

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

EST. DA ADESÃO E TENSÃO MEC.
EM POLÍMEROS PROC. A PLASMA

Guaratinguetá
1997



***"Estudo da Adesão e Tensão
Mecânica em Polimeros
Processados a Plasma "***

BRIGITTE ISABEL KLAFFKE DUPOUY

61



UNESP UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Campus de Guaratinguetá

"ESTUDO DA ADESÃO E TENSÃO MECÂNICA EM POLIMEROS PROCESSADOS
A PLASMA"

BRIGITTE ISABEL KLAFFKE DUPOUY

CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

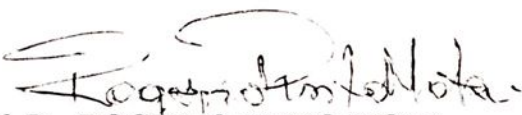
ESPECIALIDADE: MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. HERMAN JACOBUS CORNELIS VOORWALD
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
Co-Orientador Unesp-Feg


Prof. Dr. CESAR JOSÉ BONJUANI PAGAN
Unicamp

Abril de 1997

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA



BRIGITTE KLAFFKE DUPOUY

ESTUDO DA ADESÃO E TENSÃO MECÂNICA EM POLÍMEROS PROCESSADOS A PLASMA

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação da
Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá,
para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica,
Área de Concentração em Projetos e Materiais.

Orientador: *Prof. Dr. Herman J. Cornelis Voorwald*

Co-orientador: *Prof. Dr. Rogério Pinto Mota*

GUARATINGUETÁ

1997

373

373

539.23 (243)
D939.e



DADOS CURRICULARES**Brigitte Klaffke Dupouy**

NASCIMENTO 04/04/1969 - Santiago / CHILE

FILIAÇÃO Alfons Klaffke Grunwald
Patrícia Dupouy Garcia

1988 / 1993 Curso de Graduação:
Faculdade de Engenharia Química de Lorena



Aos meus pais, *Alfons e Patricia Klaffke*

Por toda sua dedicação e amor.



AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração de várias pessoas. Gostaria de manifestar a minha gratidão a todas elas e de forma particular:

ao meu pai, Alfons Klaffke, meu melhor amigo, pela presença em todos os momentos difíceis;

ao Professor Dr. Herman J. C. Voorwald, pela orientação;

ao Professor Dr. Rogério Pinto Motta, pelo incentivo e orientação em todas as etapas deste trabalho;

à Maria Odila H. Cioffi, por toda a ajuda prestada, mas, acima de tudo, pela amizade;

aos Professores Drs. Roberto Honda e Maurício Algatti pelo auxílio técnico e teórico, e pela presença constante durante todo o percorrer deste trabalho;

ao meu irmão Hans Klaffke e ao Professor Dr. Rogério Hein por todo o auxílio computacional e mais que tudo pela amizade;

à amiga Erika V. Medici pelo auxílio em momentos de aperto;

ao Ângelo Luís Gobbi do CPqD - TELEBRAS, por efetuar todas as medidas de espessura dos filmes;

ao José Benedito Galhardo por toda assistência técnica prestada;

a todos os amigos e companheiros do depto. de materiais e do depto. de física que de forma direta ou indireta participaram da elaboração desta tese, e de maneira especial às amigas Cibele M. Z. Ramalho, Deborah C. R. dos Santos.



SUMÁRIO

Capítulo 1

INTRODUÇÃO.....	01
-----------------	----

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	03
2.1 - Filmes finos orgânicos processados a Plasma.....	03
2.2 - Propriedades mecânicas de filmes finos	05
2.2.1 - Adesão	06
2.2.2 - Tensão mecânica interna em filmes finos	15

Capítulo 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1 - Sistema de deposição a plasma	25
3.2 - Preparação e limpeza dos substratos	29
3.3 - Medida da espessura dos filmes.....	30
3.4 - Sistema de medida da tensão mecânica	31
3.5 - Medidas de adesão.....	33



Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
4.1 - Taxa de crescimento dos filmes.....	35
4.2 - Evolução da tensão mecânica ao longo do tempo.....	42
4.2.1 - Evolução da tensão residual em filmes de HMDSN e HMDSO.....	42
4.2.2 - Evolução da tensão residual em filmes de Benzeno.....	49
4.3 - Dependência da tensão residual com os parâmetros da deposição.....	57
4.3.1 - Influência da tensão elétrica aplicada ao plasma.....	57
4.4 - Adesão dos filmes poliméricos.....	61
4.4.1 - Teste do <i>Scotch tape</i>	61
4.4.2 - Teste da imersão em água em ebulição.....	64

Capítulo 5

CONCLUSÕES.....	73
-----------------	----

Capítulo 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
TRABALHOS PUBLICADOS.....	81
APÊNDICES.....	82



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	- Mecanismo da polimerização a plasma, sugerido por Yasuda.	04
Figura 2	- Diferentes tipos de camadas interfaciais formadas entre filme e substrato.	08
Figura 3	- As cinco regiões onde pode ocorrer a separação.	11
Figura 4	- Relaxamento por flexão de uma mola distendida, e comprimida.	17
Figura 5	- Barra retangular: a) antes da flexão e b) barra deformada por flexão.	19
Figura 6	- Plano neutro de um substrato: a) sem o filme e b) com o filme.	20
Figura 7	- Forças resultantes aplicadas em um filme e seu substrato.	21
Figura 8	- Fórmulas moleculares dos compostos usados nas deposições.	25
Figura 9	- Fotografias mostrando o sistema de deposição a plasma.	27
Figura 10	- Esquema do reator a plasma usado para as deposições.	28
Figura 11	- Medida da espessura do filme por meio de um perfilômetro.	31
Figura 12	- Reflexão do feixe de laser em um substrato flexionado.	32
Figura 13	- Colocação da fita adesiva no teste do <i>Scotch tape</i> .	34
Figura 14	- Taxa de deposição para o HMDSN em função da tensão aplicada ao plasma, para uma pressão fixa de 0,8 mbar.	36
Figura 15	- Taxa de deposição para o HMDSO em função da tensão aplicada ao plasma, para uma pressão de 0,8 mbar.	37
Figura 16	- Taxa de deposição para o HMDSN em função da pressão, para uma tensão fixa de 800 V.	39
Figura 17	- Taxa de deposição para o HMDSO em função da pressão, para uma tensão fixa de 800 V.	39



- Figura 18 - Taxa de deposição para o benzeno em função da potência aplicada ao plasma, para uma pressão fixa de 0,2 mbar. 41
- Figura 19 - Tensão residual para um filme de HMDSO acompanhado por 125 horas, depositado a uma pressão de 0,4 mbar e 800 V. Espessura do filme = 6.000 Å. 43
- Figura 20 - Estrutura hipotética do HMDSO polimerizado a plasma, apresentada por Tajima e Yamamoto. 44
- Figura 21 - Tensão residual para uma filme de HMDSN acompanhado por 200 horas, depositado a uma pressão de 0,6 mbar e 800 V. Espessura do filme = 11.000 Å. 46
- Figura 22 - Tensão residual para um filme de HMDSN acompanhado por 200 horas, depositado a uma pressão de 0,8 mbar e 800 V. Espessura do filme = 5400 Å. 47
- Figura 23 - Tensão residual para um filme de HMDSN acompanhado por 200 horas, depositado a uma pressão de 1,0 mbar e 800 V. Espessura do filme = 7400 Å. 47
- Figura 24 - Tensão residual para um filme de benzeno acompanhado por 200 horas, depositado a uma pressão de 0,2 mbar e uma poência de 15 W. Espessura do filme = 16.000Å. 50
- Figura 25 - Tensão residual para um filme de benzeno acompanhado por 35 horas, depositado a uma pressão de 0,2 mbar e uma potência de 10 W, no qual se observou o descolamento do filme. 52
- Figura 26 - Fotografia mostrando falhas do tipo descolamento, ocorridas espontaneamente em um filme de benzeno polimerizado a uma pressão de 0,2 mbar e uma potência de 10 W. 54
- Figura 27 - Fotografia mostrando a propagação dos morros ao longo de um filme de benzeno, nas bordas de um risco. Aumento de 100 vezes. 54



- Figura 28 - Tensão residual para um filme de benzeno, acompanhado por 40 horas, depositado a uma pressão de 0,2 mbar e uma potência de 15 W, no qual se observou o descolamento do filme após 670 horas. Espessura do filme = 11.500 Å. 55
- Figura 29 - Fotografias mostrando falhas do tipo descolamento ocorridas espontaneamente em um filme de benzeno polimerizado a uma pressão de 0,2 mbar e potência de 15 W. a) Aumento de 500 vezes; b) aumento de 100 vezes. 56
- Figura 30 - Tensão mecânica residual nos filmes de HMDSO, em função da tensão elétrica aplicada, para uma pressão fixa de 0,8 mbar. 58
- Figura 31 - Tensão mecânica residual em filmes de HMDSN, em função da tensão elétrica aplicada, para uma pressão fixa de 0,8 mbar. 58
- Figura 32 - Tensão mecânica residual em filmes de benzeno, em função da potência aplicada, para uma pressão fixa de 0,2 mbar. 60
- Figura 33 - Teste de imersão para o HMDSN polimerizado sobre vidro: a) antes do ataque (amostra riscada); b) após a imersão em água destilada e; c) em água do mar em ebulição. 66
- Figura 34 - Teste de imersão para o HMDSO polimerizado sobre vidro: a) antes do ataque (amostra riscada); b) após a imersão em água destilada e; c) em água do mar em ebulição (risco). 67
- Figura 35 - Teste de imersão para o HMDSN polimerizado sobre alumínio: a) antes do ataque (amostra riscada); b) após a imersão em água destilada e; c) em água do mar em ebulição (risco). 69
- Figura 36 - Teste de imersão para o HMDSN polimerizado sobre cobre: a) antes do ataque (amostra riscada); b) após a imersão em água destilada e; c) em água do mar em ebulição (risco). 70



ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos mecânicos de medida de adesão.	13
Tabela 2 - Métodos não mecânicos de medida de adesão.	13
Tabela 3 - Resultados observados nos testes do <i>Scotch tape</i> .	62



CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A revolução eletrônica iniciada a 30 anos atrás não teria tomado lugar sem a existência dos processos de deposição a plasma. Atualmente os filmes finos, mais especificamente os filmes orgânicos, depositados a plasma são utilizados em diversas aplicações tecnológicas, tais como fabricação de membranas permoseletivas, tratamento anti-corrosivo de superfícies, produção de materiais biocompatíveis para aplicações em próteses, camadas protetoras para embalagens, fabricação de circuitos integrados e outras aplicações [1-17].

Esta categoria de filmes orgânicos apresenta estas aplicações em virtude de suas propriedades físicas e químicas serem notáveis, em especial, pelo fato destes polímeros serem inertes ao ataque químico convencional de ácidos e bases fortes, apresentarem alto grau de entrelaçamento e ramificações, além de demonstrar boa aderência a vários tipos de substratos[18-20].

A aplicabilidade destes filmes, aliada às propriedades físicas e químicas, requer uma compreensão dos mecanismos responsáveis pela sua estabilidade mecânica, principalmente conferidos aos processos responsáveis pela adesão entre filme/substrato ou filme camada a ser protegida, e a tensão mecânica residual originada nesses polímeros. Portanto, o entendimento dos mecanismos geradores de tensão e dos níveis de adesão filme/substrato são fatores essenciais para se garantir um polímero ou uma cobertura de qualidade na busca de parâmetros



intrínsecos ao processo de deposição que resultem em tensões baixas e aderências altas na relação polímero/substrato [21,25].

Por outro lado, apesar do avanço nas mais variadas aplicações tecnológicas para os polímeros orgânicos depositados a plasma, o estudo de suas propriedades mecânicas ainda se encontra numa fase embrionária. Desta forma, a busca do entendimento da natureza da estabilidade mecânica, envolvendo a investigação dos mecanismos de adesão e sua correlação com a tensão mecânica residual, faz despertar um grande interesse neste vasto campo de pesquisa.

Considerando a importância deste ramo de pesquisa, este trabalho visou os seguintes objetivos:

- depositar filmes finos orgânicos a partir de descargas elétricas de baixa pressão em atmosferas de hexametildisilazano (HMDSN), hexametildisiloxano (HMDSO) e benzeno;
- estudar o comportamento da adesão destes polímeros em substratos de vidro, cobre e alumínio;
- investigar o comportamento da tensão mecânica residual interna nestes filmes para as diferentes condições em que foram depositados; e, finalmente,
- estudar a evolução da tensão mecânica residual ao longo do tempo nestes filmes poliméricos quando os mesmos são expostos ao meio ambiente.



CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Filmes Finos Orgânicos Processados a Plasma

A polimerização a plasma é um processo de obtenção de um tipo de material polimérico que envolve a formação de depósitos sólidos através de reações químicas iniciadas por descargas elétricas em vapores orgânicos a baixa pressão [25-27]. Essas descargas podem ser excitadas por tensão contínua e/ou variável, como rádio-frequência, microondas ou ultra-som [28].

Muitos compostos orgânicos que não são considerados monômeros para a polimerização convencional podem ser polimerizados a plasma. Assim sendo, os polímeros processados a plasma são consideravelmente diferentes dos formados pelos métodos convencionais. Filmes finos, que não apresentam rugosidade macroscópica e outros defeitos como *voids* e *pinholes* podem ser facilmente obtidos por plasma [29].

No processo de deposição a plasma, as espécies químicas depositantes, também chamados monômeros, sofrem vários tipos de reações no plasma gerando espécies neutras excitadas, íons e radicais livres, responsáveis pela formação do filme, bem como gerando outros produtos gasosos que não participam diretamente da formação do filme [25].



O mecanismo de deposição a plasma envolve dois caminhos principais que podem ser melhor visualizados na figura 1. O caminho direto é chamado de *polimerização induzida pelo plasma* e é basicamente uma polimerização convencional iniciada pelo plasma. Este tipo de polimerização ocorre quando o monômero possui estrutura polimerizável, com ligações duplas ou triplas. Neste caso, a estrutura básica do monômero se conserva no polímero.

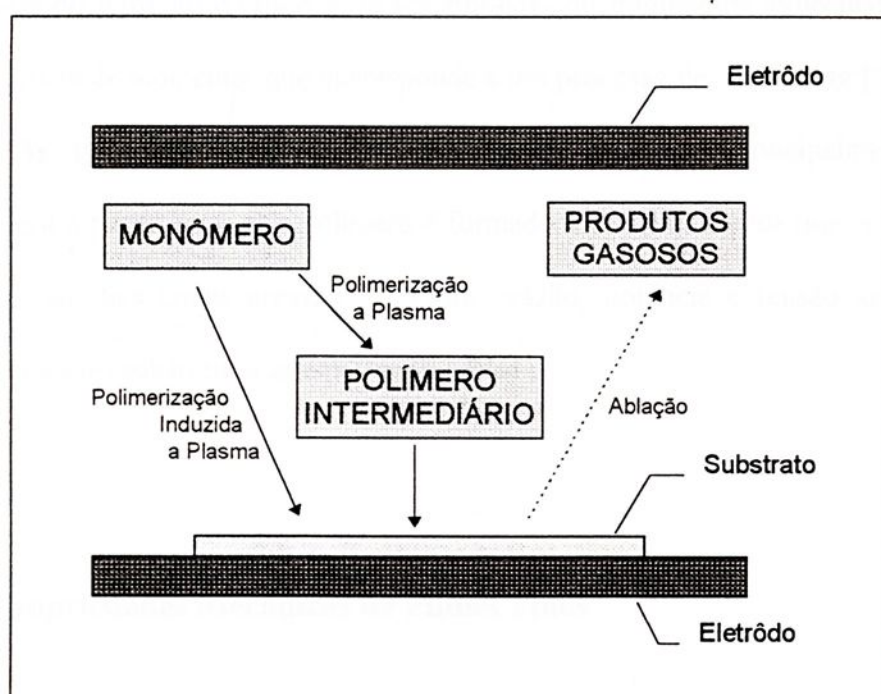


Figura 1 - Mecanismo da polimerização a plasma [25].

O outro caminho é a *polimerização a plasma* propriamente dita. Neste caso o monômero sofre uma intensa fragmentação da sua molécula original e as espécies reativas geradas se recombinaem formando o polímero. Desta forma, o

polímero formado não mantém a estrutura molecular inicial do monômero.

Outro processo que ocorre simultaneamente com os processos de polimerização é o processo de *ablação*. Mas, ao contrário dos outros dois, que atuam na formação do polímero, esse processo destrói o polímero formado. Isso pode ocorrer de duas maneiras: se algum dos produtos formados na superfície do filme é volátil, este pode deixar a superfície do polímero resultando num processo de *etching*; ou se partículas energéticas ou íons mais pesados incidem sobre a superfície do filme arrancando espécies atômicas ou fragmentos moleculares por transferência de momento, que corresponde a um processo de *sputtering* [25].

As propriedades do filme depositado dependem principalmente do monômero a partir do qual o polímero é formado e dos parâmetros que controlam a deposição, tais como pressão do vapor, vazão, potência e tensão aplicadas, temperatura do substrato e geometria do reator .

2.2 - Propriedades Mecânicas de Filmes Finos

Sempre existiu um grande interesse no estudo das diversas propriedades dos filmes poliméricos depositados a plasma, tais como: propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e estruturais , porém, o que vemos hoje é um interesse cada vez maior nas propriedades mecânicas desses filmes poliméricos [21-25]. Nas propriedades mecânicas desses polímeros estão incluídos estudos sobre as tensões



mecânicas residuais, sobre a adesão do filme à superfície depositada e sobre as propriedades intrínsecas do material, como as curvas tensão-deformação, constantes elásticas, microdureza, etc. Essas últimas, por se tratar de filmes finos, são bastante difíceis de ser estimadas com precisão, apesar de que vários métodos experimentais específicos para determinação das curvas tensão-deformação, dos módulos elásticos, da microdureza e outras propriedades características terem sido propostos ultimamente.

Relativo às propriedades mecânicas, faremos uma revisão sobre a natureza da adesão e tensão mecânica em filmes finos.

2.2.1 - Adesão

A durabilidade dos filmes finos depositados em diversos substratos é primordial em diversas aplicações tecnológicas, e um dos principais fatores que determinam essa durabilidade é a adesão desses filmes aos seus substratos. Isso pode ser particularmente notado se o filme ou substrato estiver sujeito a uma atmosfera corrosiva ou úmida, nas quais qualquer tendência do filme de se desgrudar do substrato será seriamente agravada.

Justamente por ser necessário, para a maioria das aplicações, um alto grau de adesão entre os pares filme-substrato, métodos de medidas de adesão têm sido objeto de considerável atenção no estudo de filmes finos [25].



A ASTM (*American Society for Testing and Materials*) define adesão como a condição na qual duas superfícies se mantêm unidas, seja por forças de valência como as de van der Waals, por ancorarem mecânica ou por ambas [30].

Neste trabalho a adesão será definida como a ligação ou força de ligação que mantém unidas as moléculas individuais da superfície da interface de dois materiais ou dois corpos. Essas forças de ligação podem ser forças de van der Waals, forças eletrostáticas e/ou forças de ligações químicas que têm lugar na interface. Assim, o grau de adesão depende do trabalho necessário para separar os átomos ou moléculas da interface.

Experimentalmente observa-se que muitos fatores influenciam o grau de adesão entre um filme e o seu substrato [31]. Um fator muito importante é a natureza dos materiais do par filme-substrato, pois isto irá determinar o tipo de ligação e de interface a ser formada. Também a limpeza e o tratamento dado ao substrato antes da deposição podem alterar o valor da adesão, pois isso pode introduzir uma camada artificial entre o filme e o substrato. Diferentes tipos de camadas interfaciais podem ser formadas e podemos distinguir algumas delas na figura 2.

- Camada interfacial mecânica

Esse tipo de camada interfacial é freqüentemente observada quando o substrato envolvido apresenta rugosidade e poros. O material do filme preenche os poros e outros espaços morfologicamente vantajosos, onde existe suficiente mobilidade superficial e umidade, formando um ancoramento mecânico. Nesse

caso a adesão depende das características físicas da combinação dos materiais, particularmente da tensão de cisalhamento e da plasticidade.

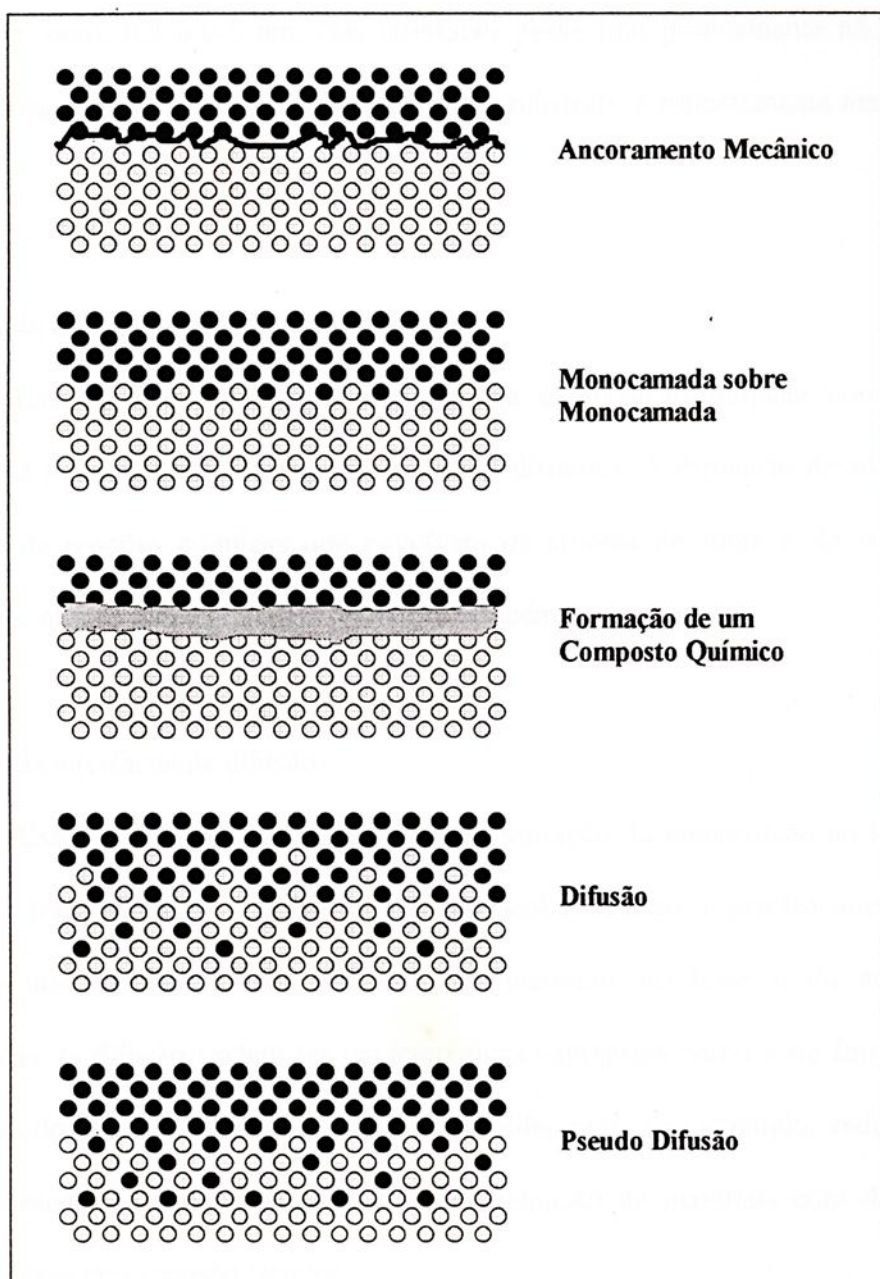


Figura 2 - Diferentes tipos de camadas interfaciais formadas entre filme e substrato[30].

- Monocamada sobre monocamada

Essa interface se caracteriza por uma transição abrupta do material do filme para o do substrato, mostrando uma região de transição com uma espessura bem pequena, entre 0,2 e 0,5 nm. Nas interfaces desse tipo praticamente não ocorre difusão ou reações químicas. A superfície do substrato é supostamente mais densa e lisa.

- Camada interfacial com ligações químicas

Esse tipo de camada apresenta uma composição química constante e uniforme ao longo das diversas camadas eqüidistantes. A formação dessa camada resulta de reações químicas que envolvem os átomos do filme e do substrato, podendo alguns gases residuais participar também dessas reações.

- Camada interfacial de difusão

Essa camada se caracteriza por uma variação da composição ao longo da área de transição filme-substrato. Para que ocorra difusão, é preciso que haja ao menos uma solubilidade parcial entre os materiais do filme e do substrato. Camadas de difusão podem ter características vantajosas como a de formar uma camada de transição entre materiais muito diferentes, por exemplo, reduzindo a tensão mecânica residual resultante da combinação de materiais com diferentes coeficientes de expansão térmica.



- Camada interfacial de pseudo difusão

Este tipo de camada é freqüentemente formada em processos que envolvem partículas de alta energia, como ocorre nos processos de *sputtering* e implantação iônica. As camadas interfaciais de pseudo difusão podem ter as mesmas características vantajosas das camadas interfaciais de difusão, mas, ao contrário destas últimas, podem ser formadas entre materiais que não apresentam difusão mútua. A difusão dos átomos do filme no substrato também pode ser aumentada através de um pré-tratamento da superfície por bombardeamento iônico. Esse procedimento pode aumentar a solubilidade da camada interfacial, pois proporciona uma limpeza no substrato, pela remoção de contaminantes fracamente ligados como gases adsorvidos, e permite uma maior penetração dos átomos incidentes.

Em termos práticos vemos que raramente ocorre um tipo isolado de camada interfacial; freqüentemente notamos a presença simultânea de dois ou mais tipos [32].

Entende-se que uma medida correta da adesão é feita quando a separação das superfícies ocorre na camada interfacial e não na região do filme ou do substrato. Normalmente a fratura e conseqüente separação pode ocorrer numa das cinco regiões mostradas na figura 3.

A região 1 e a região 5 são o próprio material do filme e do substrato, distante da interface. Se a falha ocorre numa dessas duas regiões a fratura está relacionada com as forças de coesão do material.



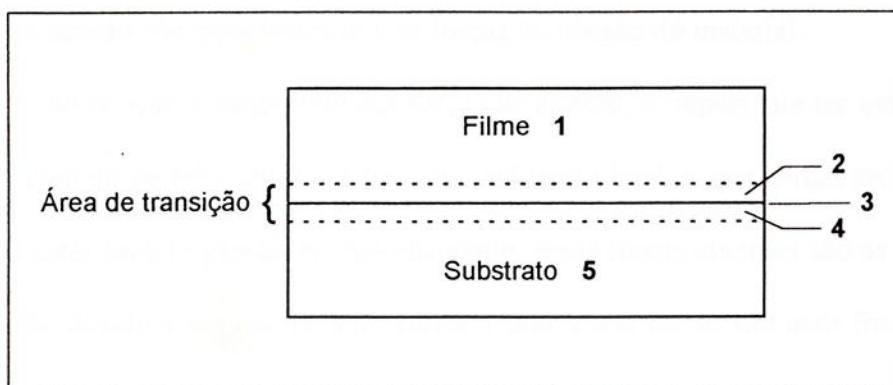


Figura 3 - As cinco regiões onde pode ocorrer a separação.

Numa escala atômica, a região 3 pode ser uma interface claramente definida ou uma camada bastante difusa. Se deseja-se medir a adesão, a separação deverá ocorrer nessa região. Porém é pouco provável que a separação ocorra exclusivamente na interface 3. Normalmente, a fratura ocorrerá ou nas regiões do centro do filme, 1, ou do substrato, 5, dita falha de coesão do material; ou numa região de espessura limitada, que é uma camada intermediária entre os dois materiais, regiões 2 e 4. A fratura que ocorre nessa interface é dita como fratura de adesão. A camada intermediária pode ser uma camada de óxido ou uma camada de gás adsorvido no substrato ou ocluso e/ou algum outro tipo de contaminação. A fratura pode também se estender por todas as cinco regiões.

Se a separação do filme do substrato ocorre dentro ou nas fronteiras da região da camada intermediária, a força ou energia necessária para a separação é a própria medida experimental da adesão. Se, no entanto, a separação ocorre dentro

do filme ou do substrato, caracteriza uma falha por coesão do material, ou seja, as forças de adesão são mais fortes que as forças de coesão do material.

Com relação a magnitude das forças de adesão, é importante ter em mente que um contato perfeito entre um filme e o substrato implica que forças de ligação deverão estar sempre presentes. Normalmente, essas forças atuantes são as de van der Waals, devido a sua natureza universal. Como essas forças são mais fracas que as ligações químicas elas estabelecem um limite inferior acima do qual a adesão é estabelecida e um contato perfeito é obtido. Qualquer método de medida de adesão que resulte num valor significativamente inferior ao nível das forças de van der Waals é imediatamente suspeito. Neste caso o que pode estar ocorrendo é um contato imperfeito, presença de tensão residual ou concentração de tensões, que podem produzir uma separação progressiva ou *peeling* [32].

Em termos qualitativos, a adesão é considerada ruim se a separação puder ser causada na interface, no entanto, se a separação ocorre no próprio material do filme ou do substrato a adesão é boa.

Os vários métodos usados para medir o grau de adesão podem ser classificados e subdivididos de acordo com vários critérios, por exemplo, em métodos qualitativos e quantitativos, mecânicos e não mecânicos. Valores quantitativos são obtidos quando a força aplicada para descolar o filme do seu substrato pode ser precisamente medida. Já nos métodos qualitativos obtém-se apenas resultados como aprovado e reprovado.

Em qualquer aplicação prática de um determinado método de medida de adesão é importante levar em consideração outros fatores, tais como, se é um



ensaio destrutivo ou não, se proporciona resultados reprodutíveis e o tamanho do erro. A simplicidade do aparato experimental e o tempo necessário para se efetuar a medida devem também ser levados em conta.

Vários métodos, mecânicos e não mecânicos utilizados para medidas de adesão são mostrados nas tabelas 1 e 2 a seguir [30-33].

Tabela 1 - Métodos mecânicos de medida de adesão

Qualitativo	Quantitativo
Teste do "Scotch tape"	Método da arrancagem direta
Teste de abrasão	Teste da tensão eletromagnética
Teste de dobramento	Teste dos pulsos de laser
Teste de tensão de cisalhamento	Teste de ultracentrifugação
	Teste ultra-sônico
	Teste de "peeling"
	Teste do cisalhamento tangencial
	Teste de riscamento

Os métodos mecânicos consistem basicamente em se aplicar uma força no sistema filme/substrato originando uma tensão mecânica na interface que pode remover o filme do substrato uma vez que a tensão alcance um determinado nível.

Tabela 2 - Métodos não mecânicos de medida de adesão

Qualitativo	Quantitativo
Teste de difração de raios-X	Método térmico
Teste de imersão em água fervente	Teste da capacitância
	Teste da nucleação

O valor da força ou energia na qual ocorre a separação é considerado como um índice de medida de adesão experimental.

Se o filme deve ser arrancado diretamente, o problema é como prender algum elemento ao filme para, por intermédio dele, poder aplicar uma força que venha a descolar o filme. Por essa razão, muitas vezes não é possível obter mais do que resultados comparativos com alguns desses métodos.

Os vários métodos mecânicos de medida de adesão se distinguem pela maneira como a carga é acoplada à amostra e também pela direção em que ela atua, perpendicular à interface ou de cisalhamento.

Em seguida, será feito um breve relato sobre os métodos de medida de adesão utilizados neste trabalho.

- Teste do *Scotch tape*

É o mais antigo, e certamente o mais simples e rápido método de medida de adesão. Consiste em pressionar um pedaço de fita adesiva sobre o filme e em seguida puxá-la. Ao arrancar a fita, o filme pode ser completamente removido, parcialmente removido ou pode permanecer aderido ao substrato. Esse método é obviamente apenas qualitativo e não proporciona nenhuma indicação da magnitude das forças de adesão, principalmente quando as forças de adesão do filme ao substrato superam o valor das forças de adesão da fita adesiva ao filme. Se a fita adesiva é aplicada sob uma carga controlada e é removida de uma maneira reprodutível, podem se obter resultados semiquantitativos baseados na energia requerida para se remover a fita ou na porcentagem da camada removida [31-33].



- Teste da imersão em água em ebulição

Esse é um teste relativamente simples e que pode nos dar uma indicação das características da adesão dos polímeros depositados a plasma. É realizado em filmes poliméricos depositados sobre vidro. O conjunto é então imerso em água em ebulição e então periodicamente examinado para verificar se ocorre o descolamento do filme do substrato. Caso o tempo de imersão exceda 8 horas sem que ocorra o descolamento do filme, a adesão é considerada excelente [41].

Uma revisão interessante sobre os outros testes mostrados nas tabelas 1 e 2 pode ser encontrada em [31-40].

2.2.2 - Tensão Mecânica Interna em Filmes Finos

O interesse na tensão mecânica em filmes finos teve início em 1877, quando Mills realizou as primeiras medidas de tensão mecânica residual em filmes depositados quimicamente sobre bulbos de termômetros [33]. Desde então, uma série de estudos vem sendo realizados em filmes finos, de diversos materiais obtidos por várias técnicas de deposição, no sentido de explicar as origens dessas tensões.

Praticamente todos os filmes, independente da maneira que são produzidos, possuem uma tensão mecânica interna chamada de tensão residual. Essa tensão pode ser de compressão, quando o filme tende a se expandir na direção paralela à superfície ou de tração quando o filme tende a se contrair.



A tensão residual observada em filmes finos está relacionada com diversos fatores, tais como: a variação na microestrutura do filme, a densidade de defeitos armazenados inerentes ao processo de crescimento do filme, a incorporação de gases e ocorrência de reações químicas envolvendo as espécies depositadas. Todos esses fatores contribuem para que ocorram rearranjos atômicos durante e após o processo de deposição, alterando de alguma forma a tensão mecânica interna [25].

Com o intuito de compreender melhor o mecanismo de formação da tensão mecânica interna, primeiramente faremos uma análise do sistema elástico do conjunto filme /substrato.

Como já foi mencionado anteriormente, todos os filmes, independente do seu método de preparação, apresentam uma tensão residual após a deposição. Essa tensão está distribuída no próprio plano do filme, portanto planar.

Considerando o caso em que um filme tende a se contrair após a deposição, como existe um vínculo entre o filme e o substrato, uma força é transmitida ao substrato na tentativa de deformá-lo, flexionando o sistema. Caso o substrato seja rígido o suficiente para impedir a flexão do sistema, o filme armazenará uma tensão de tração. Seguindo o mesmo raciocínio, se um filme tende a se expandir após a deposição e sua deformação é impedida pelo substrato, o filme armazena uma tensão de compressão.

Esse fenômeno pode ser melhor visualizado se considerarmos uma mola distendida, tensão de tração, ou comprimida, tensão de compressão, presa por suas extremidades a uma tira de um material flexível, que no caso representa o substrato, como mostra a figura 4.



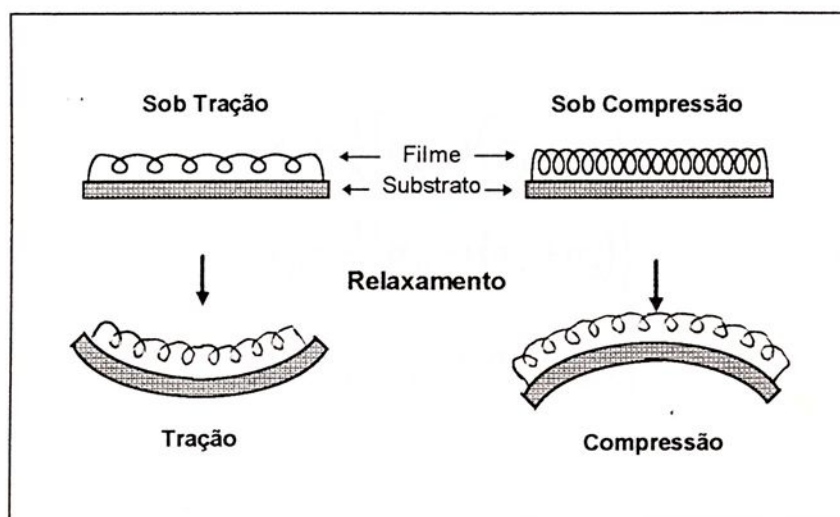


Figura 4 - Relaxamento por flexão de uma mola distendida e comprimida.

O sentido da curvatura pode então ser usado para determinar a natureza da tensão residual; filmes sob tração curvam-se na forma côncava e sob compressão na forma convexa, quando observados pelo lado do filme [43].

Em casos extremos, filmes sob compressão podem descolar-se do substrato. Já no caso de filmes sob tração as forças podem ser suficientemente grandes para exceder o limite elástico do filme e gerar trincas.

O objetivo principal da análise do sistema elástico é relacionar a tensão mecânica gerada no filme com a modificação no raio de curvatura do substrato

[22-25, 42]. Para isso começaremos considerando a Lei de Hooke generalizada, escrita pelas equações:

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{1}{E} \left[\sigma_x - \nu (\sigma_y + \sigma_z) \right] \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} \left[\sigma_y - \nu (\sigma_x + \sigma_z) \right] \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} \left[\sigma_z - \nu (\sigma_x + \sigma_y) \right]\end{aligned}\quad (1)$$

onde ε e σ são respectivamente a deformação relativa e a tensão; os índices x, y, z referem-se às três direções ortogonais e E e ν são constantes do material, Módulo de Elasticidade e coeficiente de Poisson, respectivamente.

Admitindo-se um estado plano de tensões, onde $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$ e $\sigma_z = 0$, temos que:

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \varepsilon \quad (2)$$

onde $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon$.

Consideremos agora dois segmentos iguais ($\overline{A_0B_0}$ e $\overline{M_0N_0}$) de uma barra retangular antes da flexão, estando $\overline{M_0N_0}$ localizado no plano neutro, como mostra a figura 5a. A distância entre os segmentos é igual a z . A figura 5b mostra estes mesmos segmentos após a flexão da barra. Como M_1N_1 está situado no plano neutro, ele não sofre deformação, então: $\overline{M_0N_0} = \overline{A_0B_0} = M_1N_1$.

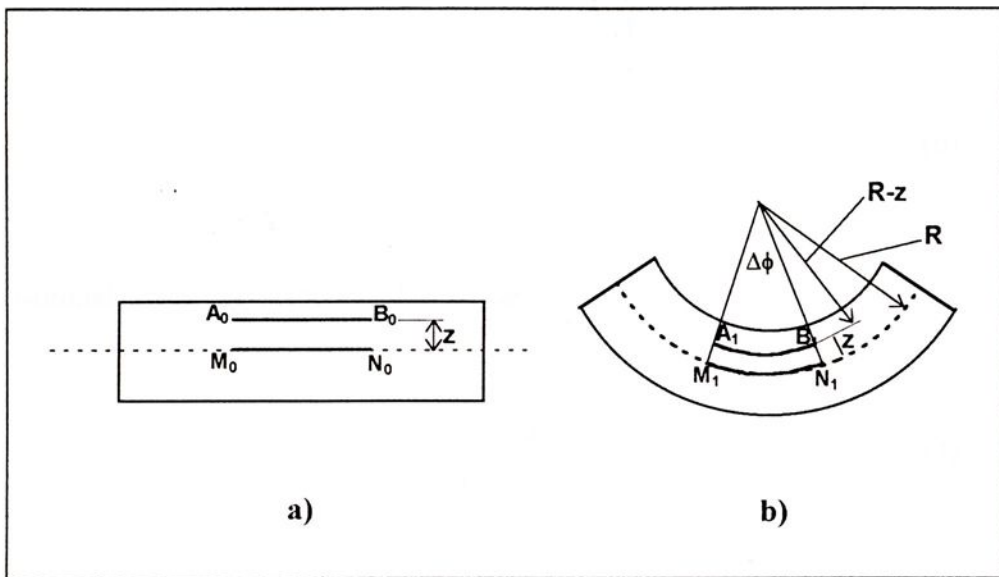


Figura 5 - a) Barra retangular antes da flexão; b) barra deformada por flexão.

A deformação no segmento $\overline{A_0B_0}$ pode ser escrita por:

$$\varepsilon = \frac{A_1B_1 - \overline{A_0B_0}}{\overline{A_0B_0}} = \frac{A_1B_1 - M_1N_1}{M_1N_1} \quad (3)$$

Os arcos de circunferência podem ser escritos em função do ângulo $\Delta\phi$ e do raio R :

$$M_1N_1 = R \cdot \Delta\phi \quad (4)$$

e

$$A_1B_1 = (R - z) \cdot \Delta\phi \quad (5)$$

Substituindo (4) e (5) em (3), tem-se:

$$\varepsilon = -\frac{z}{R} \quad (6)$$

Substituindo essa expressão em (1), tem-se:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \left(-\frac{z}{R} \right) \quad (7)$$

Considerando agora a barra como um substrato de espessura t_s e largura L como apresentado na figura 6a, temos que o plano neutro desse substrato, não tensionado e sem o filme, está situado em $\frac{t_s}{2}$.

Porém com a deposição de um filme de espessura t_f , temos que o plano neutro se desloca de um valor δ em relação a sua posição original como pode ser notado na figura 6b.

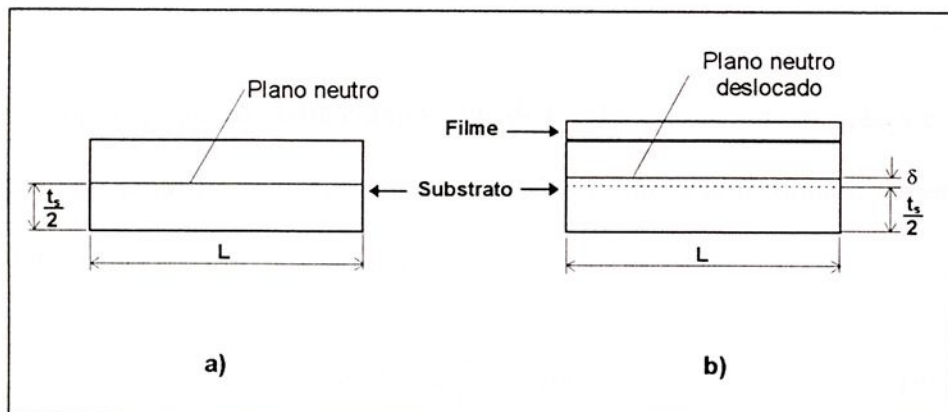


Figura 6 - Plano neutro de um substrato sem o filme (a) e com o filme (b).

Para essa nova condição tem-se que:

$$\delta = \frac{t_f}{2} \quad (8)$$

Como a barra está em equilíbrio, a força total agindo sobre ela é nula, bem como os momentos em relação aos eixos x e y. Isso pode ser visto na figura 7 a seguir.

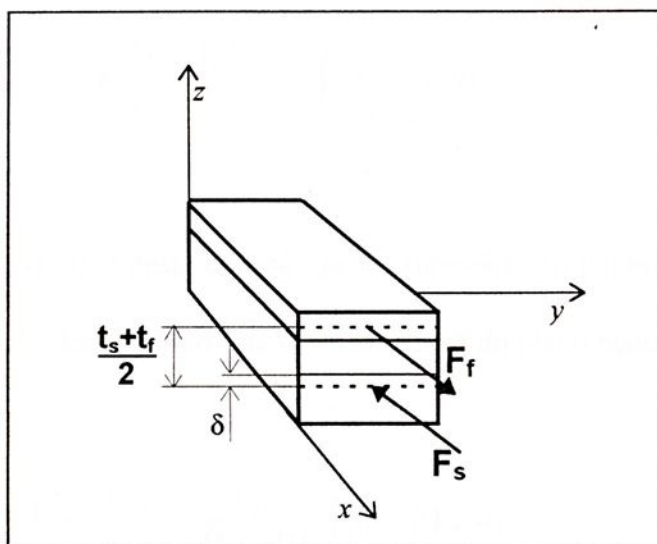


Figura 7 - Forças resultantes aplicadas em um filme e seu substrato.

Supondo que só exista componente de tensão ao longo da direção x e que a tensão varie somente com a coordenada z, o momento que flexiona o sistema ao longo do eixo y pode ser escrito por:

$$\sum M_y = \int \sigma_x z \cdot dA \quad (9)$$

onde a integral é calculada sobre toda a área da seção transversal.

Nessas condições, a força resultante F_f no filme pode ser calculada aplicando-se a condição de equilíbrio dos momentos fletores em relação ao plano neutro, ou seja:

$$M_f = M_s$$

$$F_f \left(\frac{t_s + t_f}{2} \right) = - \int_{\text{substrato}} \sigma z \cdot da \quad (10)$$

$$F_f \left(\frac{t_s + t_f}{2} \right) = - \int_{\text{substrato}} \sigma z \cdot L dz$$

Substituindo o σ desta equação pela expressão (7), lembrando que aqui o ponto de aplicação dessa tensão está deslocado de δ do plano neutro, temos:

$$F_f \left(\frac{t_s + t_f}{2} \right) = \frac{E_s L}{(1 - \nu) R} \int_{\text{substrato}} (z - \delta) z dz$$

$$F_f \left(\frac{t_s + t_f}{2} \right) = \frac{E_s L}{(1 - \nu) R} \left(\int_{-\frac{t_s}{2}}^{\frac{t_s}{2}} z^2 dz - \int_{-\frac{t_s}{2}}^{\frac{t_s}{2}} \delta z dz \right)$$

Calculando a integral tem-se:

$$F_f \left(\frac{t_s + t_f}{2} \right) = \frac{E_s L}{(1 - \nu) R} \left(\frac{t_s^3}{12} \right)$$



onde, R_i é o raio de curvatura da amostra antes da deposição e R_f é o raio de curvatura medido após a deposição do filme.

Esse é um método bastante utilizado devido a sua simplicidade e ao baixo custo do aparato experimental.

Existem outros métodos de medida de tensão residual, como por exemplo aquelas nas quais é feita uma medida direta da deformação mecânica do filme, ϵ , por técnicas de difração de Raios-x e de elétrons [33]. A tensão residual é então calculada diretamente pela lei de Hook. Porém, este método, só é aplicável em filmes cristalinos.

Neste trabalho foi utilizado o método da flexão por ser um método relativamente simples e por se tratar de filmes poliméricos, tipicamente amorfos.



CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Sistema de Deposição a Plasma

Filmes poliméricos foram obtidos a partir de descargas elétricas de corrente contínua em vapores, à baixa pressão, de Hexametildisiloxano (HMDSO), Hexametildisilazano (HMDSN) e Benzeno. As fórmulas moleculares desses três compostos são mostradas na figura 8.

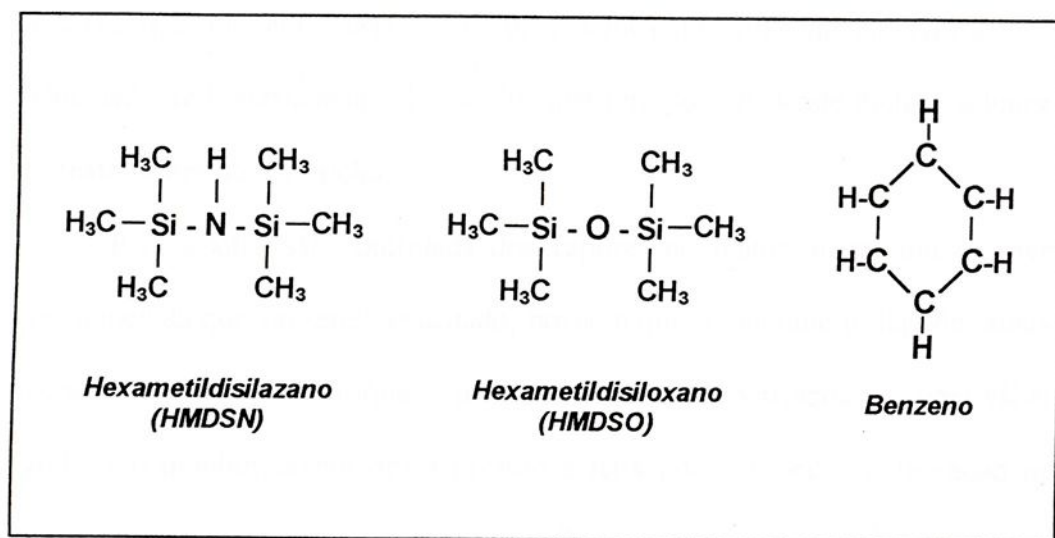


Figura 8 - Fórmulas moleculares dos compostos usados nas deposições.

O sistema de deposição consiste de dois eletrodos paralelos e circulares de 7 cm de diâmetro dispostos horizontalmente e espaçados um do outro por uma distância de 1,5 cm.

Os substratos são colocados no eletrodo inferior aterrado, anodo, enquanto que o eletrodo superior, ou catodo, é alimentado por uma tensão elétrica contínua negativa que pode variar entre 0 e 2.000 volts.

Esse aparato está situado no interior de um reator cilíndrico de vidro pirex que mede 17 cm de diâmetro por 40 cm de altura.

O sistema de deposição é mostrado nas fotos da figura 9 e esquematizado na figura 10.

O bombeamento do sistema é feito por uma bomba mecânica Edwards de dois estágios, modelo E2M8, e por uma bomba difusora, modelo OFJ-25, com velocidade de bombeamento de 320 l/s, que tem por finalidade efetuar a limpeza do reator antes da deposição.

Para a admissão controlada dos vapores no reator, existe um recipiente que, à medida que vai sendo evacuado, faz com que o monômero, líquido, atinja a pressão de vapor. Desta forma, a pressão do vapor é controlada por uma válvula agulha e o monitoramento dessa pressão é feita por um medidor de vácuo tipo Pirani. As descargas efetuadas neste trabalho tiveram duração variada entre 15 e 40 min.



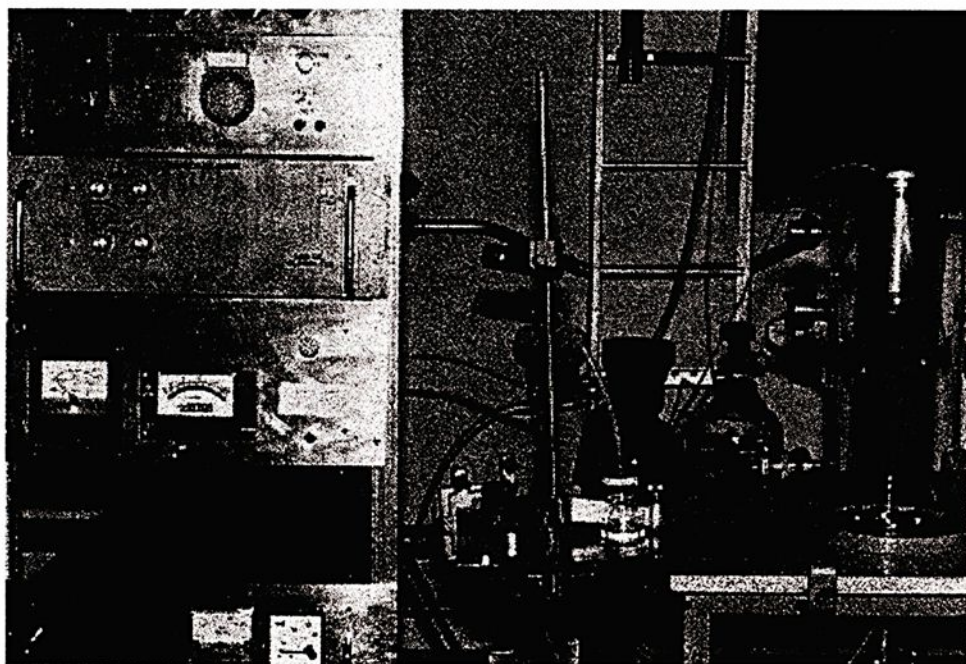
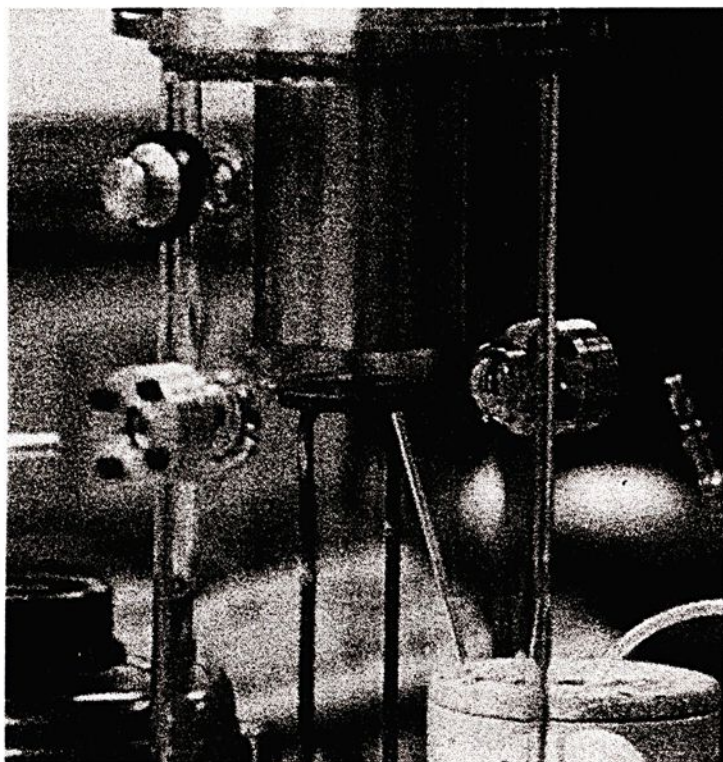


Figura 9 - Fotografias mostrando o sistema de deposição a plasma.

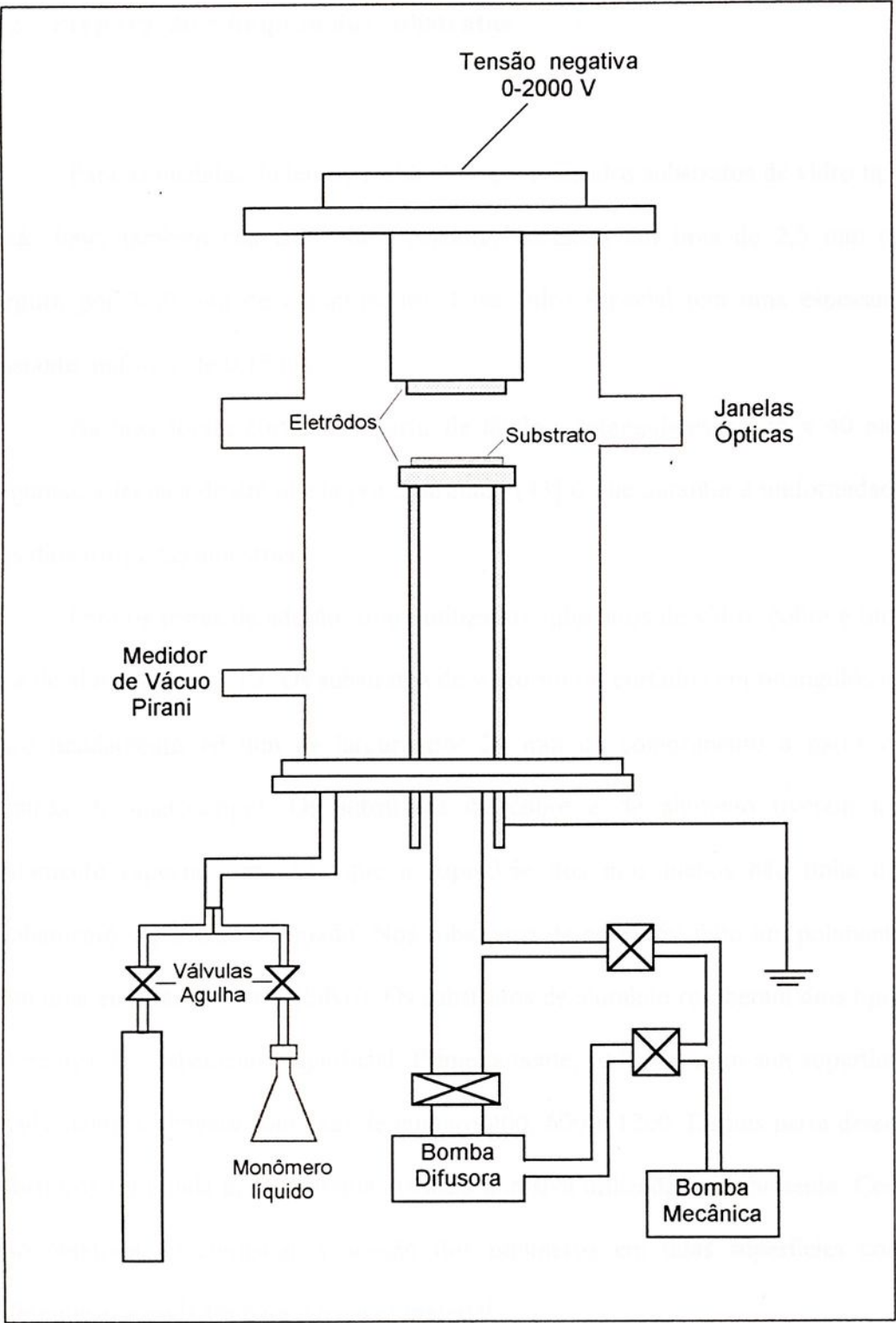


Figura 10 - Esquema do reator a plasma usado para as deposições

3.2 - Preparação e limpeza dos substratos

Para as medidas de tensão residual foram utilizados substratos de vidro tipo *soda lime*, também chamado vidro *corning*, cortados em tiras de 2,5 mm de largura por 30,0 mm de comprimento. Esse vidro especial tem uma espessura bastante uniforme de 0,15 mm.

As tiras foram cortadas a partir de lâminas retangulares de 24 x 40 mm seguindo a técnica desenvolvida por Scarmínio [43] o que garantiu a uniformidade nas dimensões das amostras.

Para os testes de adesão foram utilizados substratos de vidro, cobre e uma liga de alumínio 2024 T3. Os substratos de vidro foram cortados em retângulos de aproximadamente 10 mm de largura por 20 mm de comprimento a partir de lâminas de microscópio. Os substratos de cobre e de alumínio tiveram um tratamento especial, uma vez que a superfície dos dois metais não tinha um acabamento superficial adequado. Nos substratos de cobre foi feito um polimento com uma emulsão abrasiva (Silvo). Os substratos de alumínio receberam dois tipos diferentes de acabamento superficial. Primeiramente, todos tiveram sua superfície lixada sequencialmente com lixas de número 400, 600 e 1200. Depois parte desses substratos foi polida com a mesma emulsão abrasiva utilizada anteriormente. Com isso objetivou-se comparar a adesão dos polímeros em duas superfícies com diferentes rugosidades para o mesmo material.

Para as medidas de espessura do filme foram utilizados substratos de vidro cortados também a partir de lâminas de microscópio.



A limpeza dos substratos mereceu bastante cuidado pois, como foi visto anteriormente, isso irá interferir diretamente na adesão e na tensão residual do filme. A técnica de limpeza utilizada engloba as seguintes etapas:

- 1) A limpeza do substrato é feita manualmente com auxílio de um lenço de papel e acetona.
- 2) Os substratos são mergulhados em um becker com acetona e submetidos a agitação por 5 minutos em ultra-som.
- 3) Repete-se a etapa anterior porém utilizando-se um banho de éter de petróleo.
- 4) Por último, os substratos são submetidos à agitação por ultra-som por mais cinco minutos em um banho de álcool iso-propílico, que garante a secagem uniforme do substrato.

Todos os solventes utilizados foram de grau analítico, P.A.

3.3 - Medida da Espessura dos Filmes

Todos os filmes foram depositados simultaneamente em lamínulas de vidro *corning*, nas quais se mediu o raio de curvatura, e em lâminas de vidro de microscópio, utilizadas para medidas da espessura do filme.

Essas espessuras foram determinadas utilizando-se um perfilômetro Tencor modelo Alpha Step 100, que, através de uma micro-ponta, registra a diferença de



níveis existentes em uma dada superfície horizontal. Para tal, os filmes poliméricos depositados sobre vidro, foram riscados com um estilete, que remove todo o filme e não risca a amostra, formando um canal, como mostra a figura 11.

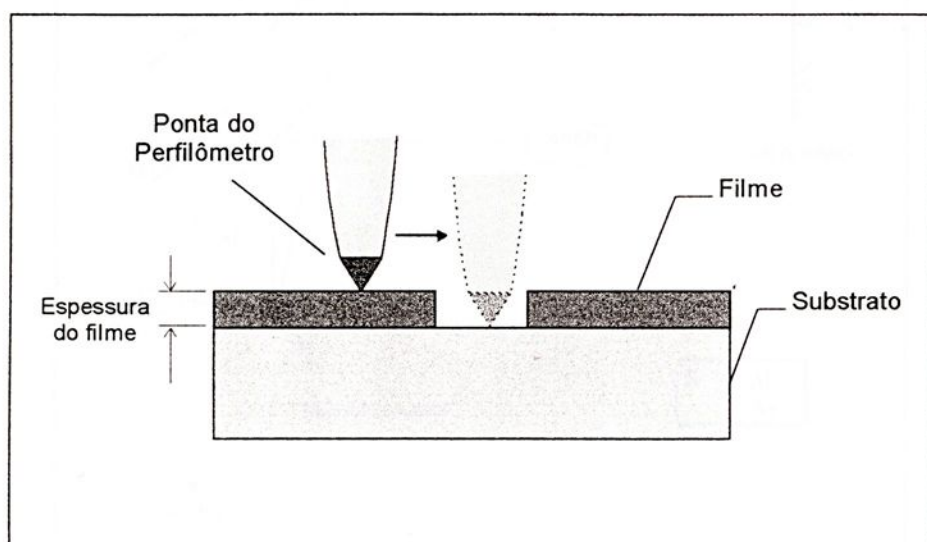


Figura 11 - Medida da espessura do filme por meio de um perfilômetro.

A ponta do perfilômetro percorre o filme e ao cair no canal, registra a variação de altura, que equivale à espessura do filme. As espessuras medidas variaram entre 1.000 e 18.000 Å

3.4 - Sistema de Medida da Tensão Mecânica

A figura 12 mostra um esquema do sistema óptico utilizado neste trabalho, constituído por um laser He-Ne de baixa potência, dois espelhos inclinados em 45° e um anteparo no qual se projeta o feixe do laser.

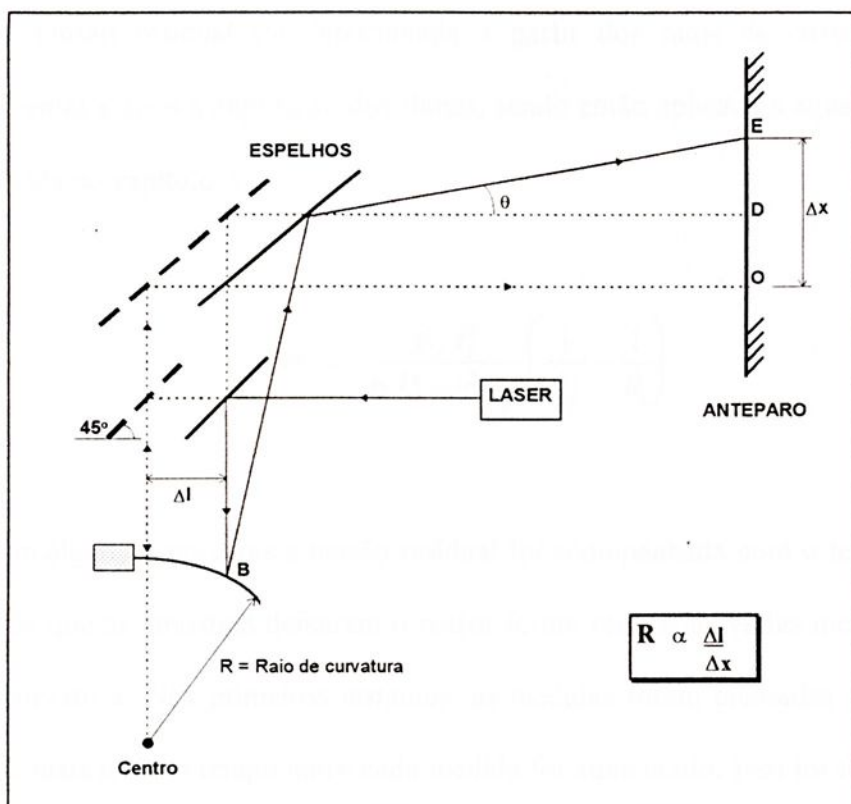


Figura 12 - Reflexão do feixe de laser em um substrato flexionado.

O raio de curvatura da amostra é então determinado pela equação:

$$R = 2(L + d) \frac{\Delta l}{\Delta x} \quad (14)$$

onde, $(L + d)$ é a distância correspondente ao caminho óptico percorrido pelo laser após a reflexão sobre a amostra, e que no sistema utilizado equivale a 310 cm; Δl é a variação do deslocamento do feixe do laser sobre a amostra e Δx é a variação do deslocamento da projeção do feixe do laser sobre o anteparo.

Para se determinar o raio de curvatura de uma amostra, foram realizadas cinco medidas no anteparo, cada qual correspondente a uma posição diferente de incidência do laser na amostra.

A tensão residual foi determinada a partir dos raios de curvatura do substrato antes e após a deposição dos filmes, sendo então aplicada a equação (13) desenvolvida no capítulo 2:

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6 (1 - \nu) t_f} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right)$$

Em algumas amostras a tensão residual foi acompanhada com o tempo, ou seja, desde que as amostras deixaram o reator foram realizadas várias medidas do raio de curvatura. Nos primeiros instantes, as medidas foram efetuadas a cada 3 minutos e mais tarde o tempo entre cada medida foi aumentado. Isso foi feito para filmes de HMDSO, HMDSN bem como para filmes de benzeno, cujo comportamento difere bastante dos outros dois primeiros.

3.5 - Medidas de Adesão

Para as medidas de adesão foram utilizados dois métodos distintos: o teste do *Scotch tape* e o teste de imersão em água em ebulição, já descritos no capítulo 2. Para o teste do *Scotch tape* utilizou-se a fita adesiva, tipo Scotch 600, pressionada sobre o filme como mostra a figura 13, seguindo a norma da ASTM de medida de adesão para teste com fita [44].



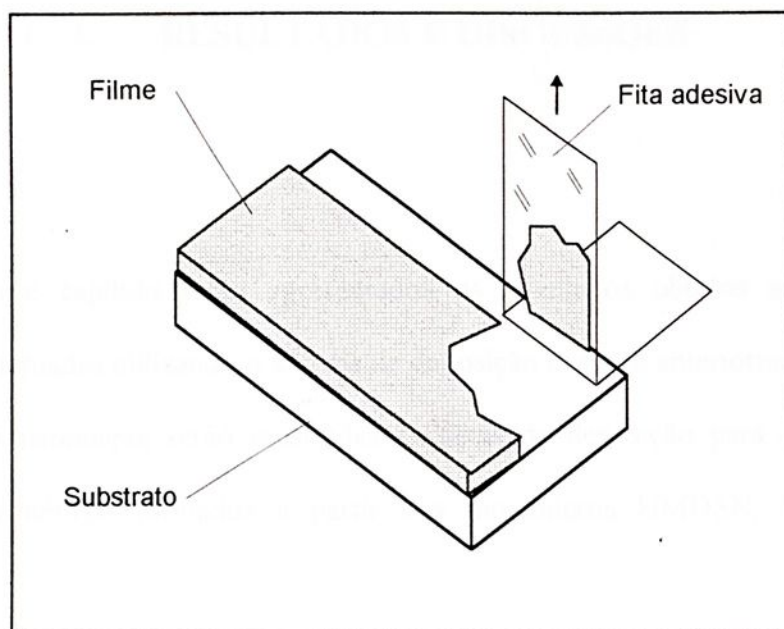


Figura 13 - Colocação da fita adesiva no teste do "Scotch tape".

Para o teste da imersão, os conjuntos filme/substrato foram colocados em beakers contendo água destilada e então levados à estufa na temperatura de ebulição da água. Essas amostras permaneceram na estufa por um período de oito horas sendo observadas por microscópio metalográfico antes e após o processo de imersão [41].

Esses dois métodos de medida de adesão foram realizados em filmes de HMDSN, HMDSO e Benzeno depositados em substratos retangulares, de 10 por 20 mm, de vidro, cobre e alumínio, polido e não polido.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas diversas medidas efetuadas utilizando o sistema de deposição descrito anteriormente.

Primeiramente serão mostradas as taxas de deposição para os diversos filmes poliméricos formados à partir dos monômeros HMDSN, HMDSO e benzeno.

As propriedades mecânicas dos filmes serão analisadas com relação à adesão dos mesmos aos diversos substratos utilizados e com relação às tensões mecânicas residuais descritas em função das condições de deposição: a) pressão do vapor durante a descarga; b) potência ou tensão aplicada ao plasma.

Mostrar-se-á existir uma forte relação entre a tensão mecânica residual apresentada por um filme e a adesão do mesmo ao substrato.

Serão mostradas ainda as falhas apresentadas pelos filmes de benzeno sob compressão em virtude da absorção de gases e vapor d'água.

4.1 - Taxa de crescimento dos filmes

Tem-se sabido que diversos são os fatores que controlam o crescimento dos filmes poliméricos depositados a plasma. A pressão de vapor das espécies



reagentes, a potência e/ou tensão aplicadas ao plasma, a temperatura do substrato são algumas das variáveis que podem modificar os parâmetros do plasma e desta forma alterar a taxa de deposição dos filmes. Outro fator importante a ser considerado é que o crescimento e as propriedades do filme dependem também da geometria do reator e da posição da amostra no porta substrato.

As figuras 14 e 15 mostram as taxas de deposição obtidas para os filmes de HMDSN e HMDSO polimerizados em função do parâmetro da descarga: tensão aplicada. Essas taxas de deposição, que representam o crescimento do filme em função do tempo de descarga, são dadas em $\text{\AA}/\text{min}$.

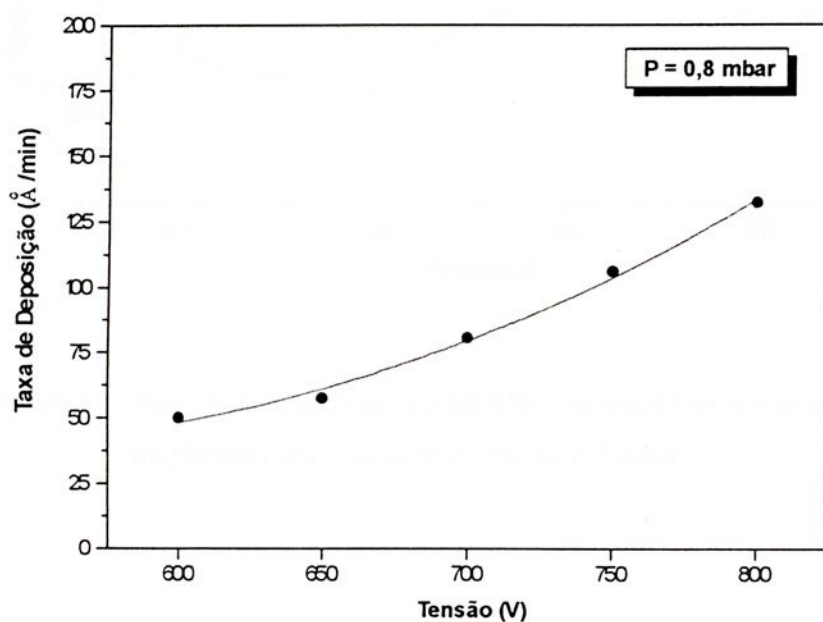


Figura 14 - Taxa de deposição para o HMDSN em função da tensão aplicada ao plasma, para uma pressão de vapor fixa de 0,8 mbar.

Observa-se na figura 14 que a taxa de deposição do HMDSN polimerizado aumenta à medida que a tensão aplicada ao plasma é aumentada, mantendo-se fixa a pressão em 0,8 mbar. Esta mesma tendência no comportamento da taxa de deposição também está ilustrada na figura 15, para os filmes de HMDSO polimerizados na mesma pressão que para o HMDSN.

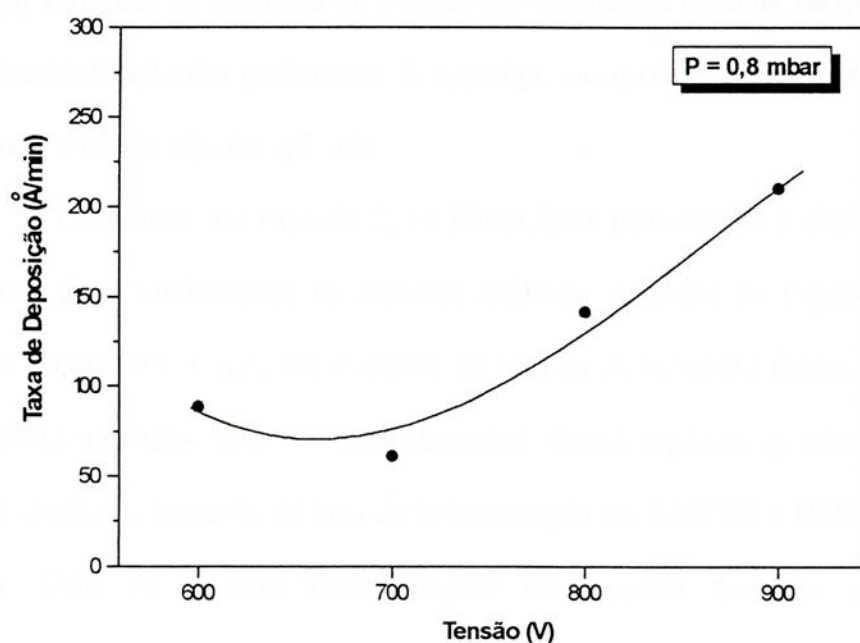


Figura 15 - Taxa de deposição para o HMDSO em função da tensão aplicada ao plasma para uma pressão fixa de 0,8 mbar.

Para justificar os resultados observados para o crescimento nas taxas de deposição destes polímeros, abordaremos inicialmente o parâmetro *atividade do plasma*, A , definido por Mota [45], escrito pela equação:

$$A = \bar{\rho} \cdot \bar{E} \quad (15)$$

onde $\bar{\rho}$ representa a densidade de elétrons numa descarga elétrica e $\bar{E}$, a energia cinética média associada a estes elétrons. Portanto, o aumento da atividade do plasma requer um aumento de $\bar{\rho}$, de $\bar{E}$ ou de ambos, ao mesmo passo que a diminuição da atividade, A pode ser associada à redução em $\bar{\rho}$, $\bar{E}$ ou em ambos. Assim, variações na atividade do plasma são fenômenos comuns, os quais podem ocorrer em função dos parâmetros da descarga, tais quais: pressão, fluxo de gases, potência e tensão elétrica aplicadas.

Como vimos no capítulo 2, os filmes finos processados a plasma são um produto de recombinações de espécies químicas oriundas da fragmentação de algum monômero. Logo, um aumento na taxa de crescimento destes filmes está associado ao maior nível de recombinações destas espécies químicas. Pode-se então creditar o aumento da taxa de polimerização do HMDSN e HMDSO, como sendo fruto de maiores recombinações de espécies químicas geradas da fragmentação, tanto de HMDSN quanto de HMDSO, aumentando assim a atividade do plasma, para tensões elétricas maiores aplicadas entre os eletrodos.

Resultados similares a estes foram apresentados por Mota para o HMDSO polimerizado por rádio-freqüência [46].

Agora, tem-se nas figuras 16 e 17, a ilustração do comportamento das taxas de deposição em função da pressão de vapor na descarga, mantendo-se fixa a tensão elétrica entre os eletrodos em 800 V.

A figura 16 mostra as taxas de deposição para o HMDSN polimerizado e a figura 17, as taxas de polimerização para o HMDSO polimerizado.

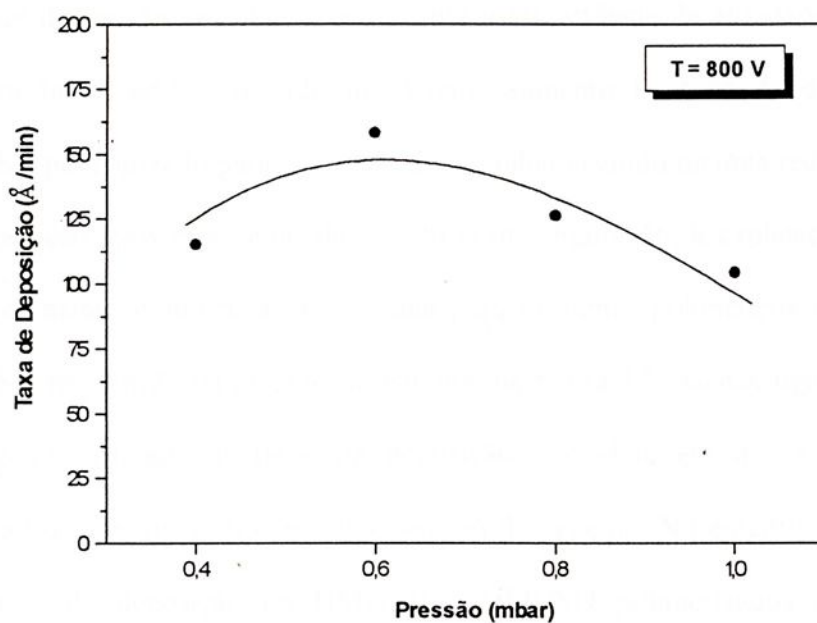


Figura 16 - Taxa de deposição para o HMDSN em função da pressão, para uma tensão fixa de 800 V.

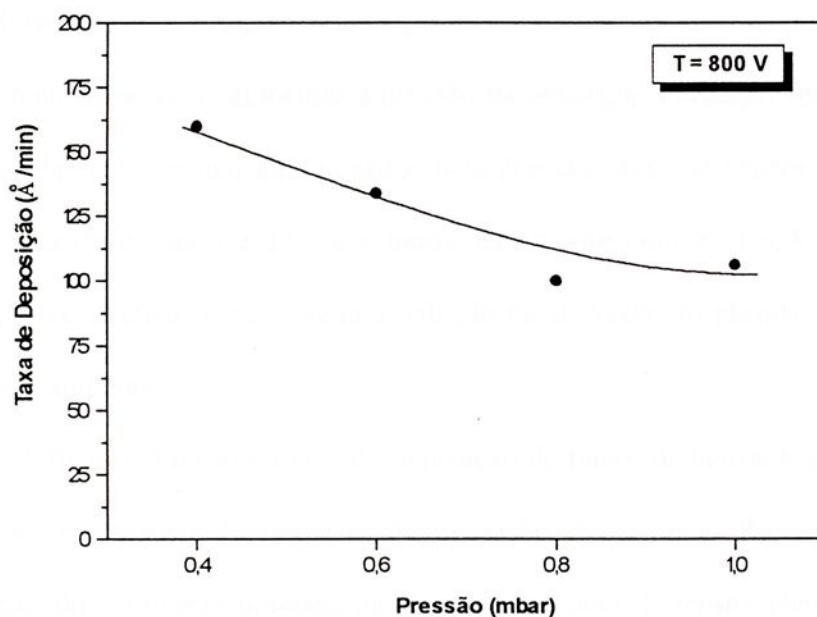


Figura 17 - Taxa de deposição para o HMDSO em função da pressão, para uma tensão fixa de 800 V.

Para explicar os comportamentos apresentados por esses gráficos para as taxas de deposição, ressalta-se novamente a importância da atividade do plasma. Embora tenha sido observado um ligeiro aumento na taxa de deposição do HMDSN polimerizado para a pressão de 0,6 mbar seguido de uma redução na taxa de deposição após este valor, de acordo com a figura 16, a explicação para este comportamento é similar à apresentada para os filmes poliméricos derivados do HMDSO em função da pressão, mostrados na figura 17. Ambas figuras mostram um ligeiro declínio nas taxas de deposição à medida em que os filmes são preparados a maiores pressões de operação do sistema. No entanto, as variações nas taxas de deposição no HMDSN e HMDSO polimerizados não são tão abruptamente sensíveis à pressão quanto foram para a tensão. Isso implica que o parâmetro pressão influencia de forma pouco pronunciada a atividade do plasma entre 0,4 e 1,0 mbar, o que sugere uma variação menos intensa na probabilidade de recombinação das espécies químicas presentes nestes plasmas, fonte de formação destes polímeros, ao se aumentar a pressão na descarga. Portanto, sendo os níveis de recombinações pouco influenciados pela pressão, deve-se esperar desta forma que a taxa de polimerização varie muito lentamente com a pressão. Sua ligeira queda, deve-se então ser creditada à redução na atividade do plasma à medida que a pressão aumenta.

A figura 18 mostra a taxa de deposição de filmes de benzeno polimerizados a plasma em função da potência de operação do sistema. Ressalta-se aqui a utilização do parâmetro potência da descarga ao invés da tensão elétrica aplicada, considerando-se maiores dificuldades no controle da tensão elétrica para as descargas com vapor de benzeno.

Deposições desses polímeros para pressões superiores a 0,4 mbar também se tornaram inviáveis em virtude da não sustentação da descarga.

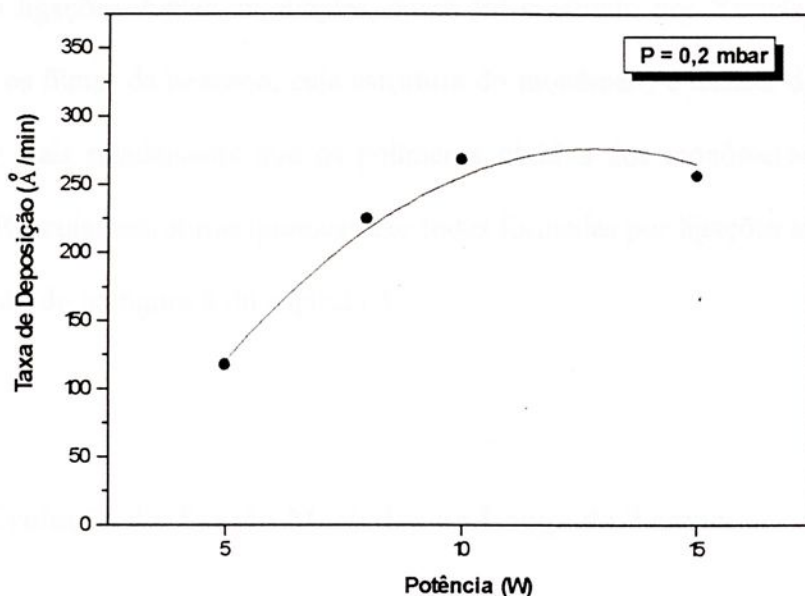


Figura 18 - Taxa de deposição para o benzeno em função da potência aplicada ao plasma, para uma pressão fixa de 0,2 mbar.

A explicação para o acentuado acréscimo na taxa de deposição do benzeno, à medida que a potência fornecida ao sistema é aumentada, segue a mesma linha apresentada para os crescimentos, em função da tensão, para os filmes derivados de HMDSN e HMDSO. Isto é, um aumento da atividade do plasma que propicia uma maior taxa de espécies ativas provenientes da fragmentação do benzeno, que irão se recombinar em maiores níveis, provocando assim aumento na taxa de deposição. É interessante ainda observar nesta figura, que os valores apresentados para as taxas de deposição do benzeno são consideravelmente superiores às aquelas apresentadas para os filmes provenientes das descargas em HMDSN e HMDSO,

tomadas em função da tensão ou da pressão. Este fato se deve a que monômeros, cuja estrutura molecular seja formada por ligações triplas e/ou ligações cíclicas, apresentam níveis de fragmentações e recombinações maiores que aqueles que contém ligações duplas ou simples, como foi mostrado por Yasuda [25]. Assim sendo, os filmes de benzeno, cuja estrutura do monômero é cíclica, devem de fato crescer mais rapidamente que os polímeros obtidos dos monômeros HMDSN e HMDSO, cujas estruturas químicas são todas formadas por ligações simples, como foi mostrado na figura 8 do capítulo 3.

4.2 - Evolução da Tensão Mecânica ao Longo do Tempo

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a evolução da tensão mecânica nos três diferentes filmes poliméricos obtidos a partir dos monômeros HMDSN, HMDSO e benzeno.

4.2.1 - Evolução da Tensão Residual nos Filmes de HMDSN e HMDSO

A figura 19 mostra a evolução da tensão mecânica residual (σ), tomada ao longo do tempo, para um filme de HMDSO polimerizado a uma pressão de 0,4 mbar e uma tensão elétrica de 800 V. Observa-se um declínio no valor de σ de 3,5 para 0,8 MPa em um tempo de aproximadamente 125 horas.

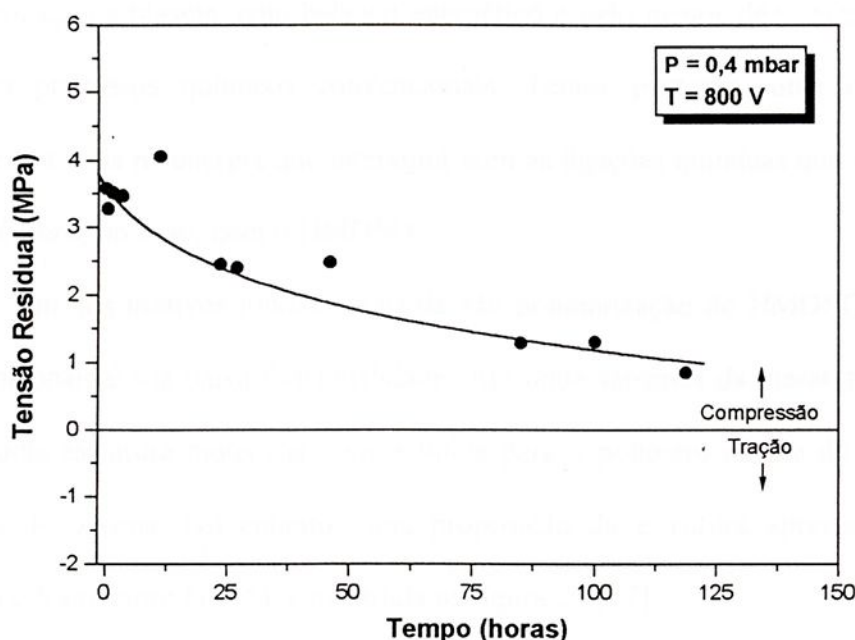


Figura 19 - Tensão residual para um filme de HMDSO acompanhado por 125 horas, depositado à uma pressão de 0,4 mbar e 800 V. Espessura do filme = 6.000 Å.

Para poder explicar este decréscimo na tensão mecânica residual, é importante salientar algumas características morfológicas e estruturais do hexametildisiloxano polimerizado a plasma.

O HMDSO, antes de ser polimerizado, possui uma estrutura molecular constituída única e exclusivamente de ligações simples, como já foi mostrado na figura 8 do capítulo 3. Embora quase todos os compostos químicos orgânicos possam ser polimerizáveis por vias convencionais, isto é, através de reações químicas de baixa energia, o siloxano HMDSO, experimentalmente, não obedece

esta regra. Ele é pois polimerizável à energias maiores, como ocorre na polimerização a plasma, cujo balanço energético é pelo menos dez vezes superior ao dos processos químicos convencionais. Temos portanto, uma ordem de grandeza a mais na energia que interagirá com as ligações químicas que compõem o monômero, no caso, com o HMDSO.

Um dos motivos fundamentais da não polimerização do HMDSO por vias convencionais é sua baixa funcionalidade. Até onde sabemos da literatura, não há ainda uma estrutura molecular bem definida para o polímero obtido do HMDSO através de plasma. No entanto, uma proposição da estrutura apresentada por Tajima e Yamamoto (1985), é mostrada na figura 20 [47].

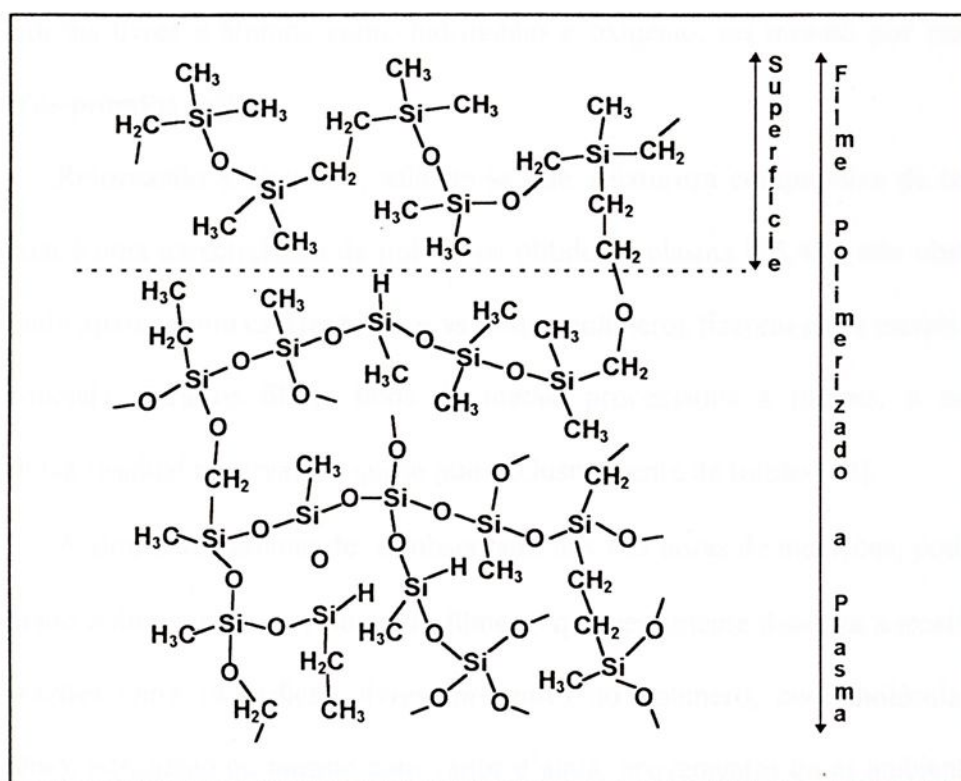


Figura 20 - Estrutura hipotética do HMDSO polimerizado a plasma, apresentada por Tajima e Yamamoto, adaptado de [47].

Uma inspeção nesta figura deixa claro o alto grau de ramificações e entrelaçamento de suas cadeias, tanto na superfície quanto no volume do polímero, principalmente se a análise for tomada em três dimensões. Este grau de entrelaçamento e ramificações, conhecido como *cross-linking*, não é apenas característico do HMDSO, mas de qualquer polímero obtido a plasma. Outra característica associada aos polímeros depositados a plasma é a presença de radicais livres, que estão incorporados nas suas estruturas moleculares. Esses radicais podem ser de vida curta, ou seja, que reagem mais rapidamente de modo a se neutralizar, ou de vida longa, que reagem mais lentamente, pois estão normalmente localizados nas camadas não superficiais do polímero. Esta neutralização ocorre, no sentido de estabilizar o polímero, por reações envolvendo os radicais livres e átomos como hidrogênio e oxigênio, ou mesmo por reações entre os próprios radicais.

Retornando à figura 19, salienta-se que a natureza compressiva da tensão residual é uma característica de polímeros obtidos a plasma [25,48], não obstante podendo aparecer um caráter tensivo se destes polímeros fizerem parte metais e/ou semi-metais. Para os filmes finos de metais processados a plasma, a tensão mecânica residual observada é quase que exclusivamente de tração [43].

Assim, o decréscimo de σ observado nas 125 horas de medições, pode ser creditado a diminuição no volume do filme, o que certamente descarta a existência de reações entre os radicais livres, presentes no polímero, com moléculas de oxigênio, nitrogênio ou mesmo com vapor d'água, provenientes do ar ambiente ao qual está exposto o polímero, uma vez que estas reações levariam ao aumento do



volume do filme. Ocorre então, que esta redução volumétrica deve provir de mecanismos, tanto de superfície quanto de difusão ao longo do volume do filme, de reações entre radicais livres e radicais livres, buscando a neutralização do polímero. Por outro lado, o alto grau de entrelaçamento, *cross-linking*, destes polímeros seria um empecilho à entrada de moléculas espúrias ao HMDSO polimerizado para dentro de seu volume.

Um comportamento similar ao HMDSO polimerizado foi observado para o HMDSN na forma de polímero, como mostram as figuras 21, 22 e 23.

O parâmetro variável foi a pressão de polimerização correspondendo respectivamente a 0,6 ; 0,8 e 1,0 mbar, mantendo fixa a tensão elétrica em 800 V.

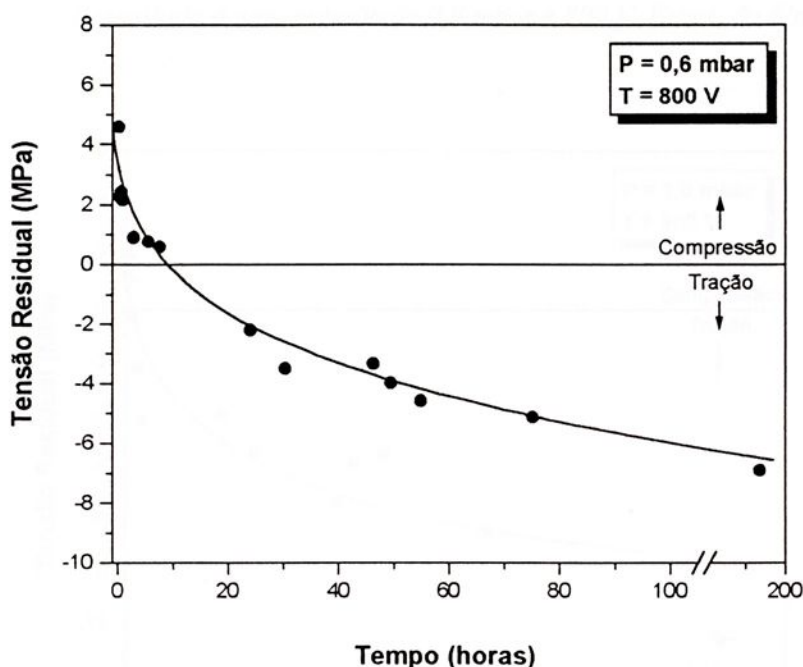


Figura 21 - Tensão residual para uma filme de HMDSN acompanhado por 200 horas, depositado a uma pressão de 0,6 mbar e 800 V.

Espessura do filme = 11.000 Å.

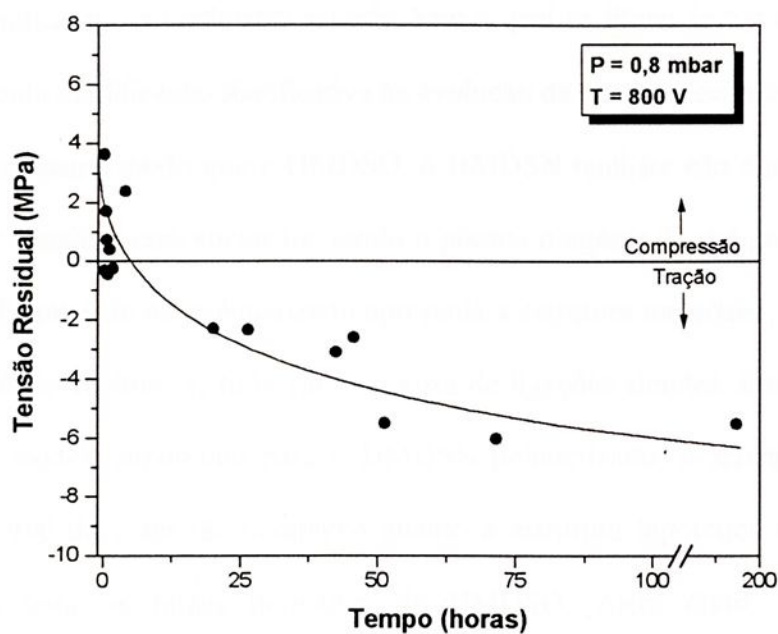


Figura 22 - Tensão residual para um filme de HMDSN acompanhado por 200 horas, depositado à uma pressão de 0,8 mbar e 800 V. Espes. do filme=5400 Å.

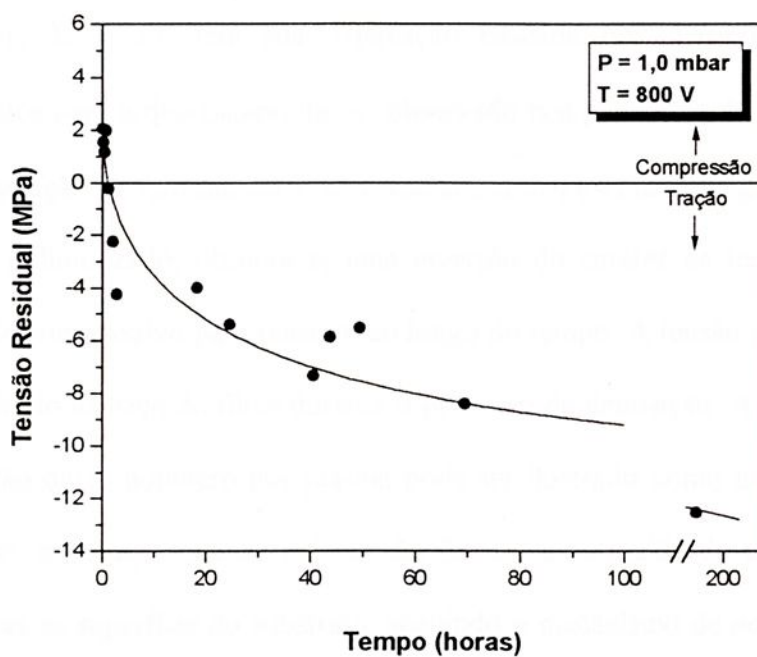


Figura 23 - Tensão residual para um filme de HMDSN acompanhado por 200 horas, depositado à uma pressão de 1,0 mbar e 800 V. Espes. do filme=7400 Å.

Uma observação inicial para o comportamento da tensão mecânica nos três gráficos, indica que o parâmetro pressão com o qual os filmes foram depositados, não apresenta modificação significativa na evolução da tensão mecânica.

Do mesmo modo que o HMDSO, o HMDSN também não é polimerizável por meios químicos convencionais, sendo o plasma o agente de sua polimerização. O HMDSN antes de ser polimerizado apresenta a estrutura molecular, já mostrada na figura 8 do capítulo 3, toda ela composta de ligações simples. Embora não se tenha um modelo hipotético para o HMDSN polimerizado; o arranjo estrutural deste material deve ser tão complexo quanto a estrutura hipotética mostrada na figura 20 para os filmes derivados de HMDSO. Além disso, o HMDSN polimerizado deverá também apresentar um alto grau de *cross-linking* e muitos radicais livres, característica geral dos polímeros obtidos por plasma.

Assim, o decréscimo da tensão mecânica ao longo do tempo, mostrado nas figuras 21, 22 e 23, tem sua explicação baseada nos mesmos argumentos apresentados para o decréscimo de σ observado nos polímeros de HMDSO, isto é: recombinação de radicais entre si. Contudo, nestes três últimos gráficos, para o HMDSN polimerizado, observa-se uma inversão do caráter da tensão mecânica residual de compressivo para tensivo, ao longo do tempo. A tensão de compressão é resultado do inchaço do filme durante o processo de deposição. A polimerização e deposição desse polímero por plasma pode ser ilustrado como uma construção por blocos, ou seja, pequenas cadeias são formadas na região do plasma e então depositadas na superfície do substrato, seguindo o mecanismo de *polimerização a plasma* mostrado na figura 1 do capítulo 2. Desta forma, a formação de um filme



polimérico pode ser visualizada como um processo contínuo de deposição de blocos, que se acomodam nos espaços físicos do filme, resultando num efeito de expansão da superfície do filme, também conhecido como *efeito cunha*, responsável pela tensão residual de compressão observada nas amostras logo no instante em que estas deixaram o reator. Após a deposição, quando o HMDSN polimerizado é exposto ao ar, os radicais livres, certamente presentes nestes filmes, vão se recombinando tal que o polímero apresente redução de volume, o que se reflete na redução da tensão mecânica de compressão. A mudança de estado de compressão para tração ocorre quando o filme atinge um equilíbrio com o substrato, em outras palavras, quando o filme atinge um volume tal que não força mais o substrato a encurvar-se em nenhuma direção. A partir daí, a contração do filme devido às contínuas, porém menos intensas, reações de neutralização entre os radicais livres oclusos no polímero, faz com que tensões residuais de tração passem a atuar nesses filmes. Resultados semelhantes a estes foram obtidos por A. Morinaka e Y. Asano [49] para polímeros obtidos de hexametildisiloxano, norbornadieno e acrilonitrila tratados termicamente.

4.2.2 - Evolução da Tensão Residual nos Filmes de Benzeno

O comportamento da tensão mecânica residual para um filme de benzeno, polimerizado na pressão de 0,2 mbar e potência de 15 W aplicada à descarga, foi observado ao longo do tempo por um período de 220 horas, desde o instante em que a amostra deixa o reator, como mostra a figura 24.



Essa curva mostra que nas primeiras 20 horas de exposição do filme ao ar, a tensão mecânica residual, que é compressiva, mostra um aumento acentuado.

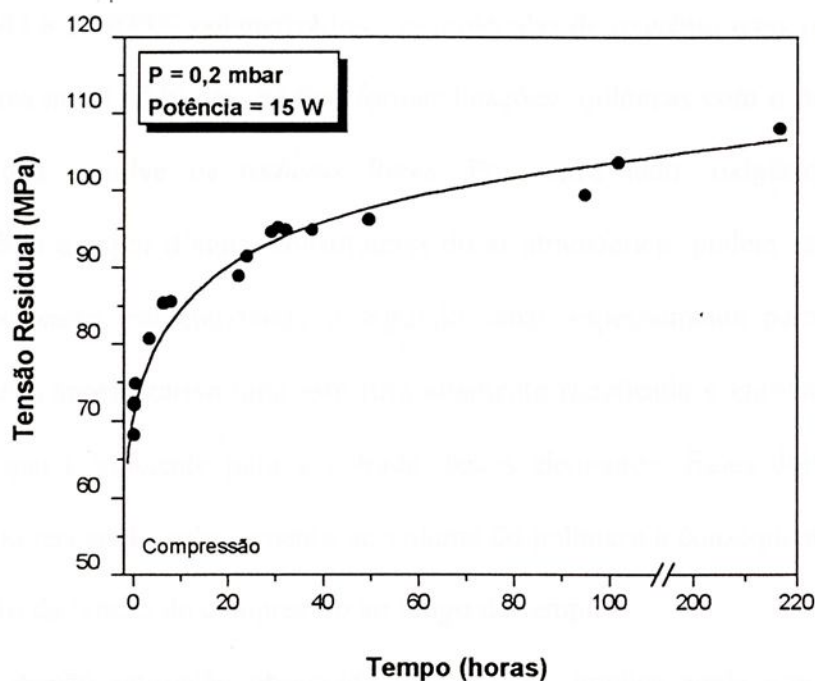


Figura 24 - Tensão residual para um filme de benzeno acompanhado por 220 horas, depositado a uma pressão de 0,2 mbar e uma potência de 15 W. Espessura do filme = 16.000 Å.

Passado esse tempo, a curva continua a subir, porém muito mais lentamente, até completar as 220 horas, no entanto, observa-se que não ocorre a saturação da curva com a estabilização da tensão residual durante esse período.

O aumento da tensão residual com o tempo está associado a um aumento volumétrico do filme com o tempo. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se que os filmes de benzeno polimerizado possuem uma estrutura

composta por um grande número de radicais livres, armazenados no filme durante o processo de deposição, especialmente com ligações disponíveis nos átomos de hidrogênio e carbono. Desta forma, ao contrário do que ocorre com os filmes de HMDSO e HMDSN polimerizados, as moléculas de oxigênio e/ou vapor d'água, presentes no ar ambiente, podem formar ligações químicas com o polímero pelo canal que envolve os *radicais livres*. Por outro lado, oxigênio molecular, nitrogênio e vapor d'água, constituintes do ar atmosférico, podem ser *absorvidos pelo polímero*, caracterizando o segundo canal, especialmente pelo fato destes polímeros apresentarem uma estrutura altamente ramificada e entrelaçada, porém com espaço suficiente para a entrada destes elementos. Esses dois canais são responsáveis então pelo aumento no volume do polímero e conseqüentemente pelo aumento da tensão de compressão ao longo do tempo.

A não saturação observada nessa curva, implica ainda que pode haver radicais livres mesmo após 220 horas. São os chamados radicais de vida longa, que muito provavelmente estão localizados no interior do filme, e não na superfície, onde já estariam ligados. Um provável processo de difusão pode promover moléculas de vapor d'água, nitrogênio e oxigênio para regiões ainda não ocupadas no interior do polímero. Dessa forma, poderá vir a ocorrer a saturação do filme, tanto pela neutralização de todos os radicais livres, primeiro canal, quanto pela saturação no segundo canal.

Ainda, de acordo com a figura 24, constatou-se que a tensão mecânica residual apresentada pelos filmes de benzeno é de até duas ordens de grandeza maior que nos filmes de HMDSN e HMDSO polimerizados.



Ao contrário da figura 24, onde se observou que a tensão residual aumenta, na figura 25 o que se pode notar é um decréscimo da tensão mecânica residual ao longo do tempo, para um filme de benzeno polimerizado à uma pressão de 0,2 mbar e uma potência de 10 W aplicada à descarga.

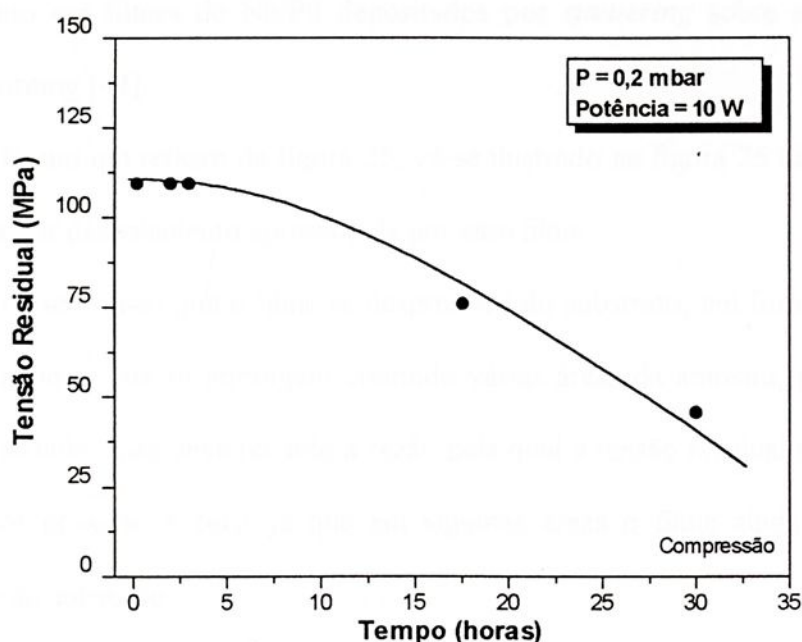


Figura 25 - Tensão residual para um filme de benzeno acompanhado por 35 horas, depositado à uma pressão de 0,2 mbar e uma potência de 10 W, no qual se observou o descolamento do filme. Espessura do filme = 9.500 Å.

Embora a tensão seja de compressão, este decréscimo não está, a princípio, associado à diminuição do volume do filme, porém ao início do descolamento deste do substrato, deste modo, diminuindo a área de contato filme/substrato imprescindível no mecanismo de geração da tensão interna.

MECHANICAL PROPERTIES OF SILICON CONTAINED PLASMA POLYMERIZED FILMS

B. K. Dupouy, C. Z. Ramalho, M. O. Cioffi, R. P. Mota,

M. A. Algatti, R. Y. Honda and H. J. C. Voorwald*

DFQ-FE-UNESP-Campus de Guaratinguetá, 12500-000, Guaratinguetá, SP, Brazil

()DMT-FE-UNESP-Campus de Guaratinguetá, 12500-000, Guaratinguetá, SP, Brazil*

abstract

Silicon contained plasma polymerized films have been applied in many current technological issues encompassing microelectronics as well as biomaterials. Therefore the long term mechanical stability of such films is of key importance. In this work we measured the time evolution of stress in plasma polymerized Hexamethyldisiloxane and Hexamethyldisilazane deposited over thin Pyrex substrates. The measurements of the curvatures radius of the substrates due to the deposited polymeric film revealed mechanical stresses varying from 5 to 10 MPa. It was observed that during the first three hours all the films exhibited compressive stress. In some samples the compressive stress evolve to a tensive stress. It was also observed that the stress decreases with the film thickness. The adhesion of the films to the substrates for different plasma conditions was measured. The results shown a good film adhesion for all plasma conditions used in the experiments.



INTRODUCTION

Plasma polymerized films have been used in many current technological issues encompassing microelectronics, biocompatible materials, thermosensitive devices, optical filters, permoselective membranes, recovering of special plastics for food and drug packing, special coatings for surface protection against corrosion and so on [1-8]. The reason for this broad band of applications is that such films present a highly cross-linked three dimensional structure, pinhole free with good adhesion to several different kind of substrates. All these properties make them appropriate for using as interface between two different medium, specially in biocompatible materials used for surgical purposes [9,10]. In several applications is fundamental that the mechanical stability of the film as well as other physical and chemical properties remain unchanged for a long time. Therefore the study of the mechanical stability of such films is of key importance for all above mentioned applications. The mechanical characterization of the film comprises the study of the residual stresses and how it evolves as time goes, the study of the film adhesion to the substrates and so on [11-15].

The deposition of a film over a substrate originates residual stress that are closely related with the conditions in which the films were grown, like substrate temperature, roughness and cleanness, amount of free radicals trapped to the film surface and bulk, rate of growth and so on [15].

In this paper is presented the results concerning the time evolution of mechanical stress in plasma polymerized hexamethyldisiloxane (HMDSO) and hexamethyldisilazane (HMDSN) after its exposure to the external environment. It was also performed, for films deposited over glass substrates, adhesion tests using distillate boiling water in order to probe the mechanical stability of the films.



Na figura 28 observa-se o comportamento da tensão residual em função do tempo de exposição ao ar, para um filme de benzeno polimerizado a uma pressão de 0,2 mbar e a uma potência de 15 W.

Percebe-se aumento de σ até um tempo de aproximadamente 40 horas, entretanto, a evolução da tensão mecânica nessa amostra não foi acompanhada periodicamente.

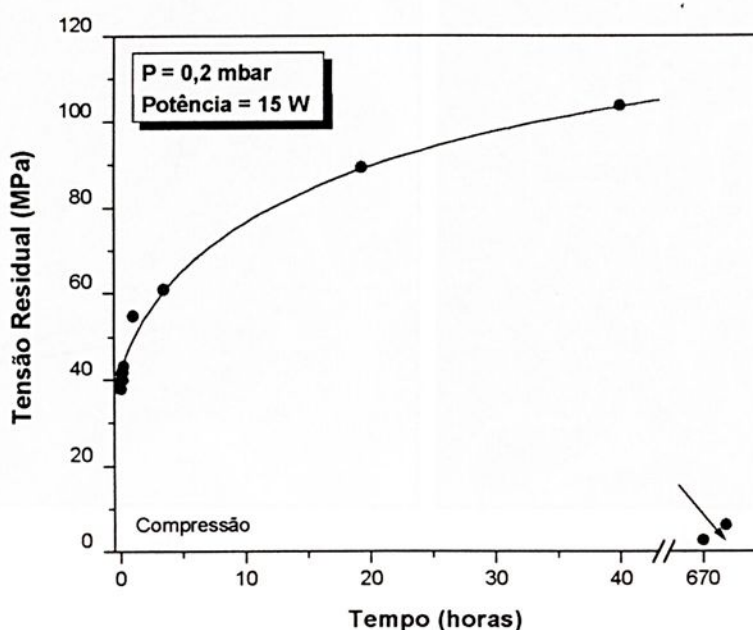


Figura 28 - Tensão residual para um filme de benzeno acompanhado por 40 horas, depositado a uma pressão de 0,2 mbar e uma potência de 15 W, no qual se observou o descolamento do filme após 670 horas.
Espessura do filme = 11.500 Å.

A tensão mecânica residual nesse filme só voltou a ser observada 670 horas após o início da medição, quando foi constatado que σ caiu para um valor bem

próximo de zero. Nesta ocasião o filme se encontrava totalmente descolado do substrato, como mostram as fotografias da figura 29.

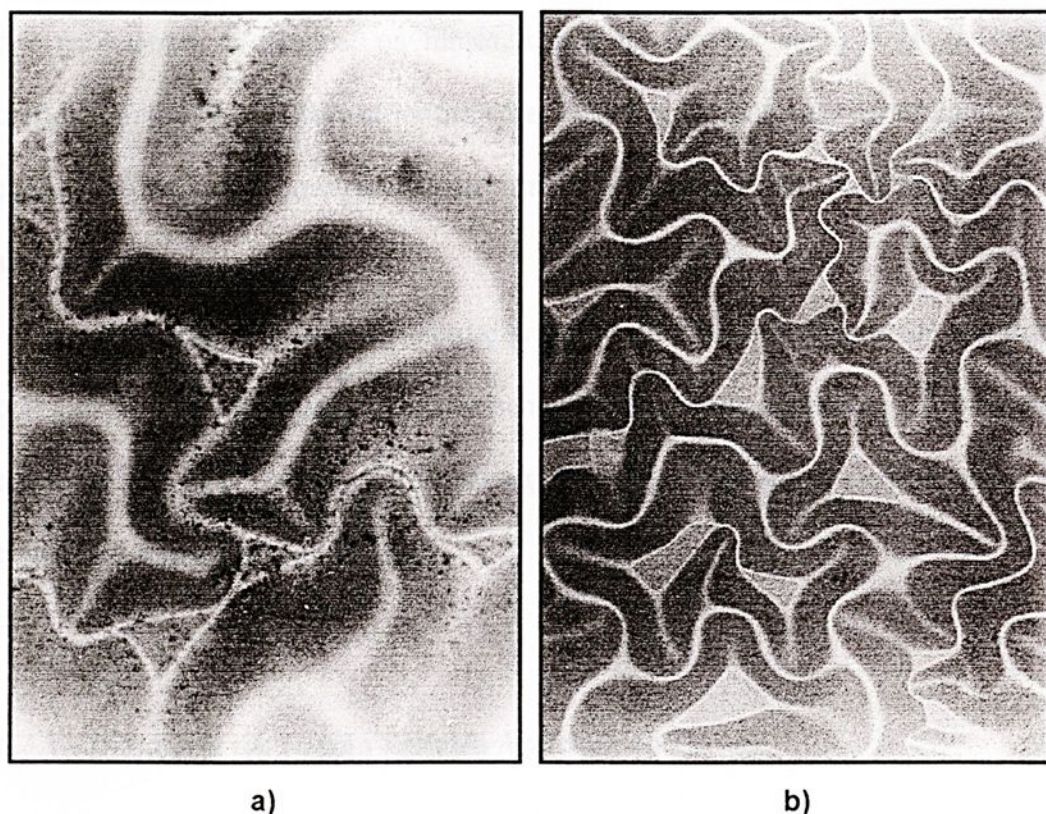


Figura 29 - Fotografias mostrando falhas do tipo descolamento ocorridas espontaneamente em um filme de benzeno polimerizado a uma pressão de 0,2 mbar e potência de 15 W. a) Aumento de 500 vezes; b) aumento de 100 vezes.

Nestas fotografias pode-se notar mais uma vez que não existe um padrão na propagação dos morros e conseqüente descolamento do filme, característica dos filmes tipicamente amorfos.

4.3 - Dependência da Tensão Residual com os Parâmetros da Deposição

Para observar o comportamento da tensão mecânica residual em função dos parâmetros do plasma, os filmes foram depositados sobre tiras de vidro *corning* como já foi descrito anteriormente. Foram realizadas duas deposições para cada condição, sendo que os filmes foram crescidos simultaneamente em duas amostras.

Para cada deposição os eletrodos foram devidamente limpos, de maneira que a deposição subsequente inicia-se sempre nas mesmas condições. Os raios de curvatura das lâminulas de vidro *corning* foram medidos imediatamente antes e depois das deposições.

4.3.1 - Influência da Tensão Elétrica Aplicada ao Plasma

As figuras 30 e 31 ilustram o comportamento da tensão residual em função da tensão elétrica aplicada ao plasma, na qual os filmes de HMDSO e HMDSN foram polimerizados.

Uma análise comparativa entre os valores de tensão residual indica que, tanto o HMDSO quanto o HMDSN polimerizado, estão dentro da mesma faixa de tensão mecânica, o que nos leva a concluir que o mesmo tipo de processo governa a formação da tensão mecânica residual nestes polímeros.



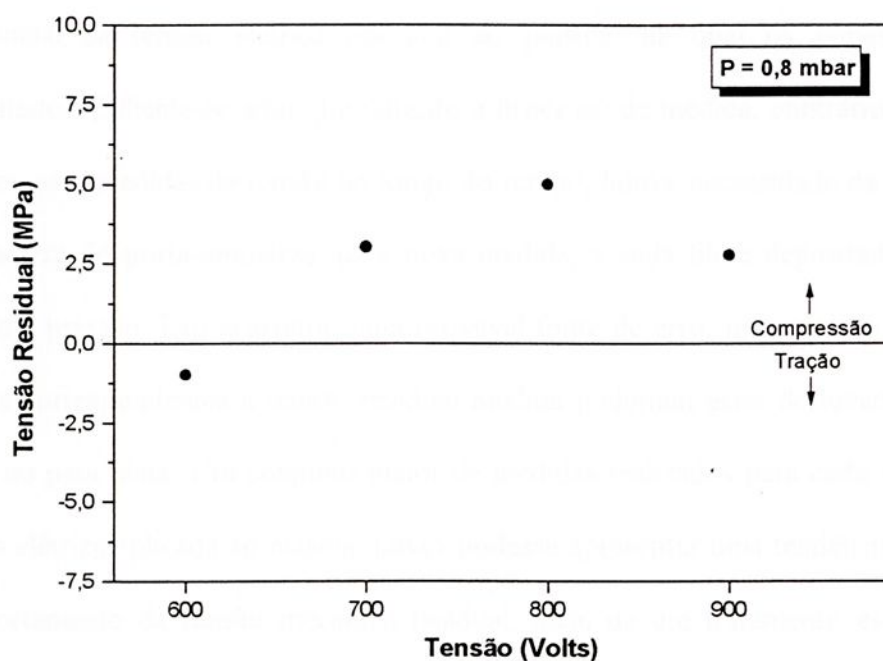


Figura 30 - Tensão mecânica residual nos filmes de HMDSO em função da tensão aplicada, para uma pressão fixa de 0,8 mbar.

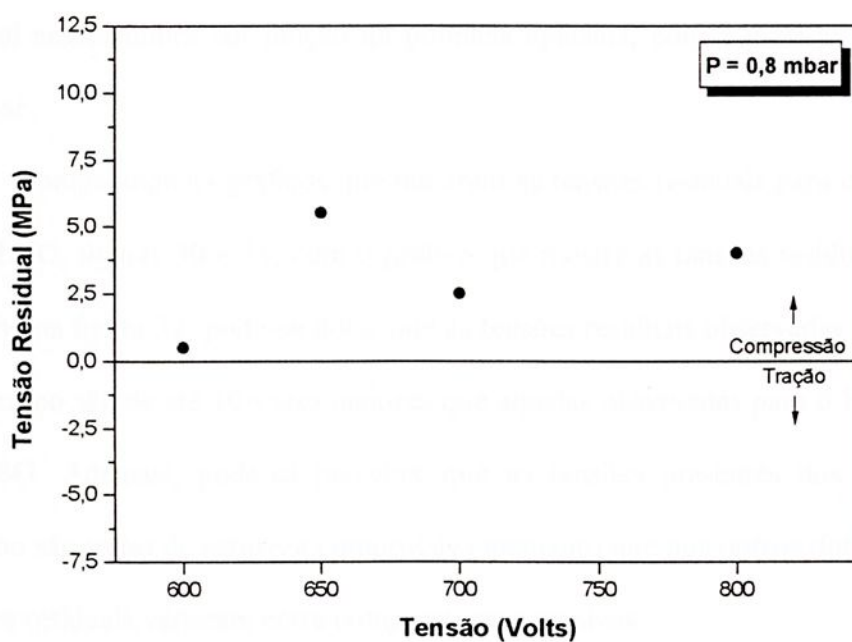


Figura 31 - Tensão mecânica residual em filmes de HMDSN em função da tensão aplicada, para uma pressão fixa de 0,8 mbar.

Por outro lado, pode-se observar que a tensão mecânica não depende de forma substancial da tensão elétrica aplicada ao plasma, na qual os filmes foram depositados. Salienta-se aqui que durante o processo de medida, contrário ao que ocorreu para medidas de tensão ao longo do tempo, houve necessidade da retirada da amostra do porta-amostras, para nova medida, a cada filme depositado sobre diferente pressão. Isto acarretou uma provável fonte de erro, motivo pelo qual os pontos correspondentes à tensão residual medida poderiam estar deslocados para baixo ou para cima. Um conjunto maior de medidas realizados para cada valor de tensão elétrica aplicada ao plasma, talvez pudesse apresentar uma tendência para o comportamento da tensão mecânica residual, além de um tratamento estatístico destes.

A tensão mecânica residual foi também determinada para os filmes de benzeno. O gráfico apresentado na figura 32, mostra como varia a tensão mecânica residual nesses filmes em função da potência aplicada, com a pressão fixada em 0,2mbar.

Comparando os gráficos que mostram as tensões residuais para o HMDSN e HMDSO, figuras 30 e 31, com o gráfico que mostra as tensões residuais para o benzeno na figura 32, pode-se notar que as tensões residuais observadas nos filmes de benzeno são de até 10 vezes maiores que aquelas observadas para o HMDSN e HMDSO. Ademais, pode-se perceber que as tensões presentes nos filmes de benzeno são todas de natureza compressiva enquanto que nos outros dois filmes as tensões residuais variaram entre compressivas e tensivas.



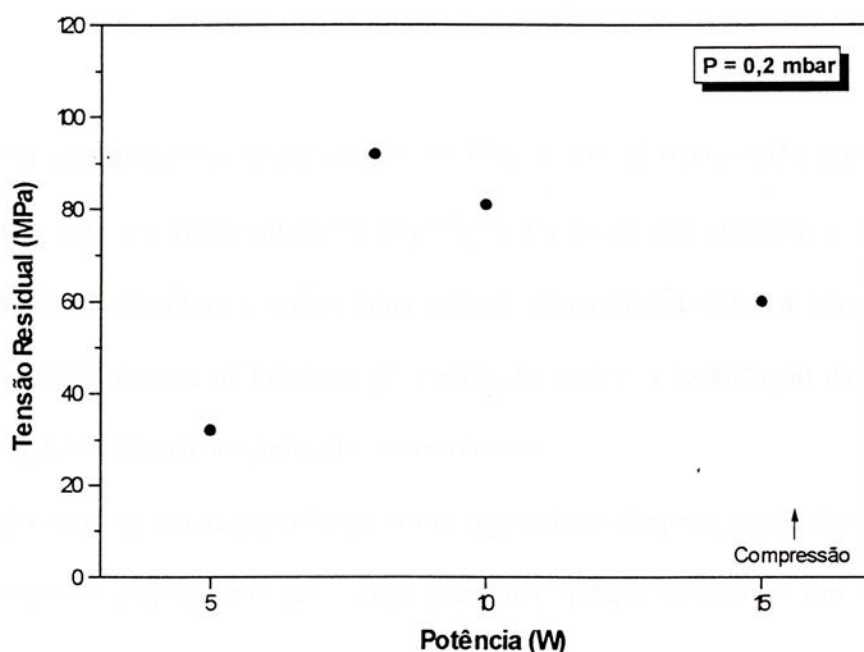


Figura 32 - Tensão mecânica residual em filmes de benzeno em função da potência aplicada, para uma pressão fixa de 0,2 mbar.

Analisando esse gráfico, pode-se notar que para a potência de 5 W aplicada ao plasma, tem-se um valor de σ bem menor do que para potências mais elevadas. Isso pode ser explicado, pois nessa condição de deposição observou-se a formação de poeira durante a descarga, juntamente com o crescimento do filme. Essa poeira, nada mais é do que o próprio polímero que pode se formar na fase gasosa no plasma. Estas se depositam sobre o substrato, porém não reagem com as outras cadeias, que concomitante formam o polímero, no sentido de formar um filme homogêneo. Isto faz com que as forças de coesão desse polímero sejam fracas, bem como as forças de adesão do filme ao substrato.

4.4 - Adesão dos Filmes Poliméricos

As características da adesão de um filme a um substrato estão diretamente associadas com os mecanismos de deposição a plasma dos polímeros, portanto para um dado monômero, existe uma grande dependência entre a adesão e os parâmetros do plasma, incluindo a geometria do reator, a localização da amostra no reator, a tensão elétrica aplicada, entre outros.

As características superficiais como rugosidade, limpeza e grau de oxidação dos substratos empregados nas deposições dos filmes, também é um fator de grande importância em se tratando de adesão, pois isso irá determinar o tipo de camada interfacial formada entre o par filme/substrato, como já foi mencionado no capítulo 2.

Para os testes de adesão aqui realizados, os filmes poliméricos de HMDSN, HMDSO e benzeno foram depositados sobre substratos de vidro *corning*, vidro para microscópio, cobre e alumínio polido e não polido.

Os testes realizados e os resultados obtidos serão detalhados a seguir.

4.4.1 - Teste do *Scotch tape*

Uma adesão deficiente pode ser facilmente detectada por esse teste bastante simples, adotado pela ASTM, já descrito no capítulo 3.



Procedeu-se esse teste nos três diferentes filmes poliméricos depositados sobre substratos de vidro, cobre e alumínio polido e não polido. Os resultados obtidos neste ensaio são mostrados na tabela 3.

Tabela 3 - Resultados observados nos testes do "Scotch tape"

	Vidro	Cobre	Alumínio polido	Alumínio não polido
HMDSO polimerizado	Aprovado	Aprovado	Aprovado	Aprovado
HMDSN polimerizado	Aprovado	Aprovado	Aprovado	Aprovado
Benzeno polimerizado	Reprovado	Aprovado	Reprovado	Aprovado

Para os filmes de HMDSN e de HMDSO polimerizados constatou-se que todos eles foram aprovados no teste do *Scotch tape*, ou seja, nenhum descolamento dos filmes foi observado após a retirada da fita adesiva, para os diferentes substratos utilizados: vidro, cobre, alumínio polido e não polido. Tais resultados implicam que a adesão desses filmes aos seus substratos é considerada excelente.

Da mesma forma, esse teste foi realizado para os filmes poliméricos de benzeno. Constatou-se porém que todos estes filmes depositados sobre vidro e sobre alumínio polido foram completamente arrancados do substrato, caracterizando falhas por adesão. Por outro lado, os mesmos filmes de benzeno

polimerizado, depositados sobre substratos de cobre e sobre alumínio não polido, permaneceram perfeitamente aderidos a esses substratos após a retirada da fita adesiva.

Primeiramente, o fato desse polímero mostrar diferentes níveis de adesão ao mesmo substrato de alumínio, porém com diferentes acabamentos superficiais, polido e não polido, indica que a boa adesão observada entre o par filme/substrato de alumínio não polido está baseada no tipo de camada interfacial aí formada, que muito provavelmente, deverá ser de ancoramento mecânico. Esse tipo de camada interfacial, mostrada na figura 2 do capítulo 2, envolve as características físicas da combinação dos materiais, sendo atuante quando o substrato apresenta rugosidades ou poros, como é o caso do alumínio não polido, desta maneira o filme se acomoda nesses espaços, onde existe uma suficiente mobilidade superficial, formando o ancoramento mecânico.

Agora, para explicar a boa adesão apresentada para os filmes de benzeno polimerizados sobre substratos de cobre é necessário levar em consideração algumas características destes substratos. O cobre é um material que sofre oxidação muito rapidamente quando exposto ao ar ambiente, formando uma camada de óxido que cobre toda sua superfície. O filme polimérico de benzeno ao se depositar sobre esse material pode então interagir no sentido de ocorrerem reações químicas entre os radicais livres e os átomos de oxigênio presentes na superfície do substrato e assim, muito provavelmente, poder se formar uma camada interfacial com ligações químicas, o que vem a garantir uma boa adesão entre os filmes de benzeno polimerizados aos substratos de cobre.



Por último, a falta de adesão observada para os filmes de benzeno polimerizados sobre substratos de vidro pode ser devido à inexistência de uma camada interfacial atuante que venha a promover a adesão entre o conjunto filme/substrato. Ademais disso, a presença de altas tensões residuais de compressão nesses filmes quando depositados sobre substratos de vidro, já mostradas na seção anterior, resultam numa adesão deficiente destes filmes.

4.4.1 - Teste da imersão em água destilada em ebulição

Todos os filmes que foram aprovados no ensaio do *Scotch tape*, foram submetidos ao teste da imersão em água em ebulição, isto equívale aos filmes de HMDSN e HMDSO polimerizados sobre vidro, cobre, alumínio polido e alumínio não polido; e os filmes de benzeno polimerizados em substratos de alumínio lixado e cobre.

De fato, o experimento foi realizado sob duas condições diferentes. Na primeira, as amostras foram imersas em beakers contendo água destilada e então levadas à estufa na temperatura de ebulição da água, onde permaneceram por um período de oito horas. Na segunda condição, o meio utilizado foi água do mar sintética - preparada segundo a norma da ASTM [51] - em ebulição. As amostras foram observadas e fotografadas por meio de um microscópio metalográfico, Carl Zeiss Neophot 30, antes e após os testes.



Os resultados obtidos para os filmes de HMDSN e HMDSO polimerizados são apresentados na forma de fotografias, para os filmes depositados sobre vidro, cobre e alumínio polido.

As primeiras fotografias, da figura 33a, 33b e 33c mostram, na sequência, um filme de HMDSN polimerizado sobre substratos de vidro antes do ataque, após a imersão da amostra em água destilada em ebulição e após a imersão em água do mar em ebulição, ambas por um período de oito horas.

Nas fotografias seguintes, da figura 34, pode-se observar os filmes de HMDSO polimerizado sobre substratos de vidro, antes e após os mesmo ensaios.

É importante salientar que os filmes mostrados nas figuras 33a e 34a, antes do ataque e nas figuras 33c e 34c, ataque em água do mar, apresentam um risco central, feito com estilete, que promoveu a retirada do filme nessa área. Essas amostras foram riscadas logo antes da imersão, com intuito de se acompanhar o processo de corrosão ao longo da interface filme/substrato. Porém, esses riscos não foram feitos nas amostras sujeitas ao meio água destilada em ebulição, mostradas nas figuras 33b e 34b.

Estas últimas mostram que os filmes, tanto de HMDSN quanto de HMDSO polimerizados, submetidos à ação da água destilada em ebulição por um período de oito horas, permaneceram praticamente intactos, apresentando apenas alguns pequenos pontos, mais escuros, onde o filme foi removido. Esta remoção é atribuída a pequenas imperfeições locais na estrutura do filme.

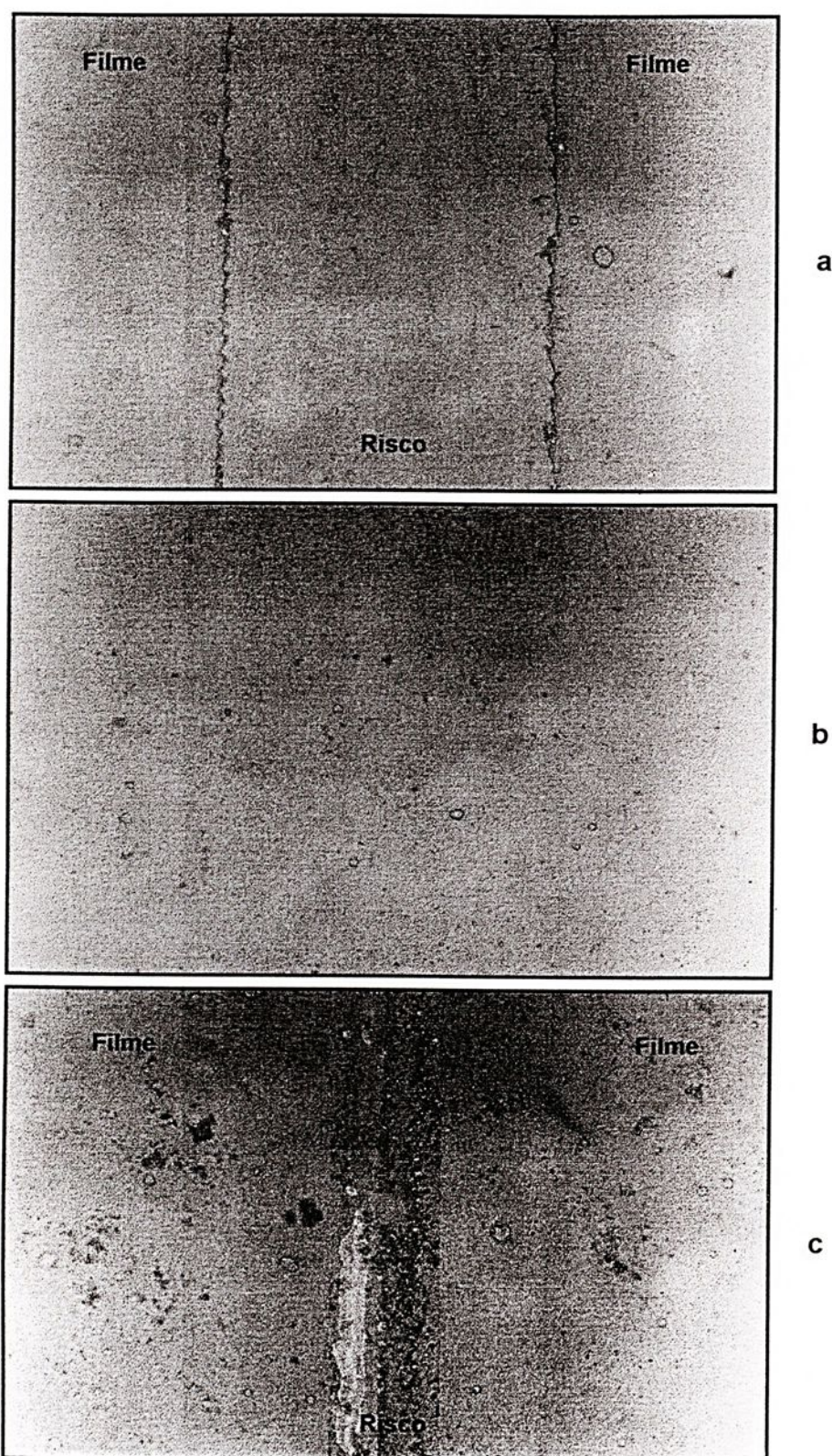


Figura 33 - Teste de imersão para o HMDSN polimerizado sobre vidro: a) antes do ataque (risco); b) após imersão em água destilada e; c) em água do mar em ebulição.

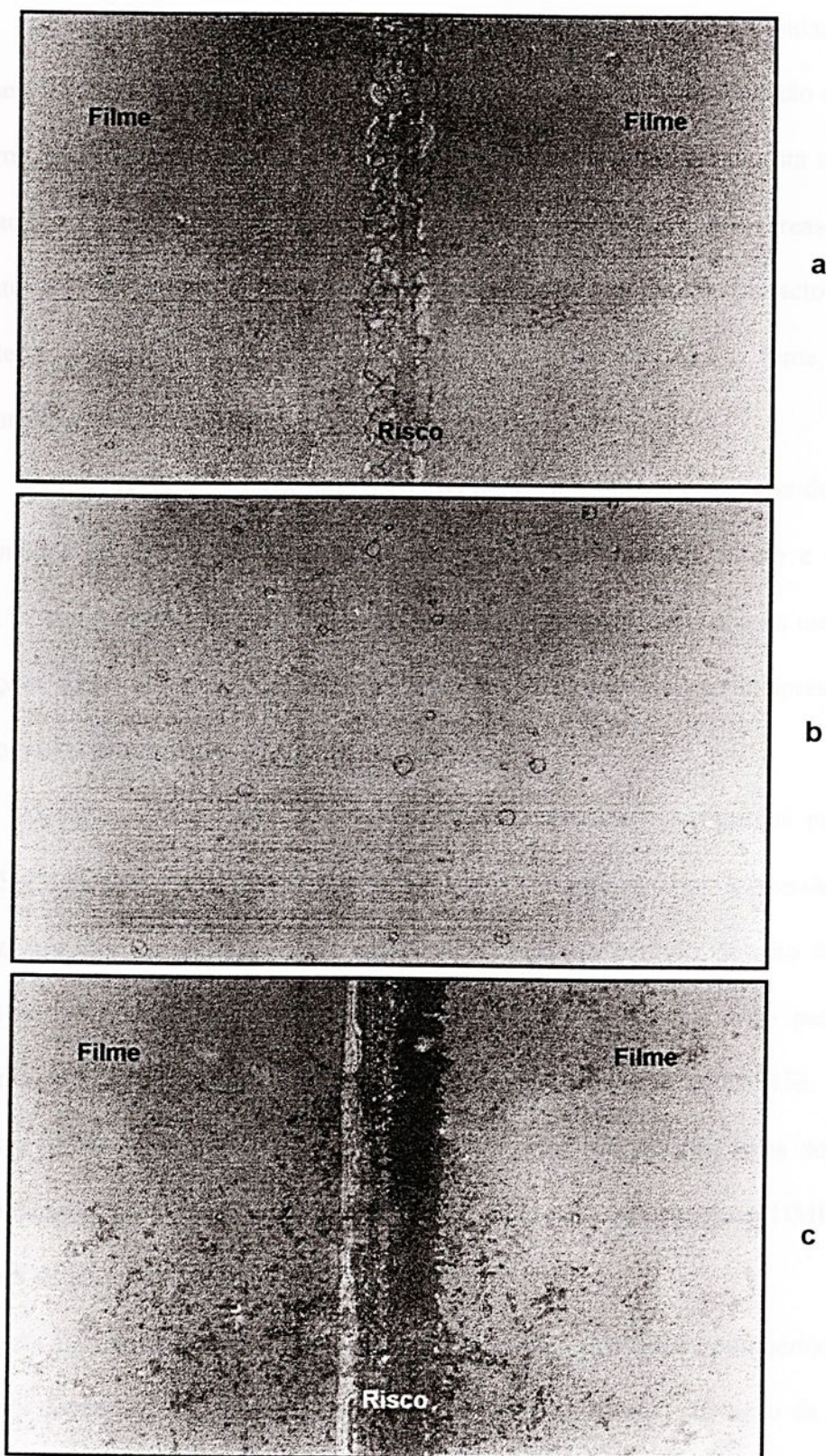


Figura 34 - Teste de imersão para o HMDSO polimerizado sobre vidro: a) antes do ataque (risco); b) imersão em água destilada e; c) em água do mar em ebulição (risco).

Já para as amostras sujeitas à água do mar em ebulição, que é sabidamente um meio bastante agressivo (figuras 33c e 34c), observou-se uma remoção maior do filme, principalmente nas bordas do risco, região em que a interface está sujeita ao ataque, propagando-se então em direção ao centro do filme. Nas áreas mais distantes do risco porém, o filme polimérico manteve-se praticamente intacto. Isso caracteriza um processo de corrosão direcionado do canal para o filme, pelo interior da camada interfacial.

As figuras 35 e 36 mostram os efeitos da água destilada e da água do mar em ebulição nos filmes de HMDSN depositados sobre alumínio polido e sobre cobre. Ressalta-se que os resultados apresentados para o HMDSO sob as mesmas condições, foram praticamente idênticos, não havendo a necessidade de apresentar as fotografias para ambos.

As figuras 35a, 35b e 35c mostram, na sequência, micrografias para o HMDSN depositado sobre alumínio polido antes do ataque, após a imersão em água destilada e em água do mar em ebulição por um período de oito horas. Notou-se que existiu um processo de corrosão, ainda que pequeno para as amostras sob ação da água destilada em ebulição, visto na figura 35b. Este processo torna-se muito mais intenso para as amostras sob ação da água do mar em ebulição (figura 35c), sendo ainda mais destacado na interface HMDSN/alumínio da borda do canal.

As figuras 36a, 36b e 36c mostram fotografias dos filmes poliméricos de HMDSN depositado sobre substratos de cobre antes do ataque, sob ação da água destilada em ebulição e da água do mar em ebulição, também por um tempo de

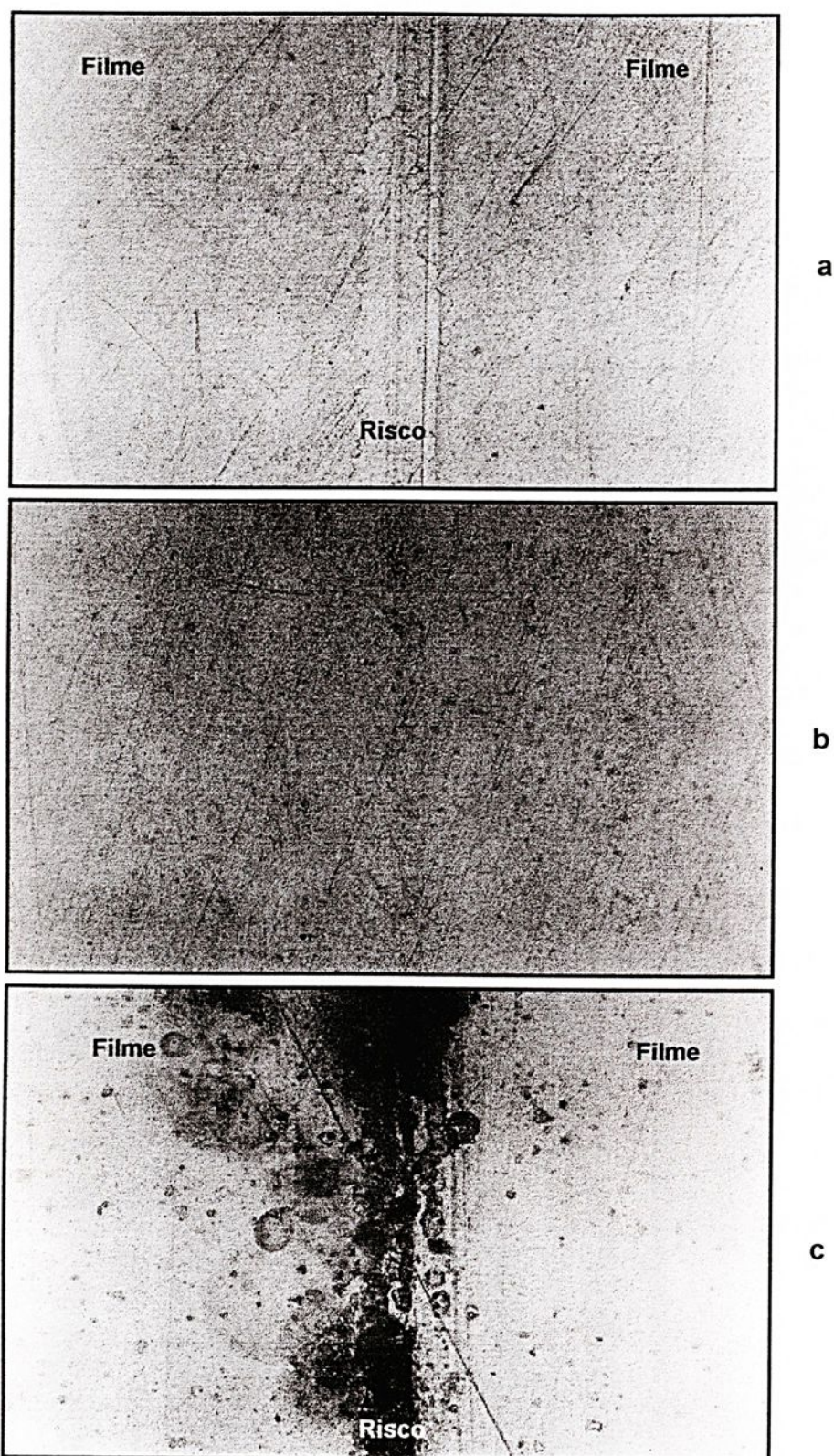


figura 35 - Teste de imersão para o HMDSN polimerizado sobre alumínio: a) antes do ataque (risco); b) imersão em água destilada e; c) em água do mar em ebulição (risco).

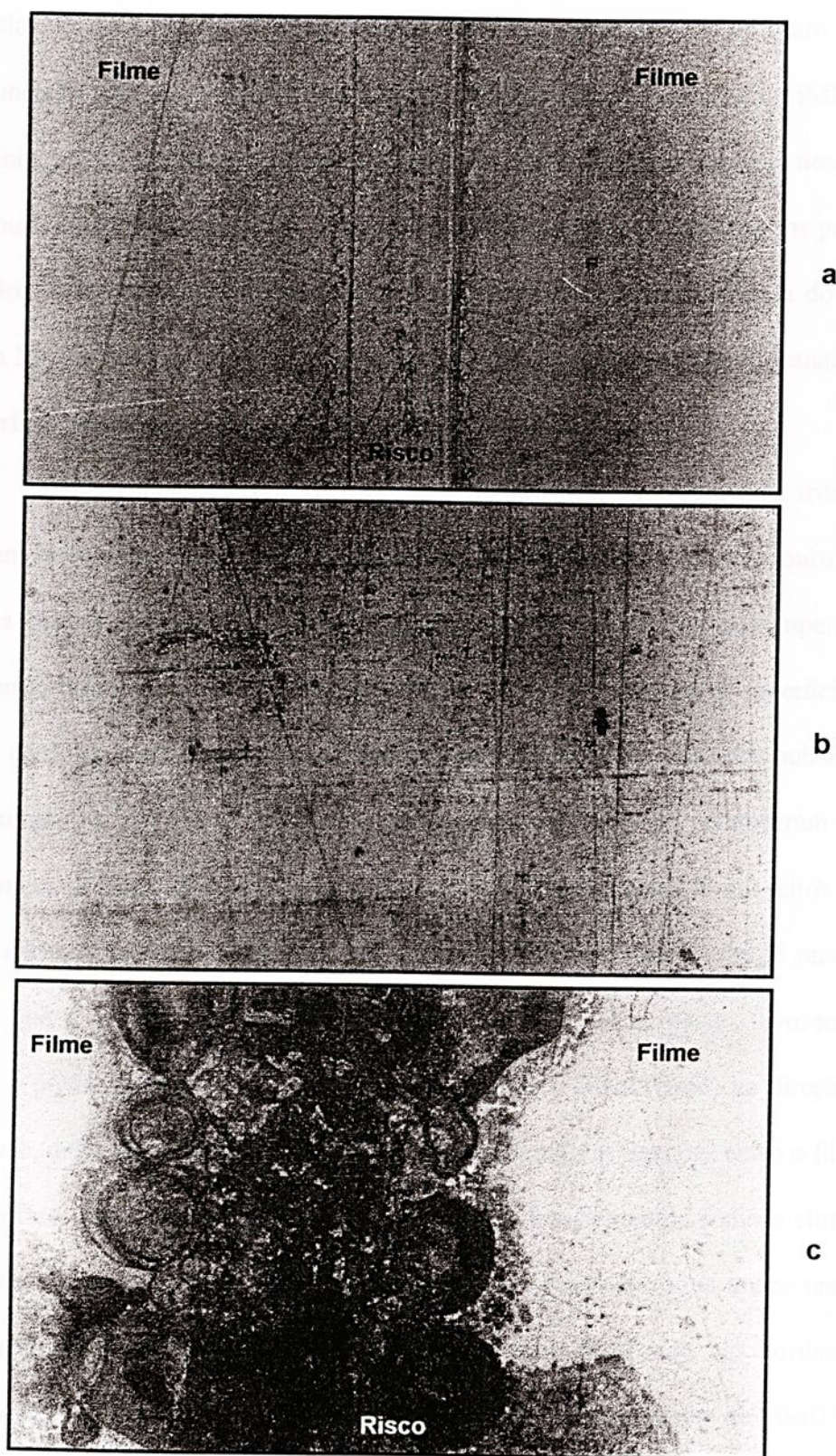


figura 36 - Teste de imersão para o HMDSN polimerizado sobre cobre: a) antes do ataque (risco); b) imersão em água destilada e; c) em água do mar em ebulição (risco).

imersão de oito horas. O processo de corrosão neste caso, é muito mais pronunciado que o observado para o HMDSN/ vidro e que para o HMDSN/ alumínio, principalmente nas bordas do canal. Na amostra imersa em água destilada em ebulição, mostrada na figura 36b, pode-se notar a presença de pequenos pontos isolados de corrosão. No entanto, para a amostra sujeita à ação da água do mar, figura 36c, ocorre um acentuado processo corrosivo desde as bordas do canal para a interface, através da difusão da água do mar para essa região.

Deve ser lembrado que os processos de corrosão envolvem uma troca de elétrons entre as espécies químicas. Todos os metais, com exceção do ouro e da platina - metais nobres - são oxidados em contato com o ar, mesmo na temperatura ambiente, formando uma camada atômica de óxido que protege a superfície do metal contra a corrosão, chamada *camada apassivadora*. No caso dos substratos de alumínio e de cobre, os riscos, feitos com um riscador, alcançaram uma profundidade maior do que a própria espessura do filme e estes foram feitos logo antes da imersão dessas amostras nos meios corrosivos. Desta forma, é razoável supor que a camada protetora de óxido foi fraturada nessa região, favorecendo assim o processo de oxidação dos substratos desde o canal (risco) na direção da interface, desta forma fragilizando ou mesmo destruindo as ligações entre o filme e o substrato. Esse efeito ocorre devido à presença dos elementos sódio e cloro na água do mar, que tornam o meio mais agressivo e propiciam uma maior taxa de corrosão. Contudo, apesar desse processo corrosivo observado nas bordas dos canais, nas outras regiões da amostra foi observado que os filmes de HMDSN e HMDSO polimerizados constituem uma camada protetora estável e muito



aderente, resistente a água do mar e água destilada, desde que a integridade do filme seja preservada.



CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Através das análises realizadas neste trabalho pôde-se concluir que:

As taxas de deposição para os polímeros de HMDSN e HMDSO aumentam à medida que se aumenta a tensão elétrica aplicada entre os eletrodos. Isso ocorre devido ao aumento na atividade do plasma que está diretamente relacionada com a densidade de elétrons na descarga e/ou à energia cinética média destes elétrons.

Foi observado um ligeiro declínio nas taxas de deposição dos polímeros obtidos à partir de HMDSN e HMDSO à medida que os filmes foram preparados a maiores pressões. No entanto, essas variações não são tão sensíveis à pressão quanto foram para a tensão elétrica aplicada.

Os filmes de benzeno polimerizado mostraram taxas de deposição maiores para maiores potências fornecidas ao sistema. Observou-se ainda que as taxas de deposição para esses filmes foram cerca de duas vezes maiores que para os filmes de HMDSO e HMDSN polimerizados. Isto se deve ao fato do benzeno polimerizado além de ter uma estrutura cíclica, contém ainda ligações duplas, o que lhe confere maior funcionalidade, portanto mais apto a ser polimerizável, ao contrário do HMDSN e HMDSO, que são compostos formados unicamente por ligações simples, portanto menos efetivos na escala polimerizante.

As tensões residuais observadas em todos os polímeros, logo após a deposição dos mesmos, foram de natureza compressiva devido à expansão do filme durante o processo de crescimento, quando ocorre o chamado *efeito cunha*.



Para os filmes de HMDSO e HMDSN polimerizados observou-se um decréscimo da tensão residual de compressão ao longo do tempo, sendo que para o HMDSN polimerizado observou-se também uma inversão no caráter da tensão mecânica de compressivo para tensivo. Esse comportamento foi explicado devido aos rearranjos atômicos que se dão através de reações químicas entre os próprios radicais livres armazenados no filme.

Para os filmes de benzeno polimerizado, ao contrário, observou-se um aumento das tensões residuais de compressão ao longo do tempo. Concluiu-se que houve incorporação de moléculas espúrias ao polímero tais como oxigênio, nitrogênio e vapor d'água por meio de reações químicas com os radicais livres presentes nesses polímeros e/ou por absorção desses elementos.

Constatou-se que as tensões mecânicas residuais apresentadas pelos filmes de benzeno polimerizado são de até duas ordens de grandeza maiores que nos filmes de HMDSN e HMDSO polimerizados. Por outro lado, observou-se em alguns filmes poliméricos obtidos à partir do benzeno, falhas por descolamento do filme ocasionadas por tensões residuais de compressão demasiado elevadas, que superaram as forças de adesão do filme ao substrato.

Com respeito a adesão dos filmes aos diferentes substratos empregados, constatou-se uma adesão excelente para os filmes de HMDSN e HMDSO polimerizados sobre vidro, cobre e alumínio polido e não polido, o que nos leva a acreditar que exista um forte ancoramento dos filmes a esses substratos, somado ainda às interações do tipo forças de van der Waals certamente presentes. Ressalta-se ainda a estabilidade destes filmes, o que caracteriza suas baixas tensões



mecânicas residuais.

A boa adesão observada para os filmes de benzeno polimerizados sobre substratos de alumínio não polido e sobre cobre, está relacionada com o tipo de camada interfacial formada, de ancoramento mecânico e de ligações químicas, respectivamente, o que acreditamos sobrepor suas altas tensões mecânicas residuais.

Os processos corrosivos em água do mar, são um produto da origem de uma célula galvânica, gerada no momento em que a camada óxida sobre o substrato foi rompida. Isto deu origem a mecanismos de corrosão direcionados desde o canal de ruptura para a interface filme/substrato. Efeitos do cloro e sódio, presentes na água do mar, tornaram o meio mais agressivo propiciando uma maior taxa de corrosão. Contudo, se a integridade do filme for mantida, provavelmente a corrosão não ocorrerá, o que caracteriza os filmes poliméricos de HMDSN e HMDSO como excelentes camadas protetoras.



CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CARLSSON, C. M. G., & JOHNSON, K. S., *Surface and Interface Analysis*, 20 (1993) p. 441.
- [2] SHIEN, H. T. & HSU, J. S., *Thin Solid Films*, 252 (1994) p. 13.
- [3] BOURREAU, C., CATHERINE, Y., e GARCIA, P., *Materials Science and Engineering A*, 39 (1991) p. 376.
- [4] SCHREIBER, P., WERTHEIMER, M. R. e WROBEL, A. M., *Thin Solid Films*, 72 (1980) p. 487.
- [5] YAMAGISHI, F. G., GREGOR, D. D., SHIMITZ, A. E. e MÜLLER, J., *Thin Solid Films*, 24 (1981) p. 427.
- [6] BAZYLENKO, M. V., GROSS, M., SIMONIAN, A. e CHU, P. L., *J. Vacuum Science Technol. A*, 14 (1996) p. 336.
- [7] GROSS, M., KONG, S. O., HORWITZ, C. M. e KWOK, X. Y., *Thin Solid Films*, 138 (1990) p. 193.
- [8] WEICHART, J. & MÜLLER, J., *Prog. Colloid. Polymer Science*, 85 (1991) p. 111.
- [9] WEICHART, J. & MÜLLER, J., *J. Membranes Science*, 86 (1994) p. 87.
- [10] INAGAKI, N., *J. Applied Polymer Symp.*, 42 (1988) p. 327.
- [11] CHINN, J. A., *Biomaterials*, 13 (1992) p. 322.
- [12] VIENKEN, J., DIAMANTAGLAN, M., HAHN, C., KAMUSEWITZ, H. E PAUL, D., *Artificial Organs*, 19 (1995) p. 398.
- [13] McMILLIN, C. R., *Rubber Chemistry and Technology*, 67 (1994) p. 417.



- [14] RATNER, B. D., *J. Biomedical Materials Resistence*, 27, 837 (1993).
- [15] COBURN, J. W., *IEEE Transitions on Plasma Science*, v. 19, n. 6, dez, (1991).
- [16] CHEREMISSINOFF, N. P., *Journal Minerals*, v. 42, jan, p. 10 (1990).
- [17] LEON SHOHET, J., *IEEE Transitions on Plasma Science*, v. 19, n. 5, outubro, (1991).
- [18] RATNER, B. D., *Surface and Interface Analysis*, 23 (1995) p. 521.
- [19] PIZZOFERRATO, A., ARCIOLA, C. R., CENNI, G., CIAPETTI, G. e SASSI, S., *Biomaterials*, 16 (1995) p. 361.
- [20] MORITA, S. E HATTORI, S., Application of Plasma Polymers, *Plasma Deposition, Treatmentend end Etching of Polymers*, Academic Press, New York (1990).
- [21] MORINARA A. & Y. ASANO, *J. Applied Polymer Science*, 27 (1982) p. 2139.
- [22] SHIOSAWA, T., MORAES, M. A. B., e SCARMINIO, J., *J. Applied Physics* 70 (1991) p. 4888.
- [23] MOTA, R. P., SHIOSAWA, T., DURRANT, S. F. e MORAES, M. A. B., *J. Vacuum Science Technollogy A*, 13 (1995) p. 2747.
- [24] PETASH, W., BAUMGÄRTER, K., RÄUCHLE, E. e WALKER, M., *Surface, Coatings and Technology*, 59 (1993) p. 301.
- [25] YASUDA, H., General Characteristics of Plasma Polymers, *Plasma Polimerization*, Academic Press, Orlando, cap. 10 e 11 (1985) p 361-369



- [26] GILBERT, C. M., CARLSSON & JOHANSSON, K. S., *Surface and Interface Analysis*, 20 (1993) p. 441.
- [27] BOENIG, H. V., *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology*, Technomics Publishing, Lancaster (1988).
- [28] BUNSHAH, R. F., *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 18, n. 6, dezembro, (1970).
- [29] MILLARD, M., In: HOLLAHAN, J. R., BELL, T., *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*, Wiley, New York, (1974).
- [30] American Society for Testing and Materials, *Definition of terms relating to adhesion*, ASTM D 907-70, Philadelphia, PA. (1987)
- [31] PULKER, H. K., Coating on Glass, *Elsevier Science Publ. Co.*, cap. 5, p. 64 (1984).
- [32] CHAPRA, K. L., *Thin Solids Phenomena*, McGrill-Hill Book Collection, cap. 5, 266 (1969).
- [33] CAMPBELL, D. S., Mechanical Properties of Thin Films. In: MAISSEL, L. I., *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, New York, cap. 12, (1970).
- [34] BADAWI, K. F., NAUDON, A. E GAUDEAU, P., *Applied Surface Science*, 65 (1993) p. 99.
- [35] STRONG, J., *Review Science Instr.*, 6 (1935) p. 97.
- [36] VALLI, J. *Vacuum Science Technology A4*, 6 nov./dez. (1986).
- [37] GREENE, J. E., WOODHOUSE, J. e PESTES, M., *Rev. Sci Instrum.*, v. 45, n.6, junho (1974).

- [38] BABA, S., KIKUCHI, A. e KINBARA, A., *A4*, n.6, nov/dez (1986).
- [39] BUTLER, D. W., STODDART, C. T. H. e STUAST, P. R
- [40] BRAY, R. C., QUATE, C. F., CALHOU, J., KOCH, R., *Thin Solid Films*, 74 (1980).
- [41] SHARMA, A. K. ,YASUDA, H., *J. Adhes.* 13, 201, (1982)
- [42] SINHA A. K., LEVINSTEIN H. J. E SMITH T. E., *J. Applied Physics*, 49 (1978) p. 2423.
- [43] SCARMÍNIO, J., *Propriedades mecânicas em filmes de Nb/Pd*, Tese de Doutorado, Campinas: UNICAMP, 207p(1989)
- [44] ANSI/ASTM D-3359-87, *Annual Book of ASTM Standards*,ASTM, Philadephia (1987)
- [45] MOTA, R. P., GALVÃO,DURRANT, S. F., MORAES, M. B., Fluorinated Polymer Films from RF Plasmas Containing Benzene and Sulfur Hexafluoride Mixtures, *Thin Solid Films*, 220, (1992) 295p.
- [46] MOTA, R. P., GALVÃO, D., DURRANT, S. F., MORAES, M. B., DANTAS, S. O. e CANTÃO, M., HMDSO Plasma Polymerization and Thin Films Optical Properties, *Thin Solid Films*, 270, (1995) 109p
- [47] I. TAJIMA AND M. YAMAMOTO, *J. Polym. Science Polymer Chem.* Ed. 23 (1985) p. 1737.
- [48] SHIOSAWA, T., *Tensão Mecânica Residual em Filmes de Polimeros*



Depositados em Plasma de Acetileno, Tese de Doutorado,
Campinas: UNICAMP, 79 p.,(1992)

[49] A. MORINAKA AND Y. ASANO, *J. Applied Polymer Science*, 27 (1982)
p.2139.

[50] MOROSOFF, N., Plasma-Polymerized Organosilicones and
Organometallics. In: d'AGOSTINO, R., *Plasma Deposition,
Treatment and Etching of Polymers*, Academic Press, San Diego,
cap. 3, (1990)p. 200-201

[51] American Society for Testing and Materials, *Standard Specification for
Substitute Ocean Water*, ASTM D 1141, Philadelphia, PA. (1990).

[52] SMITH, C. O., *The Science of Engineering Materials*, 2nd ed., Prentice-
Hall Inc., New Jersey, (1977).



TRABALHOS PUBLICADOS

- [1] RAMALHO, C.Z., CIOFFI, M. O. H., KLAFFKE, B., MOTA, R. P., HONDA, R.Y., ALGATTI, M. A., VOORWALD, H. J. C. e KAYAMA, M. E., *Study of the Mechanical Stability of HMDSN Plasma Polymerized Thin Films*. Submetido à revista Polymer Preprints, (1996).
- [2] DUPOUY, B. K., RAMALHO, C. Z., CIOFFI, M. O. H., MOTA, R. P., ALGATTI, M. A., HONDA, R. Y. e VOORWALD, H. J. C., *Mechanical Properties of Silicon Contained Plasma Polymerized Films*, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, USA, abril (1997), submetido à revista Thin Solids Films.
- [3] B. K. DUPOUY, C. Z. RAMALHO, M. O. H. CIOFFI, R. P. MOTA, M. A. ALGATTI, R. Y. HONDA AND H. J. C. VOORWALD, *Stability of and Adhesion of Plasma Polymerized Hexametildisiloxane Films*, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, USA, abril (1997), submetido à revista Thin Solids Films.
- [4] KLAFFKE, B., RAMALHO, C.M.Z., DOMINGOS, R.C., MOTA, R.P., ALGATTI, M.A., WOORWALD, H.J.C., *Análise Estrutural e da Tensão Mecânica Residual em HMDSO Polimerizado a Plasma*, Resumo do XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, p. 392 (1996)
- [5] RAMALHO, C.M.Z., DUPOUY, B.K.D., TEIXEIRA, R.C., MOTA, R.P., ALGATTI, M.A., HONDA, R.Y. e VOORWALD, H.J.C., *Estudos Estruturais e Limiar de Fratura em Siloxanos Polimerizados a Plasma*, XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, p. 396 (1996)
- [6] DUPOUY, B.K., RAMALHO, C.M.Z., MOTA, R.P., ALGATTI, M.A., HONDA, R.Y., *Evolução da Tensão Mecânica no HMDSO/O₂/C₆H₆ Polimerizado a Plasma*, Resumos da 48ª reunião anual da SBPC (1996)

APÊNDICES



TRABALHOS PUBLICADOS E SUBSCRITOS:

ANEXO A - Study of the Mechanical Stability of HMDSN Plasma Polymerized Thin Films.

C. Z. Ramalho, M. O. H. Cioffi, B. Klaffke, R. P. Mota, R.
Y. Honda, M. A. Algatti, H. J. C. Voorwald and M. E.
Kayama.

Trabalho aceito para publicação na revista Polymer
Preprints (1997).



STUDY OF THE MECHANICAL STABILITY OF HMDSN PLASMA POLYMERIZED THIN FILMS

C. Z. Ramalho, M. O. H. Cioffi, B. Klaffke,
R. P. Mota, R. Y. Honda, M. A. Algatti,
H. J. C. Voorward and M. E. Kayama

UNESP-Universidade Estadual Paulista, Campus de
Guaratinguetá, 12500-000 Guaratinguetá, SP, Brazil

Introduction

The adhesion of thin films to different substrates is a subject of great importance in many technological issues, encompassing electronic industry where thin films are used in many kind of applications, as for instance in protective coatings, in food and drugs packaging, or like electronic devices where several superimposed layers are frequently required [1-3]. The degree of adhesion of thin films has received considerable attention of scientific community recently. The high degree of adhesion of films to their substrates or to another films is essential in most applications. However a combination of poor adhesion and high film stress is essentially troublesome. The word adhesion is frequently used in a broad sense to describe the sticking together of two materials with or without an intermediate layer and the terms autohesion and heterohesion have been introduced to describe situations where the two materials are identical or dissimilar, respectively. So, these words are used to describe complex situation since the average adhesive joint has two interfaces at which adhesive failure can occur and three regions of possible cohesive failure. The adhesion should be strictly reserved for the bonding at an interface between two different materials and carries the implication of intimate contact at the interface. There are several methods to characterize the adhesion as mechanical methods like Scotch-tape test, abrasion test, bend and stretch test, shearing stress test, direct pull-off methods, scratch test, peeling test [4-7] and non-mechanical methods like x-ray diffraction test and others[8]. These methods can be qualitative or quantitative. In addition of adhesion study, the residual stress has influenced the mechanical properties of thin films, specially the stability of these materials. Thin films are stressed even without the application of external loading and are said to possess internal or residual stresses. The origin and nature of these internal residual stresses are the sources of many mechanical effects in films. The presence of residual stresses is usually undesirable but there are cases where they are beneficial. Tempered glass and shot-peened metal surfaces rely on



residual compressive stresses to counteract harmful tensile stresses applied in service. In this work we deposited thin plasma polymer films using Hexamethyldisilazane (HMDSN) as monomer. These polymer were grown on glass substrates and the adhesion polymer-substrates was investigated. Residual stress measurements were also performed to investigate the role of intrinsic stress in the mechanical stability of the film.

Experimental

The experimental arrangement used for plasma polymer deposition was essentially the same one already described elsewhere [9]. Briefly, it consist of a Pyrex reactor of 17 cm internal diameter and 40 cm length. The HMDSN was fed to the reactor via needle valves and the experiment was carried out in continuous gas flow regime. The vacuum system was constituted by diffusion and mechanical pumps. The operating pressure was controlled by Pirani type gauge operating in voltage controlled mode. The HMDSN pressure was kept in 0,6 mBar and a negative d.c. supply was set in 800 V between two parallel electrodes with 5,5 cm of diameter whose separation was 1,5 cm. For adhesion measurements we deposited our polymers on microscopic glass substrates and two methods were used: the Adhesive Scotch-tape and a method adopted by the American Society for Testing and Materials (ASTM). In this test the polymer/substrate is immersed in boiling water and periodically examined to see if the surface coated layer starts to peel off from the glass. If the boiling time exceeds 8 hours, the adhesion is generally considered to be excellent. The residual stress measurements were performed by the bending beam method [10] using the apparatus already described in literature [11]. The polymer films were deposited on very thin microscopic glass substrate with 150 μm thickness.

Results and Discussions

It is shown in figure 1 the time dependence of the residual mechanical stress in plasma polymerized HMDSN of 0.9 μm thickness, grown up from a DC excited plasma kept at 800 V and 0.6 mbar. It is observed that the residual stress reduces to approximately 600% of the initial value, (measured immediately after the exposition of the film to the atmospheric environment), in 20 hours. In spite of its reduction the mechanical stress remains compressive during all the measurements. This behavior is mainly due to the recombination processes of the free radicals with oxygen,



nitrogen and water molecule present in atmospheric environment. The neutralization of these radicals stabilizes the surface causing relaxation of the residual stress due structural changes in polymeric chains. This essentially occurs because during the polymer formation many chemical units are aggregated to the chains without complete neutralization. These reactive sites may recombine among themselves or remain in certain positions of the polymeric chain, giving origin to chemical unstable units. Therefore the film may present a great amount of charged structures at the surface that will react with the components of atmosphere, when exposed to the air, in a rate that is not constant in time. These reactions may increase the degree of cross-linking causing the stabilization of the film. The adhesion of the films was measured for HMDSN polymerized over thin glass substrates. All the films resisted to the Scotch tape test, showing a excellent adhesion from this point of view. The films were submitted subsequently to the boiling water test with distillate water and seawater. The results obtained are shown in figure 2. It can be appreciated that the film submitted to action of boiling distillate water (fig.2.a) remained almost unchanged, presenting a small number of spots (white spots) without film. The remove here is attributed to small localized imperfections in film structure. In fig.2.b is observed that the action of the boiling seawater produced an expressive number of spots due to the corrosion processes produced by the chlorine and sodium ions present in the aqueous medium. It should be stressed here that the adhesion of our films were very high since they resisted for more than 8 hours to the boiling water environment, even the high corrosive seawater.

Acknowledgments

We would like to thank FAPESP, CNPq and CAPES for financial support.

References

1. N.P. Cheremissinoff
JOM, Jan, 10 (1990).
2. B.D. Ratner
J.Biomed. Mater. Res, 27, 837 (1993).
3. S. Morita and S. Hattori
Applications of Plasma Polymers in "Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers", Academic Press, New York (1990).



4. K.L. Mittal
Electrocomp. Sci. Technol. 21, 3 (1976).
5. W.G. Dorfeld
Thin Solid Films 47, 241 (1977).
6. M. Laugier
Thin Solid Films 76, 289 (1981).
7. B.N. Chapman
Aspects Adhes. 6, 43 (1974).
8. B.N. Chapman
J. Vac. Sci. Technol. 11, 106, (1974).
9. J.M.T. Bartelega
M.S. Thesis - UNESP/FEG/DFQ - Guaratinguetá
Brazil - 1991.
10. M. Tong and K.L. Saenger
J. Appl. Phys. Sci. 38, 937 (1989).
11. T. Shiosawa
M.S. Thesis, IFGW/UNICAMP, Brazil - 1991.
12. H. Yasuda
"Plasma Polimerization", Academic Press,
Orlando, 1985.
13. R. d'Agostino
"Plasma Deposition, Treatment, and Etching of
Polymers", Academic Press, New York, 1990.



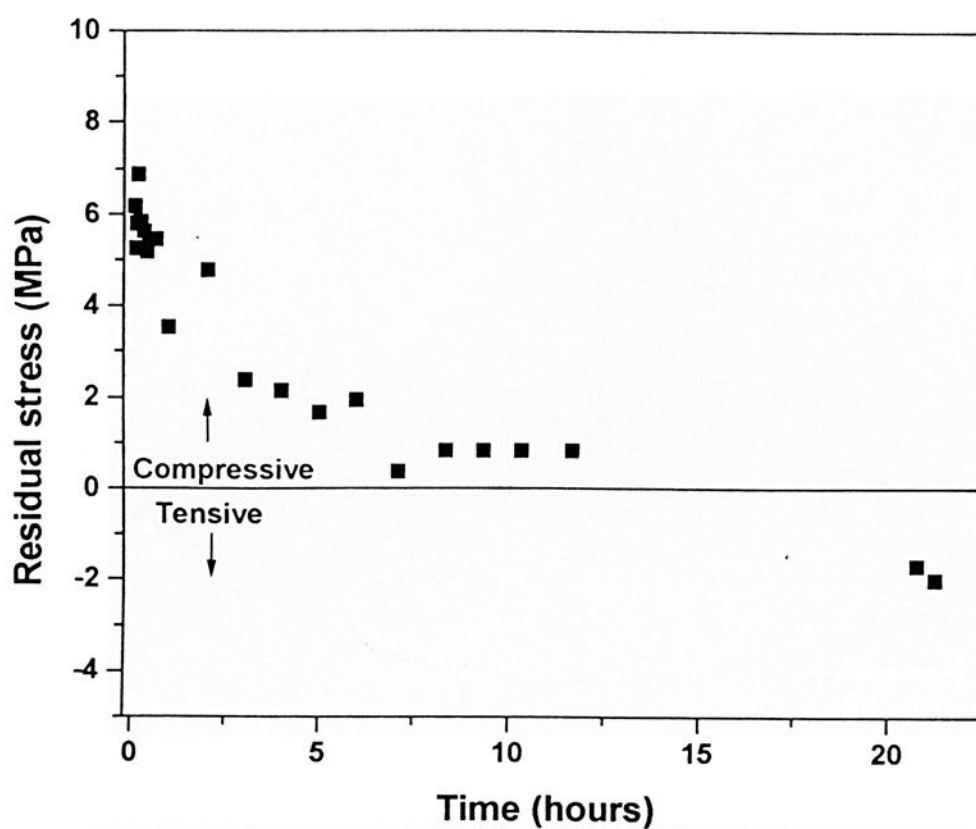


Fig. 1. Time dependence of the residual mechanical stress for plasma polymerized HMDSN films

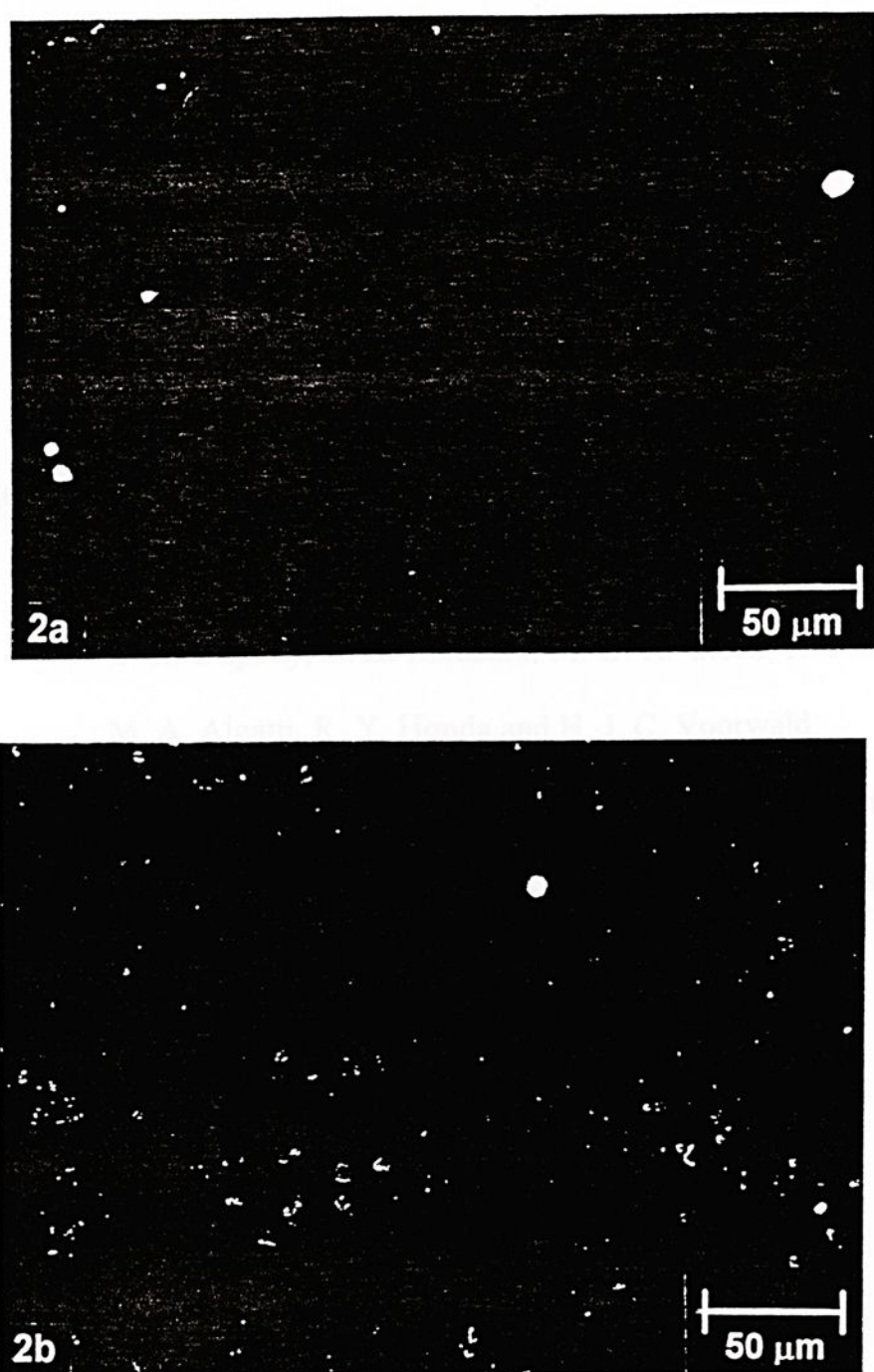


Fig. 2. Photographs of HMDSN films exposed to distillate boiling water (a) and boiling seawater (b). The white spots corresponds to regions where film was removed.

**ANEXO B - Mechanical Properties of Silicon Contained Plasma
Polymerized Films.**

B. K. Dupouy, C. Z. Ramalho, M. O. H. Cioffi, R. P. Mota,
M. A. Algatti, R. Y. Honda and H. J. C. Voorwald.

Trabalho aceito para apresentação na International
Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San
Diego, USA, abril (1997).



MECHANICAL PROPERTIES OF SILICON CONTAINED PLASMA POLYMERIZED FILMS

B. K. Dupouy, C. Z. Ramalho, M. O. Cioffi, R. P. Mota,

M. A. Algatti, R. Y. Honda and H. J. C. Voorwald*

DFQ-FE-UNESP-Campus de Guaratinguetá, 12500-000, Guaratinguetá, SP, Brazil

()DMT-FE-UNESP-Campus de Guaratinguetá, 12500-000, Guaratinguetá, SP, Brazil*

abstract

Silicon contained plasma polymerized films have been applied in many current technological issues encompassing microelectronics as well as biomaterials. Therefore the long term mechanical stability of such films is of key importance. In this work we measured the time evolution of stress in plasma polymerized Hexamethyldisiloxane and Hexamethyldisilazane deposited over thin Pyrex substrates. The measurements of the curvatures radius of the substrates due to the deposited polymeric film revealed mechanical stresses varying from 5 to 10 MPa. It was observed that during the first three hours all the films exhibited compressive stress. In some samples the compressive stress evolve to a tensive stress. It was also observed that the stress decreases with the film thickness. The adhesion of the films to the substrates for different plasma conditions was measured. The results shown a good film adhesion for all plasma conditions used in the experiments.



INTRODUCTION

Plasma polymerized films have been used in many current technological issues encompassing microelectronics, biocompatible materials, thermosensitive devices, optical filters, permoselective membranes, recovering of special plastics for food and drug packing, special coatings for surface protection against corrosion and so on [1-8]. The reason for this broad band of applications is that such films present a highly cross-linked three dimensional structure, pinhole free with good adhesion to several different kind of substrates. All these properties make them appropriate for using as interface between two different medium, specially in biocompatible materials used for surgical purposes [9,10]. In several applications is fundamental that the mechanical stability of the film as well as other physical and chemical properties remain unchanged for a long time. Therefore the study of the mechanical stability of such films is of key importance for all above mentioned applications. The mechanical characterization of the film comprises the study of the residual stresses and how it evolves as time goes, the study of the film adhesion to the substrates and so on [11-15].

The deposition of a film over a substrate originates residual stress that are closely related with the conditions in which the films were grown, like substrate temperature, roughness and cleanness, amount of free radicals trapped to the film surface and bulk, rate of growth and so on [15].

In this paper is presented the results concerning the time evolution of mechanical stress in plasma polymerized hexamethyldisiloxane (HMDSO) and hexamethyldisilazane (HMDSN) after its exposure to the external environment. It was also performed, for films deposited over glass substrates, adhesion tests using distillate boiling water in order to probe the mechanical stability of the films.



EXPERIMENTAL

The experimental set up is composed by a cylindrical Pyrex chamber with 17 cm of diameter and 40 cm of height provided with two disk-shaped parallel stainless steel electrodes with 7 cm of diameter whose separation could be controlled in order to keep the plasma homogeneity. The typical separation used in the experiments was 3 cm. The vacuum inside the plasma chamber is kept by a rotary vane vacuum pump whose pump speed is $12 \text{ m}^3/\text{h}$. Before starting each experiment the chamber was purged several times with Argon and pumped down to 10^{-5} Torr by a diffusion pump whose pump speed is $19.3 \text{ m}^3/\text{h}$. The 99.9 % pure liquid Hexamethyldisilazane (HMDSN, $\text{Si}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_6$) and Hexamethyldisiloxane (HMDSO, $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$), kept in a 10 cm^3 half filled glass chamber were fed in a vapour form into the plasma chamber through needle valves and flowmeters. The pressure within the chamber was monitored by a PiraniTM vacuum gauge previously calibrated against a capacitive manometer (Datametrics barocelTM 600). The DC excited plasma was kept by a power supply operating between 0 to 2 kV. A schematic diagram of the experimental set up is shown in figure. 1.

The residual stress of the polymeric films, σ here in, was measured using the bending method [16]. Briefly the method consists in measuring the deviation of a laser beam from its equilibrium position by a thin substrate, curved due the action of a thin film deposited over its surface. The measurement of the distance between the spots of a laser beam projected over a screen, deviated by the same point over the substrate before and after the deposition of the polymeric film allows one to determine the change of the of the substrate's curvature radius due to the film stress. The schematic diagram of the experimental apparatus used for σ measurements is shown



in figure 2. From the measurements of the curvature radius one may determine σ directly using the following equation [12,16]:

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu)t_f} \left[\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right] \quad (1)$$

here E_s and ν are substrate's Young modulus and Poisson coefficient respectively, t_s and t_f are the substrate and film thickness, respectively. The substrate thickness is approximately 150 μm . R_f is the curvature radius of the substrate with the polymeric film deposited over its surface and R_i is the curvature radius of the substrate before the film deposition. Film thickness was measured using a surface profiler Alpha Step Tencor 100TM.

The adhesion tests were performed using the so called ScotchTM Tape or Adhesive Tape Test [17] adopted by the American Society for Testing and Materials (ASTM) and to the immersion test developed by Sharma and Yasuda [18]. The test consists in immerse the substrate coated with the film in boiling distillate water and remove it periodically to see if the surface coated layer starts to peel off from the substrate. If the boiling time exceeds 8 eight hours and the substrate still remains covered by the film, its adhesion is considered to be excellent. In spite of their inherent qualitative aspect these tests may give an idea about the mechanical quality of the plasma polymerized films.

RESULTS

Figure 3 shows the time dependence of the residual stress in plasma polymerized HMDSO exposed to atmosphere. It is observed that the residual stress decreases continuously from approximately 3.5 MPa to 0.3 MPa in 125 hours. For



explaining the decrease of the residual stress one may consider the conditions under which the film was polymerized as well as the structure of the monomer. HMDSO has only single chemical bonds being the methyl groups directly bonded to the silicon atoms. After the exposure to the plasma these chemical bonds are broken and the polymeric film start to grow over the substrate's surface under action of a continuous bombardment of energetic particles like ions, excited molecules, atoms and free radicals forming a very complicated structure that was partially resolved by Tajima and Yamamoto using NMR spectra, elemental analysis and ESCA [19]. Figure 4 shows a simplified schematic diagram of the HMDSO structure proposed by Tajima and Yamamoto. It can be seen that the structure presents a high degree of cross-linking and a great quantity of free radicals. These free radicals may have a short or long lifetime depending on the recombination speed at the film surface or in the film bulk. Normally the neutralization processes occurs involving chemical reactions between free radicals and hydrogen or oxygen. The compressive stress is typical of the polymeric films and is closely related to the mechanisms of polymer film growth [15]. The building blocks are formed within the plasma but the material aggregation to form the film structure is most of the time a surface assisted processes. Therefore the formation of a coherent film by plasma polymerization can be seen as continuous wedging processes. This wedging effect gives rise to an expansive stress [20]. The decreasing of the compressive stress shown in figure 3 must be attributed to neutralization of the free radicals by free radicals present in the film structure. This processes increases the crosslinking level producing a densification of the film.

A quite similar behaviour for plasma polymerized HMDSN is presented in figures 5 to 7, for depositions carried out at 0.6, 0.8 and 1.0 mbar, respectively. The comparison of these results shows that the time behaviour of the residual stress does not depend significantly on pressure.



In spite of the inexistence in literature, up to our knowledge, of a resolved structure for plasma polymerized HMDSN, it is reasonable suppose that its structure must be as complicated as the HMDSO one. Under this picture, the highly crosslinked structure with many free radicals with unbalanced chemical bonds, open the possibility of chemical neutralization through recombination processes among free radicals. This processes increases the crosslinking level causing a densification of the film. The resulted reduction of film volume produces a transition from the compressive regime to the tensile one, presenting a residual stress of approximately 7 MPa after 180 hours, as can be appreciated from figure 5.

Quite similar results were observed for norbornadiene and hexamethyldisiloxane deposited over silicon wafers. The thermal annealing of the films at temperatures of 100-300 °C resulted in transition from compressive to tensile [21]. The simultaneous decrease in free radical density suggested that the reaction of trapped radicals to form additional crosslinks resulted in a densification of the film.

The adhesion of the polymeric films to different substrates is strongly dependent on the plasma polymerization mechanisms, the parameters used during the deposition processes as well as the substrate's surface conditions. The ScotchTM test revealed a good adhesion for plasma polymerized HMDSN and HMDSO deposited on microscope glass slides. The substrate surface analysis using an optical microscope did not show any film dislocation after the remove of the tape. The area covered by the adhesive tape was approximately 20 % of the total area of the film. Therefore in a scale from 0 to 5, according the ASTM the HMDSN and HMDSO films presented an adhesion corresponding to 5. This means that the films can not be peeled off by the tape. After the adhesive tape test the films were submitted to the immersion test in distilled boiling water previously described. Figure 8 shows the photographs taken with an optical microscope of HMDSN films deposited on microscope glass plates. It is shown that the film remains pratically unchanged after



the immersion in distilled boiling water for eight hours. There is not any observable dislocation from the substrate surface. According to this test the adhesion of the film is considered to be excellent. The results obtained are credited to the strong mechanical anchoring of the film to the substrate's surface due to van der Waals interactions associated with the low residual stress values observed for this films. Generally the residual stress in a plasma polymerized hydrocarbons is two or three orders of magnitude higher than the values obtained for HMDSN and HMDSO films.

CONCLUSIONS

It was shown in the present paper that the DC excited HMDSO and HMDSN plasmas are efficient in producing a very highly cross-linked polymeric films with an amorphous structure that keep many free radicals aggregated to the structure as well as many functional groups from the monomer. The aggregation of free radicals with unbalanced chemical bonds produces an expansive effect that originates a compressive stress over the substrate. The neutralization of free radicals mainly due to recombination processes with other free radicals produces the reduction of the residual compressive stress that may evolve to a tensile one. The final relatively low residual stress as well as the strong anchoring of the polymeric films due van der Waals interaction with the substrate gives origin to a very stable films that resisted to the action of boiling distilled water for periods higher than eight hours without any peeling. Therefore one may conclude that such class of plasma polymerized films constitute a good protection for many different kind of substrates



ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank FAPESP, CNPq and CAPES for the financial support and Dr. Ângelo Luiz Gobbi from CPqD-TELEBRAS for the measurements of film thickness.

1. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
2. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
3. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
4. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
5. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
6. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
7. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
8. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
9. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
10. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
11. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
12. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
13. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
14. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
15. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
16. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
17. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.
18. J. H. Burroughes, R. H. Friend and H. N. Gard, *Nature*, **396** (1999) 121.

REFERENCES

1. C. M. G. Carlsson and K. S. Johnsson, *Surface and Interface Analysis*, 20 (1993) 441.
2. H. T. Shien and J. S. Hsu, *Thin Solid Films*, 252 (1994) 13.
3. C. Bourreau, Y. Catherine and P. Garcia, *Materials Science and Engineering A*, 39 (1991) 376.
4. P. Schreiber, M. R. Wertheimer and A. M. Wrobel, *Thin Solid Films*, 72 (1980) 487.
5. F. G. Yamagishi, D. D. Gregor, A. E. Shimitz and J. Müller, *Thin Solid Films*, 24 (1981) 427.
6. M. V. Bazylenko, M. Gross, A. Simonian and P. L. Chu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14 (1996) 336.
7. M. Gross, S. O. Kong, C. M. Horwitz and X. Y. Kwok, *Thin Solid Films*, 138 (1990) 193.
8. J. Weichart and J. Müller, *Prog. Colloid. Polym. Sci.*, 85 (1991) 111.
9. B. D. Ratner, *Surf. Interface Anal.*, 23 (1995) 521.
10. A. Pizzoferrato, C. R. Arciola, G. Cenni, G. Ciapetti and S. Sassi, *Biomaterials*, 16 (1995) 361.
11. A. Morinara and Y. Asano, *J. Appl. Polymer Sci.*, 27 (1982) 2139.
12. T. Shiosawa, M. A. B. Moraes and J. Scarminio, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 4888.
13. R. P. Mota, T. Shiosawa, S. F. Durrant and M. A. B. Moraes, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13 (1995) 2747.
14. W. Petash, K. Baumgärter, E. Räuchle and M. Walker, *Surface and Coatings Technology*, 59 (1993) 301.
15. H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando, 1985.



16. A. K. Sinha, H. J. Levinstein and T. E. Smith, J. Appl. Phys., 49 (1978) 2423.
17. J. Strong, Rev. Sci. Instr., 6 (1935) 97.
18. A. K. Sharma and H. Yasuda, J. Adhes. 13 (1982) 201.
19. I. Tajima and M. Yamamoto, J. Polym. Sci. Polymer Chem. Ed. 23 (1985) 1737.
20. N. Morosoff, in Riccardo d'Agostino (ed.), Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers, Academic Press, New York, 1990, p. 1.
21. A. Morinaka and Y. Asano, J. Appl. Polymer Sci., 27 (1982) 2139.



FIGURE CAPTIONS

FIGURE 1 Schematic diagram of the experimental set up used for HMDSO and HMDSN plasma polymerization.

FIGURE 2 Schematic diagram of the experimental set up used on residual stress measurements of the plasma polymerized films.

FIGURE 3 Time evolution of the residual stress for 600 nm HMDSO polymerized at 800 V and 0.4 mbar.

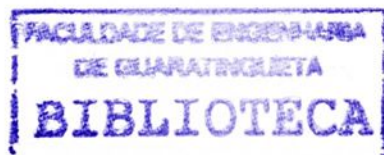
FIGURE 4 Structure proposed for HMDSO plasma polymer on the basis of solid state ^{29}Si and ^{13}C NMR spectra, elemental analysis and ESCA, after E. Tajima and M. Yamamoto [19].

FIGURE 5 Time evolution of the residual stress for 1100 nm HMDSN polymerized at 800 V and 0.6 mbar.

FIGURE 6 Time evolution of the residual stress for 540 nm HMDSN polymerized at 800 V and 0.8 mbar.

FIGURE 7 Time evolution of the residual stress for 740 nm HMDSN polymerized at 800 V and 1.0 mbar.

FIGURE 8 Micrograph of plasma polymerized HMDSN deposited over glass substrates. **a-)** before the immersion on distilled boiling water. **b-)** after being eight hours immersed on distilled boiling water.



373



FIGURE 1

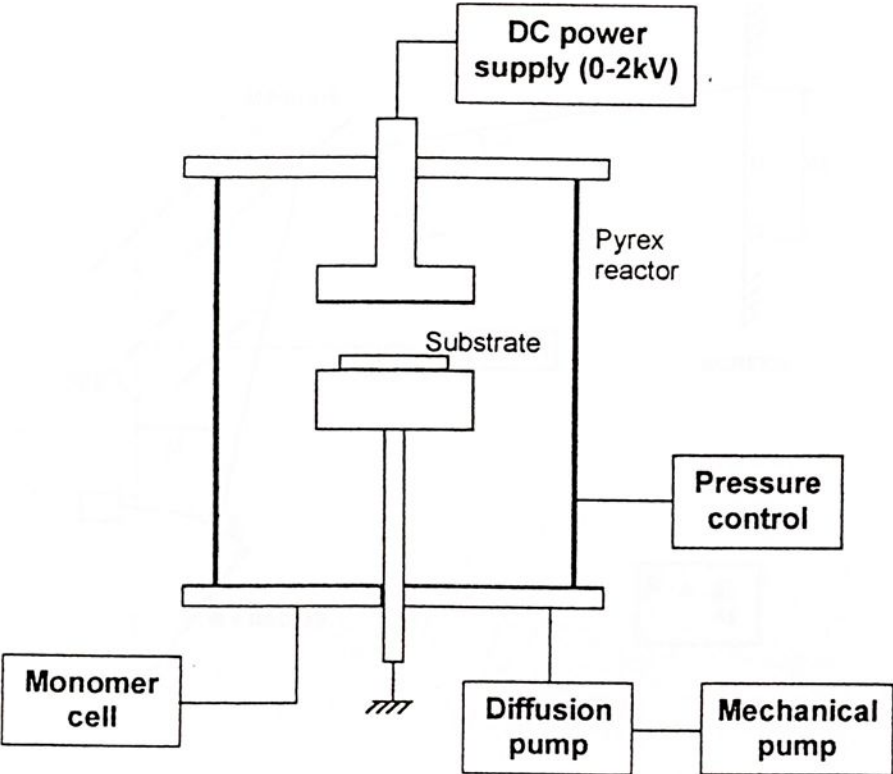


FIGURE 2

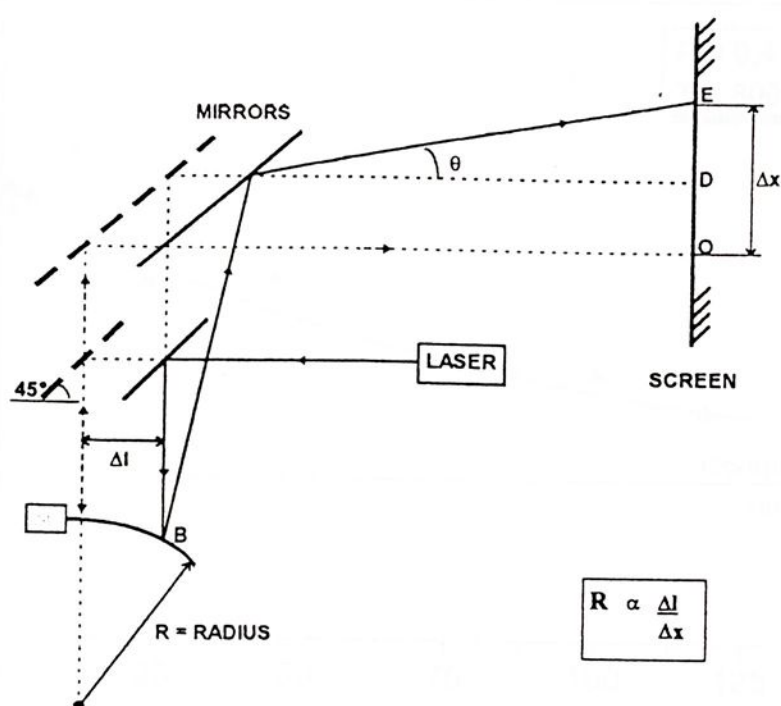


FIGURE 3

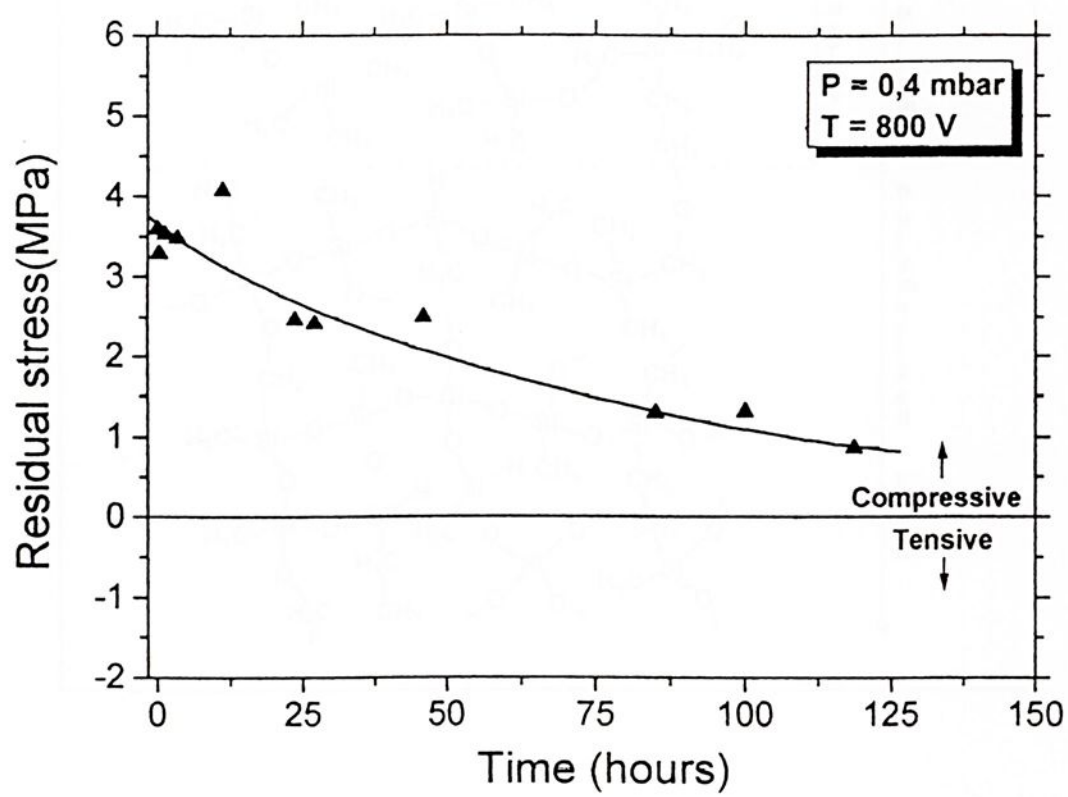


FIGURE 4

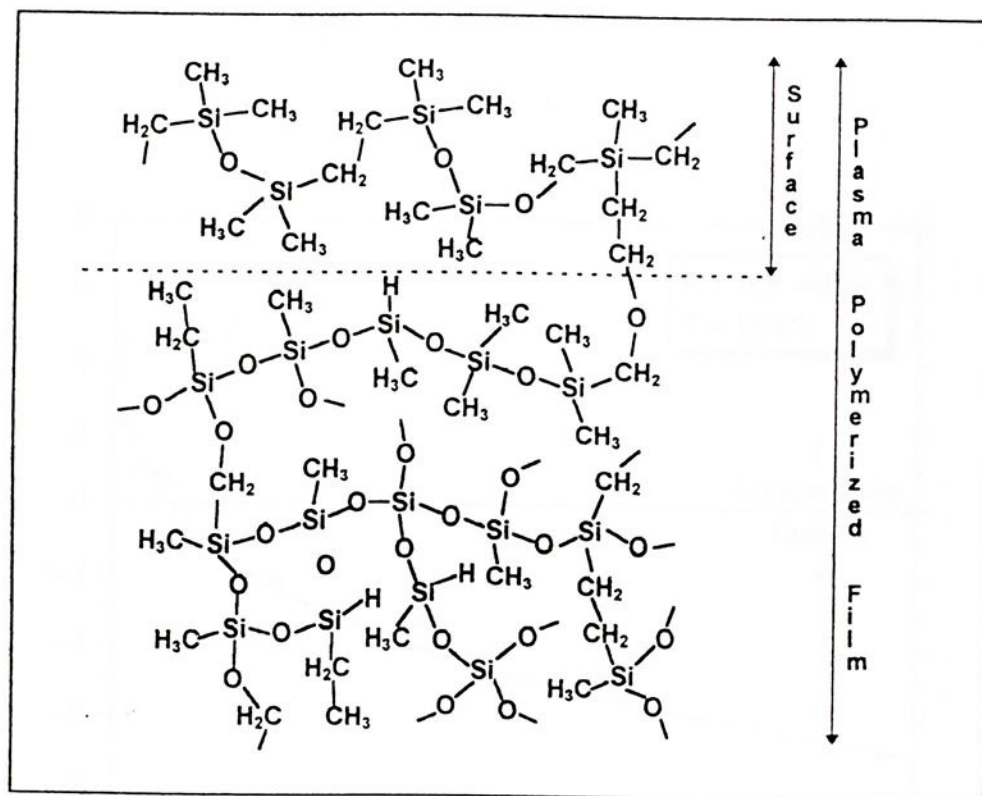


FIGURE 5

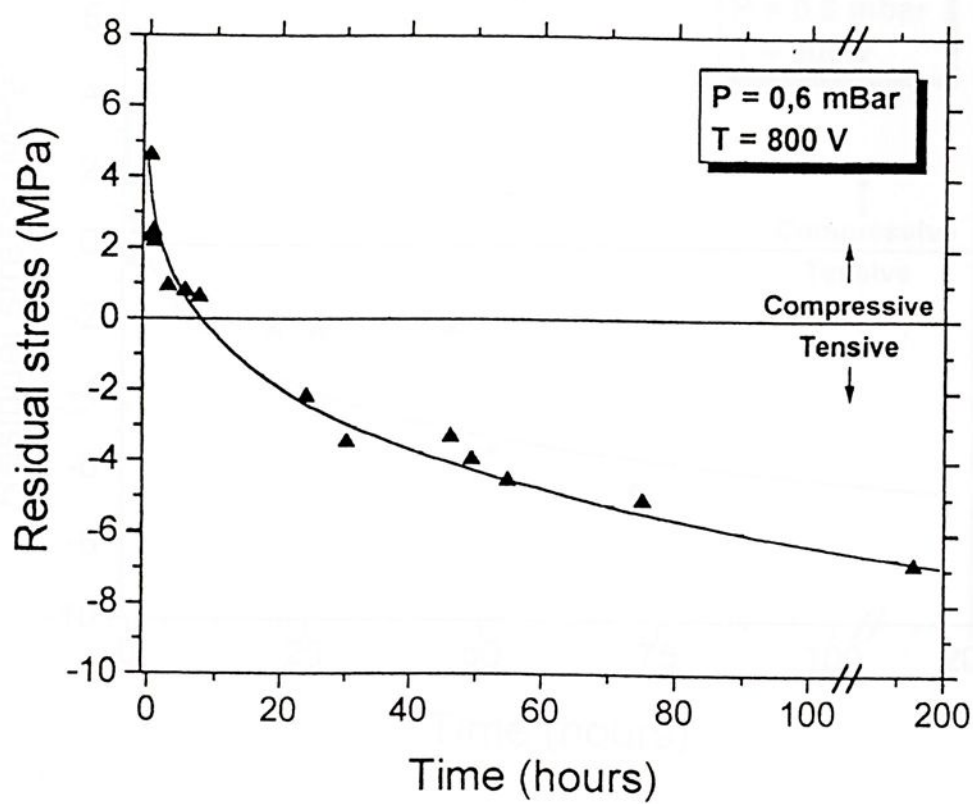


FIGURE 6

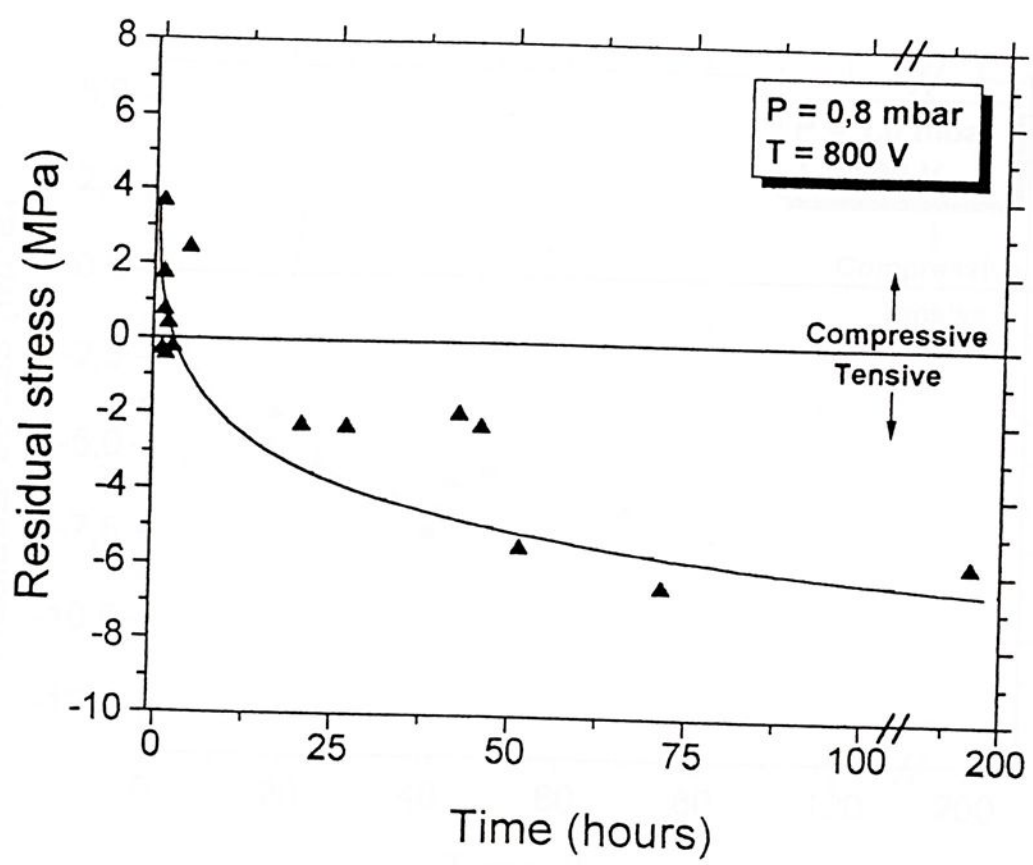


FIGURE 7

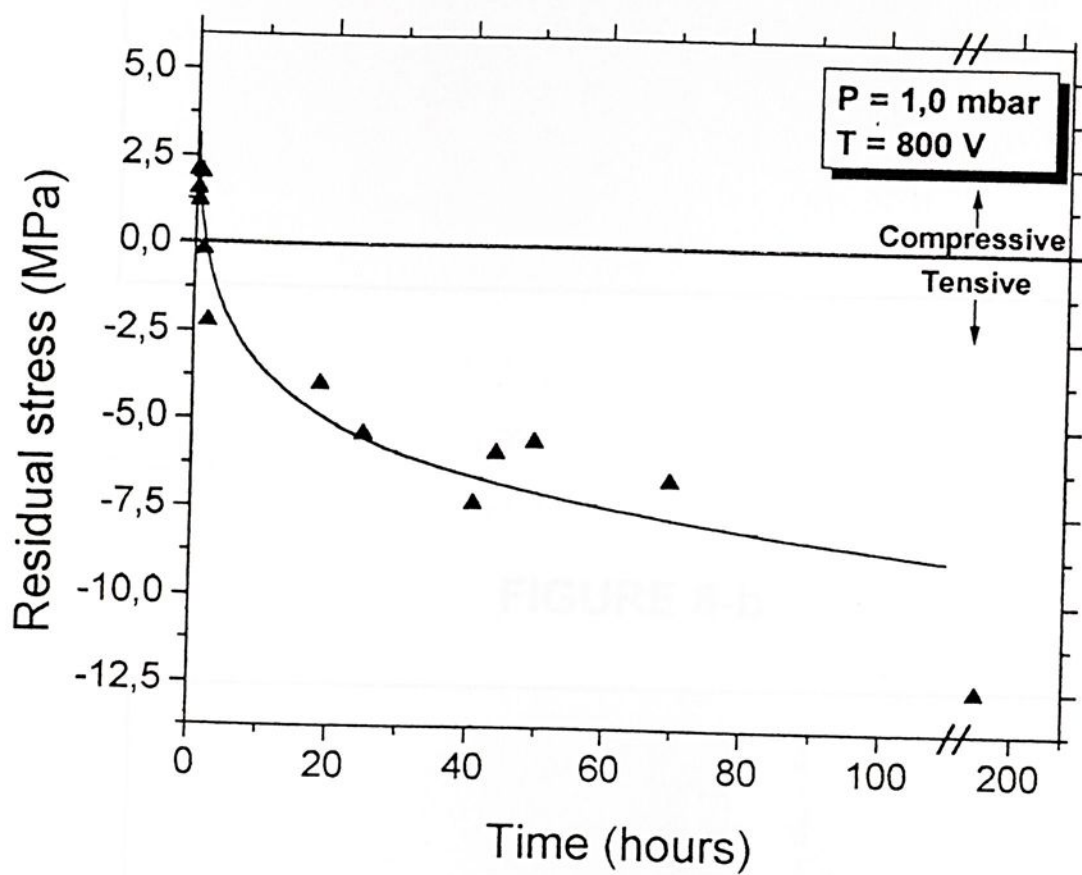
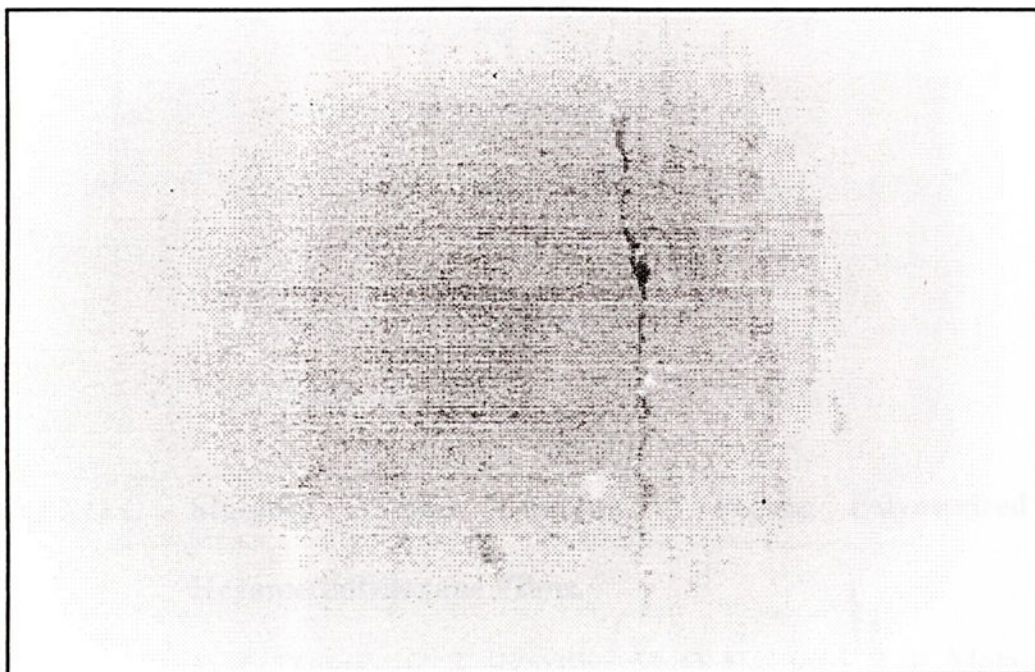
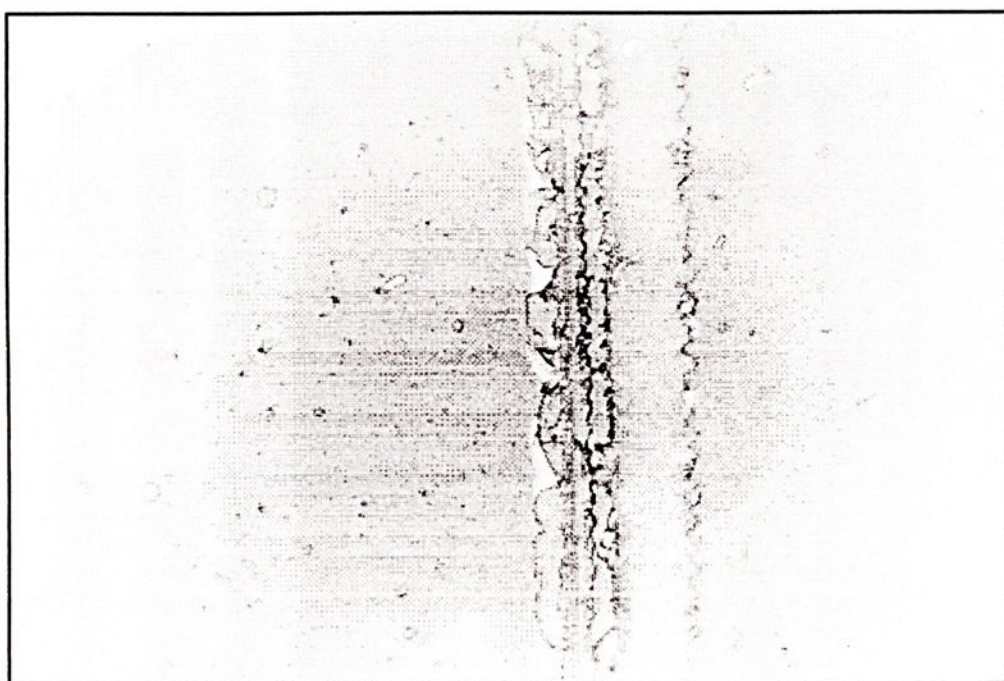


FIGURE 8-a**FIGURE 8-b**

**ANEXO C - Stability of and Adhesion of Plasma Polymerized
Hexametildisiloxane Films.**

B. K. Dupouy, C. Z. Ramalho, M. O. H. Cioffi, R. P. Mota,
M. A. Algatti, R. Y. Honda and H. J. C. Voorwald.

Trabalho aceito para apresentação na International
Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San
Diego, USA, abril (1997)



STABILITY AND ADHESION OF PLASMA POLYMERIZED HEXAMETHYLDISILOXANE FILMS

C. Z. Ramalho, M. O. Cioffi, B. K. Dupouy, R. P. Mota,

R. Y. Honda, M. A. Algatti and H. J. C. Voorwald*

DFQ-FE-UNESP-Campus de Guaratinguetá, 12500-000, Guaratinguetá, SP, Brazil

()DMT-FE-UNESP-Campus de Guaratinguetá, 12500-000, Guaratinguetá, SP, Brazil*

abstract

Plasma polymerized Silicon contained films are highly cross linked and pinhole free being inert to mild acids and most of the organic solvents. Therefore such kind of films may be used as protective coatings for several different applications many of them require a long term film stability. The long term stability of polymeric films is closely related to the adhesion of the film to different substrates. In this work we used a DC excited plasma generated within a cylindrical reactor for gas pressures varying from 0.2 to 1.0 mbar, submitted to a voltage drop running from -600 to -1000 V. These films were deposited over Pyrex, aluminum and copper substrates at a deposition rate varying from 10 to 25 nm/min. The adhesion of the thin polymeric films was measured using two different methods. In the first one the samples were immersed in boiling distillate water and boiling seawater. It was observed that for aluminum and copper substrates the films started to show some corrosion after being 8 hours in boiling distillate water. The corrosiveness of seawater attacked approximately 20 % of the coated area only for copper substrates. The films deposited over PyrexTM glass and aluminum substrates were removed from approximately 3 % of the covered area. These results, obtained from surface's microscopy, were consistent with the scratch test performed with a diamond needle for films deposited over PyrexTM glass.

INTRODUCTION

The use of cold plasmas for deposition and surface treatment processes has increased in last years. The application of such plasmas encompass the microelectronics industry, food and drugs packaging, biocompatible materials, perm-selective membranes, surface protection against corrosion, surface hardening and so on [1-7]. One characteristic that makes this technique particularly interesting is the possibility of changing materials surface properties without changing the bulk one [8]. Generally the cold plasmas are characterized by a thermal nonequilibrium condition where electrons may acquire an excess energy about one order of magnitude higher than the heavy particles. Therefore these plasmas open the possibility of occurring many chemical reactions that would be very difficult under thermal equilibrium [9].

Among the above mentioned applications plasma polymerization processes is one of the most profitable. The plasma polymerized films are resistant to attack of almost all organic solvents and mild acids and bases. These polymers present a three dimensional highly cross-linked structure, pinhole free, that makes them an appropriate candidate for protecting surfaces. In this context the mechanical stability and adhesion of these films are key features that must be fulfilled in order to make them viable in almost all applications [10]. In fact the degree of adhesion of thin films to substrates or other films has received considerable attention of scientific community recently. The combination of poor adhesion and high film residual stress is rather troublesome. The word adhesion is frequently used in a broad sense to describe the sticking together of two materials with or without an intermediate layer. The terms autohesion and heterohesion have been introduced to describe situations where two materials are identical or dissimilar, respectively. So, these words are used to describe a complex situation since the average adhesive joint has two interfaces at which adhesive failure may occur and three regions of possible cohesive failure. The



term adhesion should be strictly reserved for describing the bonding at an interface between two different materials. There are several methods to characterize adhesion classified as mechanical methods like ScotchTM-tape test, abrasion test, bend and stretch test, shearing stress test, direct pull-off methods, scratch test, peeling test [11] and non-mechanical methods like x-ray diffraction test and others [12]. These methods can be qualitative or quantitative. In addition to adhesion study, the residual stress has influenced the mechanical properties of the polymeric films, specially the stability of these materials. Thin films are stressed even without application of any external loads. They are said to possess internal or residual stress. The existence of a residual stress is usually undesirable but there are some cases in which it is useful. Tempered glasses and shot-peened metal surfaces rely on residual compressive stress to counteract harmful tensile stress applied in service.

In the present paper was investigated the mechanical stability and adhesion of plasma polymerized hexamethyldisiloxane (HMDSO here in) films deposited over microscope glass slices, aluminum and copper substrates using the scratch test and the immersion in boiling distillate water and seawater test. The results obtained for film's mechanical stability and adhesion were correlated with their structure.

EXPERIMENTAL

The experimental set up used for HMDSO plasma polymerization is composed by a cylindrical PyrexTM chamber with 17 cm of diameter and 40 cm of height provided with two disk-shaped parallel stainless steel electrodes with 7 cm of diameter whose separation could be controlled in order to keep the plasma homogeneity. The typical separation used in the experiments was 3 cm. The vacuum inside the plasma chamber was kept by a rotary vane vacuum pump whose pump speed is 12 m³/h.



Before starting each experiment the chamber was purged several times with Argon and pumped down to 10^{-5} Torr by a diffusion pump whose pump speed is $19.3 \text{ m}^3/\text{h}$. The 99.99 % pure HMDSO, kept in a 10 cm^3 half filled glass chamber was fed in a vapour form into the plasma chamber through needle valves and flowmeters. The pressure within the chamber was monitored by a PiraniTM vacuum gauge, previously calibrated against a capacitive manometer (Datametrix barocelTM 600). The DC excited plasma was kept by a power supply operating between -600 to -1 kV

The adhesion of the films to the glass substrates was investigated using the scratch and the immersion tests. The scratch test consists in translating the films with a constant speed under the action of a diamond stylus with a variable load and measure the dependence of scratch depth and width on stylus load. The previous knowledge of the stylus geometry allows one to determine the pressure over the film surface and correlate it with the geometry of the scratch produced on the film surface. The method, in principle allows one to determine the critical load that removes the film from the substrate surface. This gives an indication of the degree of film's adhesion to substrate [13]. Another test used to measure the degree of adhesion of the films is the immersion test developed by Sharma and Yasuda [14]. The test consists in immersing the substrate coated with the film in boiling distillate water and remove it periodically to see if the surface coated layer starts to peel off from the substrate. If the boiling time exceeds eight hours and the substrate still remains covered by the film, its adhesion is considered to be excellent. In order to probe the film stability under more strictly condition it was performed an immersion test using boiling seawater. The seawater was prepared following the American Society for Testing and Materials (ASTM here in) norms. According to ASTM 1141 norm, seawater was prepared using analytical H_2O following ASTM 1193. The pH standard was corrected to 8.2 using a solution of NaOH 0.1 N, obtained according to ASTM E200.



RESULTS AND DISCUSSIONS

The following results were obtained for plasma polymerized HMDSO deposited on glass, aluminum and copper substrates. The film thickness varied from 0.5 μm to 1.5 μm . The adhesion of HMDSO polymerized over aluminum and copper substrates was investigated only with the qualitative immersion test because of the poor substrate's surface quality that did not allow the measurements of the scratch's dimensions necessary accuracy.

The micrograph shown in figure 1a presents a typical scratch produced on HMDSO film polymerized over microscope glass slices due the action of a stylus with a load of 25 g. It can be appreciated from the figure the formation of a small protuberance at the scratch's border due to stylus removal of film material. The formation of these small protuberance is credited to the ductile characteristic of the polymeric film. Figure 1b shows a scratch profile taken with a microprofiler Alpha Step Tencor 500TM. It can be seen the appearance of the protuberance at the scratch border. The action of vertical and horizontal forces on film's surface produces a permanent deformation that is irregular along the scratch length. Figures 2a shows the scratch width dependence on stylus load. It is observed that scratch width increases with the increasing of the stylus load. This occurs partially because of the elliptical shape of the stylus tip. The increasing of the load makes the stylus penetrates into the film removing a larger area with the film displacement. Figure 2b shows the scratch width x depth characteristic. It is observed that the increase of the scratch depth produces an increasing of the scratch width that is not equal to the width of the stylus tip due to plastic deformation of the film.

Figure 3 shows the scratch depth dependence on the stylus load. It is clearly seen the change from the elastic to the plastic regime when the load becomes closer

to the critical value at which the film is removed from the substrate's surface. The horizontal line shown in figure corresponds to the film thickness value. Therefore at stylus load of 40 g the films is almost completely removed from the glass slice.

The results of the immersion test in boiling distillate and seawater are shown in micrographs of figures 4, 5 and 6. Figure 4a and 4b shows the effects of boiling distillate and seawater respectively, on HMDSO films deposited over glass substrates, after eight hours of immersion. The film surface before the immersion test is shown in figure 1a. The film was removed from the substrate's surface along a thin channel made with a steel blade for controlling the corrosion or peel-off processes. It can be appreciated from figures 1a and 4a that the action of boiling distillate water was not enough to peel-off the film. It remains practically unchanged. The black spots that appear in figure 4a are similar to the spots shown in figure 1a, due to film imperfections. It can be seen in figure 4b that seawater produces a corrosion processes at the interface between the HMDSO film and the glass substrate probably propagating from the channel's border towards the interface. Figures 5a, 5b and 5c show micrographs of HMDSO deposited over aluminum substrates before immersion, after immersion on distillate water and seawater respectively. It can be appreciated that the corrosion processes is already present for distillate water. It becomes much more intense under the action of seawater, being more pronounced on the interface Al/HMDSO at the channel's border. Figures 6a, 6b and 6c show micrographs of HMDSO deposited over copper substrates before the immersion, under distillate water and seawater respectively. The corrosion processes in this case is much more pronounced than the observed for HMDSO/glass and HMDSO/Al, mainly at the channel's border. In figure 6b can be observed a great amount of spots out of the channel region towards the right. Figure 6c shows that the seawater corrosive effect is much more intense in this case, along the interface, reaching approximately 20 % of the total area. The corrosive processes occurred from the channel's border

towards the interface due diffusion of seawater in this region. In the case of Al and Cu substrates the channel depth was bigger than the film thickness. It must be remembered that the corrosion processes involves the electronic change between the chemical species. All metals with exception of Au and Pt are oxidized in air contact even at room temperature, forming an atomic layer of oxide that protects the metal surface against the corrosion processes. In fact plating, cladding and painting are protective coatings against the corrosion processes [15]. Since the channels over HMDSO/Al and HMDSO/Cu were made just before the immersion of substrates it is reasonable suppose that the protective oxide layer was removed favouring the oxidation processes by the boiling seawater, from the channel towards the interface. The remove of the protective layer created a galvanic cell effect that propagated into the interface region weakening or even destroying the bonds between the film and the substrate. This effect was enhanced due to the presence of Na and Cl from seawater.

CONCLUSIONS

The study performed in this paper showed that plasma polymerized HMDSO constitutes a stable protective coating for different kind of substrates supporting the corrosive action of boiling seawater for more than eight hours without presenting any peeling off. The corrosion effect observed in the experiments occurred from an exposed metal area towards the interface between the film and the substrate. The corrosion of copper substrate at the interface region allowed the diffusion of boiling sea water along the interface producing several spots under the protective HMDSO coating. Therefore one may conclude that the HMDSO constitutes an excellent protective coating for materials in contact with seawater or seawater vapour if the mechanical integrity of the film is preserved. If any corrosive effect will be observed in



a metal coated with plasma polymerized HMDSO it must have been started at the cracks on the film structure. The three dimensional highly crosslinked structure of plasma polymerized HMDSO films did not allow the diffusion of boiling seawater into the film, avoiding the spreading of the corrosion along the coated area. The high level of crosslinking is also responsible for the relatively high values for the critical load observed for the scratch test experiments.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank FAPESP, CNPq and CAPES for the financial support, Dr. Eduardo Abramoff from INPE for the measurements of film thickness, and Mr. José Benedito Galhardo for technical assistance.



REFERENCES

1. P. Schreiber, M. R. Wertheimer and A. M. Wrobel, *Thin Solid Films*, 72 (1990) 487.
2. N. Inagaki, *J. Appl. Polym. Symp.*, 42 (1988) 327.
3. J. Weichert and J. Müller, *J. Membr. Sci.*, 86 (1994) 87.
4. J. A. Chinn, *Biomaterials*, 13 (1992) 322.
5. J. Vienen, M. Diamantaglan, C. Hahn, H. Kamusewitz and D. Paul, *Artif. Organs*, 19 (1995) 398.
6. C. R. McMillin, *Rubber Chemistry and Technology*, 67 (1994) 417.
7. B. D. Ratner, *J. Biomed. Mater. Res.*, 27 (1993) 837.
8. H. V. Boenig, Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology, Technomics Publishing, Lancaster 1988.
9. C. M. Gilbert Carlsson and K. S. Johansson, *Surface and Interface Analysis*, 20 (1993) 441.
10. H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando, 1985.
11. D. S. Campbell, in L. I. Maissel (ed.), Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, New York, 1970.
12. K. F. Badawi, A. Naudon and Ph. Gaudeau, *Appl. Surf. Science*, 65 (1993)
13. D. W. Butter, C. T. H. Stoddart and P. R. Stuart, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 3 (1970) 877.
14. A. K. Sharma and H. Yasuda, *J. Adhes.* 13 (1982) 201.
15. C. O. Smith, The Science of Engineering Materials, 2nd ed., Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1977.



FIGURE CAPTIONS

FIGURE 1 a : Typical scratch on the plasma polymerized HMDSO films deposited over microscope glass slices, made with an elliptical diamond stylus loaded with 25 g. **b**: Profile of a typical scratch on plasma polymerized HMDSO taken with the microprofiler Alpha Step Tencor 500.

FIGURE 2 a : Scratch width dependence on stylus load of plasma polymerized HMDSO film deposited over microscope glass slices. **b**: scratch width x depth characteristic for the same film.

FIGURE 3 : Scratch depth dependence on stylus load of plasma polymerized HMDSO film deposited over microscope glass slices.

FIGURE 4 a: Effect of the boiling distillate water over plasma polymerized HMDSO deposited over Al substrates. **b**: boiling seawater for the same kind of substrate.

FIGURE 5 a: Al substrate covered by plasma polymerized HMDSO before the immersion test. **b**: The same kind of substrate after have been eight hours immersed on boiling distillate water. **c**: The same kind of substrate after have been eight hours immersed in boiling seawater.

FIGURE 6 a: Cu substrate covered by plasma polymerized HMDSO before the immersion test. **b**: The same kind of substrate after have been eight hours immersed on boiling distillate water. **c**: The same kind of substrate after have been eight hours immersed in boiling seawater.

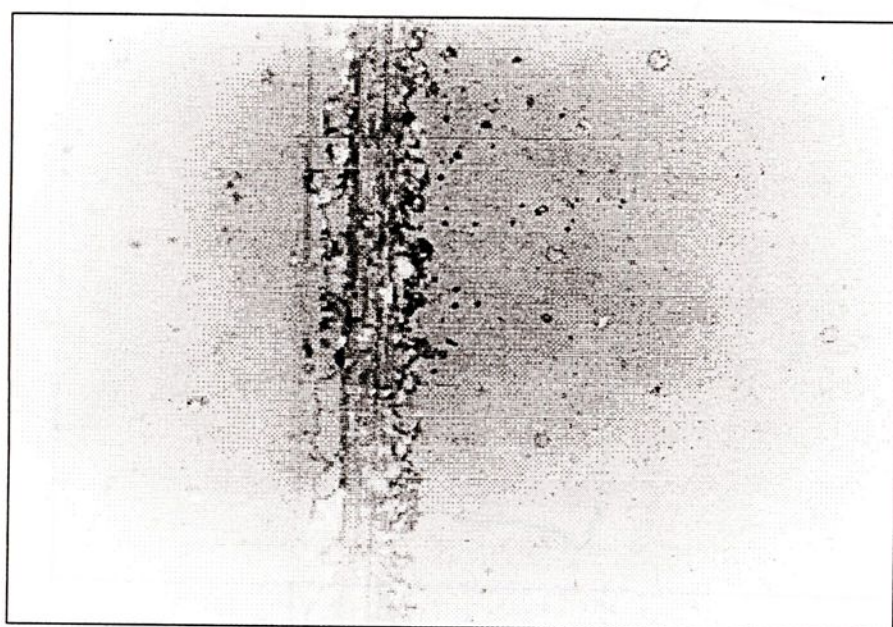


FIGURE 1a

FIGURE 1 b

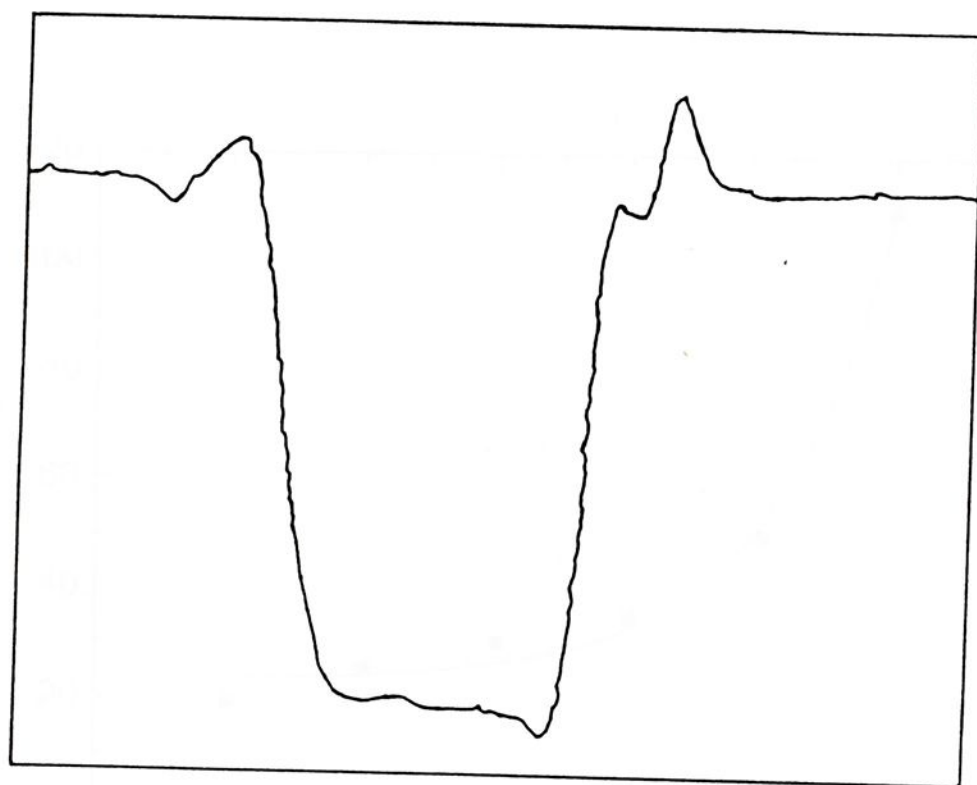


FIGURE 2 a

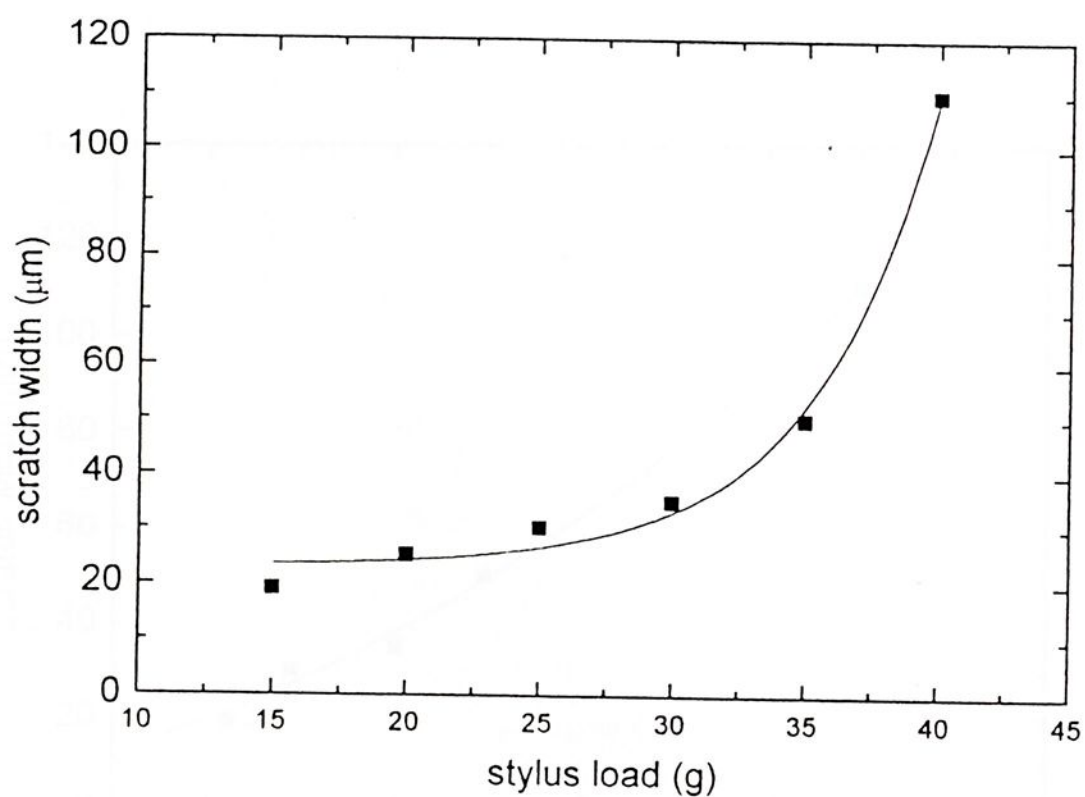


FIGURE 2 b

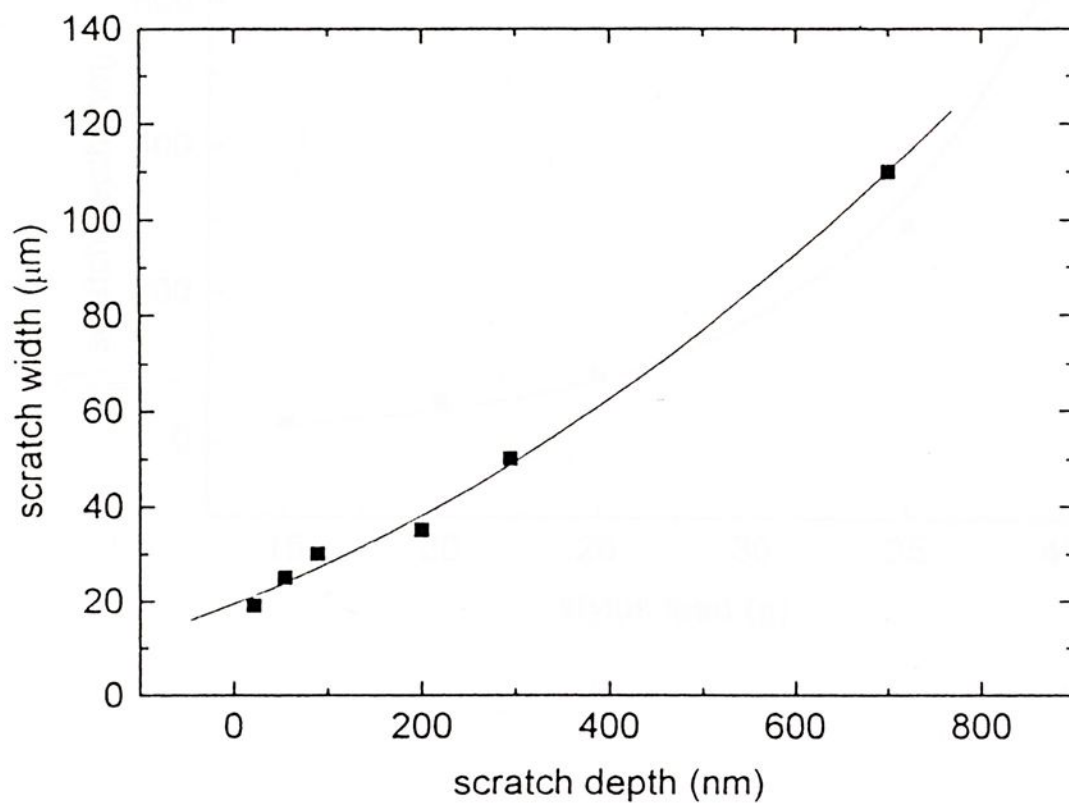


FIGURE 3

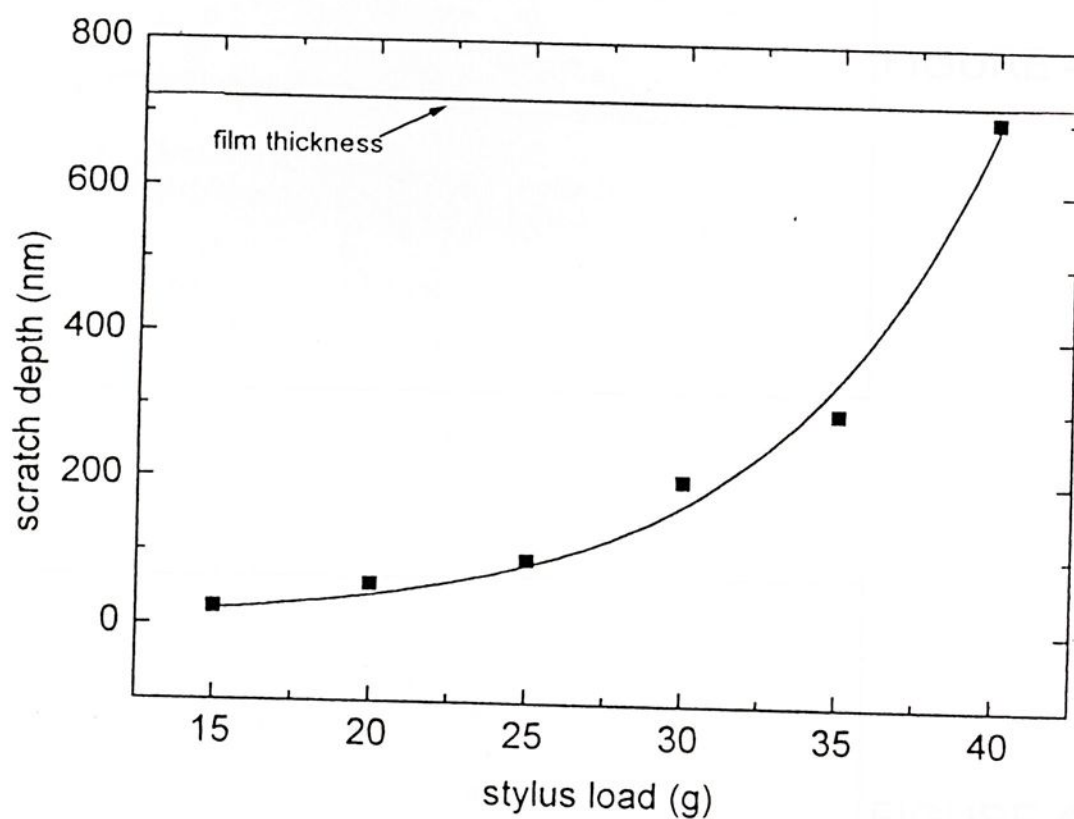


FIGURE 4b

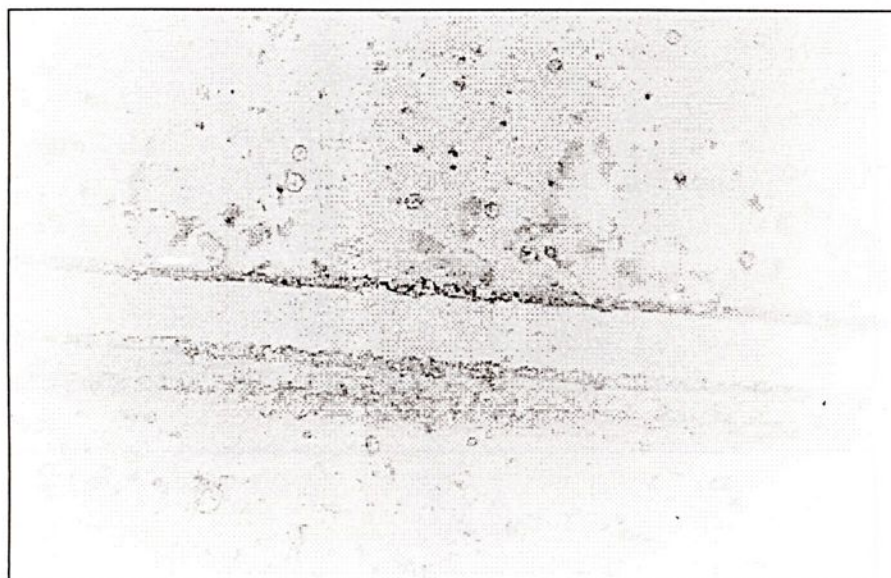


FIGURE 4a



FIGURE 4b

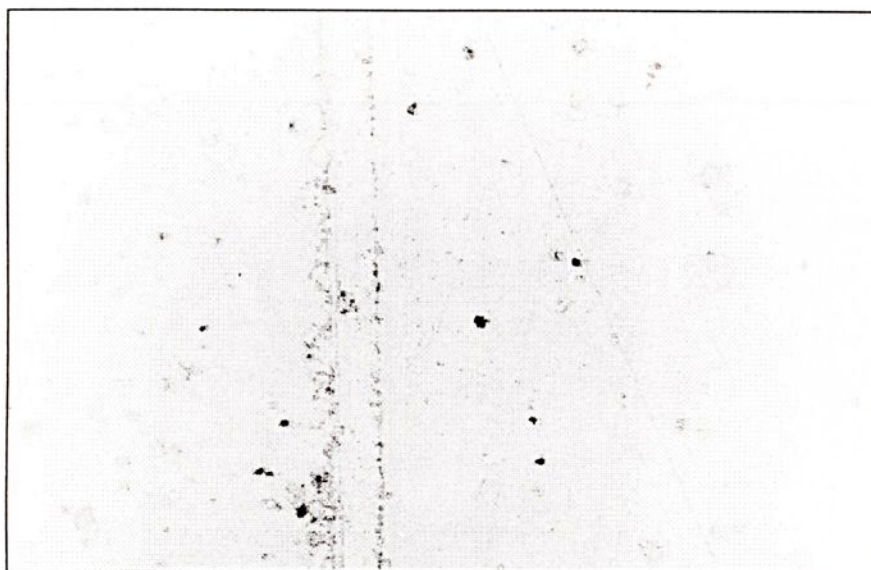


FIGURE 5a

FIGURE 5a

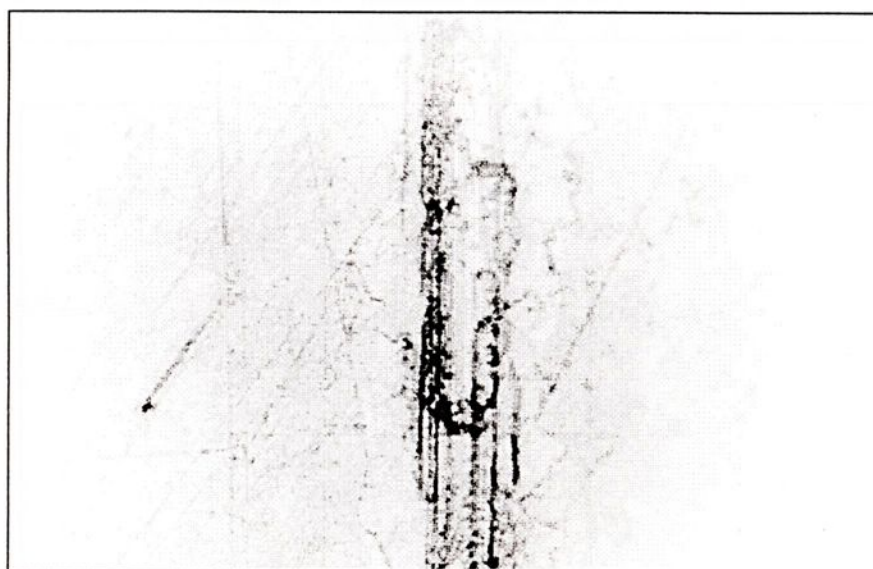


FIGURE 5b

FIGURE 5b

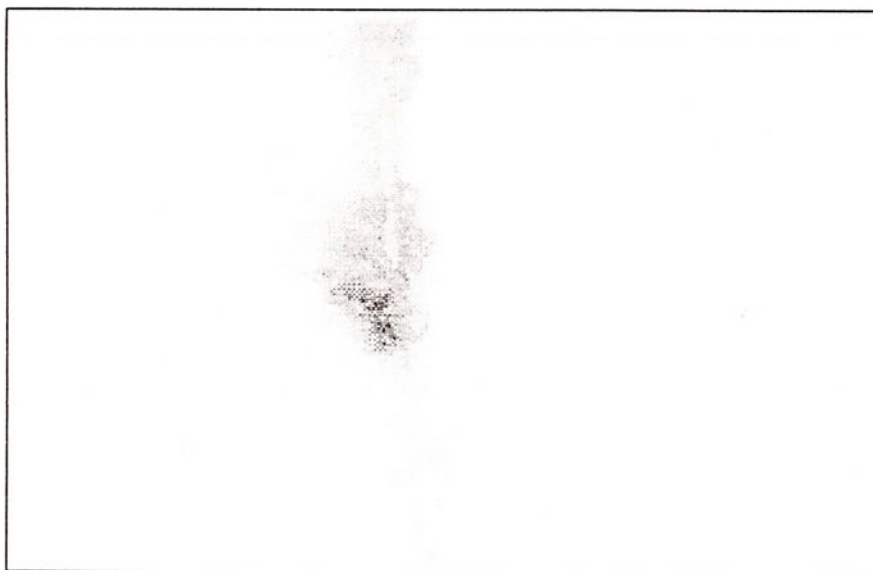


FIGURE 5c

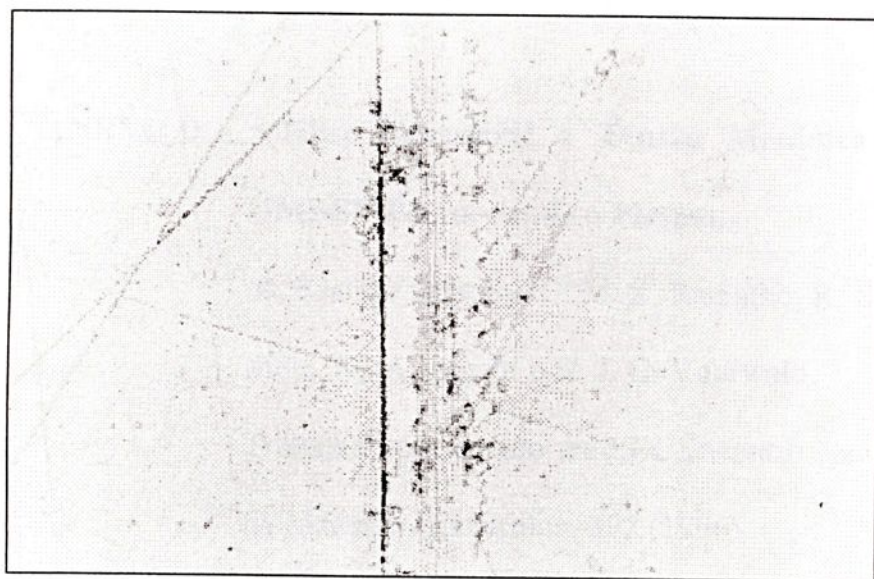


FIGURE 6a

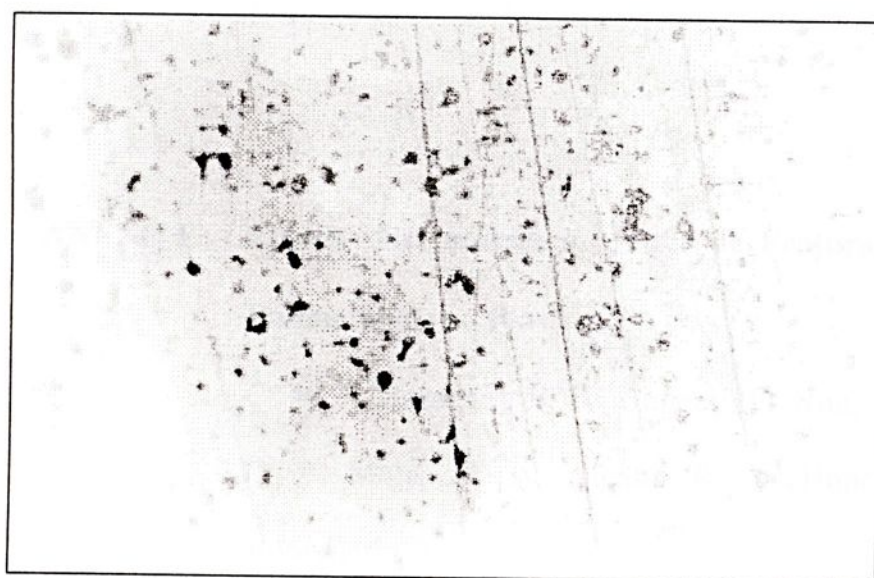


FIGURE 6b

**ANEXO D - Análise Estrutural e Tensão Mecânica Residual em
HMDSN Polimerizado a Plasma.**

B. Klaffke Dupouy, C. M. Z. Ramalho, R. Domingos, R. P.
Mota, M. A. Algatti e H. J. C. Voorwald.

Trabalho apresentado no XIX Encontro Nacional de Física
da Matéria Condensada, 392 (1996).

**ANEXO E - Estudos Estruturais e Limiar de Fratura em Siloxanos
Polimerizados a Plasma.**

C. M. Z. Ramalho, B. K. Dupouy, C. Rita, R. C. Teixeira,
R. P. Mota, M. A. Algatti, R. Y. Honda e H. J. C.
Voorwald.

Trabalho apresentado no XIX Encontro Nacional de Física
da Matéria Condensada, 396 (1996).



ANÁLISE ESTRUTURAL E TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL EM HEXAMETILDISILAZANO POLIMERIZADO A PLASMA

*Brigitte Klaffke Dupouy, Cibele Maria Zerbinatti Ramalho, Rita de Cássia Domingos,
Rogério Pinto Mota, Mauricio Antonio Algatti e Herman Jacobus Cornelis Voorwald*

Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista,
Campus de Guaratinguetá, 12500-000 Guaratinguetá, SP, Brasil

Palavras-Chave: estrutura, hexametildisilazano, polímero

Os materiais poliméricos processados a plasma em atmosferas de baixa pressão de silozanos, constituem uma classe de material que apresentam características físicas e químicas notáveis sendo inertes ao ataque químico de ácidos e bases, livres de microburacos e altamente aderentes aos mais diversos substratos. Portanto, uma fonte alternativa para a proteção de superfícies sujeitas à corrosão. Utilizamos um reator de placas paralelas, alimentado por tensão contínua de 0 a 3 Kv negativos e evacuado por um sistema composto por bombas mecânica e difusora, para depositar filmes finos poliméricos a partir do vapor de hexametildisilazano (HMDSN), mantido nas pressões de 0,2 a 1,0 mbar. A análise da estrutura molecular destes polímeros foi feita por espectrofotometria infravermelha de transmissão, na região entre 5000 a 400 cm^{-1} sobre o HMDSN polimerizado em substrato de Kbr. As principais ligações se encontram em 2954 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} características de estiramentos assimétrico e simétrico C-H respectivamente; 2150 cm^{-1} , estiramento Si-H; 1250 cm^{-1} deformação simétrica em Si-CH₃; 1035 cm^{-1} ; estiramento N-Si em Si₄N₂; 927 cm^{-1} deformação simétrica C-H em Si-CH₂. Sobre cada banda foi feito um estudo da evolução da absorção integrada das ligações em função dos parâmetros de deposição do filme. A análise por microscopia interferométrica revelou uma variação na espessura de 6000 a 2000 Å para os filmes crescidos nas pressões de 0,6 a 1,0 mbar sobre substratos de vidro. Medidas de tensão mecânica residual interna nestes polímeros crescidos sobre lamínulas de vidro indicaram uma natureza compressiva para a tensão mecânica e sua evolução em função do tempo e dos parâmetros de deposição serão discutidos.

COMPÓSITO PU/PZT: PROPOSTA DE UM NOVO SENSOR TÉRMICO

Silvia T. S. Kagesawa e Walter Katsumi Sakamoto
Grupo de Polímeros - UNESP-ILHA SOLTEIRA

Palavras Chave: piroeletricidade - compósitos - sensor térmico

Compósitos polímero/cerâmica tem-se mostrado uma real alternativa, às densas cerâmicas, para aplicações como sensores. Características como resistência mecânica, baixa densidade e possibilidade de obtenção em variadas formas, são fatores extremamente interessantes para a indústria de dispositivos eletrônicos. Um dos fatores limitantes para o uso de compósitos polímero/cerâmica é, sem dúvida, a polarização. Neste sentido, procura-se utilizar uma matriz polimérica que suporte um campo elétrico, que permita a polarização da cerâmica. O uso da poliuretana (PU) derivada de óleo vegetal e o Titanato Zirconato de Chumbo (PZT), tem mostrado, em experimentos preliminares, que este compósito apresenta atividade piezo e piroelétrica que permite sua utilização como sensor. Esta atividade é devido ao PZT, o qual tem estrutura Perovskita e é composto de uma solução sólida de PbTiO₃ (Titanato de Chumbo) e PbZrO₃ (Zirconato de Chumbo). O compósito PU/PZT é obtido na forma de filme fino pelo método de centrifugação (spin-coating). Amostras de PU/PZT na proporção 89/11 em volume, apresenta um coeficiente piroelétrico da ordem de $10^{-4} \text{ C.m}^{-2}\text{K}^{-1}$, o que é comparável com o compósito PZT/PVDF na proporção 50/50 em volume. Estudos da constante dielétrica estão sendo realizados para melhorar o acoplamento polímero/cerâmica.

(FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL - F.B.B., FUNDUNESP, FAPESP)

ESTUDOS ESTRUTURAIS E LIMAR DE FRATURA EM SILOXANOS POLIMERIZADOS A PLASMA

Cibele Maria Zerbinatti Ramalho, Brigitte Klaffke Dupouy, Cristian Cley Paterniani Rita, Robinson Carlos Teixeira, Rogério Pinto Mota, Roberto Yzumi Honda, Mauricio Antonio Algatti e Herman Jacobus Cornelis Voorwald

Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista,
Campus de Guaratinguetá, Guaratinguetá, SP, Brasil

Palavras-Chave: fratura, siloxanos, polímeros

Dentro da classe de novos materiais encontram-se em crescente interesse acadêmico e tecnológico, os polímeros orgânicos e seus derivados obtidos em descargas elétricas de baixa em gases e/ou vapores orgânicos, excitados por corrente contínua ou frequência variável. Neste trabalho discutiremos a estrutura molecular, a adesão, a morfologia de superfície associada ao dobramento de filmes finos de hexametildisiloxano (HMDSO) depositados sobre substratos de vidro, cobre e alumínio, este último utilizado em aeronáutica. Os filmes foram sintetizados num reator cilíndrico mantido a pressão de vapor de HMDSO entre 0,4 e 1,0 mbar, cuja a descarga foi excitada por valores de tensão contínua variando entre 300 a 1000V negativos acoplado a dois eletrodos planos e circulares medindo 8cm de diâmetro e espaçados até 4cm. Nos parâmetros acima, os filmes apresentaram espessuras entre 2000 a 30000 Å, correspondendo a taxas de deposição na faixa de 2 a 12 Å/seg, medidas por perfilometria e microscopia interferométrica. A estrutura molecular foi evidenciada por espectrofotometria infravermelha na região entre 5000 e 400 cm^{-1} , revelando absorções fortes entre 2960 e 2900 cm^{-1} , características de estiramentos simétricos e assimétricos em grupos CH_2 e CH_3 . Em 1260 cm^{-1} o estiramento da ligação Si-CH_3 , forte absorção devido a Si-O-Si e Si-O-C entre 1200 e 1000 cm^{-1} e deformação assimétrica C-H em Si-CH_2 em 840 cm^{-1} e deformação simétrica CH em Si-CH_2 em 796 cm^{-1} . Os filmes se mostraram bastante aderentes aos substratos de vidro e metálicos, resistindo ao teste "Scott Tape", não se desgrudando dos substratos quando sobre eles foi aplicada carga acima de 10 Newtons, tanto para os filmes depositados sobre substratos rugosos quando polidos. Os pares filme/substratos foram submetidos a condições de dobramento gerando ângulos entre 0 e 180° que após análise por banco metalográfico apresentavam variações nos tamanhos de grão ao longo da região da dobra em condições diferenciadas para os vários parâmetros em que os filmes foram depositados.

MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA EM HEXAMETILDISILAZANO E BENZENO POLIMERIZADOS A PLASMA

*Madalena Alice Priante, Deborah Cristina Ribeiro dos Santos,
José Roberto Ribeiro Bortoleto, Rogério Pinto Mota e Mauricio Antonio Algatti*

Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista,
Campus de Guaratinguetá, 12500-000 Guaratinguetá, SP, Brasil

Palavras-Chave: capacitância, polímeros, plasma

Polímeros obtidos a partir de descargas excitadas por corrente contínua e rádio frequência em atmosferas contendo vapores orgânicos, siloxanos e compostos organo-metálicos a baixa pressão no interior de reatores de eletrodos de placa paralelas tem sido utilizados em uma ampla gama de aplicações compreendendo a indústria de microeletrônica, a confecção de membranas permoseletivas utilizadas na separação de gases, bem como no revestimento de superfícies sujeitas a presença de atmosferas corrosivas. Os polímeros processados a plasma apresentam propriedades notáveis sendo inertes a maioria dos solventes orgânicos, bem como aos ácidos moderados apresentando uma estrutura livre de "pinholes". Tais propriedades decorrem principalmente do fato da cadeia polimérica ser altamente entrelaçada. Estes polímeros podem ser utilizados ainda na confecção de microcapacitores de grande estabilidade. Neste trabalho efetuamos medidas da capacitância de capacitores de placas paralelas obtidos a partir de descargas excitadas por DC e RF em atmosferas de Hexametildisilazano (HMDSN) e Benzeno em pressões variando de 20 a 100 mTorr. As capacitâncias foram medidas utilizando-se um circuito na configuração de ponte de Schering alimentada por um oscilador operando na faixa de frequência de 100 Hz a 100 KHz. Os resultados obtidos indicam que a capacitância permanece constante nesta faixa de frequência sendo a constante dielétrica da ordem de 2,3. Os capacitores confeccionados apresentaram espessuras variando entre 0,5 μm a 2,0 μm e capacitâncias variando entre 25 a 100 pF.

(UNESP-PROPP, FUNDUNESP)

ANEXO F - Evolução da Tensão Mecânica no HMDSO/O₂/C₆H₆

Polimerizado a Plasma.

B. K. Dupouy, C. M. Z. Ramalho, R. P. Mota, M. A. Algatti e R. Y. Honda.

Trabalho apresentado na 48ª Reunião Anual da SBPC, São Paulo (1996).



EVOLUÇÃO DA TENSÃO MECÂNICA NO HMDSO/O₂/Ar/C₆H₆ POLIMERIZADO A PLASMA

Brigitte Klaffke Dupuoy

(Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá-UNESP)

Cibele Maria Zerbinatti Ramalho

(Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá-UNESP)

Rogério Pinto Mota

(Departamento de Física e Química-DFQ-Campus de Guaratinguetá-UNESP)

Maurício Antonio Algatti

(Departamento de Física e Química-DFQ-Campus de Guaratinguetá-UNESP)

Roberto Yzumi Honda

(Departamento de Física e Química-DFQ-Campus de Guaratinguetá-UNESP)

(INTRODUÇÃO) Tem sido objeto crescente de investigação, tanto acadêmica quanto tecnológica, o estudo e preparação de filmes finos depositados a plasma. Em particular aqueles que se enquadram na categoria dos polímeros orgânicos, por serem eles inertes ao ataque químico quando sujeitos a ácidos e bases fortes, assim como pela sua forte aderência aos mais diversos tipos de substratos. Suas aplicações são extremamente promissoras como janelas e filtros ópticos, camadas protetoras para diferentes tipos de materiais, dispositivos empregados na óptica integrada entre outros. (METODOLOGIA) A partir de descargas elétricas de corrente contínua de 300 a 1000 volts negativos aplicados a dois eletrodos paralelos e circulares medindo 8 cm de diâmetro e espaçados por 3 cm é criado um campo elétrico. Este campo é produzido no interior de um reator cilíndrico mantido a baixa pressão, sendo esta variada entre 0,2 a 2,0 mbar para o Hexametildisiloxano (HMDSO). O plasma gerado produz a fragmentação da estrutura molecular do HMDSO na forma de vapor, sendo que após um processo de recombinação forma-se o polímero sólido o qual se deposita na forma de um filme fino sobre um substrato previamente escolhido. O filme polimérico foi depositado sobre laminulas de vidro medindo 40 mm x 2,5 mm x 0,15 mm, sendo que sobre o conjunto filme-substrato de vidro é realizada a medida de tensão mecânica residual do filme polimérico a partir da flexão do substrato e do conjunto filme/substrato. A medida da flexão é feita por meio de interferometria óptica utilizando um laser de HeNe. (RESULTADOS) Obtivemos filmes com espessura medindo entre 0,3 e 1,0 μm . A tensão mecânica medida nos mesmos após deixarem o reator oscilou em torno de 0,03 Gpa e apresentou um comportamento crescente, quando medida em intervalos de 15 minutos, nas duas primeiras horas após a deposição, ascendente ainda, porém mais suave no intervalo de 120 horas, medidas em intervalos de 12 horas, até atingir o valor de aproximadamente 0,25 Gpa, mantendo-se constante após este valor. (CONCLUSÕES) Atribuímos o aumento da tensão mecânica no polímero, quando exposto ao ambiente como sendo devida a incorporação de oxigênio residual e/ou vapor de água provenientes do meio ambiente.





SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA
48ª Reunião Anual

São Paulo, SP, 7 a 12 de julho de 1996
Campus da Pontifícia Universidade Católica de São Paulo

ATESTADO

Atestamos que o trabalho:

EVOLUÇÃO DA TENSÃO MECÂNICA NO HMDSO/O₂/Ar/C₆H₆ POLIMERIZADO A PLASMA

do(s) autor(es): Dupuoy, B. K.; Ramalho, C. M. Z.; Mota, R. P.; Algatti, M. A. e Honda, R. Y.

foi apresentado na 48ª Reunião Anual da SBPC.


Comissão Organizadora Central



RESUMO

Este trabalho elabora um estudo da tensão mecânica residual e da adesão em filmes de hexametildisilazano (HMDSN), hexametildisiloxano (HMDSO) e benzeno processados a plasmas. Buscou-se relacionar essas duas propriedades com os parâmetros da descarga: pressão de vapor e tensão ou potência aplicadas. Observou-se ainda como se comporta a tensão mecânica residual desses filmes ao longo do tempo, quando expostos ao ar. Nessa etapa verificou-se que tensões residuais muito altas juntamente com uma adesão deficiente podem causar falhas como o descolamento do filme do substrato, como ocorreu em alguns casos para o benzeno polimerizado. No entanto, isto não ocorreu para os polímeros provenientes de HMDSN e HMDSO. Os filmes também foram depositados sobre diferentes substratos, como vidro, cobre e alumínio polido e não polido onde foram verificadas as propriedades de adesão.

ABSTRACT

The Present work studies mechanical residual stress and adhesion in hexamethyldisilazane (HMDSN), hexamethyldisiloxane (HMDSO) and benzene films processed by plasma. The objective was to connect these two properties with discharge parameters: vapour pressure and applied tension or power. The variation of the mechanical residual stress with time was also studied when these films were exposed to air. It was possible to observe very high residual stresses together with a deficient adhesion in some benzene polymers responsible for film debonding, but this fact didn't occur in HMDSN and HMDSO polymers. Film deposition was also carried out on different substrates like glass, copper and aluminium polished and not polished, on which adhesion properties were determined.

Autorizo a reprodução deste trabalho
Guaratinguetá, 04 de abril de 1997
Brigitte Isabel Klaffke Dupouy



