

DANIELA ARAUJO DE SOUZA

DEPOSIÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS COM MICRO-JATOS ATMOSFÉRICOS

Guaratinguetá - SP
2018

DANIELA ARAUJO DE SOUZA

DEPOSIÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS COM MICRO-JATOS ATMOSFÉRICOS

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na Área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota
Co-orientador: Prof. Dr. Milton Eiji Kayama

S729d	Souza, Daniela Araújo de Deposição de filmes poliméricos com micro-jatos atmosféricos / Daniela Araújo de Souza. – Guaratinguetá, 2018. 65 f: il. Bibliografia: f. 61-65 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018. Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota Coorientador: Prof. Dr. Milton Eiji Kayama 1. Filmes semicondutores 2. Polímeros 3. Jato de plasma. 4. Vapor - Deposição. I. Título. CDU 539.23 (043)
-------	---

DANIELA ARAUJO DE SOUZA

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

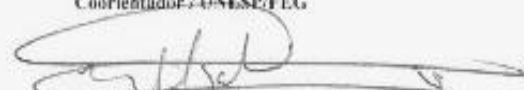
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Ana Paula Rosilini Alves Claro
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. MILTON EIJI KAYAMA
Coordenador UNESP/FEG


Prof. Dr. MAURÍCIO ANTONIO ALGATTI
UNESP/FEG


Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT
UNESP/SOROCABA

Julho de 2018

DADOS CURRICULARES

DANIELA ARAUJO DE SOUZA

NASCIMENTO

02.08.1986 – Pindamonhangaba / SP

FILIAÇÃO

Luiz Carlos Bezerra de Souza

Marli da Silva Araujo

2016/2018

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Materiais, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

2008/2013

Curso de Graduação Tecnólogo em Processos Metalúrgicos, na Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, toda honra e toda glória a ele.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores Dr. Rogério Pinto Mota e Dr. Milton Eiji Kayama, pelos ensinamentos, paciência, compreensão e dedicação neste projeto.

A todos os professores e alunos do grupo de plasma, pela amizade e auxílio durante todo o projeto, em especial aos alunos e meus amigos Diego Reis e Taiana Mui, vocês foram essenciais.

Ao meu namorado Wilker Fernandes Faria, pelo apoio e por estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus pais Luiz Carlos Bezerra de Souza e Marli da Silva Araujo, pelo incentivo e por acreditarem em mim.

Ao meu filho amado João Lucas Araujo, que me deu força para concluir este projeto.

Aos demais familiares que me apoiaram nestes dois anos, em especial a minha avó Neusa da Silva Araujo, pelas orações e conselhos preciosos.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

RESUMO

Um dispositivo de microdescarga para deposição à pressão atmosférica foi aplicado para produzir filmes de polímero HMDSO em substratos de vidro. O microplasma foi gerado a partir de uma descarga de barreira dielétrica (DBD) em um arranjo coaxial de uma agulha cirúrgica de aço inoxidável e um cilindro de latão com um capilar de borossilicato como dielétrico entre esses eletrodos. O sinal aplicado teve uma tensão sinusoidal com 5 kVP-P e frequência de 37 kHz. A linha de gás era semelhante ao arranjo Venturi para promover a mistura de gás e vapor monomérico. Essa mistura é ionizada formando uma pluma da ponta da agulha para o exterior do capilar. O gás era argônio com vazão na faixa de 0,2 - 1,0 L/s conduzindo um arrasto linear de massa com o valor máximo de cerca de 0,20 mg/s. A potência da descarga varia entre 0,1 - 0,9 W de acordo com a posição relativa do cilindro de latão e a ponta da agulha, para a mesma tensão aplicada. A deposição de HMDSO em substratos de vidro ocorre com o aumento de até 0,08 mg/s. A análise por espectroscopia de absorção no infravermelho dos filmes indicou a presença de vários grupos moleculares tipicamente presentes nos filmes poliméricos HMDSO. O ângulo de contato dos filmes varia entre 45° e 90°, com valores mais altos sob condições de campo elétrico alto quando o DBD ocorre próximo à ponta da agulha.

PALAVRAS CHAVES: Microdescarga. Filmes poliméricos. Arrasto de vapores.

ABSTRACT

A microdischarge device for deposition at atmospheric pressure was applied to produce HMDSO polymer films on glass substrates. Microplasma was generated from a dielectric barrier discharge (DBD) in a coaxial arrangement of a surgical stainless steel needle and a brass cylinder with a borosilicate capillary as dielectric between these electrodes. The applied signal had a sinusoidal voltage with 5 kVP-P and 37 kHz frequency. The gas line had a Venturi type of arrangement in order to promote the mixture of gas and monomer vapour. That mixture is ionized forming a plume from the tip of needle to the exterior of the capillary. The gas was argon with flow rate in the range of 0,2 - 1.0 L/s leading to a linear dragging of mass with the maximum value about 0,20 mg/s. The power of the discharge varies between 0,1 - 0,9 W according to the relative position of the brass cylinder and the tip of the needle, for the same applied voltage. The deposition of HMDSO on glass substrates occurs with dragging up to 0,08 mg/s. The infrared absorption spectroscopy analysis of the films indicated the presence of several molecular groups typically present in HMDSO polymeric films. The contact angle of the films varies between 45° up to 90° with higher values under high electric field conditions when the DBD occurs close to the tip of the needle.

KEYWORDS: Microdischarge. Polymeric films. Steam traps.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Plasmas formados pela natureza.	15
Figura 2 - Jato sem dielétrico.	18
Figura 3 - Esquema de um dispositivo DBD, formado por um tubo dielétrico com dois eletrodos de metal na forma de anel.....	19
Figura 4 - Substituição de dois eletrodos na forma de anel, por um central na forma de haste.	19
Figura 5 - Dispositivo com ausência do eletrodo anelar.....	20
Figura 6 - Configuração com ausência do eletrodo anelar.	20
Figura 7 - Dispositivo com dois eletrodos centralizados e fixados em dois discos dielétricos.	21
Figura 8 - Utilização de dois gases diferentes.	21
Figura 9 - Presença de eletrodo na parte externa do tubo dielétrico foi extinta.	22
Figura 10 - Representação do tubo de Venturi.	25
Figura 11 - Esquema adotado para a medição da potência.....	26
Figura 12 - Sinais; de tensão e corrente do plasma, medidos em resistores.....	27
Figura 13 - Capacitância e tensão máxima de operação da descarga.	28
Figura 14 - Ângulo de contato entre uma gota líquida e superfície.	29
Figura 15 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.	30
Figura 16 - Ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas, para líquidos: a) perfeitamente molhante; b) predominantemente molhante; c) não- molhante.....	31
Figura 17 - Goniômetro.	31
Figura 18 - Dispositivo utilizado na técnica de deposição.	33
Figura 19 - Fonte de tensão.	34
Figura 20 - Esquema do processo de deposição.....	35
Figura 21 - Micropluma de plasma.	36
Figura 22 - Posições do anel relação a agulha e o eixo de referência z.	37
Figura 23 - Formas de onda das tensões do plasma medidas sobre: a) capacitor de 22 nF b) capacitor de 220 nF e c) capacitor de 47 nF.	39
Figura 24 - Valores de potência média, medidos com diferentes capacitores em variadas tensões.....	39
Figura 25 - Figura de Lissajous sobre capacitor de 22 nF.	40

Figura 26 - Valores de potências média, em diferentes posições do anel em relação a agulha e em diferentes tensões.	42
Figura 27 - Configuração utilizada para estudo de massa arrastada.	43
Figura 28 - Relação de taxas de massa arrastada com configurações $\varnothing_F = 1,0\text{mm}$ e variações de $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/4,0$ (a); $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/2,5$ (b) e $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/3,0$	44
Figura 29 - Relação de taxas de massa arrastada com configurações $\varnothing_F = 0,55\text{mm}$ e variações de $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/4,0$ (a); $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/2,5$ (b) e $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/3,0$	45
Figura 30 - Relação de massa arrastada de HMDSO em função da vazão.	46
Figura 31 - Ângulo de contato, realizado no substrato tipo vidro, utilizando diferentes vazões do gás argônio e variando as posições do anel em relação a agulha.	47
Figura 32 - Ângulo de contato, realizado em variados tipos de substrato, mediante a uma mesma vazão do gás argônio em função da posição do eixo.	48
Figura 33 - Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), realizado no substrato tipo vidro e em variados tempos.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de plasma.	16
Tabela 2 - Parâmetros adotados para a preparação da amostra.	38
Tabela 3 - Parâmetros para deposição.	41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1	PLASMA: CONTEXTO HISTÓRICO	14
2.2	PLASMA: CLASSIFICAÇÃO	15
2.3	DESCARGA ELÉTRICA	16
2.4	DESCARGA DBD	17
2.5	JATO DE PLASMA	17
2.5.1	Jato sem dielétrico	18
2.5.2	Jato de descarga por barreira dielétrica.....	18
2.5.3	Jato de descarga por barreira dielétrica (DBD-LIKE)	21
2.5.4	Jato com um simples eletrodo	21
2.6	APLICAÇÕES E VANTAGENS DO JATO DE PLASMA EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA	22
2.7	FILMES FINOS.....	22
2.8	DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS.....	23
2.9	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	23
2.10	DEPOSIÇÃO À VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO POR PLASMA - PECVD	23
2.11	JATO COM ARRASTO DE MASSA	24
2.12	POTÊNCIA DA DESCARGA	26
2.12.1	Método de corrente elétrica	27
2.12.2	Método de carga elétrica	28
2.13	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	29
2.13.1	Ângulo de contato	29
2.13.2	Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	DISPOSITIVO	33
3.2	FONTE DE TENSÃO	34
3.3	DIAGRAMA DO PROCESSO PECVD	35
3.4	MONÔMERO: HEXAMETILDISILOXANO (HMDSO).....	36
3.5	PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO.....	37

3.6	RELAÇÃO DA POSIÇÃO ENTRE ANEL E AGULHA DO DISPOSITIVO	37
3.7	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1	CÁLCULO DA POTÊNCIA DO PLASMA	39
4.2	PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO	41
4.3	RELAÇÃO DA POSIÇÃO ENTRE ANEL E AGULHA DO DISPOSITIVO	41
4.4	ARRASTO DE MASSA	42
4.4.1	Arrasto de massa do dispositivo de micro-jato	42
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS	47
5	CONCLUSÕES.....	50
	REFERÊNCIAS.....	51

1 INTRODUÇÃO

Desde o último século, até os dias atuais, tem sido crescente os estudos relacionados a descargas elétricas e plasmas, devido à sua ampla aplicação na área metalúrgica, em biomateriais, indústria, em tratamento e síntese de novos materiais.

Os plasmas podem ser térmicos e não térmicos e podem ser produzidos em baixa pressão e em pressão atmosférica. Plasmas produzidos em pressão atmosférica tem sido de grande interesse e uso, devido ao seu baixo custo de manutenção e por dispensar o uso de equipamentos complexos, como por exemplo bomba de vácuo. Através de descargas atmosféricas é possível produzir plasmas, que são utilizados na síntese de materiais. Muitas técnicas têm sido desenvolvidas para a síntese de novos materiais, possibilitando a produção de filmes com estrutura, estequiometria e composições variadas, uma delas é a chamada deposição a vapor químico por plasma assistido (PECVD) (Yasuda. 1981). As deposições obtidas, por meio desta técnica, ocorrem por meio de plasmas produzidos através de descargas luminescentes em baixa pressão com uma mistura de oxigênio, gases nobres e compostos organometálicos (W.G.Lee, S.I.Woo, J.C.Kim, S.H.Choi e K.H.Oh; 1993).

Deve-se ressaltar que, por meio do controle dos parâmetros do processo de deposição, é possível obter filmes com diversas propriedades, tais como filmes com camadas isolantes, condutoras com espessuras controladas (utilizadas na fabricação de dispositivos eletrônicos), filmes transparentes (utilizados em aplicações ópticas como janelas ópticas), camadas anti-refletivas, revestimentos de lentes e óculos esportivos, filmes biocompatíveis, materiais hidrofóbicos aplicados em embalagens alimentícias e para a confecção de sensores. E mesmo com essas vantagens, a técnica em questão necessita de melhorias em seu modelamento matemático e, para tal, é necessário a caracterização da descarga e do plasma e seus efeitos nas características do filme produzido.

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização de um dispositivo que opera em pressão atmosférica produzindo microdescargas. Através deste dispositivo, foram feitas deposições e utilização do monômero HMDSO como precursor. Este trabalho irá retratar a caracterização do dispositivo aplicado, assim como os parâmetros de deposição, seguidos de técnicas de caracterização de filmes finos, de maneira a expor as propriedades dos filmes produzidos por meio do dispositivo, em questão, através de testes de molhabilidade e da presença de grupos moleculares.

2 REVISÃO DA LITERATURA

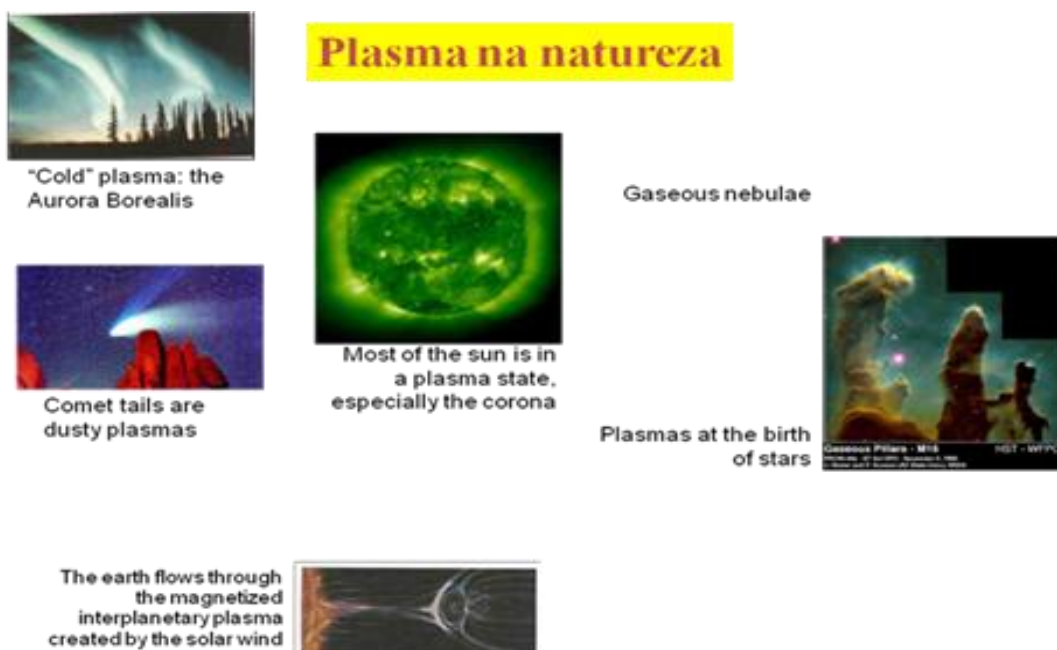
2.1 PLASMA: CONTEXTO HISTÓRICO

Os estudos referentes a descargas elétricas começaram no início do século XIX, por Davy (1808) e Faraday (1830); além de por outros estudiosos da época, tais como: William Crookes, J. J. Thomson e J. S. E. Townsend. Porém, somente na metade do século XX, a nomenclatura plasma foi inserida na ciência por Langmuir em 1928, durante a realização de estudos sobre a condutividade dos gases.

Define-se plasma como um gás parcialmente ou totalmente ionizado, sendo macroscopicamente neutro (YASUDA,1985). Um método de gera-la é por meio da aplicação de uma tensão entre dois eletrodos na presença de um gás em variadas pressões. (ROSSNAGEL, S.M.; CUOMO, J.J.; WESTWOOD, W.D.1989).

Trata-se de um gás ionizado, popularmente é conhecido como o quarto estado da matéria. Ionização significa que, pelo menos, um elétron não está ligado a um átomo ou molécula, convertendo os átomos ou moléculas em íons carregados positivamente. À medida que a temperatura aumenta, moléculas ganham mais energia e transformam a matéria na seguinte sequência: sólido, líquido, gás e, finalmente, plasma, justificando o título "quarto estado" em questão (FRIEDMAN, 2007). De acordo com (Friedman) 99% da matéria do universo se apresenta na forma de plasma, podendo ser encontrado na natureza, bem como produzido em laboratório.

Figura 1 - Plasmas formados pela natureza.



Fonte: Bellan (2004).

Um parâmetro no estudo de plasma é o grau de ionização, a razão entre a quantidade de partículas carregadas e a soma desta com a de partículas neutras. Varia da ordem de 10^{-6} a 10^{-4} atingindo 1,0 para plasma totalmente ionizado (TENDERO, 2005).

2.2 PLASMA: CLASSIFICAÇÃO

Os plasmas podem ser classificados em:

Plasma quente: São os plasmas que, apresentam altas temperaturas tanto para elétrons quanto para íons; aqueles também observados em estrelas e reatores de fusão nuclear. (BONNIZZONI; VASSALO. 2002)

Plasmas frios: São plasmas de baixa temperatura dos elétrons, íons e gases, utilizados em processamento e tratamento de materiais, e que também são encontrados em descargas atmosféricas como os relâmpagos. Podem estar fora de equilíbrio termodinâmico (plasma não-térmico), como também podem estar em equilíbrio termodinâmico local (plasma térmico).

Em plasmas que se encontram em equilíbrio termodinâmico, a temperatura dos elétrons, íons e espécies neutras são aproximadamente iguais. São caracterizados pela condutividade elétrica e temperatura do gás serem elevados; se destacam as descargas em arco obtidas em pressão atmosférica.

Já os plasmas que se apresentam fora do equilíbrio termodinâmico, são aqueles em que a temperatura eletrônica é muito maior que a temperatura de íons e do gás. (BOULOS, FAUCHAIS E PFENDER. 1994).

Tabela 1 - Classificação de plasma.

Plasma	Estado	Exemplo	Grau de ionização
Quente	$T_e \approx T_i \approx T_g$, $T_g = 10^6$ a 10^8 K, $n_c \geq 10^{20} \text{ m}^{-3}$	Confinamento magnético e plasma de fusão a laser.	100%
Térmico	$T_e \approx T_i \approx T_g \leq 2 \times 10^4$ K, $n_c \geq 10^{20} \text{ m}^{-3}$	Arco de plasma, tochas de plasma, descargas acopladas por indução de RF.	<1%
Não Térmico	$T_e \gg T_i \approx T_g = 300$ a 10^3 K, $n_c = 10^{10} \text{ m}^{-3}$	Descarga glow, corona, DBD, entre outros.	<1%

Fonte: adaptado de Nehra, Kumar and Dwivedi (2008).

2.3 DESCARGA ELÉTRICA

Para gerar descarga elétrica em um gás a baixa pressão, são necessários:

- ✓ Fonte de energia elétrica;
- ✓ Eletrodos adequados;
- ✓ Local com possibilidade de inserir e controlar a pressão de determinado gás.

O mecanismo de surgimento da descarga é dado da seguinte forma: uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos presentes no meio, o qual também conta a presença de um determinado gás. O campo elétrico associado é responsável pela aceleração dos elétrons (V. ENGEL 1965; HOWATSON 1965).

As descargas elétricas podem ser classificadas em três tipos:

- ✓ Descarga de *Townsend* ou descarga escura;
- ✓ Descarga luminosa ou descarga glow;
- ✓ Descarga em arco.

A descarga *Townsend* ocorre em baixas correntes; trata-se de uma descarga invisível devido à baixa densidade de átomos excitados.

À medida em que ocorre o aumento da tensão no sistema, a corrente também aumenta, e em um determinado ponto há um aumento súbito em várias ordens de grandeza da corrente, esse ponto por sua vez é chamado de ruptura ou “breakdown” e consequentemente a descarga se torna luminosa.

Quando se alcança um nível de tensão é superior ao da descarga luminosa, ocorre à formação de arco voltaico com extrema emissão de luz e corrente elevada.

2.4 DESCARGA DBD

Descarga que ocorre no “gap” entre dois eletrodos metálicos com um dielétrico entre os mesmos. Aplicando-se uma tensão AC entre os eletrodos na presença de um gás, temos associado um campo elétrico, o qual é responsável pela aceleração dos elétrons primários contidos no gás. Há uma interação entre elétrons e campo elétrico, onde através desta, os elétrons ganham energia cinética, que quando se colidem com espécies neutras contidas no gás provocam a ionização. Na ocorrência destas colisões são liberados mais elétrons e o processo se repete sucessivamente, aumentando o número de elétrons, tornando o meio gradativamente ionizado.

Na descarga por barreira dielétrica (DBD) o plasma é não-térmico. As aplicações dos plasmas não-térmicos são as mais diversas tais como: tratamento de superfícies poliméricas e lignocelulósicas, na oxidação de compostos orgânicos voláteis, na produção de ozônio e filmes finos entre outros. (Franck, KP; Rudolph, R; Miessner, H, 2003, Kogelschatz, U, 2004), tais aplicações se dão ao fato de que no plasma estão presentes espécies altamente reativas (radicais, ozônio, átomos e moléculas excitadas).

Este tipo de descarga tem despertado grande interesse por se tratar de um processo seguro e com baixo custo de operação e manutenção, sendo realizado a pressão atmosférica, extinguindo o uso de sistemas de vácuo.

É importante ressaltar o uso do dielétrico na produção da descarga DBD e tensão AC, distribuindo-a sobre toda a área onde os eletrodos se encontram presentes, impedindo assim a formação de arcos. (Rocha,2009).

2.5 JATO DE PLASMA

Há várias configurações de jatos de plasma a pressão atmosférica fora de equilíbrio termodinâmico. Os jatos de plasma que utilizam gases nobres são divididos nas seguintes categorias:

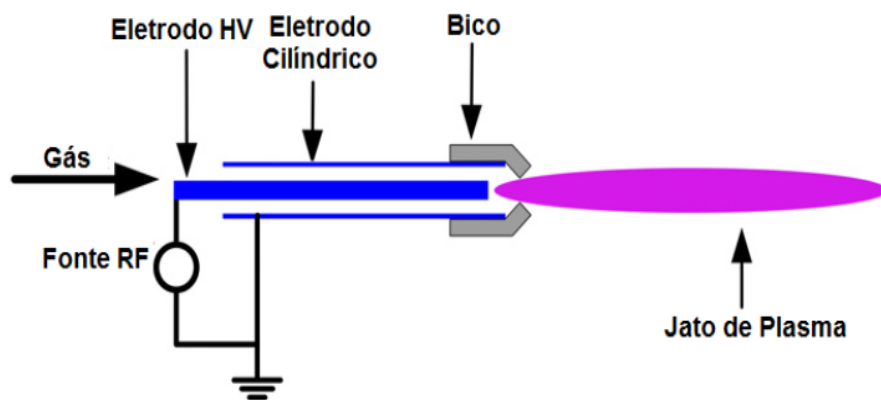
- ✓ Jato sem dielétrico;
- ✓ Jato em descarga por barreira dielétrica;
- ✓ Jato DBD-like;

- ✓ Jato com um simples eletrodo.

2.5.1 Jato sem dielétrico

É assim denominado, por não apresentar nenhum componente dielétrico, sendo formado por um eletrodo interno ligado a fonte de alimentação RF e um eletrodo cilíndrico interno aterrado.

Figura 2 - Jato sem dielétrico.



Fonte: Lu, Laroussi e Puech (2012).

Neste modelo é necessário que haja resfriamento no sistema, com variação de temperatura do gás entre 50°C e 300°C de acordo com a potência da fonte.

Este dispositivo apresenta as seguintes características:

- ✓ formação de arcos voltaicos na ausência de mistura de gases;
- ✓ alta temperatura do jato, devido à alta potência fornecida pela fonte de alimentação.

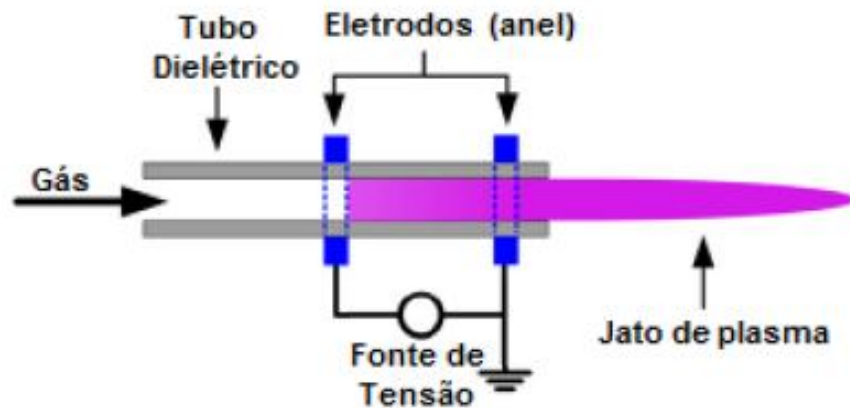
Portanto sua aplicação se adequa em tratamento de materiais resistentes a altas temperaturas.

2.5.2 Jato de descarga por barreira dielétrica

Este tipo de jato ao contrário do citado acima, utiliza componente dielétrico. Apresenta as seguintes configurações:

- O dispositivo é formado por um tubo dielétrico com um ou dois eletrodos de metal na forma de anel colocado sobre a parte externa do tubo dielétrico, onde o gás flui, e os eletrodos são ligados em uma fonte de alta tensão.

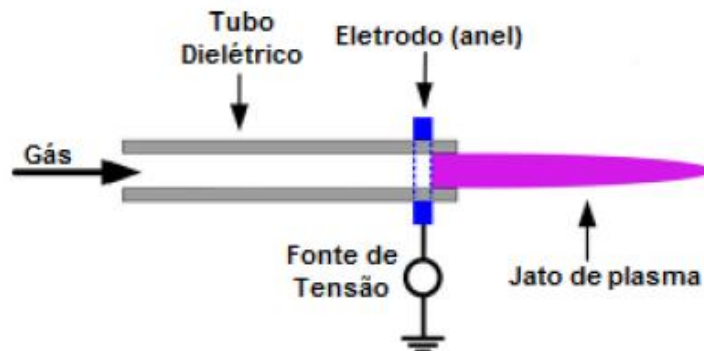
Figura 3 - Esquema de um dispositivo DBD, formado por um tubo dielétrico com dois eletrodos de metal na forma de anel.



Fonte: Lu, Laroussi e Puech (2012).

b) Eletrodos em forma de anel são substituídos por outro central na forma de haste, envolvido por um tubo dielétrico com sua extremidade direita fechada. Esta configuração permite a formação de jatos com comprimentos maiores e mais ativos quimicamente (Li X. 2013).

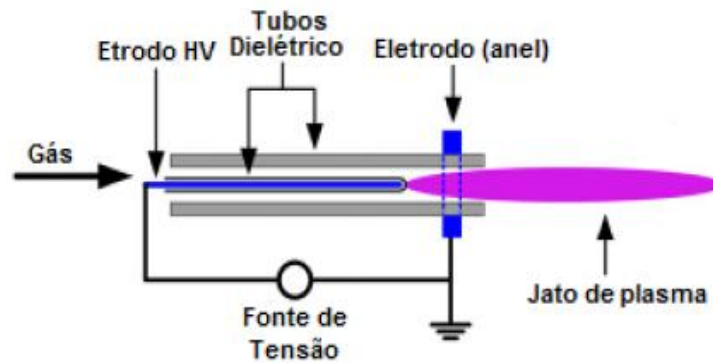
Figura 4 - Substituição de dois eletrodos na forma de anel, por um central na forma de haste.



Fonte: Lu, Laroussi e Puech (2012).

c) Neste caso o eletrodo na forma de anel é eliminado, tornando as descargas menos intensas (Lu, Xinpei, 2008).

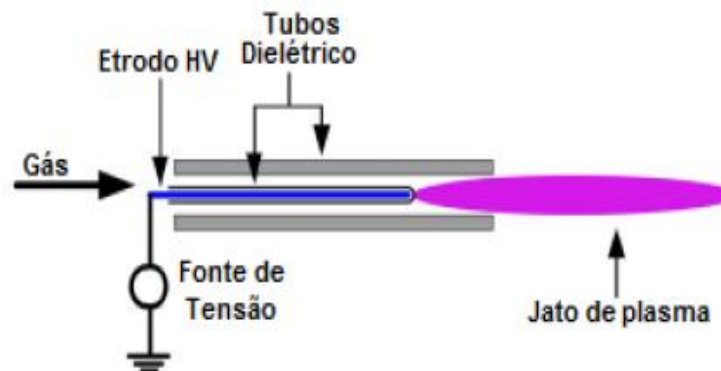
Figura 5 - Dispositivo com ausência do eletrodo anelar.



Fonte: Lu, Laroussi e Puech (2012).

d) O eletrodo em forma de anel que estava aterrado foi reabortado, tornando a descarga menos intensa dentro do tubo dielétrico (Lu, Xinpei, 2008).

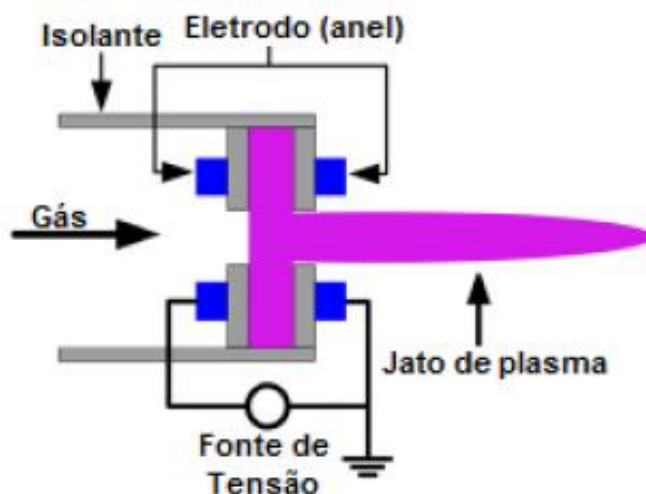
Figura 6 - Configuração com ausência do eletrodo anelar.



Fonte: Lu, Laroussi e Puech (2012).

e) Os eletrodos em forma anelar são centralizados e fixados na superfície de dois discos dielétricos com furos e diâmetro de aproximadamente 3mm e com distância de 5 mm entre os dois discos, sendo possível obter jatos com diferentes tamanhos (mm).

Figura 7 - Dispositivo com dois eletrodos centralizados e fixados em dois discos dielétricos.

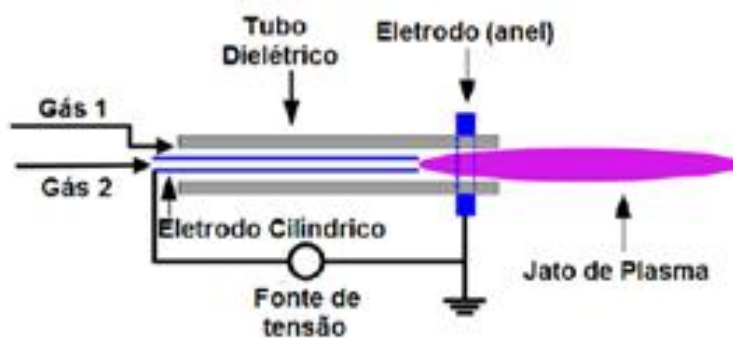


Fonte: Lu, Laroussi e Puech (2012).

2.5.3 Jato de descarga por barreira dielétrica (DBD-LIKE)

Nesta configuração é possível utilizar dois diferentes gases de alimentação, podendo trabalhar em condições diferentes. É necessário operar este dispositivo com certo zelo, pois pode haver formação de arco. Pode ser utilizado em tratamento de materiais condutores.

Figura 8 - Utilização de dois gases diferentes.

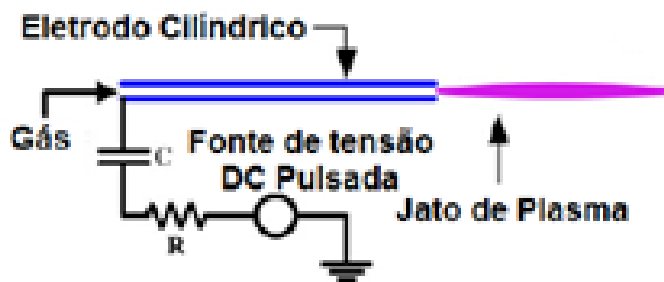


Fonte: Lu, Laroussi e Puech (2012).

2.5.4 Jato com um simples eletrodo

Configuração equivalente ao jato DBD-like. Porém, é adotado o eletrodo na forma de anel sobre a parte externa do tubo dielétrico.

Figura 9 - Presença de eletrodo na parte externa do tubo dielétrico foi extinta.



Fonte: Lu, Laroussi e Pecha (2012).

É importante acentuar que os dispositivos apresentados podem ser excitados por uma fonte de tensão AC em frequência kHz, por rádio frequência ou por uma fonte DC pulsada.

2.6 APLICAÇÕES E VANTAGENS DO JATO DE PLASMA EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA

Os jatos de plasma em pressão atmosférica são adequados, por exemplo, na deposição de filmes finos de óxidos e em variados tipos de substratos, em processamento de materiais, na produção de ozônio, no tratamento de superfície, na indústria, na biomedicina, etc. Em relação às vantagens, destaca-se a maior taxa de deposição, quando em pressão atmosférica, no processo de deposição de filmes finos. Outra vantagem é a capacidade de realizar pontualmente, o tratamento de superfície de maneira eficiente, sem desperdícios de energia (Kogelschatz, 2003). Trata-se de um processo versátil, ambientalmente correto, baixo custo e de fácil manuseio.

2.7 FILMES FINOS

Os primeiros filmes finos foram produzidos há, cerca de, 3000 anos pelos egípcios. Eles esmagavam, com ferramentas semelhantes a um martelo, folhas de ouro até que as mesmas atingissem espessuras inferiores a 3,0 mm, com a finalidade de serem utilizadas para decoração e proteção contra a corrosão (Maissel e Glang, 1970).

Podemos definir filme fino por qualquer camada de pequena espessura aplicada em um determinado material com o objetivo de alterar as propriedades físicas da sua superfície. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, de acordo com os materiais que o formam.

Na atualidade, os filmes finos estão presentes em nosso dia a dia, desde o uso em banho de metais como ouro e prata em bijuterias, em circuitos integrados, chips, na indústria de óculos como proteção *UV*. Suas propriedades são diretamente dependentes do processo de formação, isto é, estão diretamente ligadas aos parâmetros de deposição.

2.8 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Trata-se de um processo que permite depositar monocamadas e até multicamadas de filmes com alto grau de pureza.

Diversas são as técnicas descritas na preparação de filmes. Como formação de um filme sólido por métodos aditivos que envolve uma fonte de material que pode ser o próprio a ser depositado ou um precursor que será posteriormente convertido no material de interesse a ser depositado (ALVES, O, L. 2002).

A quantidade de material depositado depende diretamente da técnica de deposição utilizada; e o substrato em uso por sua vez atuará como suporte mecânico, havendo uma interação entre o mesmo e o material a ser depositado, assim influenciando qualitativamente no processo de deposição.

2.9 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

São conhecidas diversas técnicas de deposição de filmes finos, onde as principais são:

- a) Deposição de vapor físico (PVD), dentro desta categoria se destacam: Sputtering e deposição iônica assistida;
- b) Deposição de vapor químico (CVD), nesta categoria se destaca: PECVD.

2.10 DEPOSIÇÃO À VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO POR PLASMA - PECVD

Técnica baseada na aplicação de uma descarga luminescente para a produção de filmes finos, por meio de monômeros fragmentados e recombinados, depositados sobre uma superfície dentro de um reator.

Através deste procedimento se produz compostos orgânicos ou inorgânicos, dependendo da composição do plasma utilizado.

No PECVD, o mecanismo é dado da seguinte maneira: as moléculas de monômeros recebem energia através de colisões inelásticas, onde a sua fragmentação gera espécies

reativas que tendem a se recombinar, formando filmes ou pós que são depositados no substrato localizado próximo ou em contato com a descarga de plasma (Bunshah, R. F, 1994).

Os filmes produzidos, por meio deste processo, apresentam as seguintes características: são homogêneos, uniformes e possuem boa aderência aos mais diversos tipos de substratos. A produção de filmes finos através do processo de PECVD pode ser realizada mediante a diversos modelos de dispositivos experimentais. [Goczyca, T. B. e Gorowitz, B.1984].

2.11 JATO COM ARRASTO DE MASSA

O arranjo de Venturi é empregado para medição de fluidos em diversas instalações industriais como no tratamento de água, condução de gases e produtos corrosivos. Foi desenvolvido por Clemmens Herschel, em 1881 em referência ao filósofo G.B. Venturi, pioneiro no estudo da hidráulica.

De acordo com Ibars (2004), o tubo de Venturi trata-se de um dispositivo que proporciona maior precisão de medição e menor perda de carga do escoamento da tubulação, tornando-se mais vantajoso em relação a outros dispositivos como a placa de orifício.

Tais tubos apresentam vantagens como durabilidade e baixa perda de carga e trechos relativamente curtos de tubulação para sua montagem, porém é um equipamento de alto custo. Podem ser fabricados utilizando qualquer material, desde que sejam constituídos de acordo as dimensões recomendadas. Combina dentro de uma unidade simples, uma curta garganta cilíndrica entre duas seções cônicas de maior diâmetro, sendo a primeira convergente e a segunda divergente. Seu objetivo é acelerar o fluido e, temporariamente, baixar sua pressão.

A recuperação da pressão em um tubo Venturi é muito eficiente e seu uso é recomendado quando se deseja uma maior recuperação de pressão (menor perda de carga) e quando o fluido carrega sólidos e suspensão (Galli & Onofre, 2003).

A ocorrência do diferencial de pressão, pode ser explicada pela equação de Bernoulli, expressa por:

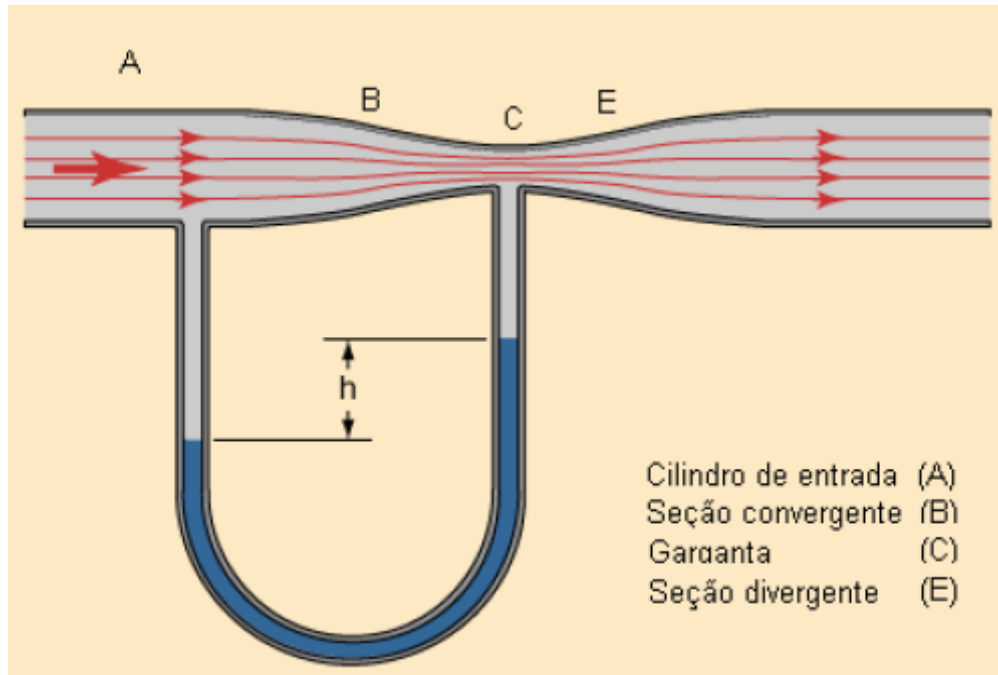
$$p + \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v^2 + \rho \cdot g \cdot z = C \quad (1)$$

Onde p é a pressão exercida pelo fluido; ρ a densidade do fluido (kg/m³) e v é igual à velocidade de escoamento (m/s).

Em um escoamento estacionário de um fluido incompressível, a pressão termodinâmica (pressão estática p), somada a pressão hidrostática ($\rho g z$) e a $v^2/2$ (pressão

dinâmica) devem ser um valor constante ao longo da linha de fluxo. Aplicando-se a um tubo de Venturi, é possível se extrair a vazão do fluido escoante. A figura 10 representa o processo descrito.

Figura 10 - Representação do tubo de Venturi.



Fonte: Franco (2004).

Outro fenômeno que ocorre no tubo de Venturi e que auxilia na demonstração do cálculo da vazão de líquido é a lei de conservação da massa, que segundo Nussenzveig (2005), em um regime de escoamento estacionário, com tubos de seções circulares diferentes, o volume que atravessa o tubo em um determinado intervalo de tempo deve ser o mesmo em ambas as seções. A equação 2 expressa esta afirmação:

$$A_1 \cdot v_1 = A_2 \cdot v_2 \quad (2)$$

Através do tubo de Venturi também é possível calcular a velocidade em que o fluido escoar, mostrada pela equação 3:

$$v_1 = A_2 \sqrt{\frac{2(p_1 - p_2)}{\rho(A_1^2 - A_2^2)}} \quad (3)$$

Este método de cálculo da vazão de fluido é chamado de método indireto, pois através da determinação da velocidade em um dos pontos e utilizando a lei de conservação da massa,

determina-se a vazão de fluido que escoa no duto. A equação abaixo representa a vazão de fluido.

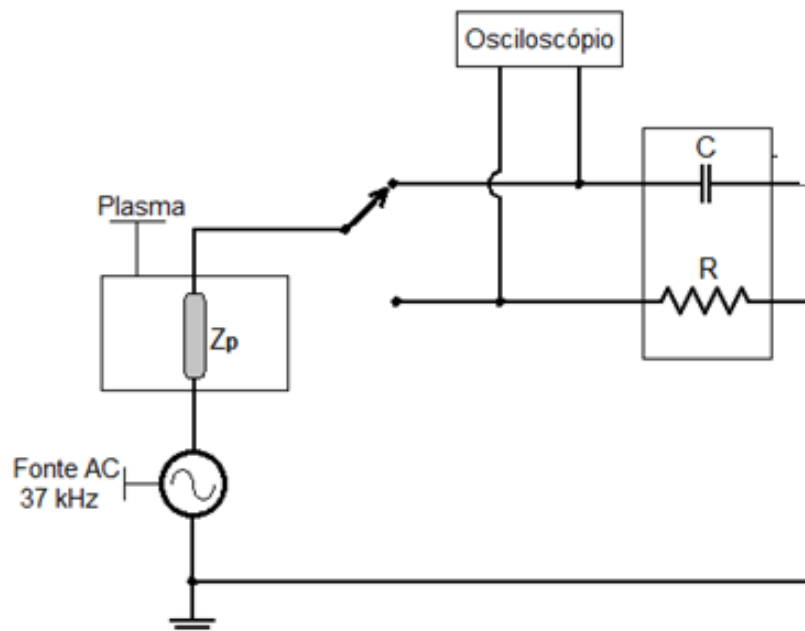
$$Q = A_1 \cdot v_1 = A_1 \cdot A_2 \sqrt{\frac{2(p_1 - p_2)}{\rho(A_1^2 - A_2^2)}} \quad (4)$$

2.12 POTÊNCIA DA DESCARGA

Determinar a potência de um plasma DBD de maneira precisa é complicado devido às características do sinal de corrente das micro-descargas que geram picos de corrente de alta frequência e alta amplitude sobrepostos a uma corrente de baixa amplitude e frequência.

A potência da descarga é calculada a partir dos valores de tensão e corrente medidas. No caso dos plasmas DBD, embora a forma de onda da tensão seja geralmente um sinal senoidal suave, a da corrente se caracteriza por picos rápidos, para a medição das formas de onda de tensão e corrente foi utilizado o circuito representado no esquema conforme a figura 11.

Figura 11 - Esquema adotado para a medição da potência.



Fonte: Produção do próprio autor.

O cálculo da potência do plasma pode ser realizado por meio de dois métodos, são eles: o método de corrente elétrica utilizando resistor e método de carga elétrica utilizando um capacitor. Para a aquisição de dados e sinais das formas de onda da tensão de entrada e corrente, foi utilizado um osciloscópio modelo TDS 2024B marca Tektronix.

2.12.1 Método de corrente elétrica

Neste método, uma série temporal dos sinais de tensão e corrente é registrada por meio de um osciloscópio. A potência instantânea é calculada pela multiplicação dos dois sinais:

$$p(t) = v(t) \cdot i(t) \quad (5)$$

Onde $v(t)$ é a tensão, $i(t)$ é a corrente. No circuito usado a potência média p é calculada pela média da potência instantânea durante um período T .

$$p = \frac{1}{T} \int_0^T (v - v_R) \cdot i dt \quad (6)$$

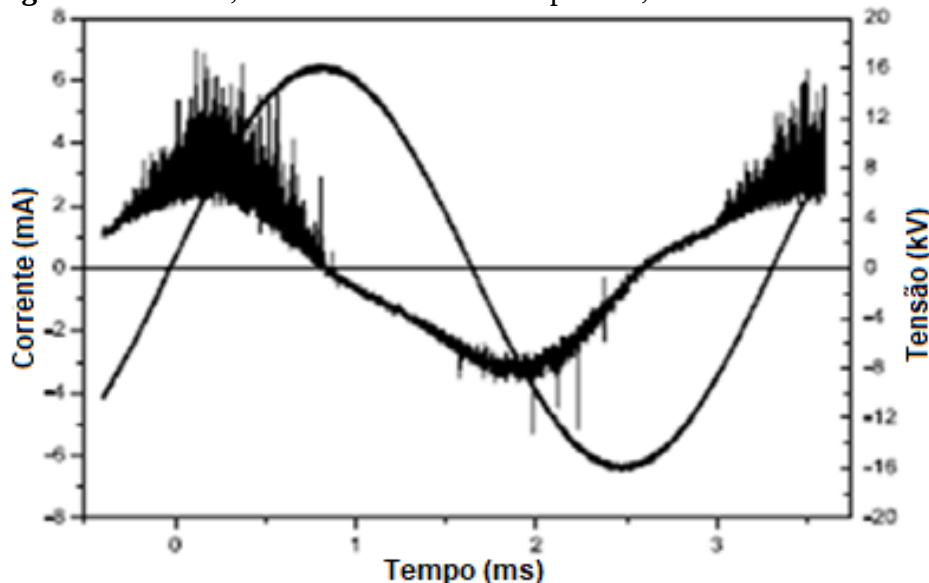
Sendo T o período, v a tensão aplicada e v_R a tensão medida no resistor.

Como $v \gg v_R$ teremos:

$$p = \frac{1}{T} \int_0^T v \cdot i dt \quad (7)$$

Assim a potência é calculada em todo intervalo de tempo correspondente a um período dos dados registrados.

Figura 12 - Sinais; de tensão e corrente do plasma, medidos em resistores.



Fonte: Ashpis; Laun; Griebeler (2012).

2.12.2 Método de carga elétrica

Neste método, é utilizado um capacitor é conectado em série entre a descarga e o terra. O capacitor cria um divisor de tensão CA com a impedância do plasma. Assim o cálculo da potência é descrito através da seguinte equação:

$$p = \frac{1}{T} \int_k q \cdot dv \quad (8)$$

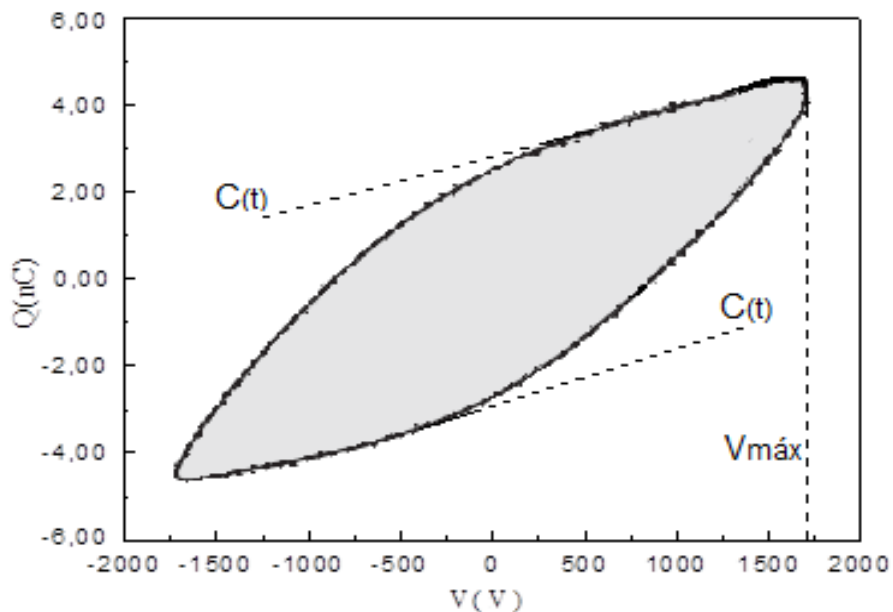
Sendo q a carga no capacitor com capacitância e tensão V_C . A carga instantânea do capacitor (Q) e a tensão instantânea do plasma (V), plotados um contra o outro, geram uma curva de Lissajous no plano $Q \times V$. A área dentro da curva de Lissajous fechada dividida pelo período do ciclo CA corresponde à potência da descarga.

Através da figura de Lissajous é possível derivar vários dados importantes sobre a descarga como a capacitância (C), sendo possível calcular de acordo com a seguinte equação:

$$C(t) = \frac{dQ(t)}{dV(t)} \quad (9)$$

Visto que a inclinação do ciclo de carga (Q) pela tensão (V) corresponde à capacitância $C(t)$ da descarga. Outro dado relacionado à descarga que também pode ser extraído da figura de Lissajous é a parada súbita da descarga na tensão máxima de operação ($V_{MÁX}$) da mesma, podendo ser identificada através da nitidez dos cantos da figura de Lissajous.

Figura 13 - Capacitância e tensão máxima de operação da descarga.



Fonte: Produção do próprio autor.

2.13 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.13.1 Ângulo de contato

Define-se ângulo de contato, o ângulo entre um plano tangente a uma gota de um líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado conforme mostrado na figura 14; a medida do ângulo de contato objetiva-se no estudo entre a relação entre uma superfície e um determinado líquido.

Figura 14 - Ângulo de contato entre uma gota líquida e superfície.



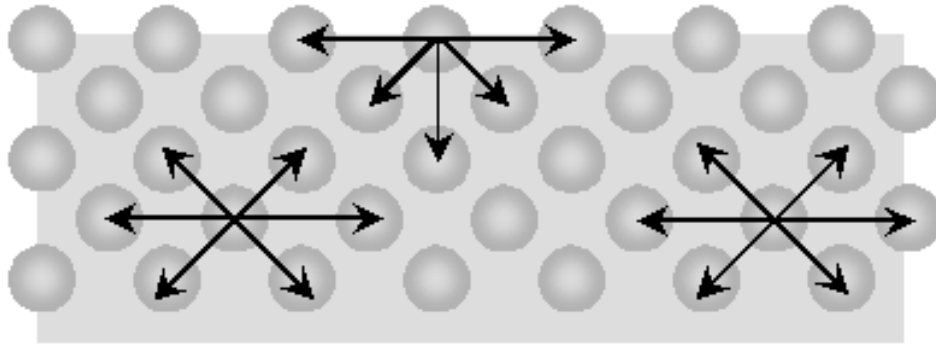
Fonte: Shaw (1975).

Portanto, a molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio termodinâmico entre este sistema de três interfaces: sólido, líquido e vapor. Assim, o ângulo de contato representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade. O ângulo de contato entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas e as forças coesivas do líquido. Se a gota repousar sobre uma superfície homogênea perfeitamente nivelada, forma-se um ângulo de contato de equilíbrio entre o líquido e a superfície sólida em qualquer ponto da linha de três fases, onde se encontram o sólido, o líquido e a fase de vapor. (Maissel e Glang, 1970)

Para o melhor entendimento sobre a ideia de energia de superfície podemos exemplificar por meio de um líquido. Os átomos e moléculas do mesmo podem se mover livremente procurando atingir uma posição de menor energia potencial. Procura um espaço onde as forças, tanto atrativas quanto repulsivas, agem em todas as direções, podendo estar em equilíbrio. (Kern, W., e Schnable, G.L., 1979). Em contrapartida, as partículas na superfície do líquido atingem apenas forças dirigidas para dentro do mesmo, exposto na figura 15. Em virtude disto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. Tem-se então,

uma diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material intitulada energia de superfície ou tensão interfacial.

Figura 15 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.



Fonte: Kern e Schnable (1979).

Quando o líquido se encontra em equilíbrio, pode-se relacionar as energias superficiais com o ângulo de contato por meio da equação de Young:

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (10)$$

Onde, γ_{LV} é a tensão superficial do líquido, γ_S a energia de superfície do sólido e γ_{SL} é a energia da interface sólido - líquido.

O trabalho de adesão, W_a , entre o sólido e o líquido pode ser caracterizado pela equação de Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (11)$$

Esta equação é mais utilizada no estudo de sistemas físico-químicos, uma vez que relaciona duas grandezas determináveis com facilidade e precisão, sendo θ (ângulo de contato) e a tensão superficial do líquido, γ_{LV} . Quando $\theta = 0$, $\cos(\theta) = 1$ resulta no dobro da tensão superficial do líquido denominada pelo trabalho de coesão, descrita a seguir:

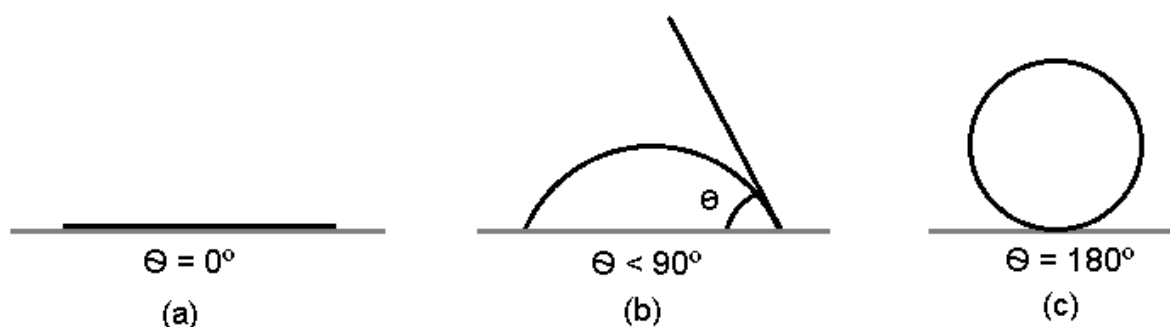
$$W_a = 2 \cdot \gamma_{LV} \quad (12)$$

A coesão do líquido (W_C), que é relativo à energia mínima necessária para romper uma coluna líquida com área unitária. Quando W_C rompe uma coluna líquida com área unitária, o trabalho de adesão líquido-sólido, por sua vez se iguala, ou supera, o trabalho de coesão do líquido, sendo assim, o líquido se espalha pela a superfície sólida.

Se o líquido se esparramar por toda superfície do material, seu ângulo de contato será de aproximadamente zero; mas se o espalhamento for parcial, o ângulo de contato variará de 0

a 180 graus. Por fim se um líquido molha um substrato, o ângulo de contato formado entre o líquido e o sólido é menor que 90°. (MARTINEZ, 1998; RABOCAI, 1979).

Figura 16 - Ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas, para líquidos: a) perfeitamente molhante; b) predominantemente molhante; c) não- molhante.



Fonte: Produção do próprio autor.

O ângulo de contato da superfície do substrato com e sem deposição foi medido por um goniômetro modelo 300-F1 da marca Ramé-hart. O equipamento (Figura 17) é constituído pelos seguintes componentes: uma câmera de imagem, uma lâmpada de luminosidade ajustável, um reservatório de água deionizada e um suporte de apoio para amostras.

Figura 17 - Goniômetro.



Fonte: Produção do próprio autor.

2.13.2 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier tem por finalidade identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nos materiais em questão. Neste trabalho esta técnica foi realizada através de um espectrômetro modelo Spectrum 100 da marca Perkin Elmer com um acessório para medidas de refletância total atenuada (ATR).

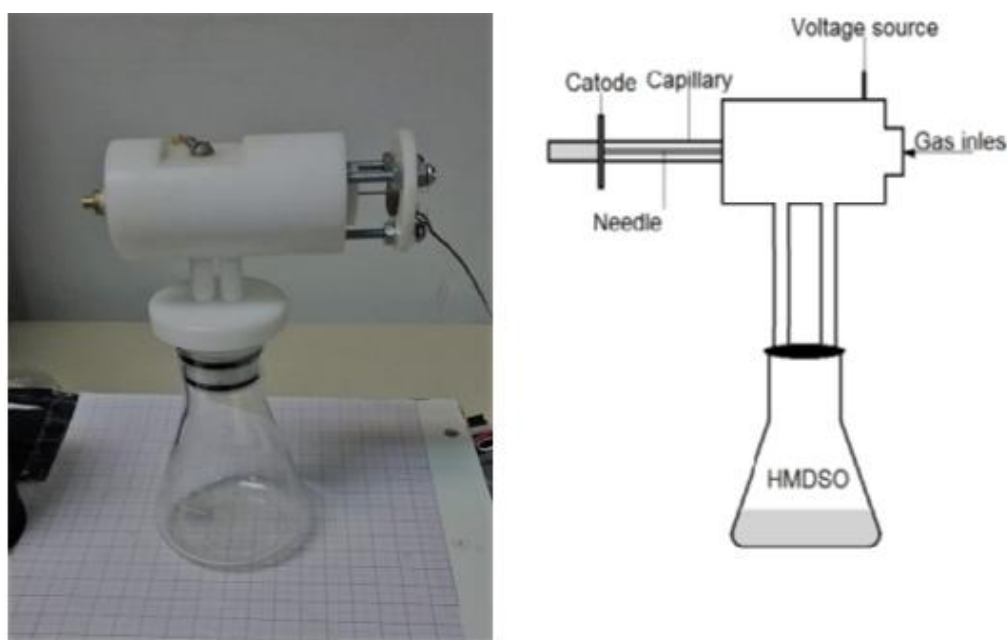
A análise de espectroscopia de infravermelho através da técnica de refletância total atenuada, ATR, utiliza-se um acessório contendo um prisma que provoca a reflexão do feixe de infravermelho várias vezes sobre a superfície de dois filmes da amostra, colocados em cada face do prisma. A profundidade de penetração do feixe de luz infravermelha na amostra dependerá do ângulo do prisma e da faixa de número de onda que se está medindo. Dessa forma, usando prismas com diferentes ângulos é possível medir o espectro a diferentes profundidades a partir da superfície da amostra. (R. Giesse e M.-A. De Paoli; 1988).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DISPOSITIVO

A técnica PECVD, foi realizada por meio de um dispositivo, construído em latão e tubos de poliacetal, em formato cilíndrico conectados em um Erlenmeyer e uma fonte de tensão, como ilustrado na Figura 18.

Figura 18 - Dispositivo utilizado na técnica de deposição.



Fonte: Produção do próprio autor.

A descarga DBD ocorre entre dois eletrodos, uma agulha e um anel de latão aterrado; isolados por um tubo capilar de borosilicato. A agulha, do tipo comercial, de aço inoxidável tem as seguintes dimensões: 0,7 mm de diâmetro externo e 25,0 mm de comprimento; e o anel de latão de 1,0 mm de espessura com orifício de 1,6 mm de diâmetro. No gap, entre a parede interna do capilar e a agulha, se forma a descarga que produz uma pluma da ponta da agulha e se estende para a parte externa do capilar, seguindo o fluxo de gás.

Para este mecanismo, foi utilizada uma frequência de 37 kHz, uma tensão de 5,5 kV pico-a-pico e fluxo de gás 0,3 L/s e 0,12 L/s. A agulha é conectada a um corpo de latão por onde o gás flui de maneira axial. Neste mesmo corpo são acoplados transversalmente dois tubos de poliacetal, que se conectam a um Erlenmeyer, onde é inserido o monômero

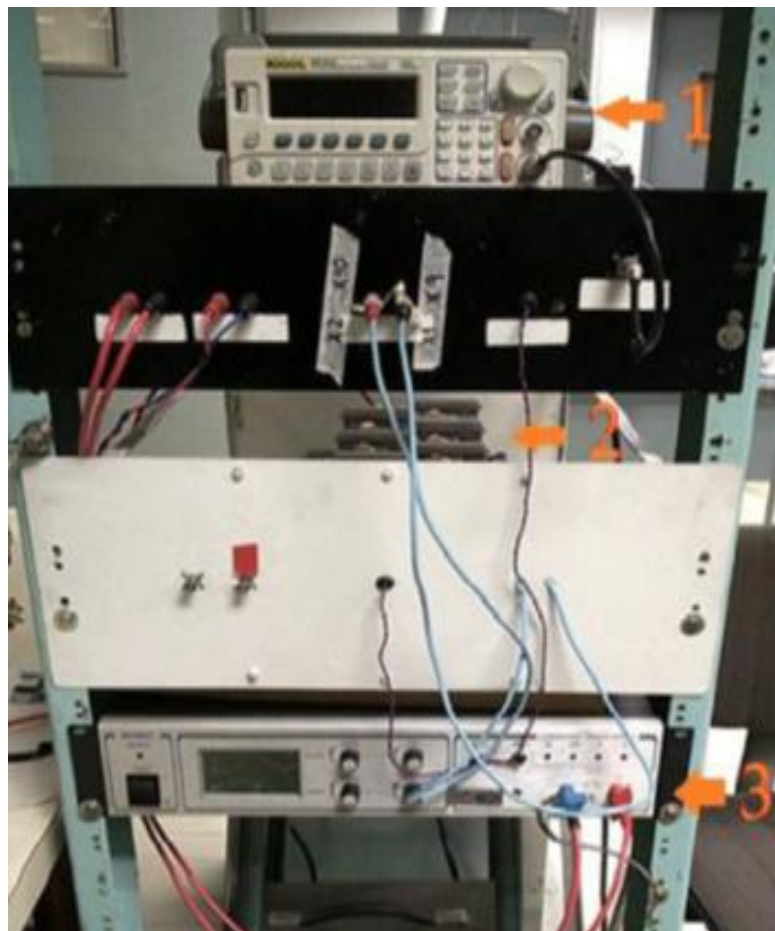
precursor. Estes tubos têm suas extremidades no dispositivo, em dois dutos com diâmetros diferentes.

3.2 FONTE DE TENSÃO

A tensão, neste processo, foi medida e controlada através da fonte Minipuls 6, do fabricante GBS Eletronik, com capacidade de gerar tensões de corrente alternada de até 60 kV pico a pico e frequências que podem chegar a 45 kHz; sendo composta pelos seguintes componentes:

- ✓ Gerador de sinal modelo DG1012 da marca Rigol;
- ✓ Configuração em cascata de transformadores de pulso;
- ✓ Uma fonte de tensão de corrente contínua.

Figura 19 - Fonte de tensão.



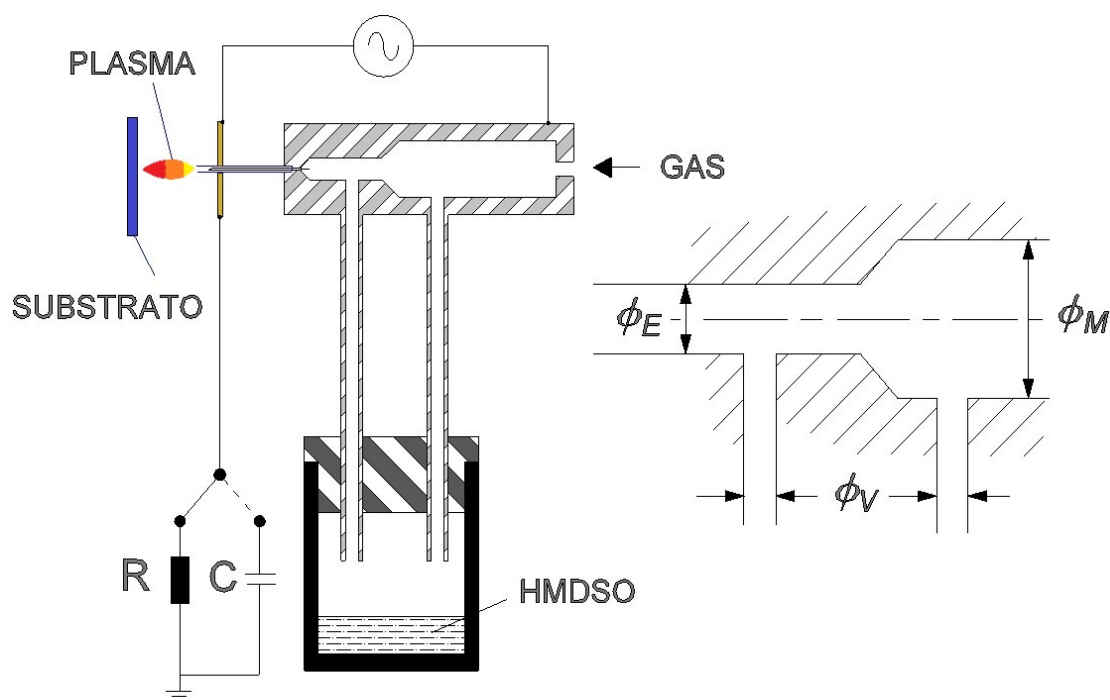
Fonte: Reis (2017).

O funcionamento da fonte se dá através do gerador de sinal que configura uma onda quadrada e a frequência a ser usada (nesta situação 37 kHz). É gerado um sinal que é transmitido para a ponte ou conversor CC-CA, sendo sustentado por meio de uma fonte de tensão CC, que por sua vez amplifica a tensão em dezenas de volts através de quatro transistores do tipo MOSFET'S. Por fim, essa tensão é fornecida ao conjunto de transformadores de pulso, possibilitando com que o sinal passe de quadrado para senoidal. A fonte possui um divisor de tensão 3000:1, o qual fornece o sinal em uma saída de monitoramento de tensão e uma saída de monitoramento de corrente 10 V/A. O dispositivo, ainda, permite curto-circuitar até os 3 últimos transformadores, reduzindo a tensão de saída máxima de 60 kV para 19 kV de pico. A Miniplus, também, apresenta um sensor de temperatura no primeiro transformador, que corta o sinal de controle no conversor quando a temperatura excede 80°C. Além de possuir uma proteção contra sobre tensões com dispositivo que gera um curto circuito de proteção caso sofra uma sobre-tensão.

3.3 DIAGRAMA DO PROCESSO PECVD

A figura 20 apresenta um diagrama detalhado do processo de deposição.

Figura 20 - Esquema do processo de deposição.



Fonte: Produção do próprio autor.

Tubos de poliacetal, de diferentes diâmetros internos (0,55 mm e 1,00 mm), foram conectados a dutos que dão acesso ao Erlenmeyer. Estes que possuem diâmetros internos $\varnothing_V = 2,0\text{mm}$. Quando o gás argônio flui pelo corpo principal do dispositivo, ele escoia pelos dutos, passando primeiramente pelo duto de seção ampla com diâmetro $\varnothing_M = 2,00\text{ mm}$, na sequência ocorre um estrangulamento na peça, onde o gás passa a fluir por uma seção estreita com diâmetro $\varnothing_E = 1,00\text{mm}$; ocorrendo então um diferencial de pressão.

Com tensões a partir de 3,5 kV pico a pico, a descarga DBD se desenvolve no gap entre os eletrodos e com o ajuste da vazão, ocorre o desenvolvimento da pluma a partir da ponta da agulha. Esta é projetada da ponta da agulha para fora da região das microdescargas até a região externa do capilar, atingindo o substrato.

Figura 21 - Micropluma de plasma.



Fonte: Produção do próprio autor.

3.4 MONÔMERO: HEXAMETILDISILOXANO (HMDSO)

O HMDSO é um composto organosiliconado incolor, altamente volátil em condições normais, intrinsecamente estável e não se decompõe termicamente sob atmosfera inerte. Trata-se de um composto não solúvel em água, porém solúvel em solventes orgânicos.

Estes compostos organosiliconados não são tóxicos, têm baixo custo e são disponíveis em fontes comerciais (Kurosawa, 2006). Esse tipo de polímero tem sido bastante utilizado em diversos materiais industriais, devido as seguintes propriedades: alta viscosidade, estabilidade a baixas e altas temperaturas e compressibilidade ([S.]. J. Clarson and J. A. Semlyen, 1993).

Já os compostos voláteis, têm sido vastamente usados na fabricação de filmes finos por processos assistidos a plasma (Yasuda, 1985). Plasma de organosiliconados, especialmente produzidos pela técnica PECVD, tem sido testado para grande número de aplicações como recobrimentos protetores, barreiras de gás, camadas hidrofóbicas,

recobrimentos óticos e filmes biocompatíveis, sensores de umidade, filmes dielétricos (S. Zanini, C. Riccardi, M. Orlandi, and E. Grimold, 2008) entre outros.

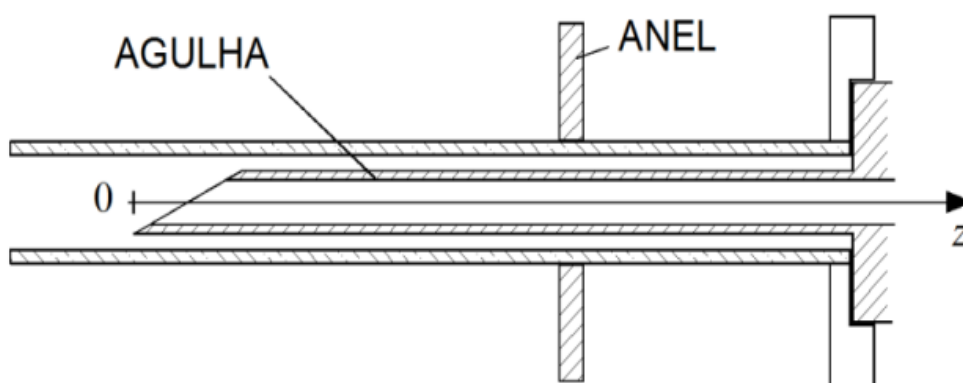
3.5 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

A potência da descarga e a quantidade de massa arrastada para cada fluxo gasoso, são parâmetros que estão diretamente ligados aos filmes formados pelos processos de deposição.

3.6 RELAÇÃO DA POSIÇÃO ENTRE ANEL E AGULHA DO DISPOSITIVO

Este estudo objetiva verificar se, ao ocorrer a variação de posição entre o anel e a agulha, a potência da descarga sofreria alguma alteração. A figura 22 ilustra a relação da posição entre o anel e a agulha, esta que tem sua ponta na origem do eixo de referência (z).

Figura 22 - Posições do anel relação a agulha e o eixo de referência z.



Fonte: Reis (2017).

3.7 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram limpas em banhos ultrasônicos, feitos por meio de uma lavadora ultrasônica modelo T14 da marca Thornton. Com interior de aço inox, que possui ajuste para frequência da vibração. Para a secagem, foram colocadas em uma estufa desligada, onde permaneceram durante 24 horas. Na tabela 2 são mostrados os parâmetros utilizados para a preparação das amostras.

Tabela 2 - Parâmetros adotados para a preparação da amostra.

Tipo de Substrato	Vidro, PET E PP.
Dimensões (mm)	20 x 20 x 0,1
Número de banhos	2 (10 minutos cada)

Fonte: Produção do próprio autor.

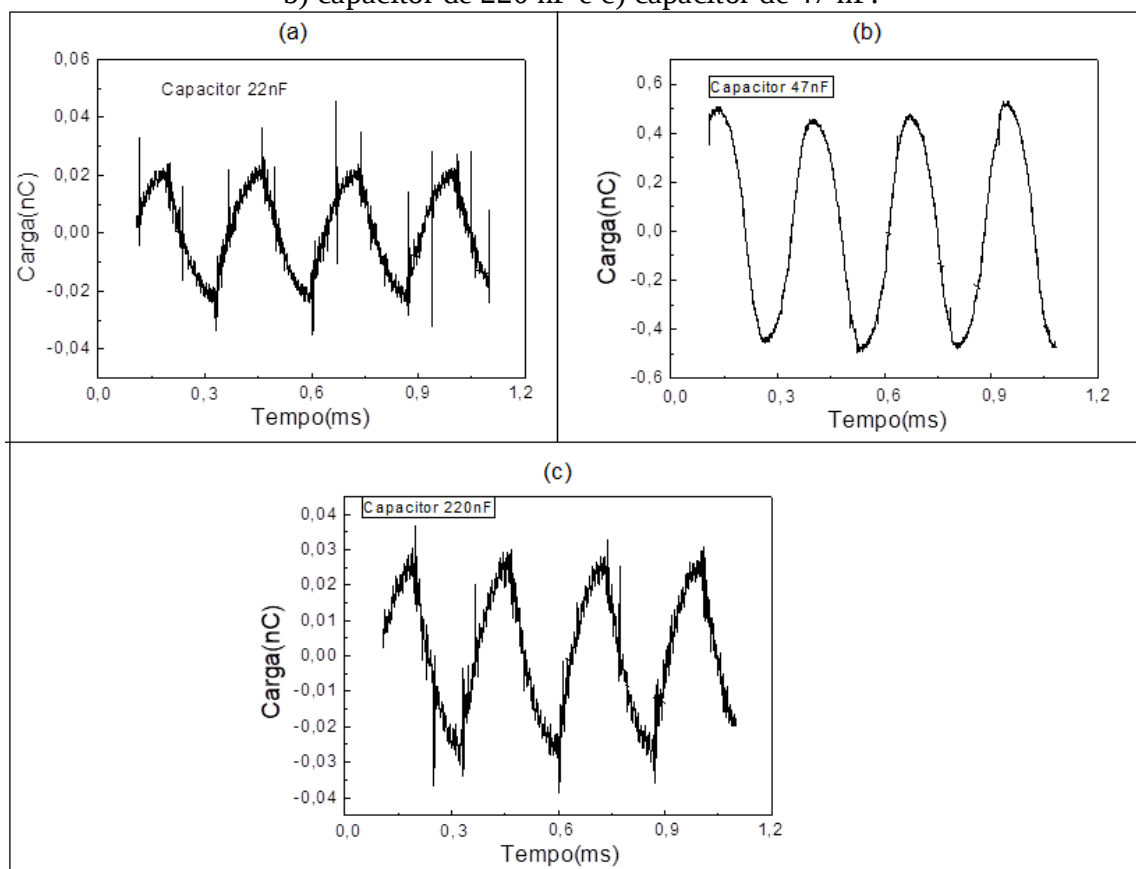
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CÁLCULO DA POTÊNCIA DO PLASMA

As medições foram realizadas utilizando gás argônio em uma vazão de 0,12 L/s. Com frequência fixa em 37 kHz e tensão de entrada variando entre 3,5 e 5,0 kV de pico. Em relação ao uso de um resistor ou capacitor para medir a potência da descarga, optou-se pelo capacitor. De acordo com Grundmann (2009), o uso de um capacitor é mais conveniente, pois o mesmo integra a passagem de corrente através do plasma DBD nos intervalos de tempo, capturando todos os pulsos de micro-descarga que ocorrem no sistema, o que leva a uma melhor relação sinal ruído se comparado às medições do resistor.

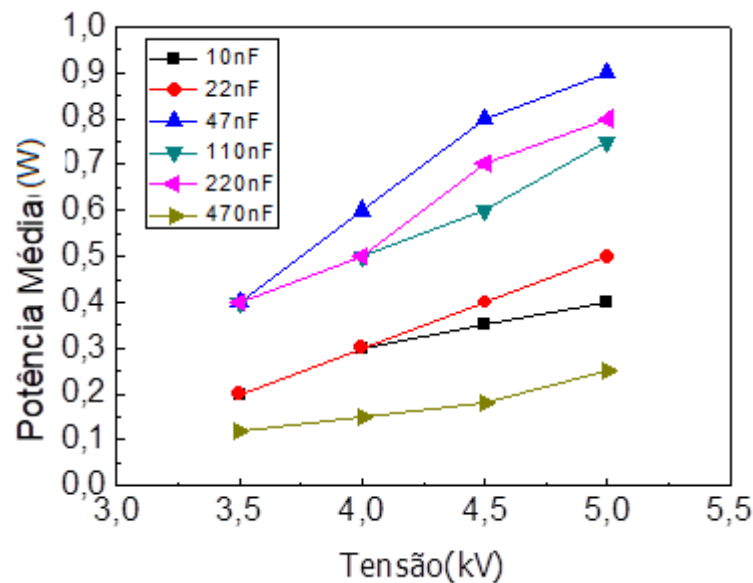
A escolha do capacitor é feita conforme a relação do seu nível de sinal em relação a descarga. Foram analisados os sinais de formas de onda da tensão do plasma, como mostrado na figura 23, e medidos valores de potência com capacitores de altos e baixos valores, exposto na figura 24.

Figura 23 - Formas de onda das tensões do plasma medidas sobre: a) capacitor de 22 nF b) capacitor de 220 nF e c) capacitor de 47 nF.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 24 - Valores de potência média, medidos com diferentes capacitores em variadas tensões.

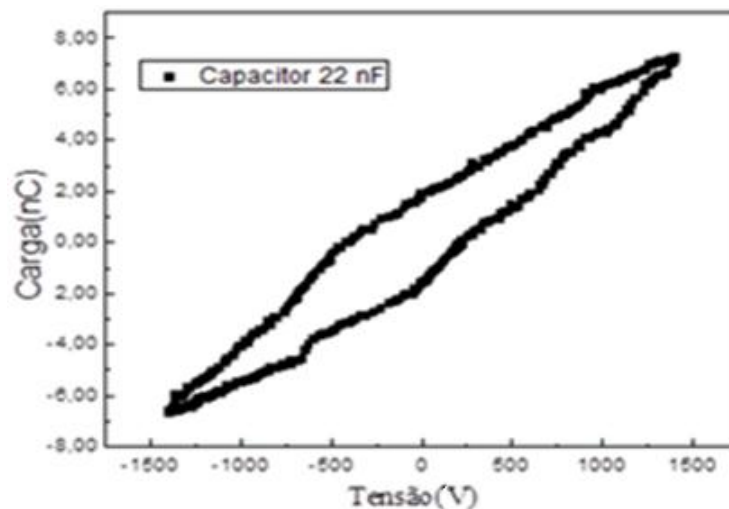


Fonte: Produção do próprio autor.

Nota-se que, de maneira em que a tensão vai aumentando, a potência também aumenta, variando de 0,1 W a 0,9 W

Verifica-se que, para a tensão de até 5 kV em capacitores de 47 nF, a potência é de 0,9 W, sendo este o maior valor calculado. Foram analisados os sinais de entrada e da corrente do plasma, bem como a área da figura de Lissajous nos demais capacitores, concluindo que o capacitor de 22 nF apresenta sinal com menos ruído. A figura 25 ilustra a área da figura de Lissajous sobre este capacitor.

Figura 25 - Figura de Lissajous sobre capacitor de 22 nF.



Fonte: Produção do próprio autor.

Portanto, no decorrer deste trabalho, optou-se pelo uso do capacitor de 22 nF para cálculo de potência.

4.2 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

Na tabela 3, a seguir, serão apresentados os parâmetros de deposição que foram utilizados.

Tabela 3 - Parâmetros para deposição.

Tensão (kV)	5
Distância da ponta da capilar para o substrato (mm)	4
Fluxo de gás (l/s)	0,15 a 0,30
Temperatura do monômero (°C)	23
Comprimento da agulha (mm)	20
Comprimento do capilar (mm)	23
Diâmetro interno do capilar (mm)	1
Pressão	Atmosférica
Gás	Argônio

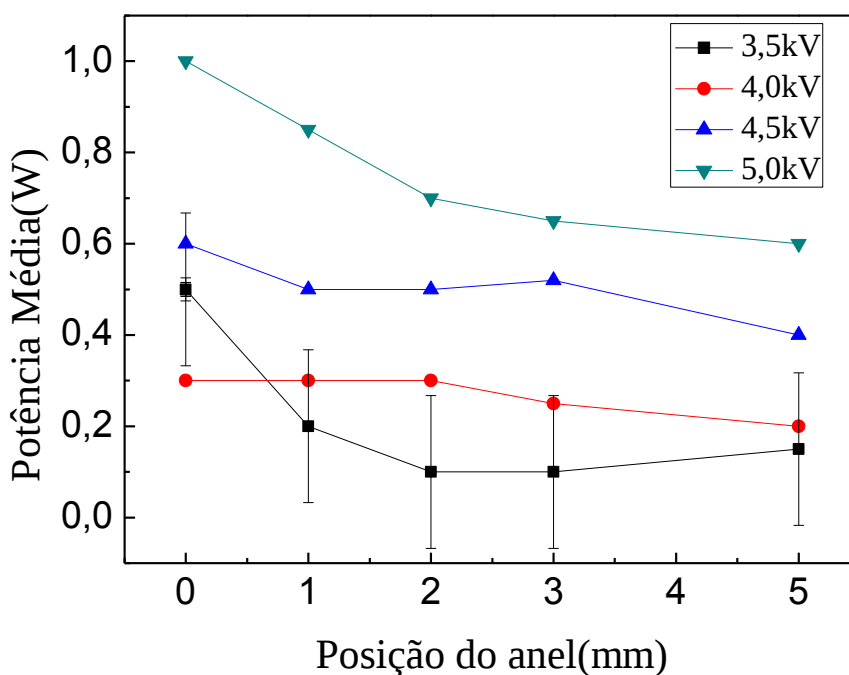
Fonte: Produção do próprio autor.

A potência depende da posição entre o anel e a agulha do dispositivo.

4.3 RELAÇÃO DA POSIÇÃO ENTRE ANEL E AGULHA DO DISPOSITIVO

Para esta análise foram realizados cálculos de potência da descarga, utilizando um resistor no valor de 47 Ω em variadas tensões e posições, empregando 0,12 L/s de fluxo gasoso de argônio, sem a presença do monômero HMDSO no Erlenmeyer. A variação da potência é exposta na figura 26. Nota-se que em tensões de 5,0 kV apresentam variação de potência média entre 0,7 W e 1,0 W, para variações de posição do anel entre 0 e 5,0 mm. A potência é elevada quando o anel se encontra próximo à ponta da agulha devido ao campo elétrico intenso em consequência às bordas abruptas da agulha nesta região. Para a descarga que se desenvolve com o anel sobre o corpo cilíndrico da agulha a configuração do campo elétrico sofre pouca alteração ao variar a posição do anel. A potência diminui e se mantém relativamente constante ocorrendo variações em razão das pequenas alterações na posição relativa entre os eletrodos.

Figura 26 - Valores de potências média, em diferentes posições do anel em relação a agulha e em diferentes tensões.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.4 ARRASTO DE MASSA

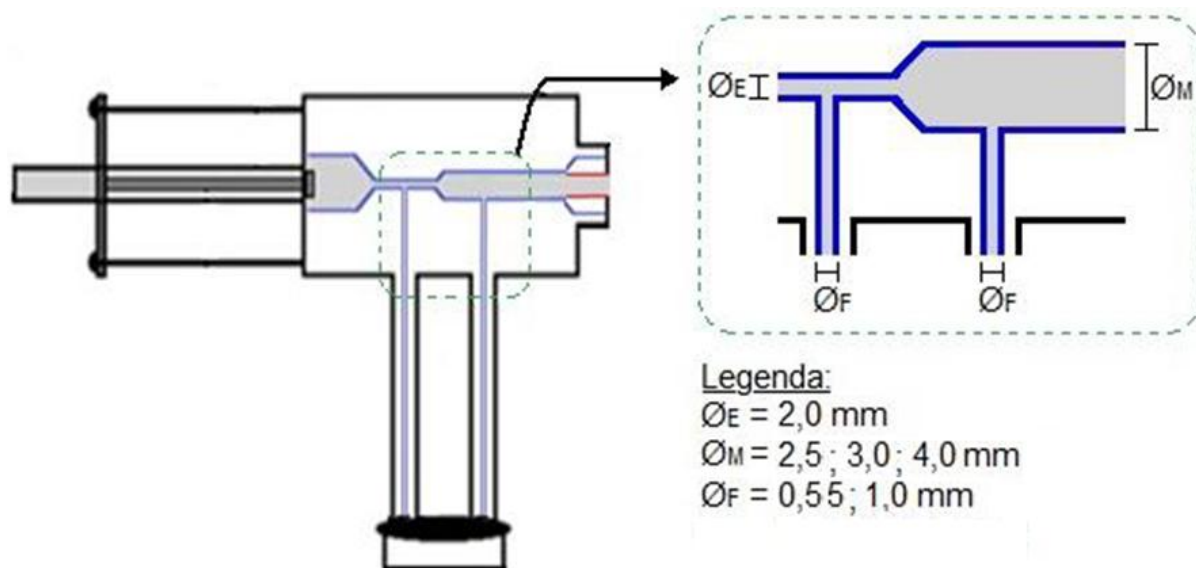
4.4.1 Arrasto de massa do dispositivo de micro-jato

A massa do monômero hexametildisiloxano (HMDSO), contida em um Erlenmeyer, foi medida com uma balança analítica modelo AUY220 da marca Shimadzu, em intervalos de tempos regulares para diferentes vazões do gás de argônio controlada por um fluxômetro digital modelo xPH-100 Power Hub Basic da marca Horiba. Possui dois módulos de controle para o gás argônio e ar comprimido, display touch screen e pode ser expandido para até quatro módulos de controle para diferentes gases.

Este arrasto foi medido para diferentes configurações no dispositivo, variando-se a relação entre o diâmetro dos dutos em sua região de estrangulamento e no diâmetro dos tubos de acesso ao Erlenmeyer.

A figura 27 mostra os diferentes tipos de configurações utilizados para o estudo de arrasto de massa.

Figura 27 - Configuração utilizada para estudo de massa arrastada.

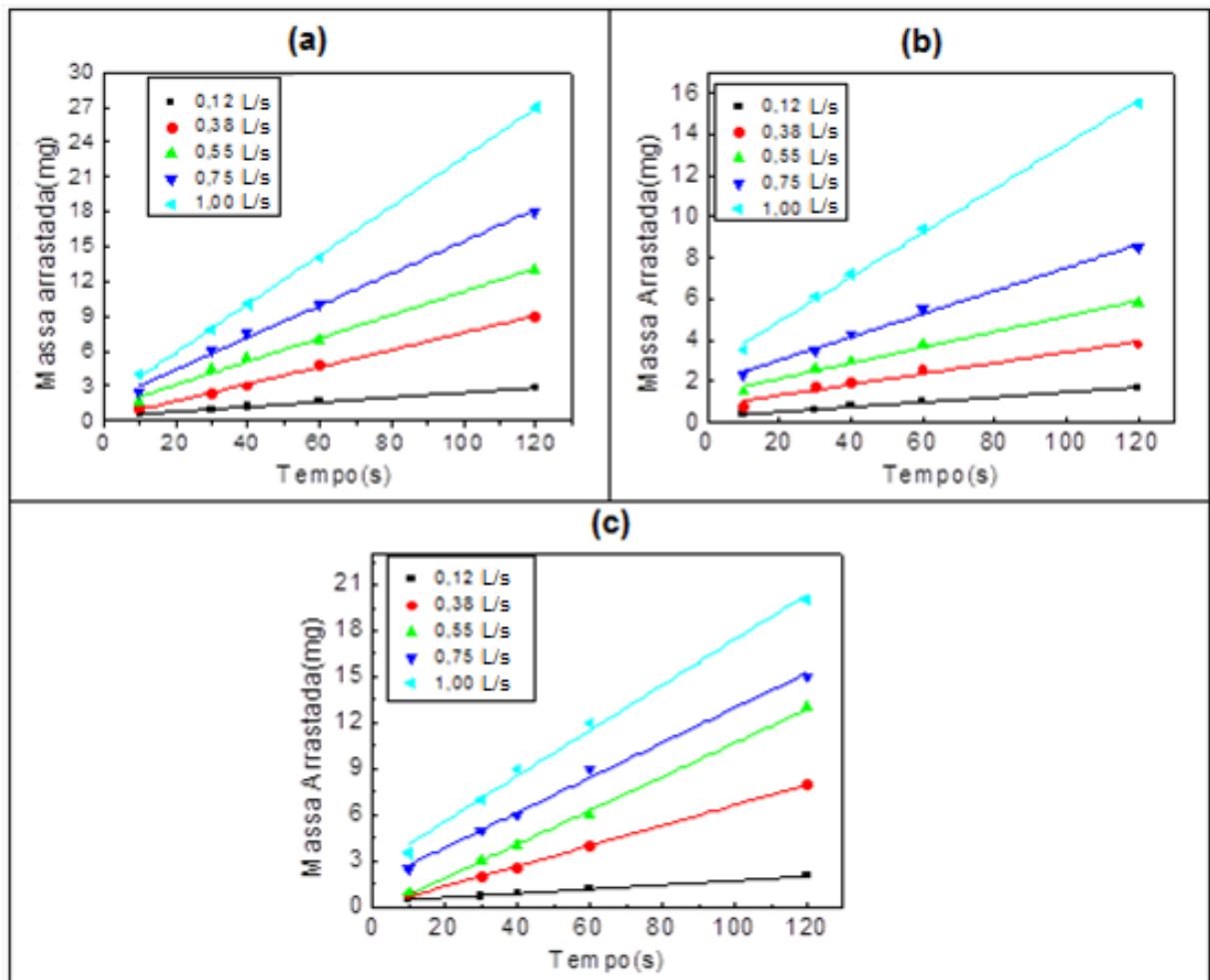


Fonte: Produção do próprio autor.

Os diâmetros internos dos dutos que dão acesso ao Erlenmeyer são representados por $\varnothing_F$, o diâmetro do duto de seção ampla é representado por $\varnothing_M$ e o diâmetro do duto de menor seção é representado por $\varnothing_E$.

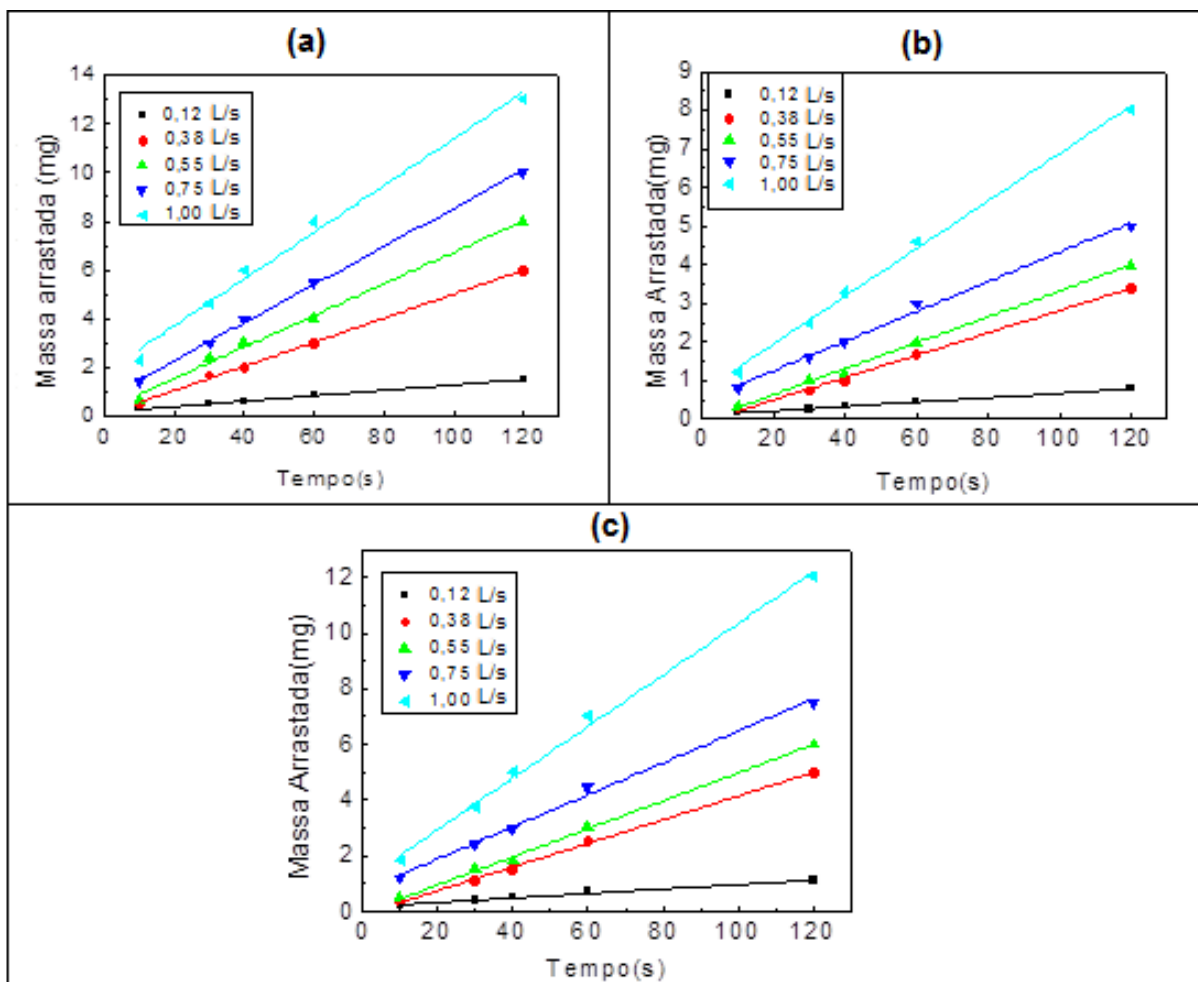
Para a análise do arrasto de massa, o dispositivo de microjato foi conectado a uma tubulação de gás, abortando o uso da fonte de alimentação e dos instrumentos de medições elétricas. O monômero Hexametildisiloxano (HMDSO) foi inserido dentro do Erlenmeyer e a vazão do gás argônio foi controlada por fluxômetro digital. Para medir o quanto de monômero ainda restava no Erlenmeyer, após o arrasto de vapores, uma balança foi utilizada. As figuras 28 e 29 mostram comparações de taxa de arrasto de HMDSO das configurações com tubos de poliacetal que dão acesso ao Erlenmeyer com diâmetros $\varnothing_F = 0,5$ e $1,0 \text{ mm}$. Sendo (a) a relação entre o diâmetro dos dutos em sua região de estrangulamento $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/4,0$, (b) a relação entre o diâmetro dos dutos em sua região de estrangulamento $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/2,5$ e (c) a relação entre o diâmetro dos dutos em sua região de estrangulamento $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/3,0$.

Figura 28 - Relação de taxas de massa arrastada com configurações $\varnothing_F = 1,0\text{mm}$ e variações de $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/4,0$ (a); $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/2,5$ (b) e $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/3,0$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 29 - Relação de taxas de massa arrastada com configurações $\varnothing_F = 0,55\text{mm}$ e variações de $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/4,0$ (a); $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/2,5$ (b) e $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/3,0$.



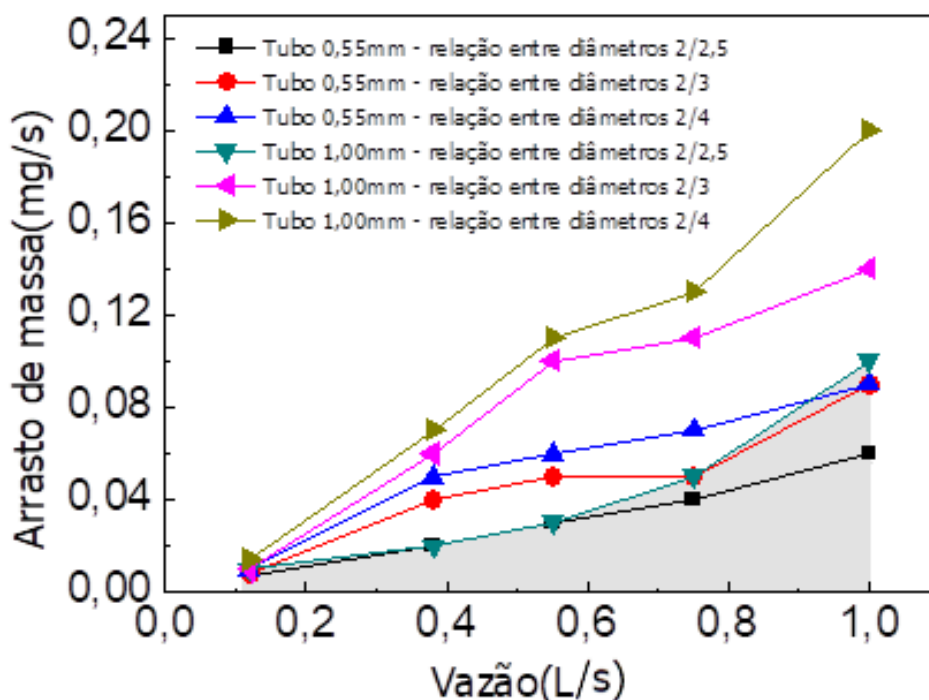
Fonte: Produção do próprio autor.

Os coeficientes angulares das retas interpoladas representam as taxas da quantidade de massa arrastada por unidade de tempo. Observa-se que a medida que ocorre o aumento do tempo de arrasto, a taxa de massa arrastada também aumenta; da mesma forma ocorre com o aumento da vazão do gás argônio.

Através das figuras 28 e 29, é possível afirmar que a quantidade de massa arrastada do monômero HMDSO, quando se utiliza a configuração $\varnothing_F = 1,0\text{ mm}$ e $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/4,0$ (a), é maior se comparada com as outras configurações, isto é, a taxa de massa arrastada varia entre 0,1 e 30,0 mg contra 0,08 e 16,00 mg quando se utiliza $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/2,5$ (b) e variações de 0,08 e 21,00 mg para configurações que possuem $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/3,0$ (c). Em situações nas quais foram utilizadas configurações onde $\varnothing_F = 0,5\text{ mm}$ verifica-se que os valores de massa arrastada nas variações da relação $\varnothing_E/\varnothing_M$ ficaram entre 0,05 e 14,00 mg, (a) entre 0,08 e 9,00 mg (b) e entre 0,07 a 0,12 mg (c). No caso de configurações com $\varnothing_F = 1,0\text{ mm}$ ocorreu

uma formação excessiva de líquido devido à alta concentração de monômero na descarga impedindo a formação de filme, tornando a deposição inviável. Portanto valores baixos de massa arrastada são recomendados para que seja possível a formação de filme. A figura 30 expõe a relação da quantidade de HMDSO arrastada por tempo em variadas vazões.

Figura 30 - Relação de massa arrastada de HMDSO em função da vazão.



Fonte: Produção do próprio autor.

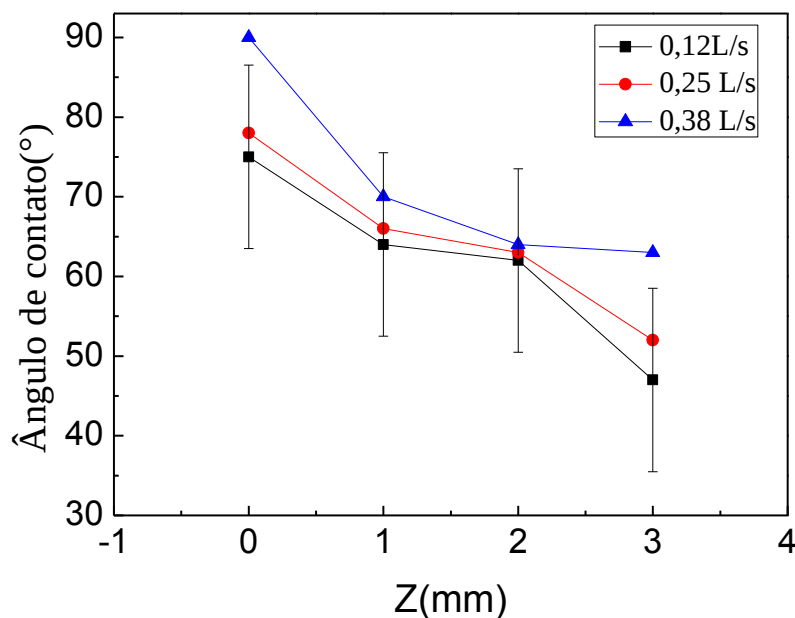
Através da área em destaque no gráfico, pode-se afirmar que configurações onde $\varnothing_F = 0,5$ mm, há formação de filme nas variadas relações de $\varnothing_V$ e em variadas vazões.

Portanto, para este trabalho, optou-se pela configuração na qual $\varnothing_F = 0,5$ mm e relação de $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/2,5$. Esta, em que a taxa de massa arrastada está entre 0,09 mg/s a 0,015 mg/s e a formação de filmes poliméricos ocorreu em todas as vazões medidas. Nas demais configurações a taxa de massa arrastada está acima da faixa estipulada, impossibilitando a deposição.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

A medição do ângulo de contato foi utilizada para investigar o efeito da variação de posição do anel em relação a agulha do dispositivo na molhabilidade do filme. Foram realizadas deposições com variação da vazão e da posição do anel em relação a agulha, mantendo a tensão fixa em 5,0 kV em uma frequência de 37 kHz, o tempo de deposição foi de 60 segundos. A variação da vazão foi feita para verificar a condição do filme formado, quando em uma mesma vazão e posição do anel conforme mostrado na figura 31. Também foram realizadas medições do ângulo de contato em tipos diferentes de amostras, onde a área de tratamento era circular, em diferentes posições da mesma. Com o centro definido $r = 0$, a medição foi feita até $r = 3,0$ mm. A vazão adotada foi de 0,12 L/s do gás argônio e o tempo de deposição foi de 60 segundos, exposto na figura 32. Foram feitas seis medições do ângulo de contato em cada posição por três vezes e então, obtida a média dos valores dos ângulos de contato obtidos.

Figura 31 - Ângulo de contato, realizado no substrato tipo vidro, utilizando diferentes vazões do gás argônio e variando as posições do anel em relação a agulha.



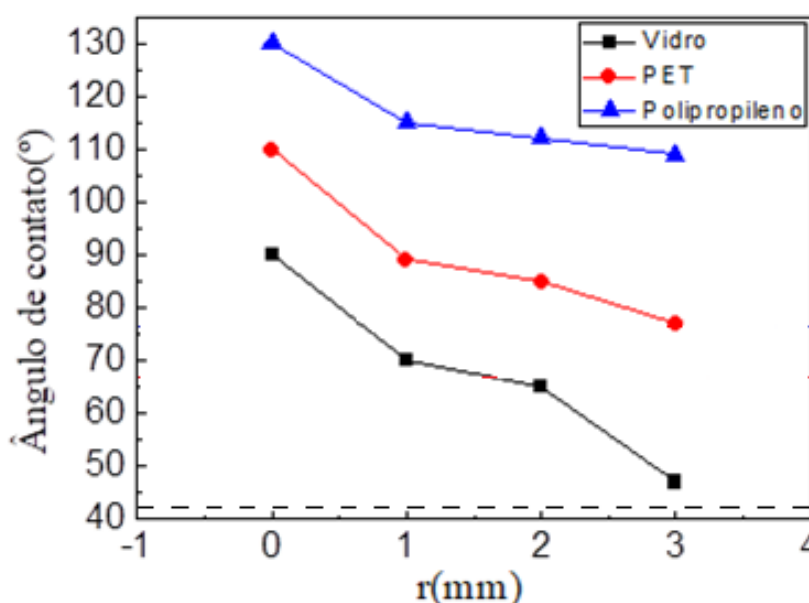
Fonte: Produção do próprio autor.

Verificou-se que os valores de ângulo de contato aumentaram conforme o anel se aproxima da origem da agulha, fato que ocorre em todas as vazões adotadas. Porém, quando as deposições foram realizadas mediante um fluxo de gás de 0,12 L/s, os valores do ângulo de

contato se apresentaram maiores se comparados aos outros valores de vazões utilizadas. Diante disto, é possível constatar que a variação de posição do anel em relação a agulha, causa alterações no produto final da deposição, bem como a variação dos valores do fluxo de gás.

O ângulo de contato do vidro sem tratamento foi medido e tirado a média, obtendo um valor próximo de 40° , sem tratamento, representado na figura 32 pela linha pontilhada.

Figura 32 - Ângulo de contato, realizado em variados tipos de substrato, mediante a uma mesma vazão do gás argônio em função da posição do eixo.



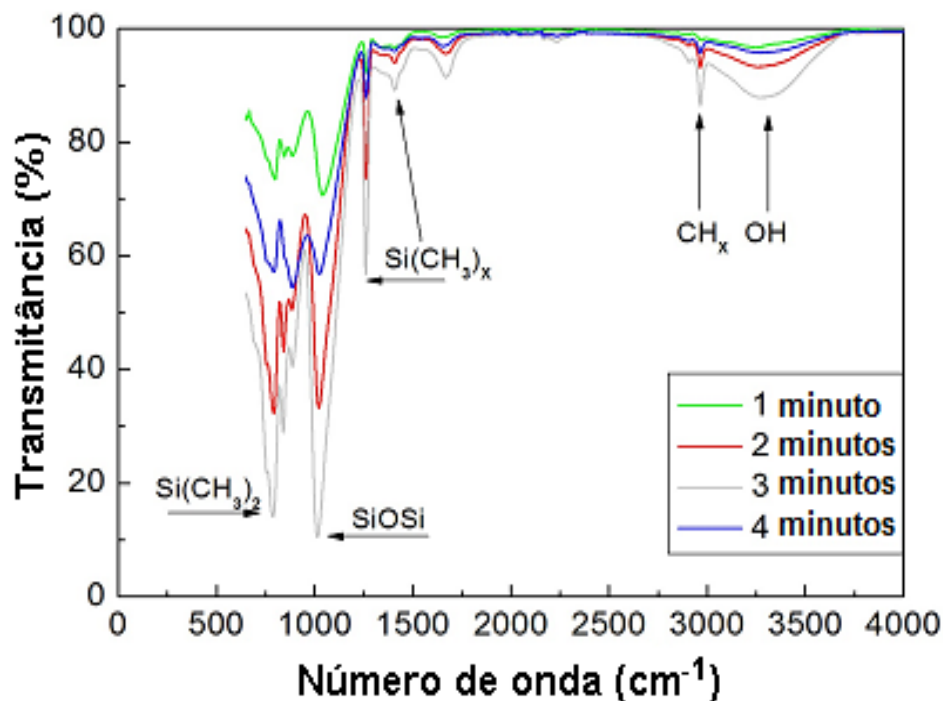
Fonte: Produção do próprio autor.

Os valores, expostos pela figura 32, revelaram que os maiores ângulos de contato se centralizam no filme que está alinhado ao eixo radial do capilar. Na região central, observa-se o valor do ângulo de contato em torno de 90° para amostra de vidro. É possível afirmar que o filme possui caráter hidrofóbico, uma vez que houve aumento no valor do ângulo de contato da superfície.

As amostras também foram submetidas à análise de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Quatro amostras de vidro, as quais foram submetidas à deposição poliméricas utilizando os seguintes parâmetros: tensão de 5,0 kV pico a pico, frequência 37 kHz, vazão do gás argônio de 0,15 L/s, a posição do catodo em relação ao anodo foi $z = 0$ mm, a distância entre o substrato e a ponta do capilar foi de 4 mm, a temperatura do monômero de 23°C , nos seguintes tempos: 1, 2, 3 e 4 minutos.

Após o processo de deposição, as amostras foram submetidas à análise de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Através da figura 33 é possível observar o espectro das deposições poliméricas.

Figura 33 - Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), realizado no substrato tipo vidro e em variados tempos.



Fonte: Produção do próprio autor.

Através da espectroscopia verificou-se a presença de cinco grupos existentes nos filmes produzidos utilizando o monômero HMDSO como precursor. Os grupos presentes são: a hidroxila (OH) presente na região entre 3000 e 3500 cm^{-1} , CH_x em 3000 cm^{-1} , $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ com picos entre 1000 e 1500 cm^{-1} , SiOSi em 1000 cm^{-1} e $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ presente na região entre 500 e 1000 cm^{-1} . Estes resultados confirmam a ocorrência de deposição polimérica.

5 CONCLUSÕES

Através do dispositivo de microdescarga de plasma atmosférico, foram realizadas deposições de filmes finos, utilizando a técnica PECVD, contando com o HMDSO como monômero precursor. O controle dos parâmetros, tais como: potência, tensão, temperatura do monômero, posição do anel em relação a agulha, comprimento do capilar e da agulha e também a vazão do gás argônio foram essenciais para a produção de filmes poliméricos.

As vazões utilizadas para estudo foram escolhidas de acordo com a formação e estabilidade das microplumas geradas pelo dispositivo, construído e caracterizado exclusivamente para a realização do presente trabalho. O gás utilizado foi o argônio fluído em uma vazão de 0,12 L/s; a posição do anel em relação a agulha foi em $z = 0$ mm, com uma potência de 0,5 W quando medida utilizando o método de carga elétrica, por meio de um capacitor de 22 nF operando em uma faixa de tensão de 5,0 kV de pico. Constatou-se que a configuração ideal para a formação de filmes se encontra na seguinte configuração: tubos de acesso ao Erlenmeyer com $\varnothing_F = 0,5$ mm de diâmetro interno e relação de diâmetros internos dos dutos $\varnothing_E/\varnothing_M = 2,0/2,5$. Tal configuração se apresenta dentro da faixa de arrasto de massa estipulada, proporcionando a formação de filmes, assim excluindo qualquer hipótese de formação de pó ou líquido.

No caso da caracterização dos filmes, ficou evidente, em amostras de vidro, a presença dos grupos trimetilsilil ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), siloxano (SiOSi) e metino (CH_x) encontrados em filmes produzidos por HMDSO. Já os testes de molhabilidade, por sua vez, revelaram, nos três diferentes tipos de amostras (vidro, PET e polipropileno), o caráter hidrofóbico do filme produzido.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. A Wiley-Interscience Publication, 6nd ed., New York, 1997. 784 p.

ASHPIS, D. E; LAUN, M.C; GRIEBELER, E.L. Progress Toward Accurate Measurements of Power Consumptions of DBD Plasma Actuators. **NASA Glenn Research Center**. Cleveland, United States, Jan 2012. 24 p.

BELLAN, P.M. **Fundamentals of plasma physics**, Cambridge, UK, Cambridge University Press, p. 609, 2008.

BOULOS, M.I; FAUCHAIS, P; PFENDER, E. **Thermal plasma: Fundamental and applications**. Plenum Press. v. 1, New York, 1994. 452 p.

BUNSHAH, R.F. **Handbook of Deposition for Films and Coating**, 2nd ed., Noyes Publications, New Jersey, USA, 1994. 887p.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes: sputtering and plasma etching**. John Wiley and Sons, New York, 1980. 410 p.

CRUZ, C. N. **Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Finos de Óxido de Titânio Depositados por PECVD**. 1999. 163 f. Dissertação (Doutorado em Ciências) - Instituto de física “Gleb Wtaghin”. Universidade Estadual de Campinas, 1999.

D'AGOSTINO, R. **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**. New York: Academic Press, p. 385-390, 1990.

FANELLI, F. et al. Ar/HMDSO/O₂ fed atmospheric pressure DBDs: Thin film deposition and GC-MS investigation of by- products. **Plasma Processes and Polymers**. v.7, n.7, p. 535-543, 2010.

FAUCHAIS P.; VARDELLE A. Thermal plasmas. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 25, n. 6, p. 1258-1270, Dec. 1997.

FRIDMAN, A.A.; KENNEDY, L.A. **Plasma Physics and Engineering**. Taylor & Francis, p. 853, New York, 2004.

GOCZYCA, T. B; GOROWITZO B. **VLSI Electronics Microstructure Science**. Orlando, Florida, Academic Press, v. 8, 1984. 395 p.

IBARS, R.A.F. **Desenvolvimento e avaliação de tubos de Venturi para medição de vazão**. 2004. 61f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

KAYAMA. E.M. et al. Characteristics of Needle-disk Electrodes Atmospheric Pressure Discharges Applied to Modify Pet Wettability. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 45, n. 5, p. 843-848, May 2017.

KERN, W.; SCHNABLE, G.L. Low-pressure chemical vapor deposition for very large-scale integration processing - A review. **IEEE Transactions on Electron Devices**. v. 26, p. 647-657, Apr. 1979.

KOGELSCHATZ, U.; ELIASSON, B.; EGLI, W. Dielectric-barrier Discharges. Principle and Applications. **I Journal de Physique**. v.4, p. 47-66, France, 1997.

KOSTOV, K.G. et al. Treatment of PET and PU polymers by atmospheric pressure plasma generated in dielectric barrier discharge in air. **Surface and Coatings Technology**. v. 204, n. 18-19, p. 3064-3068, Jun. 2010.

KUROSAWA, S. et al., Synthesis and characterization of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane films, **Thin Solid Films**, v. 506-507, p.176-179, May 2006.

LAROUSSI, M. et. al. Power consideration in the pulsed dielectric barrier discharge at atmospheric pressure. **Journal Applied Physics**, v. 96, n. 5, p. 3028-3030, Oct. 2004.

LEE, W.G. et al., Preparation and properties of amorphous TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 237, p. 105-111, Jan. 1994.

LIEBERMAN, M.A.; LICHTENBERG, A.J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. 2nd ed. John Wiley and Sons, New Jersey, 2005. 757 p.

LU, X.; LAROUSSI, M.; PUECH, V. On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets. **Plasma Sources Science and Technology**, v.21, n. 3, p.1-17, Apr. 2012.

LU, X. et al. An RC Plasma Device for Sterilization of Root Canal of Teeth. **IEEE Transaction on Plasma Science**, v. 37, n.5, p. 668-672, May 2009.

MAISSEL L.I.; GLANG, R. **Handbook of Thin Film Technology**. McGraw-Hill, New York, 1970. 609 p.

MARTINEZ, J. M. M. **Adhesión y Unions Adhesivas**, ed. Universidad de Alicante, Espanha, 1998.120 p.

NEHRA, V.; KUMAR, A.; DWIVEDI, H.K. Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources. **International of Engineering**, v. 2, p. 53-68, 2008.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. PRDCT, Washington, D.C., p.47-52, 1979.

REIS, D.G.A. **Dispositivo Plasma Atmosférico com Precursor e sua Aplicação em Deposição Polimérica**. 2017. 57f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

ROCHA, V. **Esterilização de materiais termossensíveis através de aplicações por descarga com barreira dielétrica (DBD)**. 2009. 160 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

ROSSNAGEL, S.M; CUOMO, J.J; WESTWOOD, W.D. **Handbook of plasma processing technology - fundamentals, etching, deposition and surface interactions**. New Jersey, 1989. 523p.

SEMLYEN J.A.; CLARSON S.J. **Siloxane Polymers**, New Jersey, Prentice Hall, p. 216-240, 1993.

SILVERSTEIN, T.P. Polarity, miscibility and surface tension of liquids. **Journal of Chemical Education**. v. 70, p. 253, Mar. 1993.

SHAW, D.J. **Introdução à Química de Colóides e Superfícies**. Edgard Blücher/Edusp, São Paulo, 1975. 195 p.

TENDERO, C. et al. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 1, p. 2-30, Journal of Physics, New York, Jan 2006.

WALDMAN, W.R; DE PAOLI, M.A. **Polymer Degradation and Stability**. v. 60, n. 2-3, p. 301-308, 1997.

YASUDA, H; WANG, C.R. **Plasma Polymerization investigated by the substrate temperature dependence**. New York, Academic Press, p. 86-105, Jan 1985.