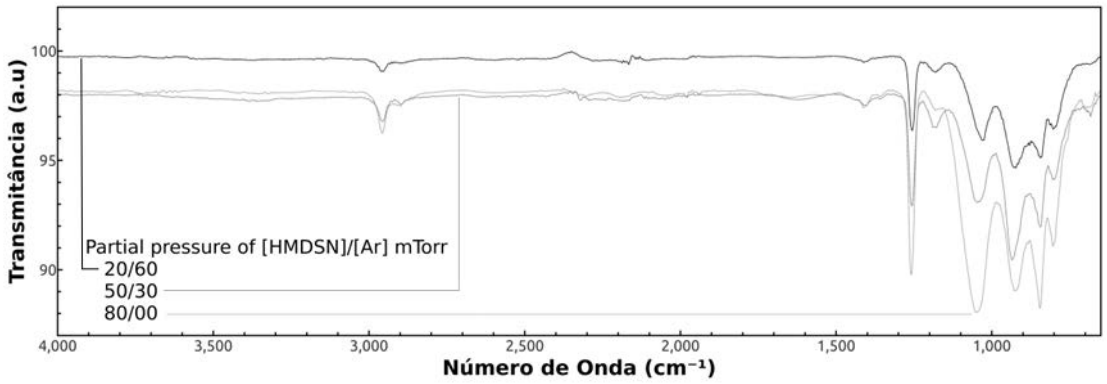
Os espectros infravermelhos dos filmes crescidos são mostrados na Figura 11, apresentando os seguintes modos vibracionais (KODAIRA, 2012; VASSALO, 2006, TAJIMA, I.; YAMAMOTO, M, 1985; MOTA, 2011): modos de estiramento simétricos e assimétricos em CH_x entre 2960 e 2900 cm^{-1}; Estiramento em Si-H por volta de 2130 cm^{-1}; dobramento assimétrico de CH_3 em Si-$(CH3)_x$ por volta de 1410 cm^{-1}; dobramento simétrico de CH_3 em Si-$(CH_3)_x$ em 1260 cm^{-1}; dobramento N-H por volta de 1180 cm^{-1}; balanço de CH_2 em ligações Si-CH_2-Si por volta de 1025 cm^{-1}; ligações de estiramento Si-O em Si-O-Si no intervalo 1020-1100 cm^{-1}; estiramento assimétrico

Si-N em ligações Si-H-Si por volta de 940 cm^{-1}; rotação de CH_3 em Si-$(CH_3)_3$ em 850 cm^{-1}; estiramento de ligações Si-C em Si-$(CH_3)_2$ por volta de 800 cm^{-1}; balanço de Si-H em 680 cm^{-1}.

É possível notar que todos os filmes mostraram os mesmos modos vibracionais, logo, possuem os mesmos tipos de ligações presentes, porém, a predominância de um tipo ou de outro de ligação, pode ser controlada pelos parâmetros do processo. Nota-se isto devido às diferentes intensidades apresentadas por cada banda ou modo vibracional no espectro.

Outra constatação é que o argônio, por ser um gás inerte, não formou ligações químicas com o polímero, contudo, ele promoveu modificações nas intensidades das vibrações moleculares e, com isto, mudança nas estruturas moleculares. Para isto, foram levadas em consideração as respectivas espessuras das amostras.

Figura 11 – Espectro infravermelho de filmes obtidos a partir de diferentes proporções entre HMDSN e argônio.



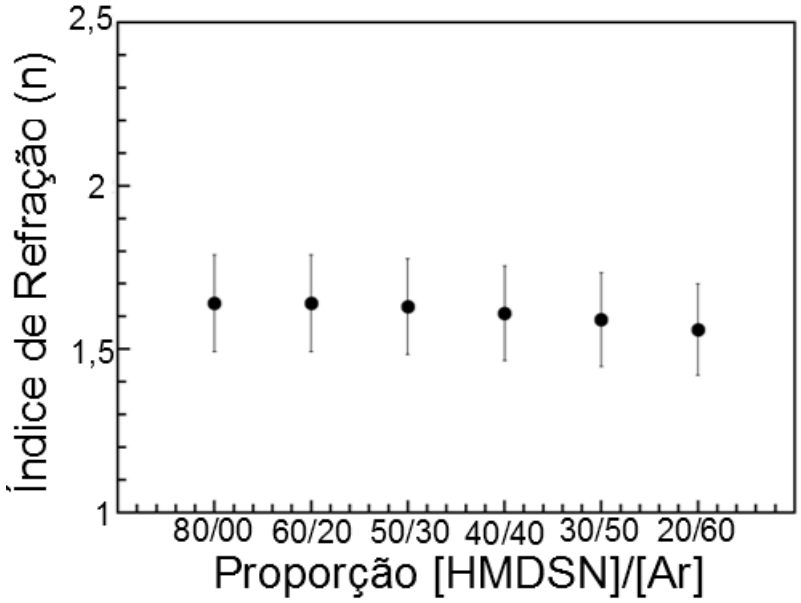
4.3 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Foi observado um decréscimo no índice de refração de 1,64 para 1,56 conforme se aumentou a proporção de argônio na mistura HMDSN/Ar, como mostrado na Figura 12.

Tais alterações nas propriedades ópticas dos filmes podem ser atribuídas à estrutura aleatória das cadeias em um polímero a plasma, tais estruturas aleatórias dificultam uma interpretação teórica dos resultados experimentais. Porém, é possível supor que algumas características de polímeros "convencionais" também se apliquem a polímeros a plasma, por exemplo, a densidade de ligações π é influenciada pelo grau de

hidrogenação, que, por sua vez, depende da concentração de HMDSN e argônio no processo de polimerização. Assim, a retirada de hidrogênio altera o comprimento das ligações, alterando o índice de refração (AZEVEDO, T. C. A. M. et al, 2009).

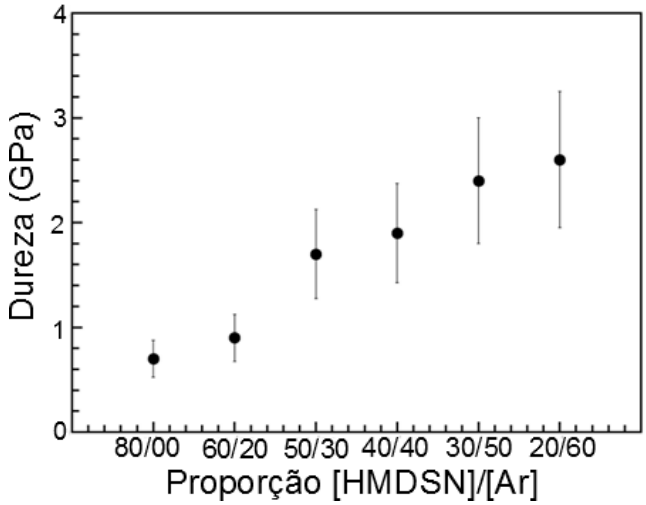
Figura 12 – Índice de Refração de filmes obtidos a partir de diferentes proporções entre HMDSN e argônio.



4.4 DUREZA

É possível observar que a dureza dos filmes aumentou com o aumento da proporção de argônio na mistura HMDSN/Ar durante o processo de IIIPD, mostrado na Figura 13. Foi observado uma variação de 0,7 até 2,6 GPa, valores estes maiores que os de um polímero convencional, por volta de 0,5 GPa. Observa-se que a alteração na proporção de argônio aumentou quase três vezes a dureza do filme. A presença de argônio no plasma resulta em um bombardeamento mais efetivo, a introdução de um gás nobre altera a cinética do processo, alterando as propriedades do filme obtido. O argônio libera elétrons energéticos para o plasma e também realiza sputtering, isso promove uma maior fragmentação das moléculas e gerando mais ligações pendentes, isso implica em uma maior recombinação, gerando um filme mais entrelaçado e compacto, resultando em menores espessuras para filmes obtidos com mais argônio na mistura, elevando sua dureza (SANTOS, D. C. R. et al, 2009).

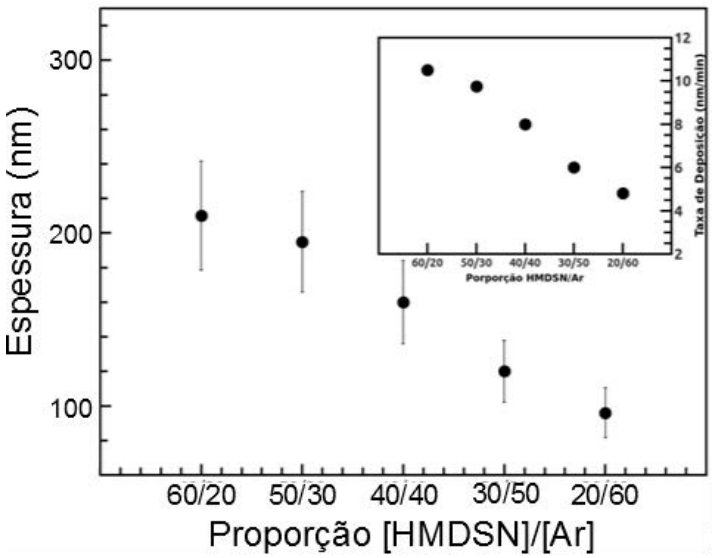
Figura 13 – Dureza de filmes obtidos em diferentes proporções entre HMDSN/argônio.



4.5 ESPESSURA E TAXA DE CRESCIMENTO

A taxa de crescimento de um filme é a diferença entre a taxa de polimerização e a de ablação, neste trabalho, predominantemente por sputtering, devido à utilização de gás nobre ao invés de reativo. Mas há outros fatores que interferem o crescimento de um filme, como seu entrelaçamento, por exemplo, que o torna mais denso e sua instauração, que diminui a formação de ligações pendentes. Logo, a concentração de argônio tem influência direta na taxa de crescimento do filme formado. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 14.

Figura 14 – Espessura de filmes obtidos a partir de diferentes proporções entre HMDSN e argônio, no detalhe observa-se a taxa de crescimento para os mesmos filmes.



5 CONCLUSÕES

Todas as condições de deposição utilizadas favoreceram o crescimento de filmes de caráter hidrofóbico.

O Processo IIIPD propiciou filmes cujas estruturas moleculares apresentaram os mesmos grupos funcionais, independentemente das concentrações de HMDSN/argônio presentes no plasma. Contudo, as estruturas moleculares não foram as mesmas, uma vez que a intensidade das bandas, respeitando as espessuras das amostras, não foram as mesmas. Assim, as concentrações das ligações presentes nos filmes foram provavelmente diferentes.

As mudanças nos índices de refração para diferentes tipos de amostras provenientes de diferentes proporções na mistura HMDSN/argônio reflete o fato das estruturas moleculares dos filmes serem diferentes.

Amostras feitas com maior proporção de argônio na mistura HMDSN/argônio apresentaram maiores valores de dureza, isto é reflexo das amostras, provavelmente, terem sido formadas mais compactas e entrelaçadas. Nestas condições, elas se tornam menos espessas. Contudo, processos de sputtering também podem ter contribuído para reduzir as espessuras das amostras.

REFERÊNCIAS

ANDERS, A. et al. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. New York, John Wiley and Sons, 2000.

AZEVEDO, T. C. A. M. et al. **Wettability, Optical Properties and Molecular Structure of Plasma Polymerized Diethylene Glycol Dimethyl Ether**. Journal of Physics: Conference Series, 2009. v. 167, p. 012053. Disponível em <http://iopscience.iop.org/1742-6596/167/1/012053>. Acesso em: 25 nov. 2013.

BIEDERMAN, H.: **Plasma Polymer Films**. London, Imperial College Press. 2004.

BITTENCOURT, J. A. Fundamentals of Plasma Physics. New York, Springer Verlag. 2004.

CHU, P. K.; LIU, X. **Biomaterials Fabrication and Processing Handbook**. Boca Raton, CRC Press. 2008.

CHU, P. K.; LU, X. **Low Temperature Plasma Technology**: Methods and Applications. New York, John Wiley and Sons. 2013.

CURRENT, M. I. **The Basics of Ion Implantation: Technology, Equipment, and Process**. Charlottesville, Ion Beam Press. 1997.

D'AGOSTINO, R. **Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers**. San Diego, Academic Press. 1990.

D'AGOSTINO, R, et al. **Advanced Plasma Technology**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2008.

FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. Philadelphia, Drexel University. 2008

HARRY, J. E. **Introduction to Plasma Technology**. New York, John Wiley and Sons. 2010.

INAGAKI, N. **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization.** Technomic Publishing Company, Inc., USA, 1996.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics.** 8th ED. New York, John Wiley and Sons, 2005.

KODAIRA, F. V. P., et al. **Thin films generated by plasma immersion ion implantation and deposition of hexamethyldisilazane mixed with nitrogen in**

different proportions. Journal of Physics: Conference Series, 2012. v. 370. p. 012001. Disponível em: <http://iopscience.iop.org/1742-6596/370/1/012028>. Acesso em: 20 nov. 2013.

MITTAL, K. L.; ANDERSON Jr., H. R. **Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology**. Zeist, VSP BV, 1991.

MOTA, R. P. **Estudo do Processo de Deposição e das Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Poliméricos Preparados em Plasmas de C_2H_2, C_2H_2-SF_6 e Hexametildisiloxano**. 1990. 137 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 1990.

MOTA, R. P. et al. **Molecular Structure, Hydrophilic Character and Mechanical Properties of Dyglime Plasma Polimer**. ACTA TECHNICA, 2011, v. 56, p. T214-T222. 2011.

OHRING, M. **Material Science of Thin Films**. London, Academic Press, 2001.

PERKIN ELMER, inc. **Application Note – UV/Vis Spectroscopy - Measuring Absorptance (k) and Refractive Index (n) of Thin Films with the PerkinElmer Lambda 950/1050 High Performance UV-Vis/NIR Spectrometers**, Shelton, CT USA, 2013.

PILLAI, S. O. **Solid State Physics**. Mumbai, New Age International Publishers, 2005.

SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. São Paulo, Editora da Universidade Estadual Paulista. 1996.

SANTANA, R. G. **Deposição e Etching de Hexametildisiloxano e Hexametildisilazano Polimerizados a Plasma**. 1996. 86 f. Dissertação (Mestrado em Física – Física de Plasmas) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 1996.

SANTOS, D. C. R. et al. Efeito da Implantação Iônica por Imersão em Plasma Sobre a Dureza Superficial de Filmes Depositados a Plasma. In: XXX CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VACUO NA INDUSTRIA E NA CIÊNCIA, 30, 2009, Campos do Jordão. **Anais do XXX CBRAVIC**, [S.l: s.n], 2009. v. 01.

TADASHI, S. **Tensão Mecânica Residual em Filmes de Polímeros Depositados em Plasmas de Acetileno**. 1991. 78f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 1991.

TAJIMA, I.; YAMAMOTO, M. **Spectroscopic study on chemical structure of plasma polimerized hexamethyldisiloxane**. Journal Polymer Science, Polymer Chemistry, 1985. 23. 615-622 p.

TENDYS, J. et. al. **Plasma immersion ion implantation using plasmas generated by radiofrequency techniques**. Applied Physics Letters, 1998. 53. 2143-2145 p.

VASSALLO, E., et al. **Structural and optical properties of amorphus hydrogenated silicon carbonitride films produced by PECVD**. Applied Surface Science, 2006. 252. 7993-8000 p.

YASUDA, H. K. **Plasma Polymerization**. Orlando, Academic Press Inc., 1985.

ZHUKOV, M. F.; ZASYPKIN, I. M. **Thermal Plasma Torches: Design, Characteristics, Applications**. Novosibirsk, Cambridge Publishing – Ltd. 2007.