

DIEGO GLAUCO AZARIAS DOS REIS

DISPOSITIVO DE PLASMA ATMOSFÉRICO COM
PRECURSOR E SUA APLICAÇÃO EM DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA

DIEGO GLAUCO AZARIAS DOS REIS

DISPOSITIVO DE PLASMA ATMOSFÉRICO COM
PRECURSOR E SUA APLICAÇÃO EM DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na Área de Materiais.

Orientador: Milton Eiji Kayama

R375d

Reis, Diego Glauco Azarias dos

Dispositivo de plasma atmosférico com precursor e sua aplicação em deposição polimérica / Diego Glauco Azarias dos Reis – Guaratinguetá, 2017.

57 f : il.

Bibliografia: f. 55-57

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Milton Eiji Kayama

1. Plasma (Gases ionizados) 2. Filmes finos 3. Descargas luminosas

I. Título

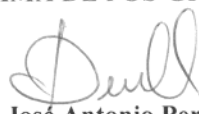
CDU 533.9(043)

DIEGO GLAUCO AZARIAS DOS REIS

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

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. MILTON EIJI KAYAMA
Orientador / UNESP/FEG



Prof. Dr. ELSON DE CAMPOS
UNESP/FEG



Prof. Dr. NILSON CRISTINO CRUZ
UNESP/SOROCABA

Fevereiro / 2017

DADOS CURRICULARES

DIEGO GLAUCO AZARIAS DOS REIS

NASCIMENTO	07.06.1989 – Lorena / SP
FILIAÇÃO	Zacarias Moreira dos Reis Fátima Cristina de Castro Azarias dos Reis
2015/2017	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, área de Materiais, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2008/2013	Curso de Graduação Bacharelado em Engenharia Elétrica, área de Sistemas de Potência, na Universidade Federal de Itajubá.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a todos que me incentivaram e ajudaram nessa etapa de minha carreira.

Ao Prof. Dr. Milton Eiji Kayama, pela orientação nesse curso, pelos ensinamentos que foram muito preciosos para meu aprendizado profissional e pessoal, pela dedicação e excelente profissionalismo.

Aos professores do grupo de plasma, Prof. Dr. Rogério Mota Pinto, Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov e demais que compartilharam seu conhecimento e experiência, além do aprendizado adquirido tanto dentro como fora do ambiente laboratorial.

Aos demais professores que me apoiaram e auxiliaram com equipamentos, especialmente ao Prof. Dr. Elson de Campos, que sempre me incentivou a continuar e persistir neste caminho.

Aos funcionários e técnicos da faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá pela dedicação e presteza sempre que precisei.

Aos meus amigos alunos do Laboratório de Plasma, com os quais tive a oportunidade de conhecer e trabalhar, em especial André Bianchi Laraia, Taiana Mui, Daniela Araújo e Lucas Silva pelo apoio e ajuda nas horas que precisei e também pelas boas risadas.

Aos meus pais Fátima e Zacarias, que sempre estiveram ao meu lado nos momentos difíceis e me ensinaram a ser uma pessoa cada vez melhor.

Aos demais familiares que me apoiaram durante esse período.

Aos meus amigos, pertos ou distantes, que sempre me deram forças e apoio para chegar neste momento.

“A função da educação é ensinar alguém a pensar intensamente e criticamente. Junte Inteligência mais caráter e encontrará o objetivo da verdadeira educação”.

Martin Luther King

RESUMO

O tratamento de materiais utilizando plasma tem sido utilizado amplamente nos dias atuais com o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas em descargas elétricas a pressão atmosférica. Dentre os diversos métodos para produzir plasmas nestas condições destaca-se a descarga por microplasmas. No presente trabalho, um novo dispositivo foi desenvolvido e utilizado para deposição de filmes finos. Em estudos de arrasto de vapores no dispositivo foi verificado a relação linear entre a vazão do gás e a massa arrastada. Deposições poliméricas foram obtidas pela mistura de gás argônio com o monômero hexametildissiloxano (HMDSO) em substratos de vidro. A deposição de filmes ocorreu com a vazão de gás entre 0,07 L/min e 0,4 L/min para potências entre 100 mW e 650 mW. Para outras vazões, ocorreu a formação de material sólido em forma de grânulos submilimétricos. A caracterização dos filmes por espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) mostrou a presença de grupos moleculares como trimetilsilil $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, siloxano SiOSi e metino CH_x . Os testes de adesão realizados no padrão D3359 ASTM com fita Scotch 3M mostraram boa adesão dos filmes aos substratos. Medições de ângulo de contato mostraram a diminuição da hidrofobicidade da superfície dos substratos com valores variando de 40° sem tratamento para quase 90° com o filme fino. Os resultados mostraram que dispositivo desenvolvido foi utilizado com sucesso na deposição em pressão atmosférica de filmes de HMDSO indicando que pode ser empregado também com outros monômeros.

PALAVRAS-CHAVE: Plasma em pressão atmosférica, Microplasmas, Descarga por barreira dielétrica, Hexametildissiloxano, PECVD, Filme fino.

ABSTRACT

The treatment of materials using plasma has been used widely nowadays with the development of new technologies based on electrical discharges at atmospheric pressure. Among the various methods of producing plasma in these conditions, we gave attention to microplasmas. In this study, a new device was developed and applied to the deposition of polymeric thin films. The dragging of the vapour in the device was investigated for various organic compounds and gas flow rate. It was observed a linear relation between these parameters. The polymeric depositions were obtained with the mixture of argon gas and hexamethyldisiloxane (HMDSO) on glass slides. The thin film deposition occurred with gas flow rate between 0.07 L/min and 0.4 L/min with potencies around 100 mW and 650 mW. The formation of solid submillimeter grains was observed at others gas glow rates. The regular thin films was analysed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and showed the molecular groups of trimethylsilyl $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, siloxane SiOSi and methyne CH_x . The films had a good adhesion when subjected to the D3359 ASTM standard test using adhesive tape Scotch 3M. Contact angle characterization has shown a decrease of the hydrophilicity surface property with values changing from 40° without treatment up to 90° with thin film. The results has shown that the developed device was successfully used for deposition of HMDSO films at atmospheric pressure indicating that can be used with other monomers as well.

KEYWORDS: Atmospheric pressure plasma, Microplasmas, Dielectric barrier discharge, Hexamethyldisiloxane, PECVD, Thin film.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Plasmas laboratoriais e espaciais representados em regiões no diagrama logarítmico da densidade do plasma n pela temperatura do elétron T_e . λ_{De} é o comprimento de Debye	15
Figura 2 – Operação de arcos em função da pressão no plasma	17
Figura 3 – Tipo de configuração possível de DBD para deposição de filmes poliméricos.....	18
Figura 4 – Regimes de operação de plasma. A transição do regime de não equilíbrio para o de equilíbrio térmico é indicada pelas linhas contínuas e tracejada.....	21
Figura 5 – a) foto do dispositivo utilizado e b) vista do corte interno.....	23
Figura 6 – Esquema experimental do sistema para o PECVD	24
Figura 7 – Região da descarga DBD e a projeção da pluma do plasma.....	25
Figura 8 – Fonte de tensão utilizada para produção de plasma: 1) gerador de sinais, 2) transformadores de pulso em cascata, 3) fonte de tensão CC e 4) fonte reguladora.....	27
Figura 9 – Esquema de ligação para medição da corrente e tensão do plasma	29
Figura 10 – Método de cálculo da potência feito pelo programa POWERVI.....	30
Figura 11 – Posições do catodo (anel) em relação ao anodo (agulha) e o eixo de referência z com origem na ponta da agulha	32
Figura 12 – Foto do equipamento goniômetro Ramé-hart 300-F1 utilizado para medição de ângulo de contato da superfície dos substratos.....	33
Figura 13 – Ângulo de contato medido pelas energias superficiais entre líquido e vapor γ_{LV} e sólido líquido γ_{SL}	34
Figura 14 – Forças de interação que atuam no interior e superfície de um dado material.....	35
Figura 15 – Ranhuras feitas sobre os filmes depositados no substrato. O círculo tracejado é a área que delimita o filme	36
Figura 16 – Valores da potência média calculada para diferentes valores de resistores em uma faixa de tensão para uma vazão de argônio constante de 0,6 L/min	39
Figura 17 – Quantidade de massa arrastada no tempo para diferentes valores de vazões das substâncias a) água e b) álcool isopropílico	41
Figura 18 – Quantidade de massa arrastada de HMDSO no tempo para os dois tipos de gases: argônio e hélio	42
Figura 19 – Quantidade de massa arrastada no tempo para substâncias com diferentes valores de pressão de vapor.....	43

Figura 20 – Taxas de arrasto de HMDSO por tempo até a descarga para diferentes aberturas da válvula agulha para uma vazão de 0,2 L/min	44
Figura 21 – Taxas de massa arrastada de HMDSO até a descarga para diferentes vazões de gás e aberturas de válvula: a) abertura 1, b) abertura 2 e c) abertura 3	46
Figura 22 – Gráfico dos pontos de formação de filmes pelo monômero HMDSO relacionado à posição do catodo pela vazão do gás argônio.....	48
Figura 23 – Potências calculadas nos pontos de formação de filme pelo capacitor e resistor nas vazões de argônio de 0,08 e 0,4 L/min	48
Figura 24 – Formas de onda das tensões de entrada e do plasma medidas sobre: a) capacitor e b) resistor	49
Figura 25 – Valores do ângulo de contato para as diferentes posições em relação ao centro da deposição	50
Figura 26 – Áreas dos filmes retiradas pela fita adesiva para diferentes tempos de deposição a uma vazão do gás de 0,075 L/min. a) 1 minuto, b) 2 minutos, c) 3 minutos, d) 4 minutos e e) 5 minutos	51
Figura 27 – Áreas dos filmes retiradas pela fita adesiva para diferentes tempos de deposição a uma vazão do gás de 0,08 L/min. a) 1 minuto, b) 2 minutos, c) 3 minutos, d) 4 minutos e e) 5 minutos	51
Figura 28 – Espectro dos filmes formados pela deposição do HMDSO por plasma atmosférico em diferentes condições.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos diferentes tipos de plasma que apresentam diferentes valores de temperatura eletrônica T_e , temperatura do gás T_i e densidade n	16
Tabela 2 – Parâmetros de deposição e geração do plasma	32
Tabela 3 – Valores das potências calculadas para diferentes valores de capacitância para uma mesma tensão de entrada a vazão constante de 0,6 L/min de gás argônio	39
Tabela 4 – Taxas de variação de massa do álcool isopropílico e da água para diferentes vazões do argônio	42
Tabela 5 – Aberturas da válvula para diferentes posições.....	45
Tabela 6 – Posição no espectro do infravermelho para os diferentes modos vibracionais	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1	DEFINIÇÃO DE PLASMA	14
2.2	DESCARGA EM REGIME DE ARCO	16
2.3	DESCARGA DE BARREIRA DIELETRICA (DBD)	17
2.4	MICROPLASMA	18
2.5	TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE VAPOR ASSISTIDO POR PLASMA (PECVD)	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA O PECVD	23
3.2	ARRANJO DO SISTEMA COMPLETO PARA O PECVD.....	24
3.3	GASES E MONÔMERO UTILIZADO	25
3.4	EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS DE CONTROLE E MEDIÇÃO	26
3.4.1	Fonte de Tensão	26
3.4.2	Fluxômetros digital e analógico.....	28
3.4.3	Balança analítica e Ultrassom	28
3.4.4	Osciloscópio e esquema de medição da corrente e potência do plasma.....	28
3.5	PREPARAÇÃO E PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES	31
3.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	33
3.6.1	Ângulo de contato	33
3.6.2	Teste de adesão	35
3.6.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO DE MICROPLASMA.....	38
4.1.1	Medição da potência do plasma	38
4.1.2	Cálculo do arrasto do monômero pelo dispositivo de microjato.....	40
4.2	CARACTERÍSTICAS DA DESCARGA E PARÂMETROS DA DEPOSIÇÃO	44
4.2.1	Relação entre monômero-gás	45
4.2.2	Posição dos eletrodos e vazão do gás.....	47
4.3	ANÁLISE DA DESCARGA E DAS PROPRIEDADES DOS FILMES	49
5	CONCLUSÕES.....	54
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século XX, os estudos relacionados a descargas elétricas e plasmas começaram a se intensificar pelo grande interesse científico e versatilidade que eles apresentaram. Devido às suas características, os plasmas têm sido utilizados na área de processamento de materiais, tanto no meio científico como no setor industrial, no tratamento de superfícies, síntese de novos materiais, processos metalúrgicos e tantos outros. Pela sua viabilidade, vários tipos de sistemas e dispositivos de plasma foram criados, em diversos tipos de configuração, para numerosas aplicações envolvendo diferentes tipos de materiais.

Sistemas de geração de plasma podem produzir descargas a pressões inferiores a atmosférica, a pressão atmosférica e em variadas temperaturas. Dentre eles, os sistemas que produzem plasma em pressão atmosférica receberam especial atenção atualmente, pois não precisam de instrumentos e mecanismos complexos de funcionamento, bem como sistemas de vácuo, que são equipamentos de custo elevado e de difícil aplicação em linhas de produção industrial.

Os plasmas atmosféricos são gerados pela passagem de uma corrente elétrica através de um gás (hélio, argônio, entre outros). Em condições ambientes, tais gases são dielétricos (isolantes elétricos) e é preciso a geração de uma grande quantidade de partículas carregadas para torná-los um condutor. Para isso, são submetidos a um campo elétrico de alta intensidade capaz de romper a rigidez dielétrica do gás e gerando o número de partículas necessário para a formação das descargas do plasma. Normalmente, essas descargas são geradas pela aplicação de uma tensão entre eletrodos, com uma curta distância de separação entre si. Isto produz arcos, tochas e jatos de plasma. Em outros sistemas a tensão é elevada e um material dielétrico é colocado para prevenir a passagem das descargas do plasma para arco, a descarga por barreira dielétrica (DBD) (WOLF, 2013).

Um tipo de plasma que pode ser operado a pressão atmosférica é o denominado microplasma, cujas dimensões variam de micrometros até milímetros. Sua temperatura e densidade eletrônica são maiores que a de dispositivos similares de descarga em pressão atmosférica. Como os processos de fragmentação molecular são ocasionados por colisão eletrônica, estes plasmas são ricos em radicais livres adequados para processos de polimerização a plasma. Os microplasmas tem grande potencial de utilização em uma variedade de aplicações como micro ferramentas de usinagem, análises micro químicas, dispositivos fotônicos, processamento de biomateriais e síntese de materiais, com ênfase em materiais poliméricos (TACHIBANA, 2006).

Para que aconteça a síntese de materiais poliméricos a partir do plasma, é necessária a presença de um material (monômero) que possa ser fragmentado em espécies responsáveis pela formação de cadeias de polímeros. Estas espécies, como radicais livres, podem se recombinar na presença do plasma, formando um polímero que pode ser depositado sobre uma superfície exposta ao plasma. Diz-se que este plasma é polimerizante. Ademais, o processo de polimerização pode ocorrer tanto em plasmas de baixa pressão, como nos de pressão atmosférica (YASUDA, 1985).

As estruturas e os aspectos do polímero formado dependem dos parâmetros do processo (potência, pressão, tipo de gás, temperatura, entre outros) e do tipo de material utilizado como monômero. Existem vários tipos de técnicas, que utilizam a combinação do plasma com um monômero, para formação de outros materiais e uma delas é a técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD).

A PECVD consiste na deposição de moléculas ou átomos de espécies geradas da decomposição do material responsável pela formação do polímero (WOLF, 2013). Para isso, é necessário que vários parâmetros sejam controlados, como vazão do gás, concentração das misturas, tipo de gás, e assim por diante. Esta técnica permite a utilização de uma variedade de precursores, substâncias puras ou misturas, para formação de diferentes tipos de materiais.

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um dispositivo de geração de microdescargas de plasma a pressão atmosférica, com o qual foi possível o uso da técnica PECVD para deposição de filmes poliméricos, a partir do precursor hexametildisiloxano (HMDSO) misturado com o gás argônio. Serão mostrados resultados em relação às características do dispositivo desenvolvido como princípio de funcionamento, formato, condições de deposição, além de medições de potência, tensão e corrente do plasma utilizando diferentes métodos. Foram realizadas técnicas de caracterização depois da deposição polimérica para verificação da molhabilidade da superfície dos substratos, grupos moleculares presentes e adesão.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 DEFINIÇÃO DE PLASMA

O plasma é definido como um conjunto de partículas com cargas positivas e negativas, sendo eletricamente neutro em sua totalidade e que se comportam coletivamente a uma perturbação local ou externa. Pode apresentar partículas neutras tais como radicais ou moléculas como ocorre em descargas elétricas, ou serem totalmente ionizadas, como em reatores de fusão (RUTSCHER, 1982; HEIMANN, 1996; BITTENCOURT, 2004).

A primeira menção ao fenômeno de ionização do gás, posteriormente denominado de plasma por Irving Langmuir (LANGMUIR, 1928), foi feita por CROOKES (1896) em um artigo sobre raios catódicos descrevendo o fenômeno de ionização como sendo matéria radiante.

Os plasmas são geralmente obtidos por descargas elétricas a partir da aplicação de campos elétricos alternados ou contínuos em gases ou misturas a diferentes pressões. Com a variação da tensão aplicada, que gera tais campos elétricos, desenvolve-se uma corrente elétrica no gás capaz que, em alta intensidade, o faça emitir luz. Com o processo de ruptura dielétrica ou *breakdown*, um gás dado como dielétrico passa a ser um condutor elétrico. Inicia-se com um pequeno número de elétrons que se multiplicam por um processo de ionização em avalanche fazendo com que a descarga torne-se autossustentável. Esse processo de ionização ocorre a partir da interação dos elétrons com o campo elétrico onde ganham energia cinética suficiente que, em colisão com espécies neutras, provocam a ionização do gás. Com o choque, são liberados mais elétrons que, acelerados pelo campo elétrico, ganham energia e repetem o processo de ionização via colisão. Este processo repetindo-se sucessivamente faz com que o meio fique altamente ionizado, formando assim o plasma (RAIZER, 1991).

Para o plasma ser formado a partir de gases neutros é necessário que ele apresente certo grau de ionização x_{iz} que é definido por (LIEBERMAN; LICHENBERG, 1994):

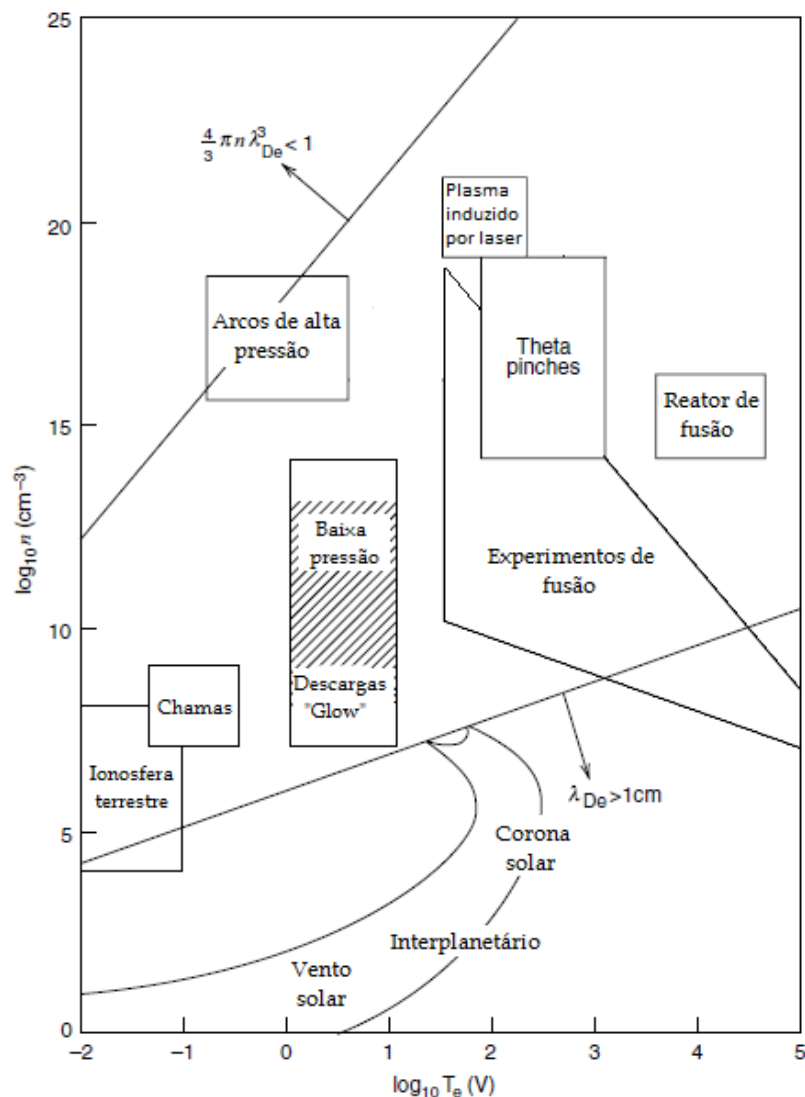
$$x_{iz} = \frac{n_i}{n_0 + n_i} \quad (1)$$

sendo n_0 a densidade das espécies neutras e n_i a densidade de íons. Para plasmas totalmente ionizados $x_{iz} \cong 1$ e para plasmas fracamente ionizados $x_{iz} \ll 1$.

A partir da densidade n das espécies presentes e dos valores das temperaturas do elétron T_e , do íon T_i e densidade eletrônica n_e , é possível classificar diferentes tipos de plasma. Eles podem ser classificados em plasma térmico, frio e quente de acordo com a temperatura dos elétrons, temperatura dos íons e a densidade como mostrado na tabela 1 (ROTH, 1995).

Na figura 1 é possível observar as regiões de formação dos diferentes tipos de plasma. Medições por espalhamento de luz em microjatos em pressão atmosférica, indicam temperatura de elétrons de 1,5 eV, densidade de elétrons $4,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e temperatura do gás da ordem da temperatura ambiente (VAN GESSEL et al., 2012).

Figura 1 – Plasmas laboratoriais e espaciais representados em regiões no diagrama logarítmico da densidade do plasma n pela temperatura do elétron T_e . λ_{De} é o comprimento de Debye.



Fonte: (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 1994) adaptado pelo autor.

Tabela 1 – Classificação dos diferentes tipos de plasma que apresentam diferentes valores de temperatura eletrônica T_e , temperatura do gás T_i e densidade n .

Tipo de plasma	T_e (eV)	T_i (eV)	n (cm ⁻³)	Ionização
Térmico	1	1	10^{22}	< 1%
Frio	1 - 10	0,02	$10^{12} - 10^{14}$	< 1%
Quente	$10^2 - 10^3$	$10^2 - 10^4$	$10^{19} - 10^{22}$	$\approx 100\%$

Fonte: (ROTH, 1995).

A partir da classificação apresentada serão mostradas três tipos de descargas para cada tipo de plasma. São elas a descarga em regime de arco (quente), descarga de barreira dielétrica (DBD) (frio) e microplasmas (frio ou térmico).

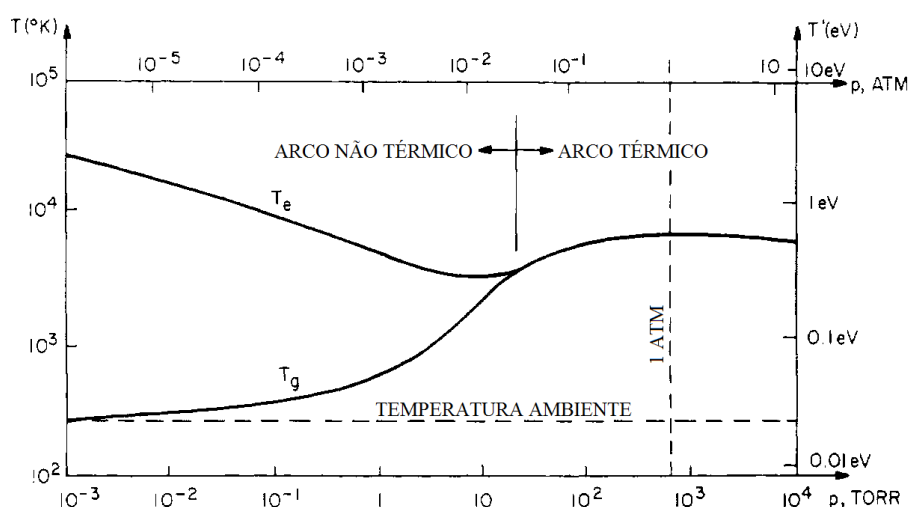
2.2 DESCARGA EM REGIME DE ARCO

As descargas em regime de arco são definidas em termos da luminosidade, densidade de corrente e queda de tensão em um dos eletrodos do sistema. Elas são bastante luminosas, diferentemente das descargas *glow*, de baixa densidade de corrente e luminosidade. Devido à alta densidade de corrente, que pode variar desde alguns amperes até milhares de amperes por centímetro quadrado, arcos apresentam elevada densidade de partículas com um grande número de colisões entre as espécies (HEIMANN, 1996). Dependendo de alguns parâmetros do plasma, como pressão do gás, densidade eletrônica, temperatura do elétron e intensidade luminosa da descarga, arcos podem ser de baixa intensidade (não térmicos) ou alta intensidade (térmicos). A relação entre a temperatura do elétron T_e e a temperatura do gás T_g é a característica que define a divisão da descarga entre esses dois regimes (não térmico e térmico) (ROTH, 1995).

Na figura 2, são mostradas as curvas das temperaturas das espécies em função da pressão para uma descarga em regime de arco produzida por argônio. Para as descargas em regime não térmico, a temperatura do elétron T_e é maior que a temperatura do gás T_g por causa da baixa frequência de colisão entre elétrons e partículas neutras em baixa pressão. Se aumentada a pressão, a dissociação entre as espécies neutras e os elétrons diminui, onde uma elevação no número de colisões permite que as temperaturas do elétron e do gás, a partir de determinado valor de pressão, sejam iguais ($T_e = T_g$), migrando assim para a descarga em regime térmico. Para o exemplo, na pressão atmosférica (1 atm), a descarga está em regime térmico, ou seja, $T_e = T_g$.

Muitas vezes, esse tipo de descarga em regime de arco não é desejada, já que ela ocorre da transição da descarga *glow*. Para se evitar tal fato, algumas técnicas podem ser aplicadas como a limitação do tempo da descarga, aplicação de tensões pulsadas entre os eletrodos por fontes de alta frequência ou a colocação de um dielétrico entre os eletrodos (MERCHE; VANDERCASTEELE; RENIERS, 2012).

Figura 2 – Operação de arcos em função da pressão no plasma.



Fonte: (ROTH, 1995) adaptado pelo autor.

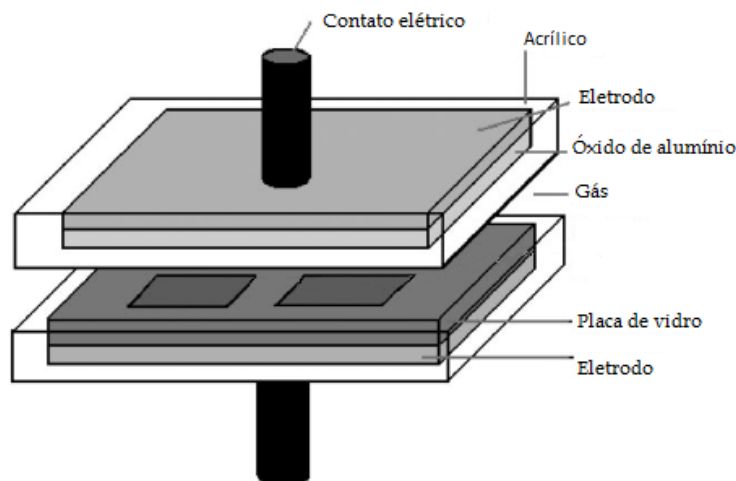
Devido a grande variedade das características da descarga desse tipo de plasma, ele é bastante usado na indústria em processos de fundição e corte de materiais metálicos, por causa da alta densidade de corrente e temperatura que pode atingir, além de ser também empregado na deposição de filmes poliméricos (RITTS; LIU; YU, 2011).

2.3 DESCARGA DE BARREIRA DIELÉTRICA (DBD)

A descarga de barreira dielétrica (DBD) é uma descarga produzida entre dois eletrodos com um ou ambos recobertos por um dielétrico. No 'gap', espaço livre entre estes eletrodos, se desenvolvem múltiplos filamentos do tipo corona com um plasma fora do equilíbrio térmico, sendo a temperatura do gás T_g inferior à temperatura dos elétrons T_e . Estas descargas filamentosas, na ordem de nanosegundos, são distribuídas em todo 'gap' entre os eletrodos. Os dispositivos do tipo DBD são baseados em configuração de eletrodos de placas paralelas e condutores coaxiais. Os primeiros são os mais comuns e apresentam limitações devido à

pequena separação no ‘gap’ (BÁRDOS; BARÁNKOVÁ, 2010; TOMAI et al., 2007) e podem ser utilizados para deposição de filmes poliméricos. Um esquema da utilização do DBD para deposição de filmes pode ser vista na figura 3.

Figura 3 – Tipo de configuração possível de DBD para deposição de filmes poliméricos.



Fonte: (MARTENS et al., 2012) adaptado pelo autor.

2.4 MICROPLASMA

Microplasmas são definidos como descargas elétricas produzidas em regiões de geometria diversa onde, pelos menos uma de suas dimensões se encontra na escala submilimétrica (BECKER; SCHOENBACH; EDEN, 2006).

No ‘gap’ entre os eletrodos, onde ao menos um deles é recoberto por um dielétrico, podem ocorrer microdescargas em arco ou filamentosas que são produzidas pela ruptura dielétrica de gases ou líquidos. O microplasma pode ser tanto plasma térmico, onde a temperatura do gás T_g se aproxima da temperatura dos elétrons T_e , sendo ambas maiores que a temperatura ambiente, quanto não térmico, sendo a temperatura dos elétrons bem maior que a temperatura do gás $T_e \gg T_g$ (SCHOENBACH; BECKER, 2016).

Analisando a curva de Paschen, que fornece a tensão de ruptura de um gás (V_b) como uma função dependente do produto pD , onde p é a pressão do gás e D é a distância entre os eletrodos (FRIDMANN; CHIROKOV; GUTSOL, 2005) nota-se que, na região da curva com coeficiente angular positivo, para se manter a tensão de ruptura a menor possível em dimensões milimétricas ou micrométricas, a pressão deve ser da ordem de kilopascal a

mepascal. Por este motivo, os microplasmas apresentam alta densidade de elétrons e estabilidade a altas pressões (MARIOTTI; SANKARAN, 2010).

Os microplasmas são adequados para produção de nanomateriais, para tratamento de superfícies e deposições já que podem produzir uma alta densidade de radicais livres. Outra característica é que o processo de nucleação das cadeias poliméricas nas deposições não se limita apenas na formação de nanopartículas, sendo possível obter aglomerados. Além disso, nanopartículas podem interagir entre si através das forças atômicas sendo possível orientar a organização das estruturas formadas.

A caracterização dos microplasmas tem sido feita pelo cálculo do balanço de energia de parâmetros de plasmas tradicionais. Geralmente, o confinamento do plasma causa um aumento na densidade e temperatura eletrônica. Como resultado dos campos elétricos intensos, os elétrons ganham energia e trocam essa energia com outras espécies (íons, partículas neutras, etc) por colisões. O balanço de energia é então determinado pela razão de energia transferida pelas colisões inelásticas e a densidade de elétrons n_e no plasma (FOEST; SCHMIDT; BECKER, 2006).

A frequência de colisão para o aumento da temperatura de moléculas ou átomos neutros, v_{heat} , pode ser expressa por (MARIOTTI; SANKARAN, 2010):

$$v_{heat} = n_e K_e T_e \quad (2)$$

onde n_e é a densidade eletrônica, K_e é a razão de colisão e T_e é a temperatura dos elétrons. Durante cada colisão, uma energia média (ε) é trocada e a densidade de potência (P_{heat}/V) transferida como energia térmica pode ser escrita como:

$$\frac{P_{heat}}{V} = \varepsilon(T_e) n_g n_e K_e T_e \quad (3)$$

onde n_g é a densidade do gás. Além disso, devemos considerar a potência perdida por unidade de volume P_{cool}/V :

$$\frac{P_{cool}}{V} = n_g C_{pl} (T_g - T_0) \nu_{hr} \quad (4)$$

onde T_g é a temperatura das moléculas ou átomos neutros do gás e T_0 é a temperatura da parede, ν_{hr} é a frequência de radiação térmica e C_{pl} é a capacidade térmica do plasma.

Considerando que a condução de calor é o mecanismo de transferência dominante, a equação (4) pode ser escrita por parâmetros de fácil medição:

$$\frac{P_{cool}}{V} \propto n_g \frac{T_g^{3/2}}{pD^2} \quad (5)$$

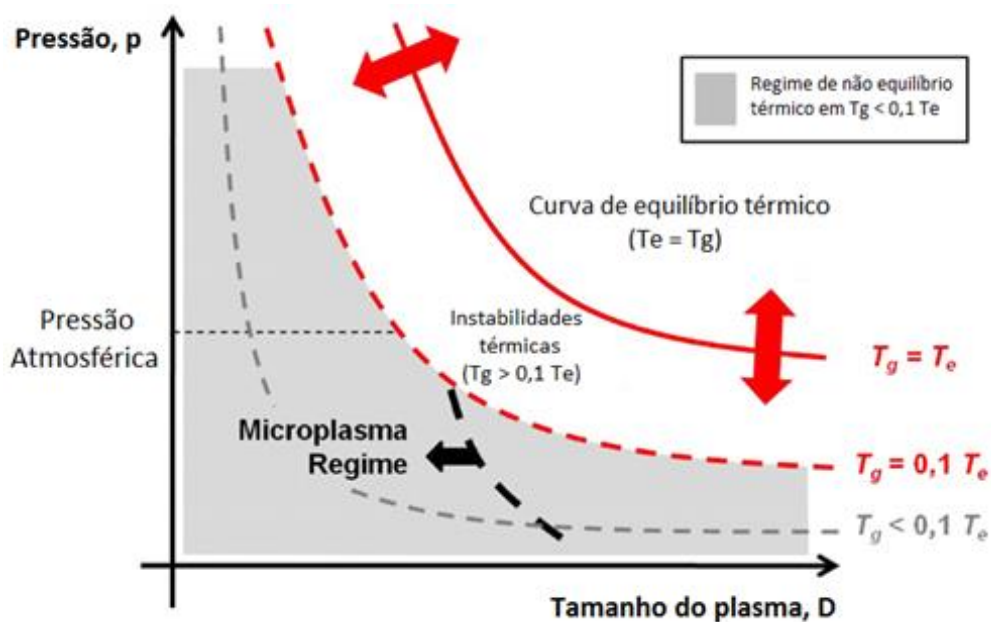
onde D é o tamanho do microplasma em uma dimensão e p é a pressão.

Para um plasma estático, ou seja, sem fluxo de gás, a potência transferida para o gás deve ser igual a potência perdida pela condução. Assim, relacionando (2) e (4) obtemos a relação:

$$D^2 \propto \frac{T_g^{3/2}}{p \varepsilon n_e K_e} \quad (6)$$

A equação (6) pode ser usada para análise dos efeitos do volume nas características do microplasma. A partir dela é possível construir o gráfico da figura 4 que relaciona a pressão ao tamanho do plasma. Nota-se que na região de formação do microplasma, que se encontra limitada abaixo da isoterma onde $T_g = 0,1T_e$, já que entre $T_g = 0,1T_e$ e $T_g = T_e$ o plasma apresenta instabilidades térmicas (RAIZER, 1991), o regime é de não equilíbrio térmico. Se aumentarmos a pressão, o plasma ou se extinguirá, devido à diminuição da temperatura eletrônica T_e ou da densidade dos elétrons n_e , ou entrará em regime de equilíbrio térmico, quando a temperatura do gás se iguala a temperatura dos elétrons $T_g = T_e$. Na pressão atmosférica, para ser mantido o regime de não equilíbrio térmico, a dimensão do plasma deve ser reduzida já que, ao diminuirmos o tamanho do plasma mantendo a pressão constante, a temperatura dos elétrons T_e aumenta e a temperatura do gás T_g diminui. Portanto, plasmas de pequenas dimensões tendem a possuir maior temperatura de elétrons que nos similares maiores.

Figura 4 – Regimes de operação do plasma. A transição do regime de não equilíbrio para o de equilíbrio térmico é indicada pelas linhas contínuas e tracejadas.



Fonte: (MARIOTTI; SANKARAN, 2010) adaptado pelo autor.

Existem várias configurações possíveis para produzir microplasmas como geração de microplasma via UHF acoplado indutivamente (SHIMIZU et al., 2003), sistema de micro cavidade a pressão atmosférica (BRYANT et al., 2010), placas paralelas (WAGNER et al., 2009), sistema de micro cavidade com eletrodos concêntricos (SCHOENBACH; MOSELHY; SHI, 2004) que podem ser utilizados para várias finalidades, desde síntese de nanomateriais até em processamento de biomateriais (TACHIBANA, 2006), ou em tratamento e deposição a partir de polimerização a plasma utilizando precursores, como HMDSO e APTS (BASHIR et al., 2014).

Este tipo de regime de plasma é o presente no dispositivo deste trabalho que opera em pressão atmosférica, apesar de ser comumente relacionado ao regime DBD, já que ambos possuem alguns parâmetros em comum como o regime de não equilíbrio térmico e a existência de micro descargas filamentosas entre os eletrodos.

2.5 TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE VAPOR ASSISTIDO POR PLASMA (PECVD)

A PECVD é uma técnica que consiste na interação das espécies de uma mistura de um gás/monômero com o plasma. Na técnica, a ionização do plasma e as reações na superfície de contato são fortemente influenciadas pelas propriedades do plasma. Diferentemente da técnica de deposição química na fase de vapor (CVD), onde as reações ocorrem por causa da temperatura, na PECVD as reações são influenciadas pelas colisões dos elétrons com as espécies presentes no plasma, assim como, com as partículas suspensas no precursor. A técnica pode ser utilizada em dispositivos de baixa pressão (com densidade na faixa de $10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) ou de alta pressão (densidade na faixa de $10^{13} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Para a deposição de filmes uniformes, a razão de deposição não é influenciada pela temperatura do substrato. Entretanto, as propriedades dos filmes como composição e morfologia são fortemente influenciadas. A uniformidade dos filmes é um problema nessa técnica devido das altas pressões, fluxo de gás elevado, alta razão de reações do gás, entre outros. Essa combinação de fatores dificulta a obtenção de filmes uniformes. Por isso, deve-se tomar bastante cuidado com o modo de transporte das espécies do monômero até a região de reações (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 1994).

A técnica PECVD em baixa pressão para deposição de filmes poliméricos com sistemas de rádio frequência RF ou tensão contínua CC, utilizando monômeros organosilicones, é bem conhecida e vastamente encontrada na literatura como em RAU (1994) e TAKAI (1997), onde ambos utilizaram sistemas de vácuo e fonte de potência semelhantes e obtiveram filmes poliméricos tendo o último obtido um filme muito hidrofóbico a partir da mistura de hexametildisilazano (HMDS) e um tipo de fluoroalquil silano (FAS-17/Ar). Em pressão atmosférica, aplicações em sistemas RF utilizando a PECVD com HMDSO e HMDS para deposição de filmes uniformes foram reportadas por KIM (2009) e PREMKUMAR (2010).

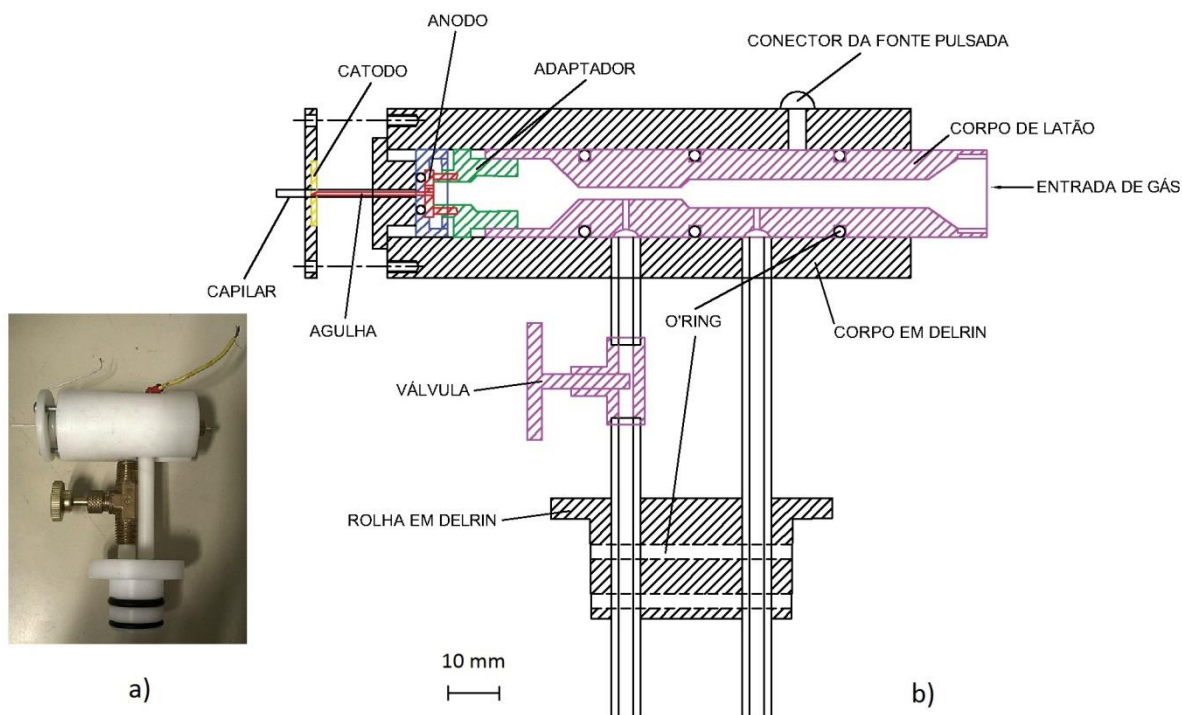
O hexametildisiloxano (HMDSO), um dos tipos de monômeros organosilicones que são utilizados para produzir filmes finos, foi o monômero escolhido para este trabalho para ser estudado aplicando a técnica PECVD, tal como o reportado por FANELLI (2010) em configuração de placas paralelas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA O PECVD

O sistema utilizado para os experimentos é constituído de partes confeccionadas em latão e poliacetal (Delrin) no formato cilíndrico conectados a uma válvula de vazão, um erlenmeyer e a uma fonte de tensão. O dispositivo principal e a vista do corte interno dele são mostrados na figura 5.

Figura 5 – a) foto do dispositivo utilizado e b) vista do corte interno.



Fonte: Própria.

A descarga se desenvolve entre uma agulha e um anel aterrado, separados por um tubo capilar de borosilicato. Todas as partes são coaxiais. A agulha (anodo) é conectada a um corpo de latão por onde flui o gás de alimentação. A este corpo, dois tubos em poliacetal de 1/4" são conectados transversalmente e levados a um recipiente com o monômero. Uma válvula em um dos tubos possibilita o controle na vazão deste monômetro arrastado pelo gás na coluna principal. Todo o conjunto é protegido ao manuseio da alta tensão aplicada à agulha por um cilindro de Delrin.

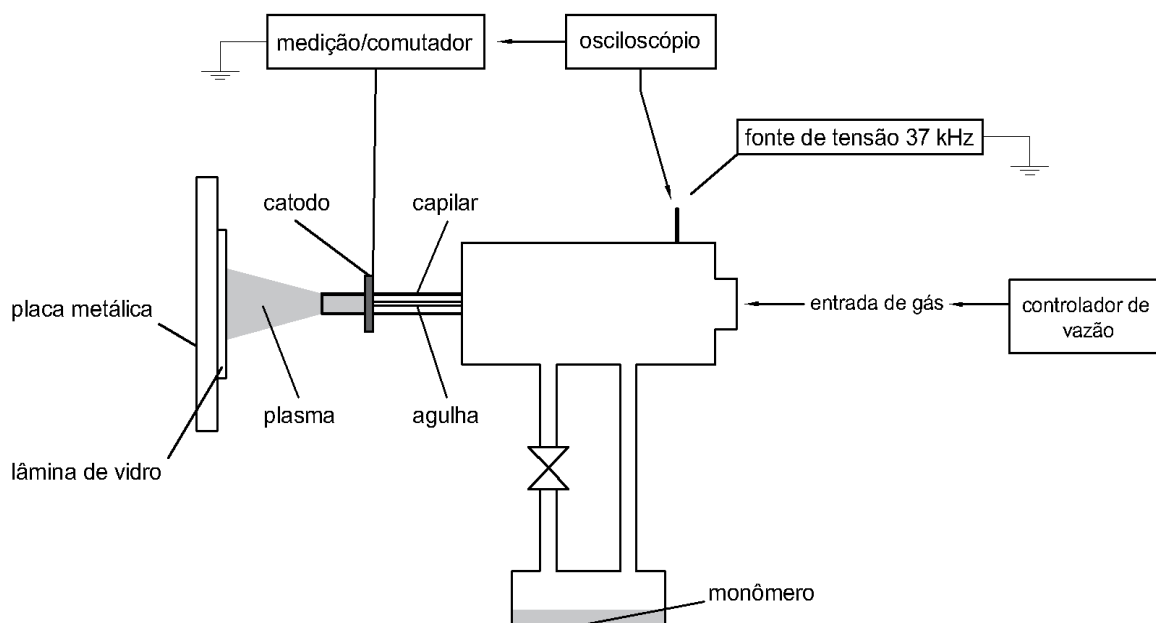
Na região da descarga, temos os eletrodos principais, agulha e anel, separados pelo capilar de borossilicato. No ‘gap’ entre a parede interna do capilar e a agulha se desenvolve a descarga DBD, que gera a pluma a partir da ponta da agulha para o exterior do capilar, seguindo o fluxo do gás. A agulha utilizada é do tipo comercial, com diâmetro externo de 0,7 mm e comprimento de 25,0 mm. A ponta da agulha foi mantida inalterada conservando o corte tipo bisel na sua extremidade. Foi conectada a fonte de tensão Minipuls 6, capaz de gerar tensões CA de até 60 kV_{pp} e de frequências que podem chegar a 45 kHz.

3.2 ARRANJO DO SISTEMA COMPLETO PARA O PECVD

O arranjo completo do sistema para a geração do plasma e arrasto dos vapores pode ser visto na figura 6.

Um controlador de vazão ou fluxômetro digital é utilizado para variar a vazão do gás que chegará ao dispositivo. Os gases argônio (Ar) e hélio (He) foram utilizados para os experimentos. A conexão entre o controlador e o dispositivo é feita através de uma tubulação flexível, que é conectada a um encaixe na parte lateral direita do corpo principal.

Figura 6 – Esquema experimental do sistema para o PECVD.



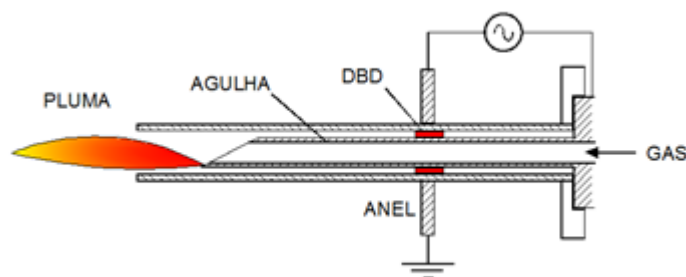
Fonte: Própria.

Quando o gás flui pelo corpo de latão, ele percorre dois diâmetros internos diferentes e passa, primeiramente, pelo de maior raio interno cujo valor é o dobro do menor. Com a variação de diâmetro, o fluxo do gás produz um diferencial de pressão, fazendo com que as partículas suspensas do monômero dentro do erlenmeyer sejam levadas pelo gás até a região do plasma.

Com tensões acima de 2,0 kV pico a pico, ocorre o desenvolvimento de microdescargas no gap e com o ajuste da vazão, ocorre a evolução da pluma a partir da ponta da agulha. A pluma de plasma é projetada da ponta da agulha para fora da região das microdescargas até o ambiente externo, atingindo a lâmina de vidro. A deposição do filme ocorre na superfície da lâmina de maneira a ser discutida adiante (item 4.2).

O detalhe da projeção da pluma do plasma é mostrado na figura 7.

Figura 7 – Região da descarga DBD e a projeção da pluma do plasma.



Fonte: Própria.

A corrente da descarga através do anel foi medida por queda de tensão sobre um resistor. A tensão aplicada foi medida por uma sonda comercial Tektronix de atenuação 1000X. Os sinais foram registrados em osciloscópio da marca Tektronix modelo TDS 2024B.

As características dos equipamentos utilizados no dispositivo são dadas a seguir.

3.3 GASES E MONÔMERO UTILIZADO

Os gases utilizados para os experimentos foram o argônio e o hélio, fornecidos pela empresa Air Liquide, com 99,99% de pureza e pressão interna dos cilindros de 200 kgf/cm². Apenas nos experimentos de deposição, foi utilizado somente o gás argônio por ser de fácil aquisição e mais barato que demais gases utilizados para geração de plasma.

O hélio é um gás nobre e, portanto inerte. Possui massa atômica cujo valor é de 4,0 u, valor bem menor se comparado ao argônio, e ainda uma área de colisão entre átomos pequena que interfere nos processos de interação do plasma como o de abrasão.

O argônio, que também é um gás nobre e inerte, possui um valor de massa atômica igual a 40,0 u, tendo uma área maior de colisão de moléculas do que o hélio nos processos de interação do plasma.

O precursor ou monômero utilizado para os experimentos de deposição de filmes foi o Hexametildisiloxano (HMDSO) da fabricante Aldrich. Em todos os experimentos realizados foi mantida a quantidade de 1,0 mL de HMDSO dentro do erlenmeyer a uma temperatura ambiente de 23 °C.

O HMDSO possui características químicas tais como: pressão de vapor igual a 43 hPa à 25 °C, massa molar igual a 168,38 g/mol, fórmula química $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, volátil e inflamável.

3.4 EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS DE CONTROLE E MEDIÇÃO

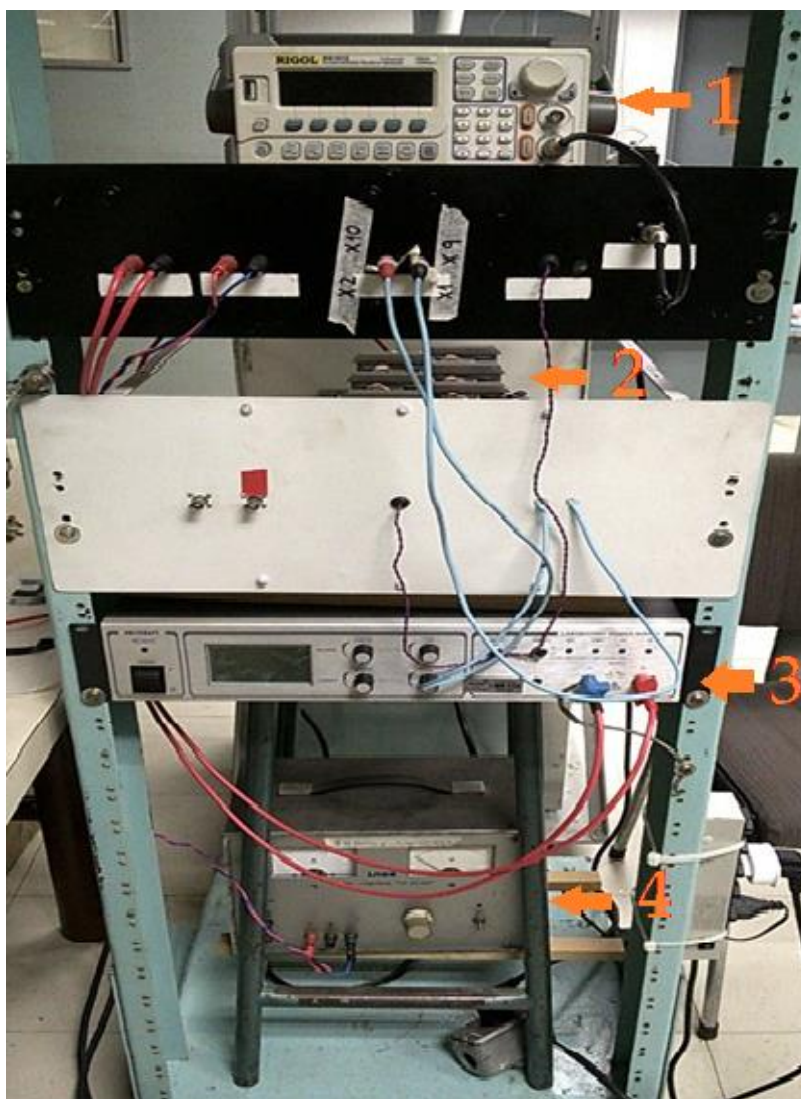
3.4.1 Fonte de Tensão

A fonte de tensão utilizada é a Minipuls 6 da marca GBS Eletronik, composta por um gerador de sinal modelo DG1012 da marca Rigol, uma ponte ou conversor corrente contínua para corrente alternada CC-CA, uma configuração em cascata de transformadores de pulso, uma fonte de tensão CC e uma fonte reguladora de tensão. O equipamento pode ser visto na figura 8.

No gerador de sinal foi configurada uma onda quadrada de frequência igual a 37 kHz apesar da faixa de operação da fonte prevista no manual ser de 5 a 20 kHz, ela pode ser estendida até 45 kHz.

O sinal gerado é transmitido para o conversor, do tipo ponte completa, que é alimentado por uma fonte de tensão (CC) que fornece a tensão de ponte. A ponte amplifica o sinal com os quatro transistores do tipo MOSFET'S para valores de tensão na ordem de dezenas de volts. Essa tensão então é fornecida a composição de oito transformadores de pulso ligados em cascata.

Figura 8 – Fonte de tensão utilizada para produção de plasma: 1) gerador de sinais, 2) transformadores de pulso em cascata, 3) fonte de tensão CC e 4) fonte reguladora.



Fonte: Própria.

Cada transformador é composto de três enrolamentos feitos de fio Litz, enrolados concentricamente em um núcleo tipo PM exceto o último, que possui apenas dois enrolamentos sendo esta a saída de tensão da fonte. A tensão alternada é filtrada e elevada atingindo valores de até 30 kVp (ou 60 kVpp). A fonte permite que três transformadores sejam desacoplados do circuito a fim de fornecer uma tensão de saída menor de até 19 kVp de pico.

A fonte possui sistemas de proteção térmico e de sobretensão e divisores da tensão e corrente de saída para monitoramento das variáveis, sendo eles na razão de 3000:1 e 10 V/A respectivamente.

3.4.2 Fluxômetros digital e analógico

Para os estudos de arrasto, um fluxômetro analógico e digital foram usados para controle da vazão do hélio e argônio, respectivamente.

O fluxômetro analógico da marca Hygro-Therm controla vazões de até 5,0 L/min. É feita de um corpo metálico, tubo em policarbonato, esfera de inox e válvula em parafuso.

Para o controle da vazão do argônio nos experimentos de deposição foi utilizado um fluxômetro digital modelo xPH-100 Power Hub Basic da marca Horiba. Ele 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.

A faixa de operação varia de acordo com o peso atômico do gás, sendo a faixa do argônio variando 0,06 a 3,5 slm (*standard liter per minute*). Os módulos de controle são programados através de um *software* que pode ser instalado em qualquer computador e ligado através de uma porta serial aos mesmos configurando parâmetros específicos de cada componente.

3.4.3 Balança analítica e Ultrassom

Para a realização das deposições é necessário que as amostras do substrato, no caso lâminas de vidro, estejam devidamente limpas. Para isso, foi utilizada uma lavadora ultrassônica modelo T14 da marca Thornton. O seu interior é feito de aço inox e possui ajuste para frequência da vibração.

Na análise de arrasto, havia a necessidade de se medir a quantidade de massa do monômero que foi arrastada pelo gás. Uma balança analítica modelo AUY220 da marca Shimadzu foi utilizada. Apresenta interior isolado do ambiente externo, capacidade máxima de até 200 g e precisão de 0,1 mg.

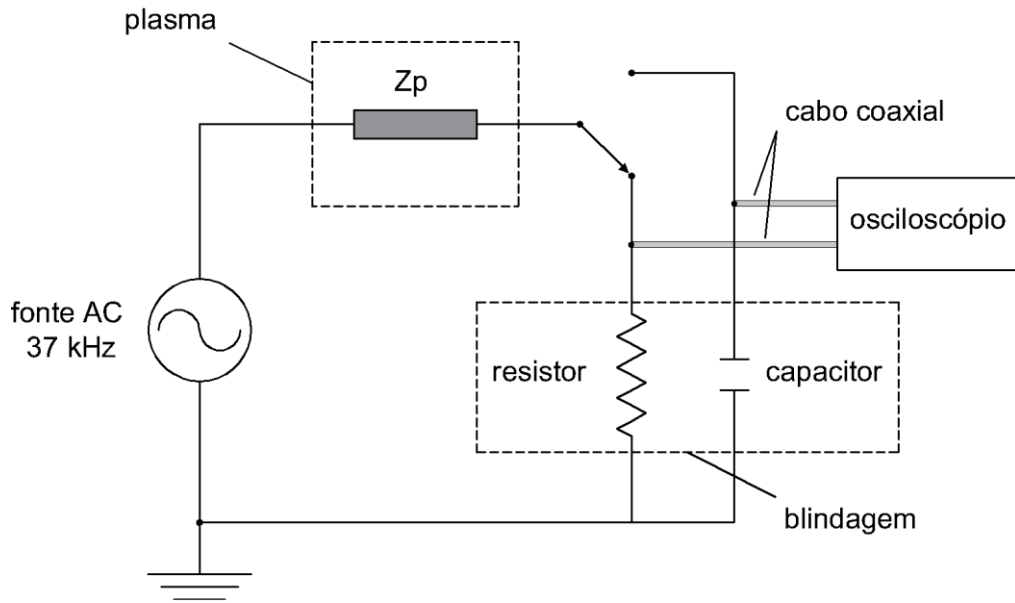
3.4.4 Osciloscópio e esquema de medição da corrente e potência do plasma

Para aquisição dos dados e sinais das formas de onda da tensão de entrada e saída foi utilizado um osciloscópio modelo TDS 2024B marca Tektronix. Possui quatro canais analógicos, display LCD e opera numa faixa de frequência até 200 MHz. A partir de uma entrada USB foram extraídos os dados dos sinais medidos para um *pen drive*.

Foram utilizados cabos coaxiais RG58 com conectores BNC para ligação dos sinais nas entradas do osciloscópio.

Para medição da corrente e potência um esquema de medição foi construído conforme a figura 9.

Figura 9 – Esquema de ligação para medição da corrente e potência do plasma.



Fonte: Própria.

O sinal que percorre o resistor ou capacitor é fornecido pelo catodo do dispositivo. O osciloscópio mostra os valores da tensão sobre o resistor ou o capacitor quando percorridos pela corrente do plasma.

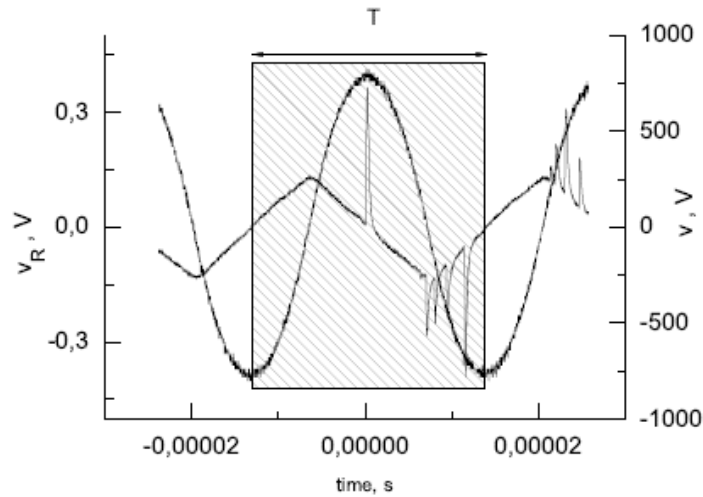
A partir desses dados é possível obter o valor da corrente e potência da descarga quando a medição é feita em uma resistência utilizando a lei de ohm e por um programa computacional feito para cálculo da potência média p . O programa, chamado POWERVI (KAYAMA, 2017), utiliza os dados obtidos pelo osciloscópio para calcular a potência média de sinais periódicos por n períodos. A cada período, a potência é calculada pela equação (5).

$$p = \frac{1}{T} \int_0^T (v - v_R) i dt \quad (5)$$

onde T é o período, v é a tensão aplicada, v_R é a tensão medida no resistor, i é a corrente e t é o tempo. A figura 10 mostra os sinais obtidos pelo osciloscópio de tensão aplicada v e tensão

medida no resistor v_R utilizados pelo programa para o cálculo da potência p . Este cálculo é realizado para todos os ciclos dentro do intervalo de dados registrados e um valor médio é calculado no final com sua respectiva incerteza. Este é o valor da potência calculado por este método.

Figura 10 – Método de cálculo da potência feito pelo programa POWERVI.



Fonte: (KAYAMA, 2015).

A potência pode ser calculada também através da carga em um capacitor ligado em série com a descarga. A carga gerada se acumula no capacitor e a potência calculada através da equação:

$$P = \frac{1}{T} \int_k q dv \quad (6)$$

onde T é o período, v a tensão aplicada e q a carga no capacitor com capacitância C e tensão v_C . O gráfico de $q \times v$ produz figuras de Lissajous. A integral na equação (6) representa a área encerrada por esta figura. Este procedimento encontra-se no programa LISSA (KAYAMA, 2017) que calcula esta área (potência) para todos os ciclos dentro do intervalo de tempo registrado na medição. Como resultados, fornece o valor médio e a sua incerteza.

3.5 PREPARAÇÃO E PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES

Antes da deposição de filmes poliméricos nas amostras foram realizados procedimentos de limpeza e secagem. Todas as deposições foram realizadas em lâminas de vidro com dimensão de 30 x 20 x 0,1 mm.

Todas as amostras foram submetidas a três banhos ultrassônicos consecutivos, sendo todos com duração de 10 minutos. No primeiro banho foi utilizado álcool isopropílico 99,8 % e dois seguintes com água destilada. As amostras juntas com o álcool ou a água eram colocadas dentro de recipiente de vidro. Esse recipiente era colocado dentro da bandeja metálica do equipamento, onde continha uma quantidade pequena de água comum suficiente para atingir a marcar da metade da altura do recipiente de vidro.

Depois de terminado o processo de lavagem, as amostras foram deixadas em uma estufa à temperatura de 100 °C durante uma hora. Depois desse tempo, a estufa é desligada e as amostras deixadas lá até seu resfriamento.

Como o dispositivo de micro jato opera no eixo horizontal, as amostras tiveram que ser posicionadas de forma que a superfície delas estivesse perpendicular ao eixo de projeção da pluma de plasma. Para isso, as amostras foram fixadas através de fitas adesivas em uma placa metálica que era fixa a um suporte de plástico. Utilizando esse suporte foi possível variar a distância entre a superfície da amostra onde ocorreria a deposição com a saída do capilar por onde o plasma era projetado.

Para a deposição, vários parâmetros foram variados com o intuito de se conseguir obter deposições de filmes poliméricos de boa qualidade. Variou-se também o tamanho do capilar a fim de observar sua influência na projeção do plasma para fora do capilar. O tamanho da agulha foi mantido sempre o mesmo valor para todos os experimentos.

Na tabela 2, são apresentados alguns dos parâmetros para a geração do plasma e para as deposições.

Tabela 2 – Parâmetros de deposição e geração do plasma.

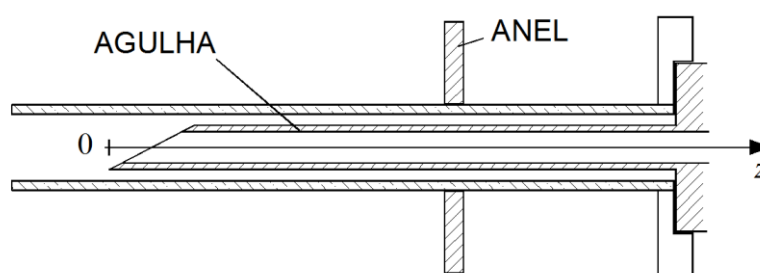
Descrição	
Distância da ponta do capilar ao substrato	1, 2, 3 e 4 mm
Tensão da fonte	0,0 a 7,0 kV _p
Vazão do gás	0,07 a 1,0 L/min
Temperatura do monômero	23 °C (ambiente)
Comprimento da agulha	25 mm
Comprimento do capilar	31,5 a 21,5 mm
Diâmetro interno do capilar	1,0 mm
Pressão	Atmosférica

Fonte: Própria.

Outros dois parâmetros importantes para análise foram a posição do catodo (anel) em relação ao anodo (agulha) e a abertura da válvula de controle conectado ao erlenmeyer contendo o monômero.

Na figura 11 são mostradas as posições do catodo e o eixo de referência z com origem na ponta da agulha.

Figura 11 – Posições do catodo (anel) em relação ao anodo (agulha) e o eixo de referência z com origem na ponta da agulha.



Fonte: Própria.

A obtenção da deposição foi investigada para o anel em $z = 11, 8, 5, 3, 0, -2$ e -7 mm sendo $z = 0$ a ponta da agulha. Esta variação de posição do catodo foi feita com o intuito de verificar se a descarga sofria alguma alteração e se isto afetava as características da deposição.

A quantidade de monômero arrastada pelo gás para cada deposição foi controlada através de uma válvula agulha de inox. O arrasto da massa de vapores foi determinado pela redução da massa no erlenmeyer entre intervalos de tempo pré-estabelecidos.

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.6.1 Ângulo de contato

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 é constituído de uma câmera digital, uma lâmpada de luminosidade ajustável, um reservatório de água deionizada e um suporte de apoio para amostras. Uma foto do equipamento pode ser vista na figura 12.

Figura 12 – Foto do equipamento goniômetro Ramé-hart 300-F1 utilizado para medição de ângulo de contato da superfície dos substratos.

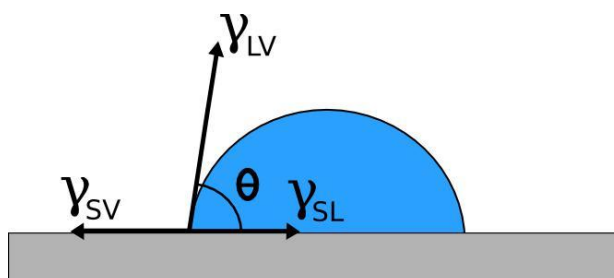


Fonte: Própria.

O reservatório é o responsável pelo preenchimento da agulha onde se formam gotas de volumes ajustáveis. Um programa computacional controla o volume de água que será despejado pela agulha. Nas análises realizadas, o volume da gota foi ajustado em 25 μL para que a gota não cobrisse todo o filme depositado. Depois de posicionar a amostra no suporte, a gota é colocada sobre a superfície do substrato onde o filme foi depositado e a câmera digital, com o auxílio da lâmpada, captura a imagem formada entre a gota e a superfície do filme.

O ângulo de contato θ é definido como o ângulo formado entre a superfície sólida (substrato) e a reta tangente à superfície da gota no ponto de contato entre ela e a superfície sólida como pode ser visto na figura 13.

Figura 13 – Ângulo de contato medido pelas energias superficiais entre líquido e vapor γ_{LV} e sólido líquido γ_{SL} .



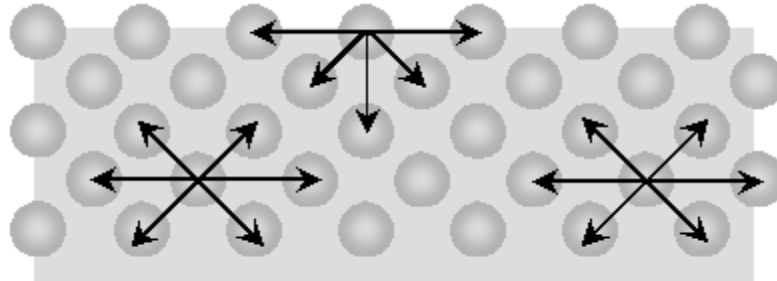
Fonte: (RANGEL, 2009).

O conceito de molhabilidade diz respeito ao quanto à gota de água irá se espalhar pela superfície. Observando a figura 13, nota-se que existem interações entre fases envolvidas, ou seja, a fase gasosa com a líquida, a líquida com a sólida e a sólida com a gasosa. Essas interações são representadas pelas energias de superfície: γ_{LV} (líquido-vapor), γ_{SL} (sólido-líquido) e γ_{SV} (sólido-vapor). Para um sólido no vácuo esta energia de superfície seria γ_S . Porém, como existe uma atmosfera, surge uma energia γ_{SV} podendo ser chamada de energia superficial do sólido em equilíbrio com um gás ou vapor, sendo a diferença entre $\gamma_S - \gamma_{SV}$ denominada pressão de espalhamento. Entretanto, pode-se desprezar o valor da adsorção de vapor em sólidos de baixa energia, como é o caso de polímeros em geral, chegando à conclusão que $\gamma_{SV} = \gamma_S$ (RANGEL et al., 2009).

Todas essas energias de superfície estão presentes em diferentes materiais, pois são regiões que apresentam características diferentes do interior do material pelo modo diferenciado de interação entre moléculas e átomos de mesma vizinhança. Para um líquido, como é o caso da água deionizada utilizada pelo equipamento, suas moléculas se movem livremente pelo seu volume, de forma a encontrar um arranjo que possibilite o menor valor total de energia onde a somatória das forças intermoleculares seja nula. Por este motivo e pelo fato de que as regiões de superfícies apresentam um maior valor de energia já que estas apresentam forças dirigidas apenas para dentro do corpo como mostrado na figura 14, o equilíbrio onde se dá o menor valor de energia é justamente o formato do líquido ao qual ele

apresenta a menor área superficial possível. É por isso que os líquidos tendem ao formato esférico, forma que apresenta a menor área de superfície para um mesmo volume.

Figura 14 – Forças de interação que atuam no interior e superfície de um dado material.



Fonte: (RANGEL, 2009).

Existe uma equação que relaciona as energias superficiais com o ângulo de contato denominada equação de Young (7):

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (7)$$

Em conjunto com a equação de Dupré (8) que representa o trabalho de adesão entre o sólido e o líquido W_a , obtém-se a equação Young-Dupré (9):

$$W_a = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (8)$$

$$W_a = \gamma_{LV}(\cos \theta + 1) \quad (9)$$

Como o ângulo de contato θ pode variar de 0° a 180° , pode-se observar que $\cos \theta$ assume valores que variam de 1 a -1, fazendo com que o trabalho de adesão possua dois extremos: W_a igual a duas vezes a tensão superficial entre líquido e vapor e W_a igual a zero, representando portanto superfícies denominadas hidrofílicas e hidrofóbicas respectivamente.

3.6.2 Teste de adesão

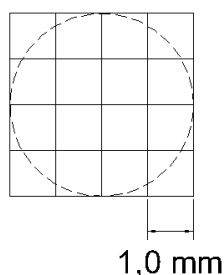
Para os testes de adesão dos filmes depositados, a técnica da fita adesiva foi aplicada (STRONG, 1934). Foi utilizada como referência a norma D3359 ASTM.

A fita adesiva utilizada foi da marca Scotch 3M, tipo Flatback Masking 250. A força de adesão é de 95 N/ 100 mm.

Como esse tipo de teste é qualitativo, a comparação com outros resultados encontrados na literatura se torna difícil, apesar de vários autores aplicarem a técnica (WILLIAMS; BACKUS, 1949; HAQ; BEHRNDT; KOBIN, 1969).

O teste consiste basicamente em pressionar uma fita adesiva sobre o filme depositado e remover a fita rapidamente. Neste trabalho, para análise da adesão foram feitas ranhuras nos filmes, formando pequenas áreas quadradas de $1,0 \text{ mm}^2$ e então, após a colocação e retirada da fita, observada a quantidade de quadrados que sobraram na superfície da lâmina de vidro (substrato). Na figura 15 são mostradas as ranhuras no filme de acordo com a norma D3359 utilizando um instrumento cortante.

Figura 15 – Ranhuras feitas sobre os filmes depositados no substrato. O círculo tracejado é a área que delimita o filme.



Fonte: Própria.

3.6.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier é um método utilizado para caracterização de grupos moleculares de diferentes materiais que no caso deste trabalho, foi a caracterização molecular dos filmes poliméricos. Esta técnica foi realizada utilizando um espectrômetro modelo Spectrum 100 da marca Perkin Elmer com um acessório para medidas de refletância total atenuada (ATR).

Na espectroscopia infravermelha, a radiação dos raios de infravermelho atravessa a amostra sendo parte dela absorvida pela amostra e outra parte transmitida, ou seja, a radiação passa direto pela amostra. O espectro resultante da parte absorvida e transmitida dos grupos moleculares é único para cada tipo de material. Os picos que são apresentados nos respectivos

espectros são correspondentes às frequências vibracionais entre as ligações dos átomos, já que elas representam as transições eletrônicas na faixa do infravermelho.

O equipamento, em específico, utiliza a técnica de transformada de Fourier através de um interferômetro. Um feixe de radiação infravermelho é dividido em dois raios ópticos. Um é refletido por um espelho plano e considerado o feixe de referência. O outro feixe é refletido por um espelho plano que se move por uma curta distância afastando-se do divisor do feixe. Os feixes são recombinados produzindo a interferência. Isto é feito em varredura cobrindo diversas frequências na região infravermelha do espectro ótico. O sinal (interferograma) é então decodificado por um software que utiliza a técnica matemática denominada transformada de Fourier para conseguir a interpretação das frequências em individual, gerando o espectro no domínio da frequência.

Para análise do FT-IR com ATR, um acessório é colocado no equipamento. Este possui um cristal no qual a amostra é colocada em cima e então pressionada contra ele com o intuito de se evitar *gaps* entre a amostra e o cristal. O feixe vindo do interferômetro entra no cristal e sofre reflexão total na sua parte interna, refletindo-se várias vezes de forma a atingir toda a superfície da amostra e saindo em direção ao detector. Dessa forma foi obtido o espectro dos grupos moleculares presentes nos filmes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO DE MICROPLASMA

4.1.1 Medição da potência do plasma

Para a determinação da potência foram realizadas medições da tensão aplicada, a tensão no capacitor carregado pelas cargas produzidas na descarga e da corrente medida pela queda de tensão em um resistor. Por causa das descargas filamentosas, o sinal possui componentes da corrente em alta frequência com picos de alta amplitude sobre uma corrente alternada de baixa amplitude, a chamada corrente de deslocamento.

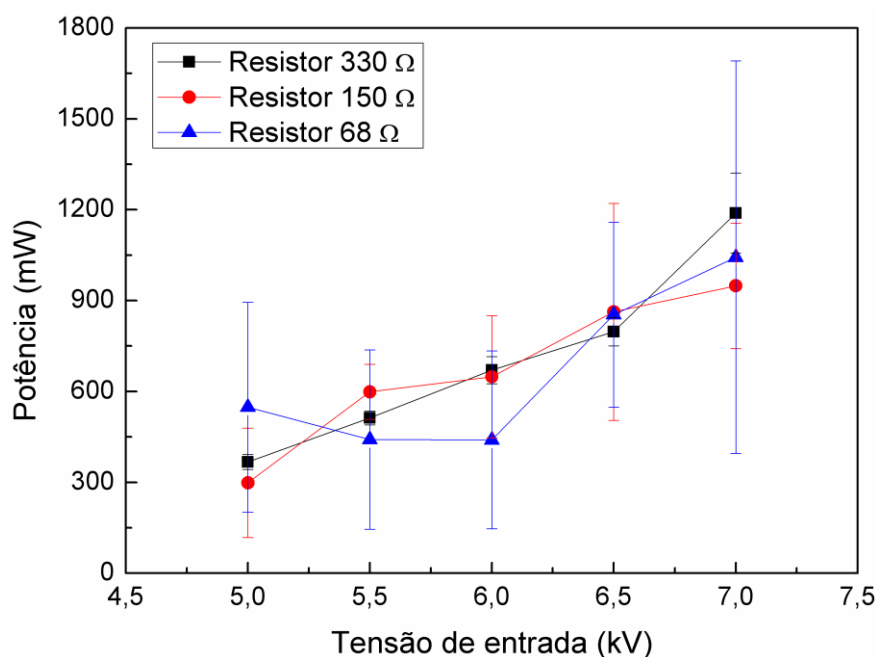
As medições foram realizadas com a vazão do gás argônio em 0,6 L/min. A fonte de alimentação foi configurada para um sinal de frequência de 37 kHz e com amplitude variável, ajustadas pela fonte de potência. O esquema de ligação de ligação é o mesmo da figura 9. A tensão de entrada foi monitorada por uma sonda Tektronix com atenuação de 1000x.

A medição com resistência foi feita com os valores de 330, 150 e 68 Ω e determinadas as potências da descarga calculadas para os valores de tensão de entrada entre 5,0 e 7,0 kV de pico a pico.

Na figura 16, são mostrados os valores das potências calculadas para os diferentes resistores. A potência aumenta com a resistência devido à perturbação deste elemento no circuito. Para tensão de até 7 kVpp, o valor calculado da potência não varia para resistores entre 68 Ω e 330 Ω . Naturalmente valores baixos são desejados uma vez que leva a menor perturbação no circuito de descarga. Nota-se que era esperado um comportamento linear da curva, mas os valores de potência entre 5,5 e 6,0 kVpp ficaram abaixo do esperado. Porém, devido as faixas de incertezas das potências calculadas, pode-se dizer que os valores satisfazem esse comportamento esperado.

No caso do valor do capacitor, as capacitâncias foram de 220 nF e 100 nF com tensão aplicada de 6,0 kVp. Os valores de potências encontradas calculados pelas figuras de Lissajous são mostrados na tabela 3.

Figura 16 – Valores da potência média calculada para diferentes valores de resistores em uma faixa de tensão para uma vazão de argônio constante de 0,6 L/min.



Fonte: Própria.

A potência calculada usando o resistor varia de 300 mW a 1000 mW enquanto que a por figuras de Lissajous entre 130 mW a 1200 mW. Portanto, o desenvolvimento da descarga DBD é influenciada pela introdução do resistor ou do capacitor no circuito. Medição com outra técnica, como por monitor de corrente ou bobina Rogowski, possibilitariam definir melhor os valores da capacitância e resistência no circuito de medição. Adotamos ao longo deste trabalho os valores de potência associados aos cálculos com resistor de 68 Ω que representa a menor perturbação no circuito.

Tabela 3 – Valores das potências calculadas para diferentes valores de capacitância para uma mesma tensão de entrada a vazão constante de 0,6 L/min de gás argônio.

Capacitâncias	Potências Medidas
100 nF	$0,12 \pm 0,07$ W
220 nF	$1,2 \pm 0,3$ W

Fonte: Própria.

4.1.2 Cálculo de arrasto do monômero pelo dispositivo de microjato

Antes dos experimentos de deposição de filmes foi necessária a verificação do funcionamento do dispositivo de microjato para se observar como ocorria o fenômeno do arrasto de uma substância introduzida no erlenmeyer conectado ao dispositivo mostrado na figura 5.

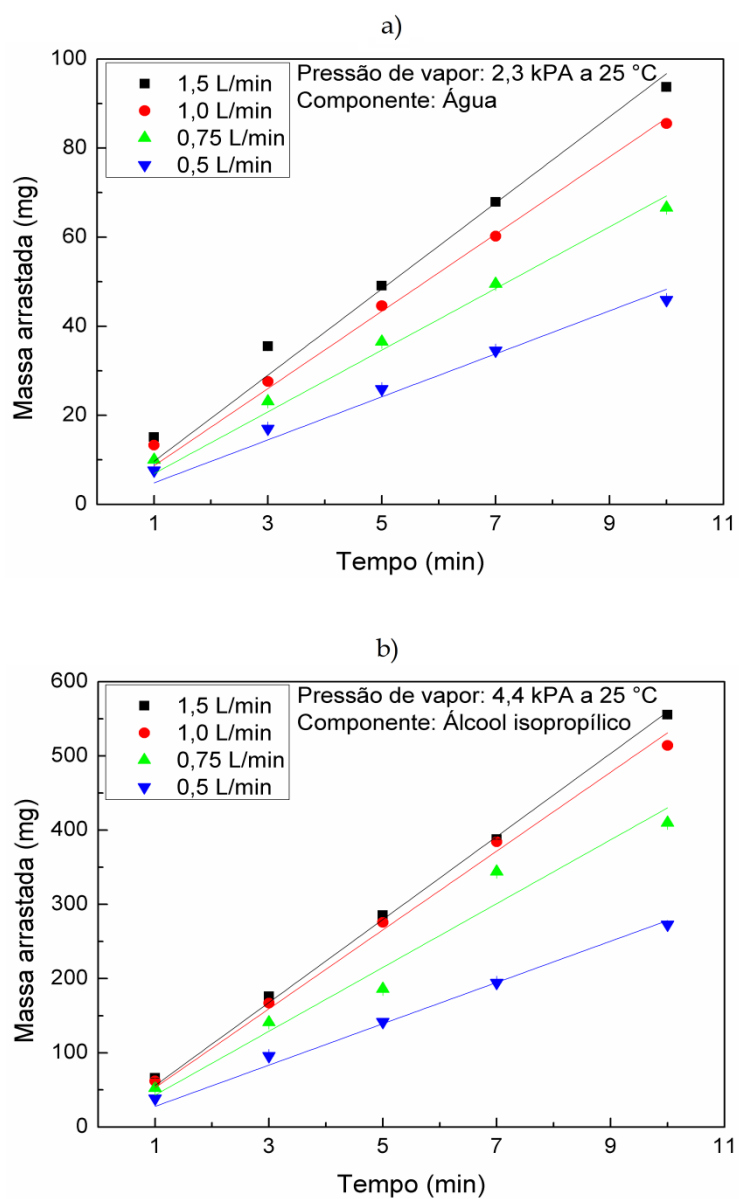
Para o estudo de arrasto de vapores, o dispositivo de microjato foi conectado a tubulação de gás, estando a fonte de alimentação e os instrumentos de medições elétricas desligados. Foram colocadas três substâncias distintas no erlenmeyer: água, álcool isopropílico e o próprio monômero que foi utilizado para as deposições, ou seja, o hexametildisiloxano (HMDSO). Foi utilizado apenas o fluxômetro digital para controle da vazão do gás argônio e a balança analítica, onde para cada período de tempo, foi medida a quantidade de substância que ainda restava no erlenmeyer. A válvula agulha presente entre o dispositivo e o recipiente onde se encontra a substância foi utilizada totalmente aberta para estes experimentos.

A incerteza existente na leitura da balança é de 0,1 mg. O valor é considerado pequeno se comparado com as escalas de massa medidas sendo, por este motivo, possível desprezá-la.

Na figura 17 são apresentadas as curvas das massas arrastadas da água e do álcool isopropílico com os valores das taxas de variação de massa na tabela 4 utilizando argônio.

Nota-se comportamento linear. Para uma mesma vazão, as taxas de variação de massa do álcool isopropílico foram maiores que a da água em todos os casos. As diferenças entre os valores apresentados estão associadas ao valor de pressão de vapor de cada uma das duas substâncias. A pressão de vapor de um líquido é um parâmetro que fornece a máxima pressão que o vapor desse mesmo líquido exerce sobre ele, quando as duas fases (líquida e sólida) se encontram em equilíbrio termodinâmico. Quanto menor for o valor da pressão de vapor de um líquido menos volátil ele será. O valor da pressão é extremamente influenciado pela temperatura do líquido. Por este motivo a temperatura das substâncias analisadas foi mantida sempre no mesmo valor, ou seja, na temperatura ambiente controlada de 23 °C.

Figura 17 – Quantidade de massa arrastada no tempo para diferentes valores de vazões das substâncias a) água e b) álcool isopropílico.



Fonte: Própria.

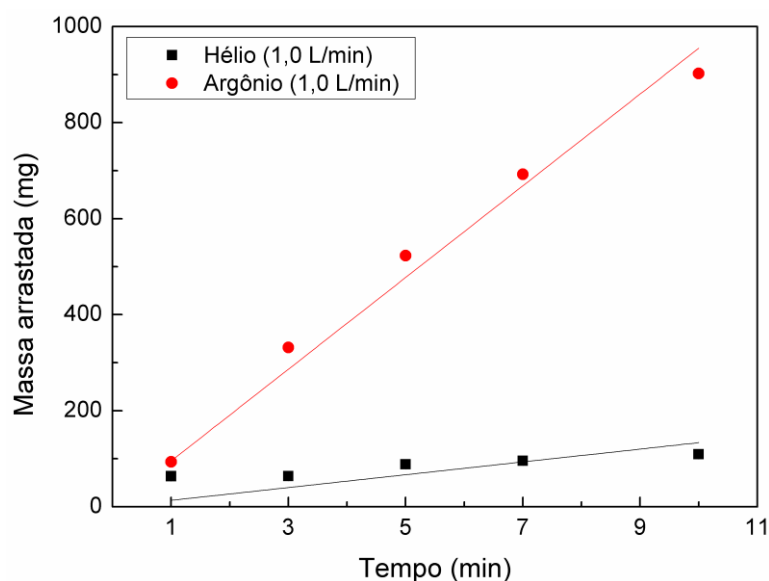
Tabela 4 – Taxas de variação de massa do álcool isopropílico e da água para diferentes vazões do argônio.

Vazão (L/min)	Variação de massa (mg/min)	
	Água	Álcool Isopropílico
1,5	$9,7 \pm 0,9$	$55,9 \pm 0,9$
1,0	$8,7 \pm 0,9$	$53,1 \pm 0,9$
0,75	$6,9 \pm 0,9$	$42,9 \pm 0,9$
0,5	$4,8 \pm 0,9$	$27,8 \pm 0,9$

Fonte: Própria.

Para o HMDSO, as análises de arrasto foram feitas por dois gases distintos. O argônio, ao qual a vazão foi controlada pelo fluxômetro digital e o hélio, cuja vazão foi controlada por um fluxômetro tipo esfera. A temperatura do HMDSO foi mantida para ambos os gases no valor da temperatura ambiente controlado de 23°C. Os valores da quantidade de massa arrastada observadas para a mesma vazão de cada gás são mostrados na figura 18. Nota-se que, para as mesmas condições, o argônio arrastou uma quantidade maior de HMDSO do que o hélio.

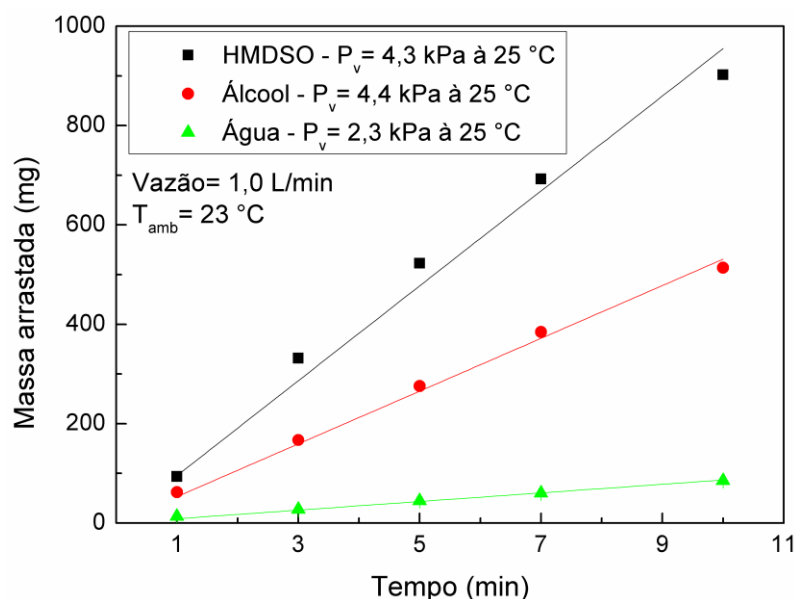
Figura 18 – Quantidade de massa arrastada de HMDSO no tempo para os dois tipos de gases: argônio e hélio.



Fonte: Própria.

Uma comparação da variação de massa da água, o álcool e o HMDSO no tempo é mostrada na figura 19. Apesar do HMDSO e o álcool apresentarem valores da pressão de vapor próximos um do outro e mantidos a mesma temperatura, a quantidade de massa de HMDSO arrastada pelo argônio foi maior que a do álcool.

Figura 19 – Quantidade de massa arrastada no tempo para substâncias com diferentes valores de pressão de vapor.

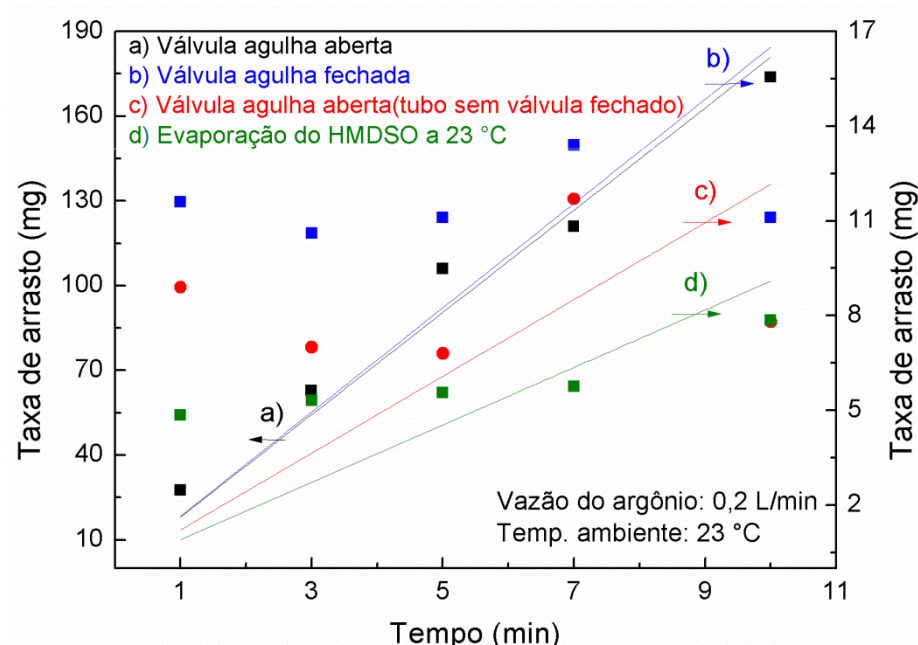


Fonte: Própria.

Para o estudo de arrasto do HMDSO já envolvendo a descarga, foram analisadas combinações possíveis para que a relação de massa de HMDSO na descarga com o gás fosse adequada para formação de filmes poliméricos.

A figura 20 mostra as comparações entre os valores da quantidade de massa arrastada do HMDSO que é levada para a descarga para diferentes aberturas da válvula agulha.

Figura 20 – Taxas de arrasto de HMDSO por tempo até a descarga para diferentes aberturas da válvula agulha para uma vazão de 0,2 L/min.



Fonte: Própria.

Os coeficientes angulares das retas interpoladas representam as taxas da quantidade de massa arrastada por tempo para cada situação. Pelo gráfico, é possível afirmar que a taxa da quantidade de massa arrastada de HMDSO quando a válvula agulha está totalmente aberta (a) é maior se comparada com as demais situações, ou seja, de $18,09 \pm 0,01$ mg/min, contra $1,6 \pm 0,5$ mg/min com a válvula fechada (b), $1,2 \pm 0,4$ mg/min com a válvula aberta e outro tubo fechado (c) e ainda, $0,9 \pm 0,2$ mg/min para somente a evaporação do HMDSO (d). No caso da válvula agulha aberta houve uma formação excessiva de líquido devido à alta concentração de monômero na descarga ficando inviável a deposição. Nas outras situações, as taxas foram baixas para que houvesse a formação de filme.

4.2 CARACTERÍSTICAS DA DESCARGA E PARÂMETROS DA DEPOSIÇÃO

Os parâmetros que influenciam as características dos plasmas atmosféricos são: formato e posição dos eletrodos, vazão do gás e a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos. Com a inclusão de um monômero na descarga para deposições outros fatores se somam tais como: quantidade de monômero na descarga, tipo de monômero e distância da descarga ao substrato.

A tensão de entrada aplicada ao dispositivo foi mantida em um valor próximo ao limiar da ruptura dielétrica do capilar. Além disso, duas situações foram identificadas: a primeira relativa ao capilar utilizado como dielétrico entre os eletrodos e a segunda ao regime do plasma gerado. Na primeira, o capilar utilizado como dielétrico é feito de borossilicato, onde existe um limite de tensão máxima aplicável sobre ele devido a sua rigidez dielétrica. Por esta razão, limitou-se a aumentar a tensão de entrada até 7 kVpp. A segunda situação é sobre o regime do plasma. O regime desejado neste trabalho para deposição é um regime estável de pluma, onde microdescargas ocorrem dentro do capilar e o plasma é expelido para fora dele sem formação de arcos. Se a tensão é elevada, o regime de pluma do plasma pode se transformar em arco, sendo um estado não estável e não uniforme. Portanto, teve-se a cautela de utilizar valores de tensão sem que o regime de estado do plasma alterasse.

Primeiramente, vamos discutir parâmetros do dispositivo e sua influência na deposição polimérica.

4.2.1 Relação entre monômero-gás

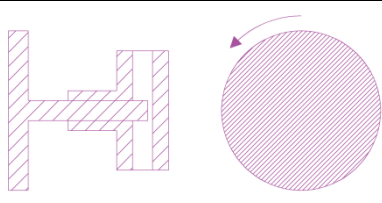
Foi verificado que para a deposição do filme, a taxa de arrasto do HMDSO deve se situar no dispositivo entre 18,09 mg/min e 1,6 mg/min.

A figura 21 mostra os valores da quantidade de massa arrastada para três diferentes aberturas da válvula, baseada em passos de volta, e vazões do gás argônio.

Mostraram-se adequadas para deposição, as taxas apresentadas utilizando-se a vazão de 0,08 L/min, com valores entre $3,4 \pm 0,2$ mg/min e $3,7 \pm 0,2$ mg/min, já que para as demais vazões as taxas são maiores que a faixa estipulada.

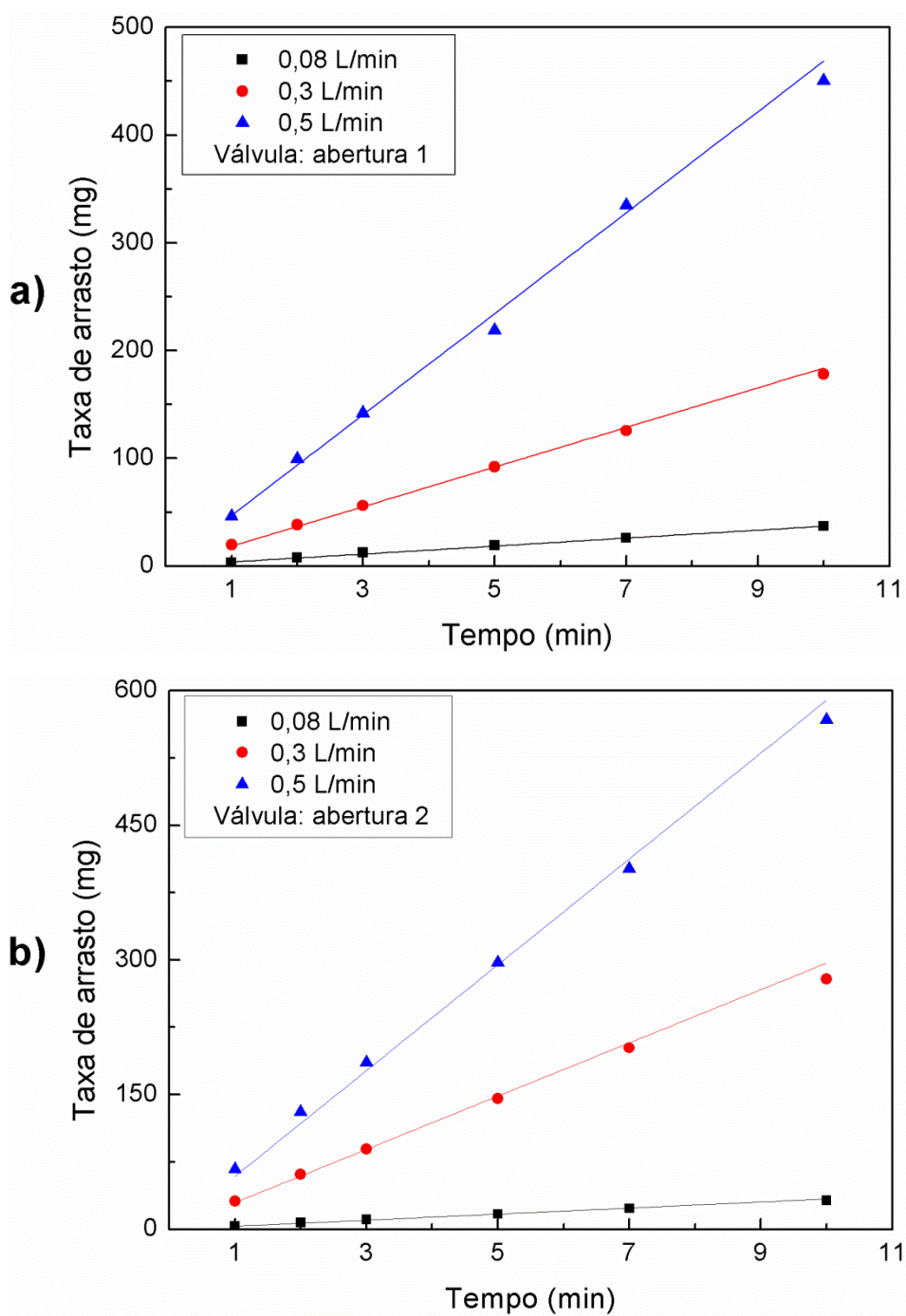
Na tabela 5, é mostrado o valor da abertura para as três diferentes posições.

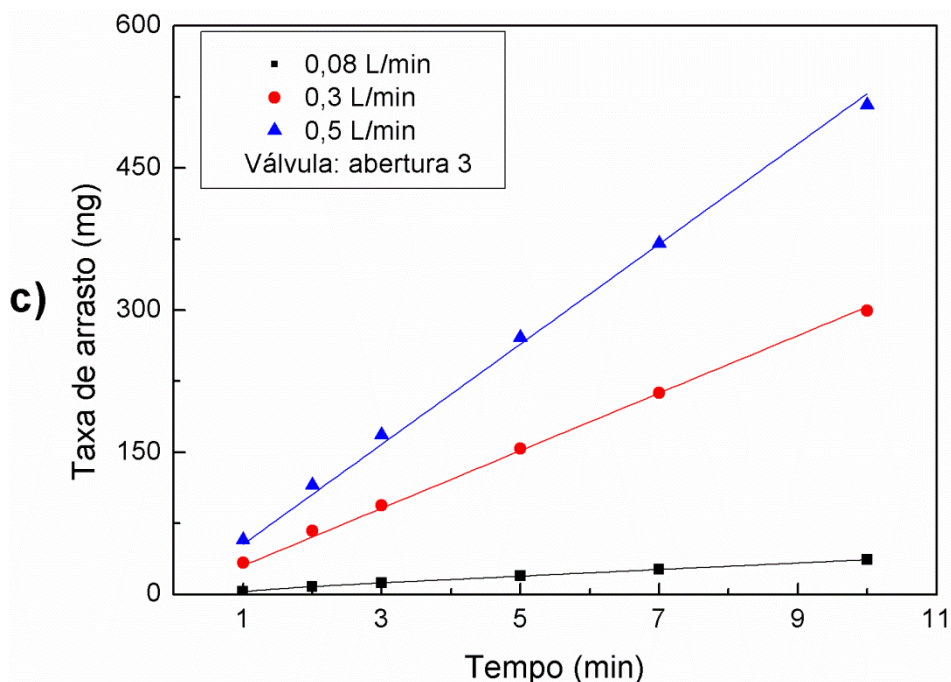
Tabela 5 – Aberturas da válvula para diferentes posições.

Controle da Válvula		
Abertura 1	1/16 de 2π	
Abertura 2	2/16 de 2π	
Abertura 3	3/16 de 2π	

Fonte: Própria.

Figura 21 – Taxas de massa arrastada de HMDSO até a descarga para diferentes vazões de gás e aberturas de válvula: a) abertura 1, b) abertura 2 e c) abertura 3.





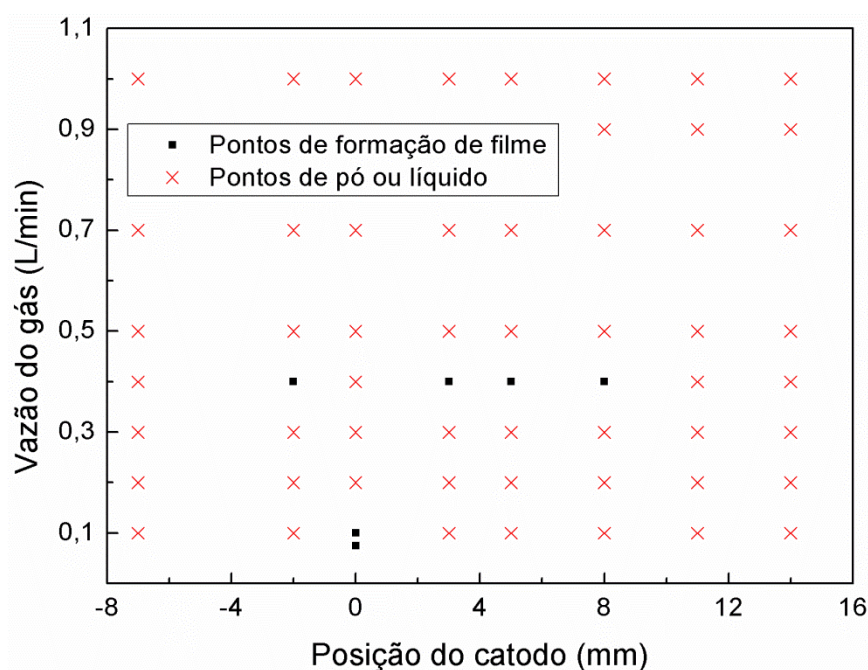
Fonte: Própria.

4.2.2 Posição dos eletrodos e vazão do gás

Foi investigado um intervalo grande de vazão entre 0,07 a 1,0 L/min, respeitando a condição de abertura da válvula agulha mais adequada para a relação de monômero e sua fragmentação na descarga, ou seja, ao redor de $3,4 \pm 0,2$ mg/min e $3,7 \pm 0,2$ mg/min para se obter a deposição polimérica. Para estes arrastos com diferentes posições do anodo ao longo da agulha, no intervalo de -7 a 14 mm, foi verificada a deposição do filme, que ocorreu na vazão de 0,4 L/min com anodo posicionado em $z = -2$ mm a $z = 8$ mm (figura 22 pelos símbolos quadrados). Na posição intermediária em $z = 0$ ocorreu predominância de pó e foi, portanto, desconsiderada. Entretanto nesta posição, em vazões baixas de valores menores que 0,1 L/min, foi observada a deposição.

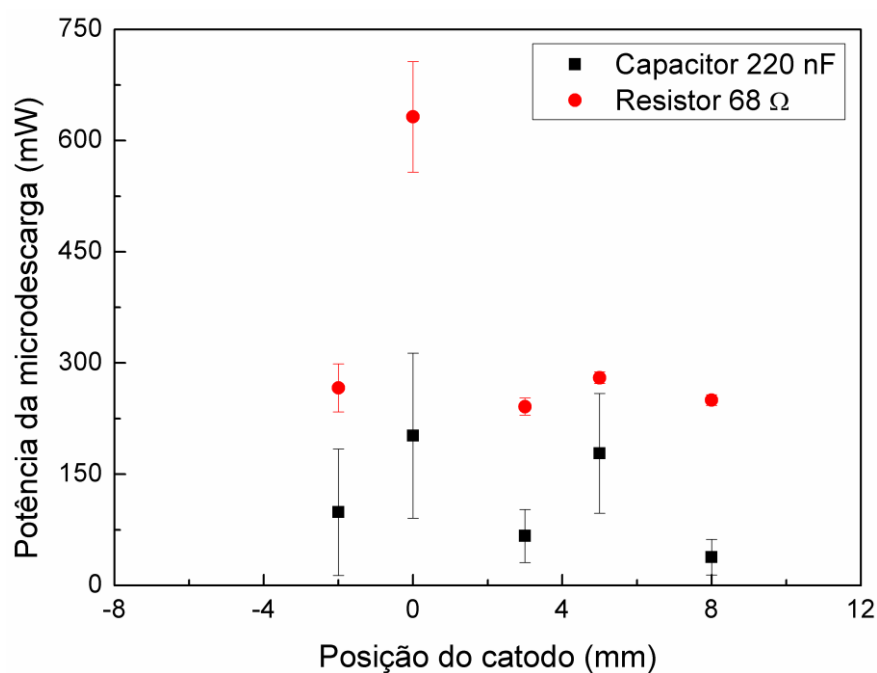
As potências da microdescarga determinadas em relação à posição do catodo nos pontos de formação de filme, nas vazões de 0,4 L/min e menores que 0,1 L/min, com resistor de 68Ω e capacitor de 220 nF são apresentadas na figura 23. A potência da microdescarga determinada para vazões menores que 0,1 L/min, com anodo na ponta da agulha, ficou ao redor de $0,2 \pm 0,1$ W (capacitor) e $0,6 \pm 0,1$ W (resistor), valores maiores que os determinados nas demais posições.

Figura 22 – Gráfico dos pontos de formação de filmes pelo monômero HMDSO relacionado à posição do catodo pela vazão do gás argônio.



Fonte: Própria.

Figura 23 – Potências calculadas nos pontos de formação de filme pelo capacitor e resistor nas vazões de argônio de 0,4 L/min e menores que 0,1 L/min.



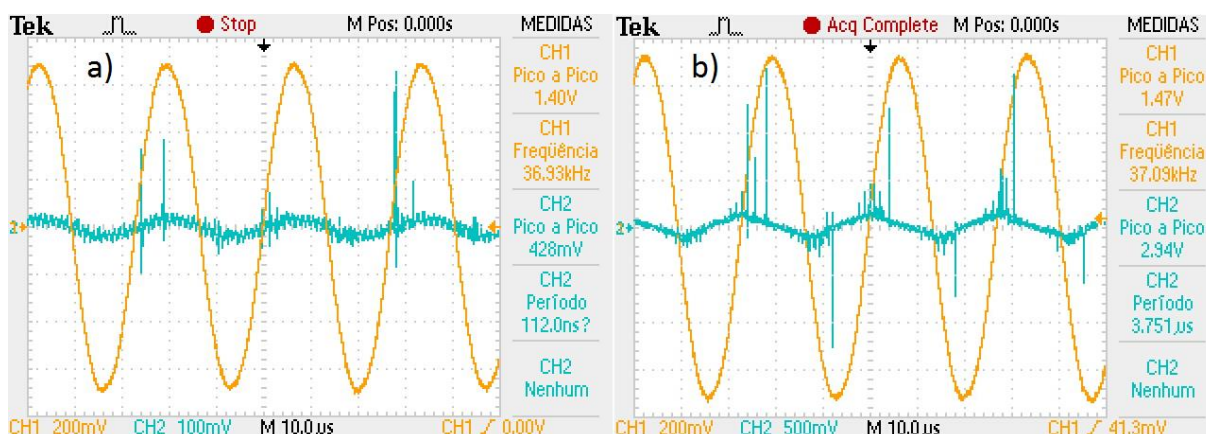
Fonte: Própria.

4.3 ANÁLISE DA DESCARGA E DAS PROPRIEDADES DOS FILMES

As deposições de filmes utilizando HMDSO foram feitas nos substratos (lâminas de vidro) depois do processo de limpeza. Elas foram fixadas na vertical em uma placa metálica presa a uma base plástica. A distância entre a lâmina de vidro e a saída do capilar de borossilicato foi sempre mantida em 1,0 mm. A válvula, ajustada na posição de abertura 1 e a vazão do argônio em 0,08 L/min. O tempo de deposição das amostras foi de 4 minutos.

Na figura 24 são mostradas as formas de onda das tensões sobre o resistor e capacitor de medição.

Figura 24 – Formas de onda das tensões de entrada e do plasma medidas sobre: a) capacitor e b) resistor.



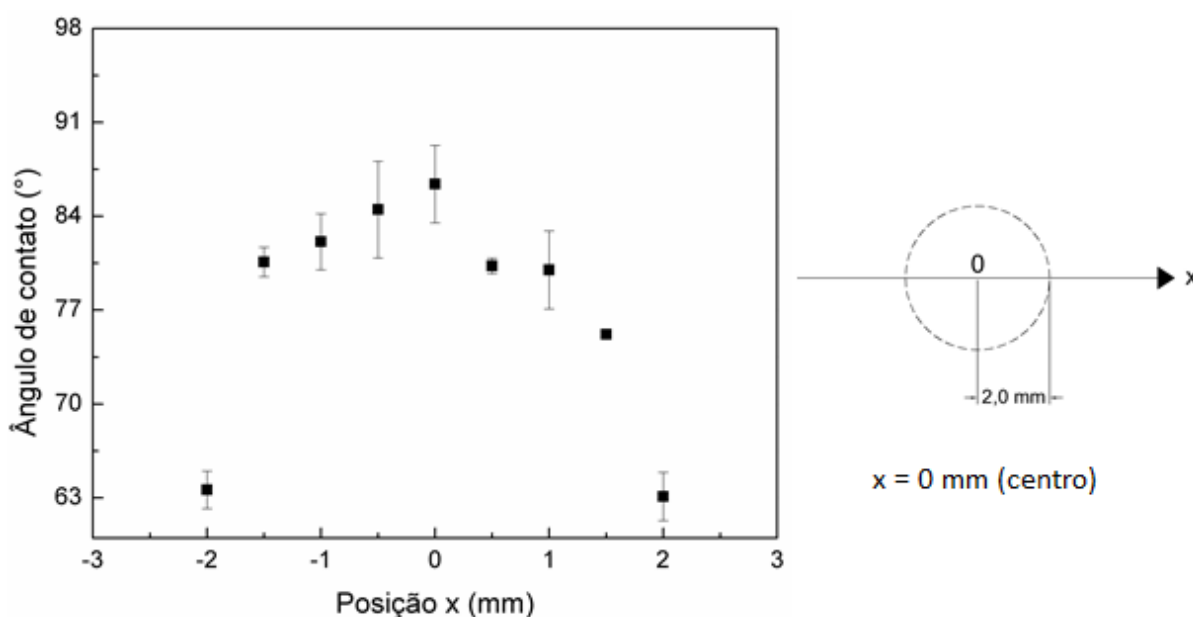
Fonte: Própria.

Os programas POWERVI e LISSA foram usados para o cálculo das potências e foram ajustados com os parâmetros da descarga. As potências medidas com o resistor de 68Ω e o capacitor de 220 nF ficaram ao redor de $0,63 \pm 0,08 \text{ W}$ e $0,2 \pm 0,1 \text{ W}$ respectivamente.

A medição do ângulo de contato foi feita 1 min depois de encerrado o processo de deposição. Os filmes eram parcialmente transparentes e as lâminas foram colocadas no suporte do equipamento para análise. A figura 25 mostra os valores dos ângulos de contato em relação à posição em relação ao centro de uma deposição. As medições dos valores dos ângulos de contato foram feitas a partir do centro em $x = 0$ da deposição até 2,0 mm de distância. Foram feitas vinte medições do ângulo de contato em cada posição por três vezes e então, obtida a média dos valores dos ângulos de contato. O ângulo de contato do vidro sem nenhum tipo de tratamento foi medido vinte vezes e tirado a média, obtendo um valor próximo de $(40 \pm 2)^\circ$.

Os valores do gráfico apresentado mostraram que os maiores ângulos de contato se concentram no centro do filme ao qual está alinhado ao eixo radial do capilar. No centro, o ângulo de contato foi ao redor de $(87 \pm 3)^\circ$, diminuindo à medida que se afasta do centro. A uma distância de 2,0 mm do centro, nas extremidades da deposição, os valores ficaram em torno de $(64 \pm 1)^\circ$ e $(63 \pm 2)^\circ$. É possível afirmar que as superfícies mostraram uma diminuição na hidrofilicidade, já que o ângulo de contato da superfície aumentou.

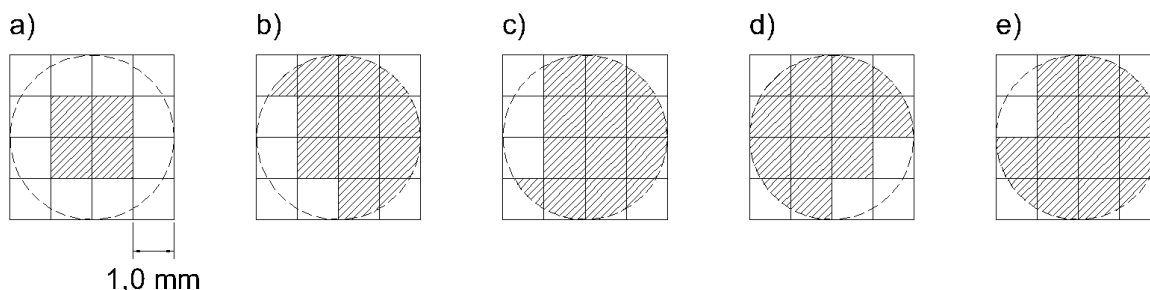
Figura 25 – Valores do ângulo de contato para as diferentes posições em relação ao centro da deposição.



Fonte: Própria.

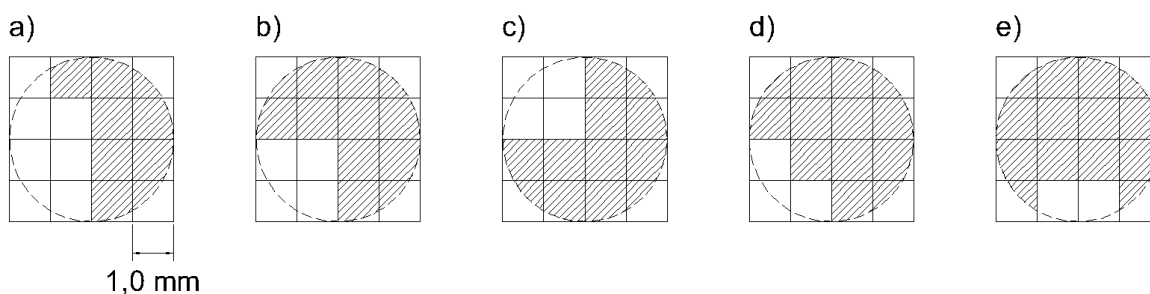
Nos testes de adesão dos filmes, as deposições realizadas em menores tempos aderiram mais fracamente à superfície da lâmina de vidro, como mostram as figuras 26 e 27, podendo ser consequência da espessura fina dos filmes. O filme é observável apenas com luz rasante. O círculo tracejado das figuras representa a área coberta pela deposição antes da colocação da fita adesiva. A área hachurada mostra o que restou da deposição após a retirada da fita. No caso, foram apresentados os resultados obtidos a vazão de 0,075 L/min e 0,080 L/min. Para 1 minuto de deposição, nos dois casos, várias partes foram arrancadas do filme sugerindo sua fraca adesão, diferentemente para a deposição com duração de 5 minutos, onde pequenas áreas foram retiradas. Observa-se também que a adesão é menor na região periférica do tratamento. No ponto central ($x = 0$ mm) não ocorreu a remoção do filme com a fita.

Figura 26 – Áreas dos filmes retiradas pela fita adesiva para diferentes tempos de deposição a uma vazão do gás de 0,075 L/min. a) 1 minuto, b) 2 minutos, c) 3 minutos, d) 4 minutos e e) 5 minutos.



Fonte: Própria.

Figura 27 – Áreas dos filmes retiradas pela fita adesiva para diferentes tempos de deposição a uma vazão do gás de 0,08 L/min. a) 1 minuto, b) 2 minutos, c) 3 minutos, d) 4 minutos e e) 5 minutos.



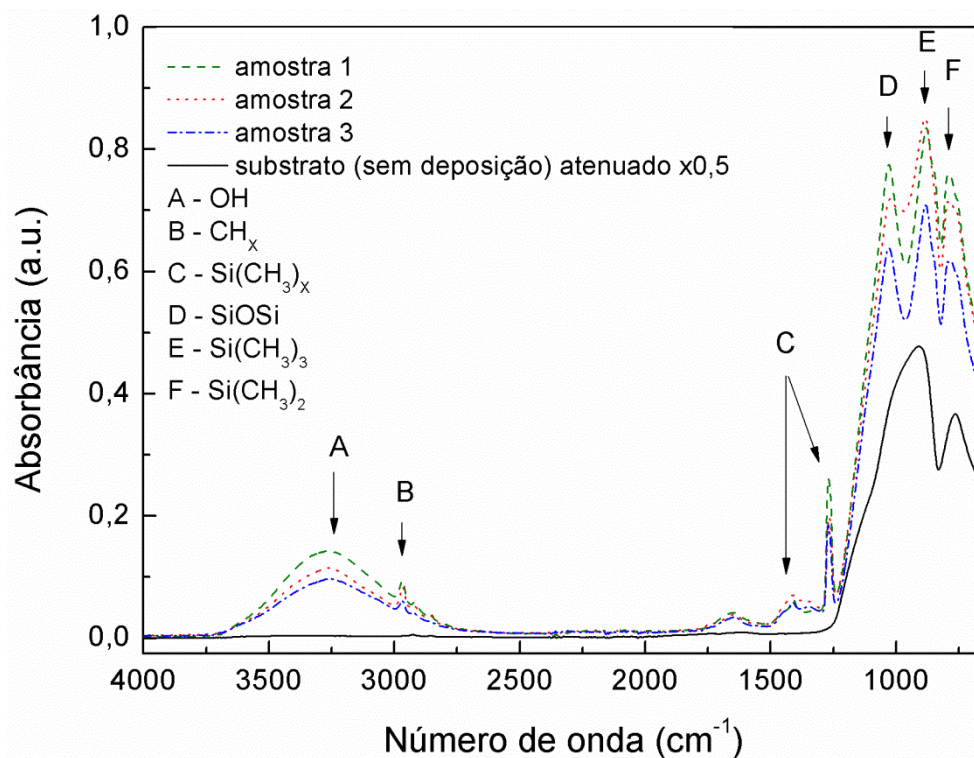
Fonte: Própria.

As amostras também foram submetidas à análise de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Foram colocadas no cristal (acessório ATR do FT-IR) e então comprimidas para evitar a formação de espaços entre o cristal e a superfície das deposições.

A figura 28 mostra o espectro das deposições poliméricas feitas com os mesmos parâmetros das deposições dos experimentos de adesão e molhabilidade. Nela, podemos identificar quatro curvas relacionadas a quatro amostras distintas selecionadas, sendo três delas pontilhadas e uma curva contínua. As curvas pontilhadas representam os espectros das deposições variando apenas a vazão do gás, em valores de 0,10 L/min, 0,08 L/min e 0,07 L/min. Já a curva contínua, que foi atenuada em x0,5 para não sobrepor as demais curvas, é o espectro do substrato apenas, sem nenhuma deposição. Os espectros fornecem informações sobre os grupos moleculares presentes nas estruturas das deposições poliméricas,

através dos picos de absorção, mostrados na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

Figura 28 – Espectro dos filmes formados pela deposição do HMDSO por plasma atmosférico em diferentes condições.



Fonte: Própria.

Foi possível identificar cinco grupos existentes nos filmes com grupos característicos de filmes poliméricos produzidos por HMDSO: a hidroxila (OH) na região de 3350 cm^{-1} , CH_x em 2950 cm^{-1} , $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ em 1258 cm^{-1} , SiOSi em 1042 cm^{-1} e $\text{Si}(\text{CH}_3)$ em 840 cm^{-1} . A tabela 6 mostra valores típicos dos modos vibracionais e suas respectivas faixas de presença no espectro para deposições poliméricas produzidas por HMDSO. Resultados similares, mostrados na figura 28, são encontrados em outras deposições com HMDSO (FANELLI, 2010; FANG; CHEN; YU, 2001; KIM, 1997).

A partir dos dados apresentados, foi possível confirmar a presença de uma deposição polimérica produzida por um dispositivo que utiliza a técnica PECVD com o monômero HMDSO.

Tabela 6 – Posição no espectro do infravermelho para os diferentes modos vibracionais.

Número de Onda (cm⁻¹)	Modos Vibracionais
3400	-OH
2960	-CH ₃
2900	-CH _x
2130	-(Si-H)
1700	-(C=O)
1410	-Si-(CH ₃) _x
1260	-Si-(CH ₃) _x
1100	-Si-O-Si
1050	-(Si-O)
1025	-Si-CH ₂ -Si
930	-(Si-H)
850	-Si-(CH ₃) ₃
800	-Si-(CH ₃) ₂
680	-(Si-H)

Fonte: Própria.

5 CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um dispositivo de microdescarga operando em pressão atmosférica com capacidade de arrasto de vapores para geração de filmes poliméricos e tratamento de superfície de materiais. A deposição de filmes finos de HMDSO em substratos de vidro foi obtida com sucesso. Os filmes apresentaram os mesmos grupos moleculares presentes em trabalhos semelhantes que utilizaram a mesma técnica PECVD com sistemas em baixa pressão. O plasma foi produzido em dimensões submilimétricas, inicialmente no espaço entre o dielétrico capilar e o anodo (agulha) projetando-se para fora do capilar ao longo do fluxo do gás misturado ao vapor do monômero. Esta pluma que se estende para o exterior tem temperatura do elétron maior que a temperatura do gás. Nos dispositivos convencionais, o monômero sempre foi injetado diretamente na saída do plasma. Neste novo arranjo, a mistura entre o gás/monômero ocorre antes da chegada à região do plasma.

Foi notável que os parâmetros do dispositivo influenciaram a formação e as características das deposições. Utilizando gás argônio (Ar) e HMDSO como precursor foram obtidas deposições para vazão de 0,08 L/min com anodo posicionado sobre a agulha entre a distância de 8,0 mm a partir da ponta da agulha com potência de $0,63 \pm 0,08$ W. Apesar das limitações dos parâmetros do dispositivo, devido à tensão e potência da descarga, o parâmetro que mais influenciou nas características da deposição foi a proporção entre Ar/HMDSO ao qual só foi possível a formação de filme em uma razão específica, sendo que para altas concentrações de Ar ou baixas concentrações de HMDSO só houve a formação de líquido ou nenhuma deposição.

Os testes de adesão mostraram boa adesão dos filmes produzidos, particularmente na região da incidência da pluma sobre o substrato. O desprendimento do filme ocorre em algumas regiões na periferia da deposição. A caracterização dos filmes mostrou a presença dos grupos trimetilsilil $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, siloxano SiOSi e metino CH_x típicos em filmes poliméricos de HMDSO. Os testes de molhabilidade mostraram o aumento na hidrofobicidade da superfície, mais pronunciado no local da incidência da pluma, e reduzindo ao se afastar deste ponto.

Os resultados obtidos na deposição sugerem trabalhos futuros utilizando outros monômeros e também a multiplicação destas microdescargas para aumentar a área de tratamento dos materiais.

REFERÊNCIAS

- BÁRDOS, L.; BARÁNKOVÁ, H. Cold atmospheric plasma: sources, process and applications. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 23, p. 6705–6713, 2010.
- BASHIR, M., et al. Microplasma copolymerization of amine and Si containing precursors. **Thin Solid Films**, v. 564, p. 186–194, 2014.
- BECKER, K.H., SCHOENBACH, K.H., EDEN, J. G. Microplasmas and Applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, p. R55–R70, 2006.
- BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of Plasma Physics**. New York: Springer Verlag, 2004.
- BRYANT, P. M., et al. The use of a micro-cavity discharge array at atmospheric pressure to investigate the spatial modification of polymer surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 14, p. 2279–2288, 2010.
- CROOKES, W. The True Cathode Rays, **The New York Times Journal**, Philadelphia, 1896.
- 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.
- FANG, J.; CHEN, H.; YU, X. Studies on plasma polymerization of hexamethyldisiloxane in the presence of different carrier gases. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n. 9, p. 1434–1438, 2001.
- FOEST, R., SCHMIDT, M., BECKER, K. Microplasmas, an emerging field of low-temperature science and technology. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 248, p. 87–102, 2006.
- FRIDMANN, A., CHIROKOV, A., GUTSOL, A. Non-thermal Atmospheric Pressure Discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, p. R1–R24, 2005.
- HAQ, K. E., BEHRNDT, K. H., KOBIN, I. Adhesion mechanism of gold-underlayer film combinations to oxide substrates. **J. Vac. Sci. Tech.** v. 6, p. 148-152, 1969.
- HEIMANN, R. B. **Plasma Spray Coating: Principles and Applications**. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- KAYAMA, M. E. , SILVA, L.J., PRYSIAZHNYI, V., KOSTOV, K.G., ALGATTI, M.A., Characteristics of Needle-disk Electrodes Atmospheric Pressure Discharges Applied to Modify PET Wettability , **IEEE Trans. Plasma Sci.**, 2017.
- KIM, M. T. Deposition behavior of hexamethyldisiloxane films based on the FTIR analysis of Si-O-Si and Si-CH₃ bonds. **Thin Solid Films**, v. 311, p. 157–163, 1997.

KIM, Y. et al. Atmospheric pressure PECVD of SiO₂ thin film at a low temperature using HMDS / O₂ / He / Ar. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 4065-4069, 2009.

LANGMUIR, I. Oscillations in Ionized Gases. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v.14, p. 627-637, 1928.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. New York: John Wiley and Sons, 1994.

MARIOTTI, D., SANKARAN, R. M. Microplasmas for Nanomaterials Synthesis. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, p. 21, 2010.

MARTENS, U. et al. Deposition of Amorphous Hydrogenated carbon Nitride Films with a Dielectric Barrier Discharge. **Plasma Processes and Polymers**, v. 9, p. 647–651, 2012.

MERCHE, D.; VANDENCASTEELE, N.; RENIERS, F. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 520 (13), p. 4219-4236, 2012.

PREMKUMAR, P. A. et al. Smooth and self-similar SiO₂-like films on polymers synthesized in roll-to-roll atmospheric pressure-PECVD for gas diffusion barrier applications. **Plasma Processes and Polymers**, v. 7, n. 8, p. 635–639, 2010.

RAIZER, Y. P. **Gas Discharge Physics**. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1991.

RANGEL, E. C. Síntese e Tratamento de Materiais a Plasma, 2009. 138f. Tese (livre-docência) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2009. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/106712>>.

RAU, C.; KULISCH, W. Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers. **Thin Solid Films**, v. 249, n. 1, p. 28–37, 1994.

RITTS, A. C.; LIU, C. H.; YU, Q. S. SiO_x plasma thin film deposition using a lowerature cascade arc torch. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 4824-4829, 2011.

ROTH, J.R. **Industrial Plasma Engineering**. Londres: British Library, 1995. Vol 1: Principles.

SCHOENBACH, K.H., BECKER, K. 20 years of microplasma research: a status report. **The European Physical Journal D**, v. 70, p. 29, 2016.

SCHOENBACH, K. H.; MOSELHY, M.; SHI, W. Self-organization in cathode boundary layer microdischarges. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 13, n. 1, p. 177–185, 2004.

SHIMIZU, Y. et al. Fabrication of spherical carbon via UHF inductively coupled microplasma CVD. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. 2940–2944, 2003.

TACHIBANA, K. Current status of microplasma research. **Ieej Transactions on Electrical and Electronic Engineering**, v. 1, p. 145–155, 2006.

TAKAI, O. et al. Application of MO calculation to plasma-enhanced CVD using organosilicon compounds. **Bulletin of Materials Science**, v. 20, p. 817–822, 1997.

TOMAI, T. et al. Carbon materials syntheses using dielectric barrier discharge microplasma in supercritical carbon dioxide environments. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 41, p. 404–411, 2007.

VAN GESSEL, A. F. H. et al. Laser scattering on an atmospheric pressure plasma jet: disentangling Rayleigh, Raman and Thomson scattering. **Plasma Sources Sci. Technol.** 21, n° 1, p. 1-9, 2012.

WAGNER, A. J. et al. Experimental study of a planar atmospheric-pressure plasma operating in the microplasma regime. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 80, n. 6, 2009.

WILLIAMS, R. C., BACKUS, R. C. The electron-micrographic structure of shadow-cast films and surfaces. **J. Appl. Phys.**, 20, 98, 1949.

WOLF, R. A. **Atmospheric Plasma Surface Modification Effects**. Hoboken, NJ, USA, 2013.

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