

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Diego Rossi

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES a-C:H:Cl E a-C:H:Si:Cl PRODUZIDOS POR
DEPOSIÇÃO À VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO POR PLASMA (PECVD) E
DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (PIIID)

Sorocaba

2015

Diego Rossi

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES a-C:H:Cl E a-C:H:Si:Cl PRODUZIDOS POR
DEPOSIÇÃO À VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO POR PLASMA (PECVD) E
DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (PIID)

Dissertação de Mestrado apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

Orientador: Prof. Dr. Steven Frederick Durrant

Sorocaba

2015

Rossi, Diego.

Caracterização de filmes a-C:H:Cl E a-C:H:Si:Cl produzidos por deposição à vapor químico assistido por plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIIID). / Diego Rossi. Bauru, 2016.

137 f.: Il

Orientador: Steven Frederick Durrant.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

1. Filmes finos. 2. PECVD. 3. Gap Óptico. 4. Plasma. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATESTADO DE APROVAÇÃO - DEFESA

ATESTAMOS que **DIEGO ROSSI**, RG 27.139.062-1 SSP/SP, defendeu, no dia 21/12/2015, a dissertação intitulada "Caracterização de filmes a C:H:Cl e a C:H:Si:Cl produzidos por deposição à vapor químico assistido por plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIID)", junto ao Programa de Pós-graduação em CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, tendo sido "APROVADO".

Atestamos ainda que a obtenção do título dependerá de homologação pelo Órgão Colegiado competente.

Bauru, 21 de dezembro de 2015.


GETHIELY SILVA GASPARINI
Supervisor Técnico de Seção

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Steven F. Durrant pelos conhecimentos transmitidos, pela orientação deste trabalho e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva pelas análises Uv/Vis/NIR e por todo auxílio nos cálculos das constantes ópticas.

Ao Prof. Dr. Wido H. Schreiner pelas análises de XPS.

A Prof^a. Dr^a. Elidiane Cipriano Rangel, Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz e ao Prof. Dr. Jose Roberto Bortoleto pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Dr. Péricles Lopes Sant'Ana pelas contribuições técnicas.

A Dr^a. Rita de Cássia Cipriano Rangel pelos ensinamentos práticos de laboratório.

A Prof^a. Dr^a. Antonella Milella da Universidade de Bari Aldo Moro, Itália, pelas análises de XPS.

Ao Prof. Dr. Richard Landers do Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Campinas, pelas análises de XPS.

Ao amigo Thiago Nunes Pazinato (Mascherano) pela modelagem das figuras em software 3D.

Ao amigo MSc. Rafael Gustavo Turri pelo auxílio nos cálculos das constantes ópticas.

Ao Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino pelas análises de Uv/Vis.

A minha família, Donizeti R. Rossi, Devanir F. R. Rossi, Danilo Rossi e Chrissi Hagemeister pelo apoio incondicional em todos os momentos.

A minha futura esposa, Pâmela Scatena, pelo apoio e compreensão durante as longas jornadas de trabalho.

ROSSI, Diego. **Caracterização de Filmes a-C:H:Cl e a-C:H:Si:Cl Produzidos por Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD) e Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PIIID)**. 2015. 137f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, 2015.

Resumo

Este trabalho tem por finalidade a deposição de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado com silício (a-C:H:Si). Analisar a incorporação gradativa de cloro nos filmes, tornando-os clorados (a-C:H:Cl e a-C:H:Si:Cl). As técnicas utilizadas para a deposição dos filmes foram: (i) a deposição à vapor químico assistido por plasma (PECVD) e (ii) implantação iônica por imersão em plasma (PIIID). Os filmes foram produzidos a partir de misturas de vapores de propanol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, vapores de tetrametilsilano, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, vapores de clorofórmio, CHCl_3 , e argônio, Ar, respectivamente monômero 1, monômero 2, comonômero e gás plasmogênico. O aumento do clorofórmio na alimentação do reator acarretou em mudanças nas estruturas químicas do material depositado e também alterações nas suas características ópticas. Para averiguar as modificações nas propriedades ópticas dos filmes foram calculados o coeficiente de absorção, o índice de refração e o gap óptico com base em espectros de transmitância óptica na região do Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próximo, (Uv/Vis/NIR). As modificações nas estruturas químicas dos filmes foram analisadas por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier, FTIR, visando revelar os grupos químicos presentes nos filmes. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X, (XPS), foi a técnica utilizada para desvendar a composição química elementar dos filmes e a

concentração dos elementos presentes. As características de molhabilidade dos filmes foram medidas em um goniômetro, através da análise da interação da gota de um fluído com a superfície dos filmes. Espessuras medidas por perfilometria foram comparadas a valores teóricos provenientes das constantes ópticas.

Os resultados do XPS demonstraram a presença de cloro nos filmes, a concentração máxima obtida foi de $\sim 8\%$ at. Houve um aumento na taxa de deposição dos filmes em função do aumento da proporção de clorofórmio na entrada do reator. O ângulo de contato apresentou-se em torno de 75° para os filmes a-C:H:Cl e em torno de 80° para os filmes a-C:H:Si:Cl. As análises ópticas Uv/Vis/NIR apresentaram índice de refração de ~ 1.5 , calculadas por modelos computacionais iterativos, o gap de Tauc aumentou de 1,9 eV para 2,5 eV para filmes finos a-C:H clorados.

Palavras-chave: Filme fino, PECVD, constantes ópticas, UV/Vis/NIR.

ROSSI, Diego. **Films characterization of a-C:H:Cl and a-C:H:Si:Cl made by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) and Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIID)**. 2015. 137f. Dissertation (Master Degree on Material Science and Technology) – Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, 2015.

Abstract

Thin hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) and (a-C:H:Si) films were produced and the gradual incorporation of chlorine turn into a-C:H:Cl films and a-C:H:Si:Cl films. The a-C:H:Cl and a-C:H:Si:Cl films were produced by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) from mixtures of vapor of propane, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, tetramethylsilane, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, chloroform, CHCl_3 , and argon gas, Ar; respectively monomer 1, monomer 2, comonomer and argon gas. The increase of chloroform in the film composition resulted in changes in the chemical structure of the material and also changes in its optical characteristics. To investigate the changes in the optical properties of the films, the absorption coefficient, refractive index and band gap were calculated from optical transmittance spectra in the Ultraviolet, Visible and Near Infrared (Uv/Vis/NIR) regions. The modifications in chemical structures of the films were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy FTIR. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was the technique used to measure the chemical composition of the films. The wettability characteristics were measured using a goniometer, through the analysis of the interaction of a fluid drop on the surface of the films. Film thicknesses were measured using perfilometry and compared with theoretical values derived from optical data.

The XPS results showed chlorine in the film, and the maximum concentration was about 8% at. There was an increase in the deposition rate as

chloroform proportion reactor inlet was added. The contact angle showed around 75° to a-C:H:Cl films and around 80° to a-C:H:Si:Cl films. The optical analyses Uv/Vis/NIR showed refractive index of ~1.5, calculated for interactive computer models. The Tauc band gap increased from 1,9 eV to 2,5 eV for a-C:H chlorinated films.

Keywords: Thin film, PECVD, optical constants, UV / Vis / NIR.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.

Figura 2.1 – Ablação física (<i>sputtering</i>). Os átomos carbono de uma superfície sendo removidos por um plasma de argônio, através da transferência de energia cinética (colisões) dos íons acelerados para os átomos da superfície.	30
Figura 2.2 – Ablação química (<i>etching</i>). Os átomos de carbono da superfície de um material sendo removidos durante um plasma de oxigênio. A afinidade química entre os íons acelerados pela diferença de potencial e os átomos da superfície, formam compostos voláteis e são removidos pelo sistema de vácuo.	31
Figura 2.3 – Coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente, calculados por modelos computacionais baseado no método desenvolvido por Cisneros e Torres.	34
Figura 2.4 – Exemplo de determinação do gap óptico de um filme fino de carbono amorfo clorado através dos métodos E_{03} e E_{04} .	35
Figura 2.5 – Exemplo da determinação do gap óptico através da extrapolação da região linear do gráfico gerado por $(\alpha \cdot n \cdot E)^{1/2}$ em função da energia do fóton E .	36
Figura 2.6 – Espectro de absorção de energia na região do infravermelho (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}), sobre um filme fino a-C:H. A técnica FTIR elucida a presença das moléculas e grupos químicos que compõe o filme.	39
Figura 2.7 – Ilustração dos modelos vibracionais simétricos e assimétricos, por estiramento, deflexão e deformação.	41
Figura 2.8 – Método de obtenção de parâmetros fornecidos pela banda de absorção de um espectro infravermelho, para o cálculo da densidade relativa da ligação.	42

Figura 2.9 – Condição de equilíbrio das tensões superficiais nas interfaces sólido-líquido, líquido-vapor e sólido-vapor, e demonstração da formação do ângulo θ para análise de energia de superfície.	47
Figura 2.10 – Interações possíveis entre sólido, líquido e vapor para diferentes condições de energia de superfície. A ilustração apresenta variações do ângulo de contato do hidrofóbico (150°) ao hidrofílico (15°).	48
Figura 3.1 – Cuba de banho ultrassônico Cristófoli, SN USC-3881, utilizada no procedimento de limpeza das amostras.	51
Figura 3.2 – Ilustração representativa do reator e acessórios utilizados para fabricação de filmes finos pela técnica de PECVD. A numeração dos itens está descrita na tabela 3.1.	53
Figura 3.3 – Bomba de vácuo mecânica Edwards, E2M18, rotativa de palhetas.	55
Figura 3.4 – Válvula de controle do fluxo de gases no reator Edwards, LV 10K.	56
Figura 3.5 – (a) Sensor de pressão, MKS, de membrana capacitiva acoplado a válvula esférica, Edwards. (b) Controlador de pressão, MKS, interpreta os sinais elétricos enviados pelo sensor de pressão e os apresenta em um <i>display</i> digital.	57
Figura 3.6 – (a) Fonte de radiofrequência responsável pela obtenção e manutenção do plasma. (b) Casador de impedância analógico responsável por minimizar a potência refletida do plasma.	58
Figura 3.7 – (a) Painel da fonte de tensão negativa utilizada para implantação iônica. (b) Display digital do osciloscópio apresentando um gráfico 2D com os parâmetros do pulso de tensão negativa.	60

Figura 3.8 – Posições dos substratos no porta amostras (eletrodo inferior) do reator. As posições foram padronizadas para todas as deposições.	61
Figura 3.9 – Ilustração representativa das posições percorridas pela ponta do equipamento de perfilometria sobre a amostra com degrau, durante as medições de espessura.	63
Figura 3.10 – Identificação de componentes do equipamento de perfilometria utilizado para medição da espessura dos filmes.	64
Figura 3.11 – Fotografia do espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier, Jasco FT/IR-410.	65
Figura 3.12 – Fotografia do espectrômetro VG Microtech – ESCA 3000 utilizado para análise de composição química. Equipamento do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná sob responsabilidade de Prof. Dr. Wido Schreiner.	66
Figura 3.13 – Fotografia do espectrofotômetro Perkin Elmer, Lambda 1050. Equipamento do laboratório de filmes semicondutores da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Bauru-SP, utilizado sob autorização do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.	67
Figura 3.14 – Imagem produzida pela câmera filmadora do goniômetro, sendo processada pelo <i>software RHI 2001 Imaging</i> para medição do ângulo de contato, θ .	69
Figura 3.15 – (a) Goniômetro Ramé-Hart 100-00, utilizado para medição de ângulo de contato. (b) Gota de um fluido sendo formada pelo equipamento para leitura do ângulo de contato.	70
Figura 4.1 – Espessura dos filmes finos a-C:H:Cl em função do aumento da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.	78

Figura 4.2 – Taxa de deposição dos filmes finos a-C:H:Cl, em função do aumento da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.	79
Figura 4.3 – Espectros de absorção de energia na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , sobrepostos e deslocados no eixo Y, com a demarcação das principais bandas de absorção e seus respectivos números de onda.	80
Figura 4.4 – Cadeia carbônica da molécula de propanol.	81
Figura 4.5 – Densidade relativa de ligações C=O e CH calculadas a partir de bandas de absorção de energia na região do infravermelho para concentrações de clorofórmio de 0%, 10%, 20%, 30% e 40%.	84
Figura 4.6 – Concentração de carbono, oxigênio e cloro em porcentagem atômica para a série de filmes produzidos por PECVD com concentrações de clorofórmio de 0% até 40%.	85
Figura 4.7 – Espectros de transmitância Uv/Vis/NIR em função de λ (2000 nm a 200 nm) para as concentrações de 0%, 10%, 20%, 30% e 40% de CHCl_3 na alimentação do reator.	86
Figura 4.8 – Coeficiente de absorção, α , em função da energia, E , para filmes a-C:H:Cl com concentrações de 0% a 40% de CHCl_3 na alimentação do reator. Método de determinação do gap óptico através do modelo E_{03} , ($\alpha = 10^3\text{ cm}^{-1}$).	87
Figura 4.9 – Coeficiente de absorção, α , em função da energia, E , para filmes a-C:H:Cl com concentrações de 0% a 40% CHCl_3 na alimentação do reator. Método de determinação do gap óptico através do modelo E_{04} , ($\alpha = 10^4\text{ cm}^{-1}$).	88
Figura 4.10 – Gap óptico obtido pelo método E_{03} e E_{04} em função da concentração de clorofórmio na alimentação do reator dos filmes a-C:H:Cl produzidos por PECVD.	89

Figura 4.11 – Gap óptico obtido pelo método Tauc em função da concentração de clorofórmio na alimentação do reator, dos filmes a-C:H:Cl produzidos por PECVD.	90
Figura 4.12 – Índice de refração dos filmes a-C:H:Cl produzidos por PECVD em função da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.	91
Figura 4.13 – Ângulo de contato dos filmes a-C:H:Cl produzidos por PECVD em função da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.	92
Figura 4.14 – Formulação química do Tetrametilsilano.	95
Figura 4.15 – Espessura dos filmes finos a-C:H:Si:Cl fabricados por PECVD em função do aumento da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.	100
Figura 4.16 – A taxa de deposição dos filmes finos a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD em função da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.	101
Figura 4.17 – Espectros de absorção de energia na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} sobrepostos e deslocados no eixo Y com a identificação das principais bandas de absorção e seus respectivos números de onda.	102
Figura 4.18 – Densidade relativa de ligações Si-CH ₂ e Si-CH ₃ calculadas a partir de bandas de absorção de energia na região do infravermelho para concentrações de clorofórmio de 0%, 10%, 20%, 30% e 40%.	105
Figura 4.19 – Concentração de carbono, oxigênio e cloro em porcentagem atômica para os filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD, com concentrações de clorofórmio de 0% a 40%.	106

Figura 4.20 – Espectros de transmitância Uv/Vis/NIR em função de λ (2000 nm a 200 nm) para as concentrações de 0% a 40% de clorofórmio na alimentação do reator.	108
Figura 4.21 – Coeficiente de absorção, α , em função da energia do fóton, E , para filmes a-C:H:Si:Cl. Método de determinação do gap óptico através do modelo E_{03} , ($\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$).	109
Figura 4.22 – Coeficiente de absorção, α , em função da energia do fóton, E , para filmes a-C:H:Si:Cl. Método de determinação do gap óptico através do modelo E_{04} , ($\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$).	110
Figura 4.23 – Gap óptico obtido pelo método E_{03} e E_{04} em função da concentração de clorofórmio na alimentação do reator, para os filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD.	111
Figura 4.24 – Gap óptico obtido pelo método Tauc em função da concentração de clorofórmio na alimentação do reator para os filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD.	112
Figura 4.25 – Índice de refração dos filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD em função da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.	114
Figura 4.26 – Ângulo de contato dos filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD em função da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.	115
Figura 4.27 – Espessura dos filmes finos a-C:H:Si:Cl fabricados por PIID comparados com filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD.	120
Figura 4.28 – Taxa de deposição dos filmes finos a-C:H:Si:Cl fabricados por PIID comparados aos filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD nas condições $C_{Cl} = 0\%$ e $C_{Cl} = 40\%$.	121

Figura 4.29 – Espectros de absorção de energia na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} sobrepostos e deslocados no eixo Y com a identificação das principais bandas de absorção e seus respectivos números de onda.	122
Figura 4.30 – Concentração de carbono, oxigênio, silício e cloro em porcentagem atômica para os filmes produzidos por PIID e PECVD em $C_{Cl} = 0\%$ e $C_{Cl} = 40\%$.	124
Figura 4.31 – Ângulo de contato dos filmes produzidos por PIID e PECVD em $C_{Cl} = 0\%$ e $C_{Cl} = 40\%$.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Descrição dos itens listados na figura 3.2.	53
Tabela 3.2 – Características técnicas do espectrofotômetro Perkin Elmer, Lambda 1050 [37].	68
Tabela 4.1 – Parâmetros de deposição experimental visando a obtenção de filme fino a-C:H.	73
Tabela 4.2 – Alterações nos parâmetros da deposição teste 1.1 visando a formação de filmes a-C:H.	74
Tabela 4.3 – Alterações nos parâmetros da deposição teste 1.2 visando a formação de filmes a-C:H.	75
Tabela 4.4 – Parâmetros fixos de deposição da série de filmes a:C:H:Cl produzida por PECVD e as alterações nas proporções do gás e dos vapores inseridos na câmara de vácuo.	76
Tabela 4.5 – Número de onda e respectivos grupos químicos nos filmes a-C:H:Cl.	82
Tabela 4.6 – Parâmetros de deposição experimental visando a obtenção de filme fino a-C:H:Si.	96
Tabela 4.7 – Alterações nos parâmetros da deposição teste 2.1 visando a formação de filmes a-C:H:Si.	97
Tabela 4.8 – Alterações nos parâmetros da deposição teste 2.2 visando a formação de filmes a-C:H:Si:Cl.	98
Tabela 4.9 – Parâmetros fixos de deposição da série de filmes a-C:H:Si:Cl produzida por PECVD e as alterações nas proporções do gás e dos vapores inseridos na câmara de vácuo.	99

Tabela 4.10 – Número de ondas e respectivos grupos químicos nos filmes a-C:H:Si:Cl.	104
Tabela 4.11 – Parâmetros de deposição experimental visando a obtenção de filme fino a-C:H:Si.produzidos por PIID	115
Tabela 4.12 – Parâmetros fixos de deposição dos filmes a-C:H:Si:Cl produzidos pela técnica PIID e as alterações na proporção do gás e dos vapores inseridos na câmara de vácuo.	118
Tabela 4.13 – Número de ondas e grupos químicos dos filmes a-C:H:Si:Cl.	123

Sumário

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	9
LISTA DE TABELAS.....	16
1 - INTRODUÇÃO.....	21
2 - REVISÃO TEÓRICA.....	23
2.1 – Filmes Finos.....	23
2.2 – Plasma.....	23
2.2.1 – Plasma de Descarga Luminescente.....	24
2.2.1.1 – Excitação de Elétrons a Estados Metaestáveis.....	24
2.2.1.2 – Íons Positivos e Negativos.....	25
2.2.1.3 – Polimerização por Plasma.....	26
2.3 – Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD).....	27
2.4 – Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PIID).....	28
2.5 – Ablação.....	29
2.5.1 – <i>Sputtering</i>	30
2.5.2 - <i>Etching</i>	31
2.6 – Propriedades Ópticas.....	32
2.7 – Técnicas para Caracterização.....	37
2.7.1 – Perfilometria.....	38
2.7.2 – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	39
2.7.2.1 – Densidade Relativa das Ligações.....	42
2.7.3 – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS).....	44
2.7.4 - Espectroscopia de Transmitância no Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próximo (Uv/Vis/NIR).....	45

2.7.5 – Goniometria	46
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	49
3.1 – Seleção e Dimensões de Substratos.	49
3.2 - Limpeza de Substratos.	50
3.3 - Descrição do Equipamento.....	52
3.3.1- Reator.	52
3.3.2 – Bomba de Vácuo.....	55
3.3.3 – Válvulas Reguladoras de Fluxo.	55
3.3.4 – Sensor e Controlador de Pressão.	57
3.3.5 – Fonte de Radiofrequência.	58
3.3.6 – Fonte de Tensão Negativa.	59
3.3.7 – Operação do Reator.....	60
3.4 – Caracterização das Amostras.	62
3.4.1 – Perfilômetro.....	62
3.4.2 – Espectrômetro de Absorção no Infravermelho (FTIR).	65
3.4.3 – Espectrômetro de Fotoelétrons de Raios-X (XPS).	66
3.4.4 - Espectrofotômetro de Transmissão no Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próximo (Uv/Vis/NIR).	67
3.4.5 – Goniômetro.	68
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1 – Compostos a-C:H:Cl. (PECVD)	71
4.1.1 – Testes Preliminares de Deposição.	72
4.1.2 – Parâmetros de Deposição.....	75
4.1.3 – Espessura e Taxa de Deposição.....	77
4.1.4 – Grupos Químicos (FTIR)	79

4.1.4.1 – Densidade Relativa das Ligações	83
4.1.5 – Composição Química (XPS).....	84
4.1.6 – Óptica (Uv/Vis/NIR)	86
4.1.6.1 - Índice de Refração.	91
4.1.7 – Ângulo de Contato	92
4.2 – Compostos a-C:H:Si:Cl. (PECVD).	94
4.2.1 – Testes Preliminares de Deposição.	95
4.2.2 – Parâmetros de Deposição	99
4.2.3 – Espessura e Taxa de Deposição.....	100
4.2.4 – Grupos Químicos (FTIR)	102
4.2.4.1 – Densidade Relativa das Ligações	104
4.2.5 – Composição Química (XPS).....	106
4.2.6 – Óptica (Uv/Vis/NIR)	107
4.2.6.1 – Índice de Refração	113
4.2.7 – Ângulo de Contato	114
4.3 – Compostos a-C:H:Si:Cl. (PIIID).....	116
4.3.1 – Testes Preliminares de Deposição.	116
4.3.2 – Parâmetros de Deposição	118
4.3.3 – Espessura e Taxa de Deposição.....	119
4.3.4 – Grupos Químicos (FTIR)	122
4.3.5 – Composição Química (XPS).....	124
4.3.6 – Ângulo de Contato	125
5 - CONCLUSÕES.....	126
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
7 - APÊNDICE.	135

1 - INTRODUÇÃO

Plasma é uma fase gasosa composta por espécies altamente reativas e é gerado quando quantidades suficientes de energia são fornecidas a um vapor ou gás, tornando-o ionizado ou parcialmente ionizado [1].

Os elétrons livres do plasma no interior do reator tem energia cinética alta, podendo alcançar mais de 15 eV na sua distribuição, porém a temperatura dos átomos no interior do reator é próxima a do ambiente externo, evitando assim a degradação térmica dos materiais em produção ou sob tratamento. Nestas condições o plasma é denominado frio.

A técnica de Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD) é bem estabelecida entre os métodos de deposição de filmes finos (da ordem de 1 μ m) [2].

Revestimentos por filmes finos ou modificações de superfícies pelo processo de plasma podem ser utilizados para melhorar propriedades sem alterar as características volumétricas do material.

Propriedades físicas dos filmes, como a resistividade elétrica, o índice de refração e a dureza dependem diretamente da composição e da estrutura química. Consequentemente, tais propriedade dependem de parâmetros do sistema, como monômero utilizado e a potência aplicada. O controle das condições de deposição nos permite selecionar as propriedades físicas dos filmes para uso em diversas aplicações, como por exemplo, camadas isolantes, membranas seletivas e janelas ópticas.

Plasmas contendo compostos clorados vem sendo amplamente utilizados para modificar propriedades superficiais, por exemplo, Inagaki et al utilizaram plasmas contendo CCl_4 para clorar a superfície de polímeros convencionais [3,4].

Neste trabalho: (i) vapores orgânicos de propanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$), misturados com argônio (Ar) e vapores de clorofórmio (CHCl_3) sob baixa pressão (da ordem de 0,1Torr.) e (ii) vapores orgânicos de tetrametilsilano ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), misturados com argônio (Ar) e vapores de clorofórmio (CHCl_3) sob baixa pressão foram expostos a um campo elétrico em um reator de plasma com eletrodos paralelos. O objetivo era investigar as estruturas e composições químicas dos filmes formados e suas propriedades ópticas.

Poucos trabalhos foram encontrados sobre filmes finos de a-C:H:Cl e a-C:H:Si:Cl obtidos por PECVD ou PIID. Uma exceção é uma publicação que relata sobre filmes finos a-C:H:Cl produzidos a partir de C_2H_2 , CHCl_3 e argônio. O cloro nos filmes influenciou diretamente as propriedades ópticas, por exemplo, houve um aumento do gap óptico para mais de 3 eV quando clorados [5].

2 - REVISÃO TEÓRICA

2.1 – Filmes Finos.

Filmes finos são definidos como películas delgadas com dimensões da ordem de nanômetros até alguns micrômetros [6]. Para controle e caracterização, estas películas são produzidas sobre plaquetas sólidas e planas, denominadas substratos.

2.2 – Plasma.

O plasma é definido como um gás ionizado, gerando um ambiente complexo composto por átomos e moléculas nos seus estados fundamentais ou excitados e radicais livres [1,7]. A energia necessária para produzir plasma pode ser fornecida na forma de calor, descargas elétricas, radiação e combustão.

O plasma mais comum é excitado através de campos elétricos (alternados ou contínuos) aplicados a gases ou vapores sob baixa pressão. Os elétrons são acelerados pelo campo elétrico e adquirem elevada energia cinética, colidem de forma inelástica com átomos e moléculas, e dão origem a espécies reativas [8].

2.2.1 – Plasma de Descarga Luminescente.

Plasmas gerados em gases ou vapores sob baixa pressão geralmente emitem luz e são conhecidos como plasma de descarga luminescente. A transferência de energia cinética durante colisões inelásticas no plasma promovem elétrons para estados energéticos mais elevados. Geralmente os estados excitados em átomos e moléculas são instáveis e o retorno destes elétrons para seus estados fundamentais podem ocorrer mediante liberação de energia na forma de fóton [9].

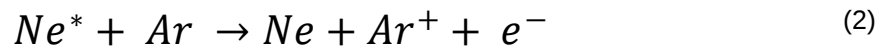
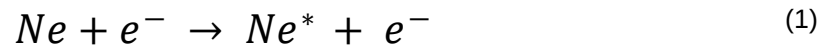
A região da descarga luminescente é mantida entre os dois eletrodos, catodo e anodo. O anodo recebe a energia fornecida por uma fonte e o catodo é aterrado. Espécies carregadas positiva e negativamente são aceleradas em sentidos opostos, colidem entre si transferindo energia e promovendo tipos diferentes de excitações: rotacionais, vibracionais, eletrônicas, estados metaestáveis, ionização positiva e ionização negativa. Além das excitações, o plasma promove a formação de radicais livres.

2.2.1.1 – Excitação de Elétrons a Estados Metaestáveis.

Os estados metaestáveis são níveis de excitação de vida relativamente longa, gerados por colisões entre elétrons e átomos. Os estados metaestáveis contribuem significativamente para o processo de ionização indireta, onde a transferência de energia necessária para ionização poderá ser menor que a do estado fundamental.

O Efeito *Penning* é de fundamental importância quando se trata de processos de ionização indireta, através de estados metaestáveis. Descoberto em

1937 pelo alemão *Frans Michel Penning* a tensão necessária para produzir o plasma reduz de forma considerável, por exemplo, quando 0,1 % de argônio é misturado ao neônio.

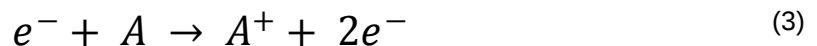


A formação de neônio no estado metaestável (Ne^{*}) ioniza os átomos de argônio presentes no plasma, sendo que a energia de excitação do estado metaestável do neônio é menor que a energia de ionização do argônio.

2.2.1.2 – Íons Positivos e Negativos.

Os íons são formados pela ejeção de elétrons dos orbitais dos átomos, ou pela aquisição de elétrons livres por átomos ou moléculas neutras.

Íons positivos são obtidos pelo fornecimento energia, elétrons acelerados pelo campo elétrico, ganham energia cinética e colidem de forma inelástica com átomos, transferindo energia suficiente para ejetar elétrons dos orbitais. No plasma colisões sucessivas acontecem, desprendendo novos elétrons, que por sua vez são acelerados pela diferença de potencial, gerando uma reação em cascata.



Átomos da tabela periódica com elevada eletronegatividade, como por exemplo, cloro, flúor, bromo e oxigênio, podem capturar elétrons livres do plasma, formando íons negativos [10].



2.2.1.3 – Polimerização por Plasma.

A polimerização à plasma utiliza vapores ou gases sob baixa pressão que possam ser fragmentados pela ação de um campo elétrico (radiofrequência). Na técnica de polimerização o monômero é decomposto em átomos e moléculas menores que se recombina dando origem a novas moléculas, que por sua vez poderão ser novamente dissociadas pelo plasma. Deste modo, as ações sucessivas de fragmentação e recombinação das espécies químicas darão origem ao novo filme polimérico.

As ligações químicas das moléculas inseridas no reator podem ser quebradas ao receber a energia de concepção do plasma, formando radicais livres. As ligações químicas pendentes ficam disponíveis para novas combinações, podendo formar novas estruturas [11].

2.3 – Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD).

O PECVD, sigla para *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, consiste na aplicação do plasma de descarga luminescente para a produção de filmes finos, derivados de monômeros sucessivamente fragmentados e recombinados, depositados sobre uma superfície dentro do reator [12,13].

O processo de formação de filme consiste na quebra das moléculas de um monômero, gasoso ou vaporizado, pelo plasma. As moléculas dissociadas tornam-se reativas e se depositam nas superfícies expostas a descarga do plasma de forma aleatória, formando filme ou óleo [14]. Os filmes depositados por tal processo tipicamente apresentam estruturas desordenadas e entrelaçadas [12], são homogêneos, uniformes e tem boa aderência a diversos tipos de superfícies [8].

O processo de polimerização a plasma é caracterizado pela forma à qual o filme é obtido. Cada vez que uma espécie livre do plasma se depara com a superfície do filme ela pode ser incorporada, processo que prioriza a formação de ligações covalentes, estruturas ramificadas e entrelaçadas. Polímeros formados por plasma não possuem estruturas moleculares sistematicamente repetidas, comum nos materiais poliméricos convencionais [8].

Filmes obtidos por esta técnica tem inúmeras aplicações práticas, como por exemplo, revestimentos antiaderentes, camadas impermeabilizantes, materiais biocompatíveis e componentes ópticos e eletrônicos [7,15].

Para a técnica de PECVD tipos de reatores diferentes podem ser utilizados. Alterações estruturais como geometria da câmara de vácuo, posição dos eletrodos, posição do porta amostra e tipos de fontes de excitação geram uma gama

de aparatos experimentais diferentes, dentro de uma mesma técnica [7].

Parâmetros como a potência de excitação, pressão do sistema, temperatura dos substratos, fluxo de gases ou vapores e o tipo do monômero são configuráveis no processo de PECVD.

2.4 – Implantação iônica por Imersão em Plasma (PIIID).

O PIIID, sigla para *Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, consiste na realização de implantação iônica durante um processo de deposição à vapor químico assistido por plasma [16].

O processo de implantação iônica consiste no bombardeamento de matéria por espécies eletricamente carregadas aceleradas por um campo elétrico, quando a faixa de energia varia de dezenas de KeV até MeV os íons podem entrar e permanecem no material alvo. [17]. Os íons incidentes podem desencadear uma série de reações como a ejeção de elétrons e átomos da superfície, o deslocamento de átomos no interior do material e excitação eletrônica resultando em emissão de energia.

As transferências de energia dos íons para o sólido, proveniente de diversas espécies químicas aceleradas provocam modificações estruturais e químicas no material bombardeado, alterando propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas [18]. Modificações significativas no material alvo dependem diretamente dos parâmetros utilizados para implantação iônica, tais como a espécie

utilizada como projétil, a energia cinética dos íons e a quantidade de íons implantados por unidade de área.

No processo de implantação iônica por imersão em plasma o eletrodo porta amostras recebeu pulsos de tensão negativa, acelerando os íons gerados pelo plasma, em direção ao alvo. Fatores como a composição química e taxa de deposição dos filmes são alterados à medida que íons são implantados [16]. Um filme crescido sob implantação iônica por imersão em plasma tem características diferentes de filmes produzidos através da técnica de deposição à vapor químico assistido por plasma. A intensidade das modificações inseridas pela implantação podem ser alteradas pela magnitude da tensão negativa, pela frequência e pelo período de aplicação do pulso, induzindo modificações na composição, densidade e energia do plasma [19].

2.5 – Ablação.

Materiais de uma superfície podem ser removido durante a exposição a um plasma através do processo de ablação. A ablação pode ocorrer de duas formas: (i) interações físicas com o material da superfície (*sputtering*) ou (ii) através de interações químicas com átomos da superfície (*etching*) [8].

Plasmas com características de ablação são largamente utilizados na fabricação de *microchips*. Camadas diferentes são depositadas e removidas sobre máscaras específicas formando um *wafer* [20]. A produção de micro componentes é possível, pois o plasma tem características seletivas, atacando através de corrosão algumas regiões ao mesmo tempo que é inofensivo a outras.

2.5.1 – Sputtering

O processo de ablação física, *sputtering*, ocorre quando íons positivos do plasma colidem com a superfície do material e ejetam átomos da superfície. É importante salientar que a remoção é feita pelo impacto entre os íons acelerados e o material, sem que haja interação química entre o íon projétil e o material do alvo.

Para eficácia no processo de *sputtering*, fatores como a energia de ligação dos átomos do alvo, a massa do íon projétil e o livre caminho médio percorrido pelos íons deverão ser considerados.

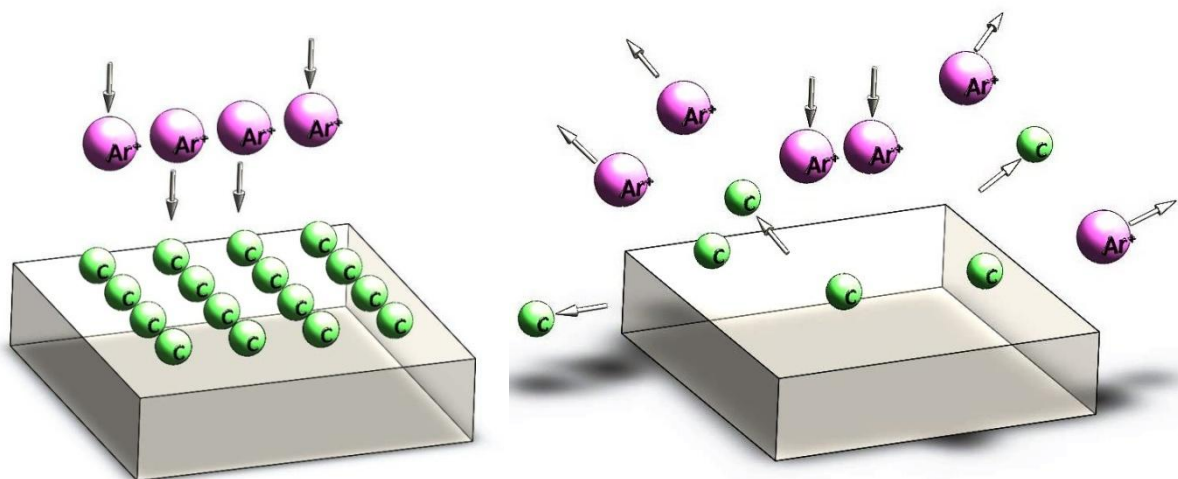


Figura 2.1 – Ablação física (*sputtering*). Os átomos carbono de uma superfície sendo removidos por um plasma de argônio, através da transferência de energia cinética (colisões) dos íons acelerados para os átomos da superfície.

A figura 2.1 ilustra um exemplo do processo de *sputtering*, quando um plasma é gerado por íons de argônio. Os íons relativamente pesados do argônio são acelerados em direção ao alvo e transferem energia para a superfície do material, fragmentando-o para fase gasosa. Como o argônio é um gás inerte os íons projéteis não se ligam quimicamente com o material do alvo.

2.5.2 - Etching

O processo de ablação química, *etching*, ocorre quando os íons acelerados pela diferença de potencial do plasma e os átomos ejetados da superfície do material reagem quimicamente, formando compostos voláteis.

Para eficácia no processo de *etching*, fatores como a energia de ligação dos átomos do alvo e a afinidade química entre os íons acelerados e o material do alvo deverão ser considerados.

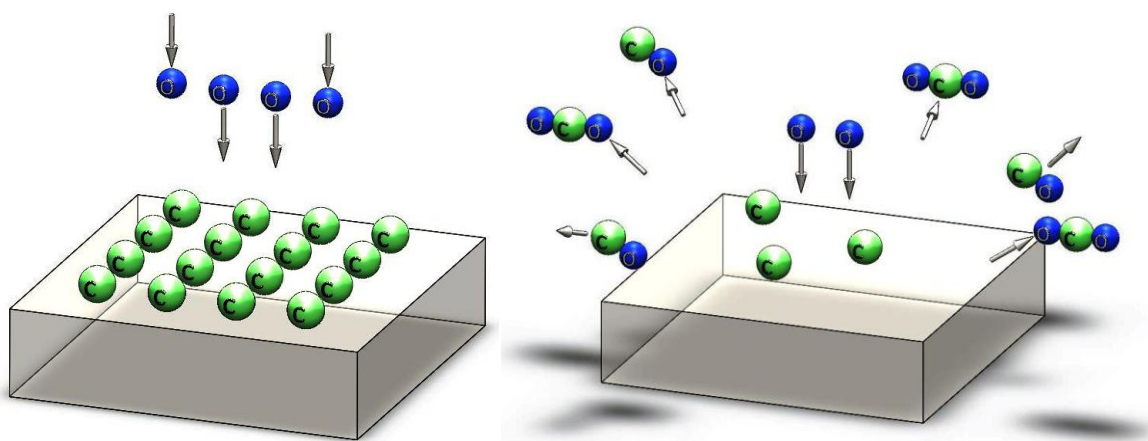


Figura 2.2 – Ablação química (*etching*). Os átomos de carbono da superfície de um material sendo removidos durante um plasma de oxigênio. A afinidade química entre os íons acelerados pela diferença de potencial e os átomos da superfície, formam compostos voláteis e são removidos pelo sistema de vácuo.

A figura 2.2 ilustra um exemplo do processo de *etching*. Um metal contaminado por elementos orgânicos em sua superfície é submetido a um plasma de oxigênio para sua limpeza. O ataque por íons de oxigênio a superfície contaminada por resíduos de carbono inicia uma reação química onde o oxigênio se liga aos átomos de carbono podendo formar moléculas CO e CO₂.

Um metal oxidado pode ser reduzido através de um plasma de hidrogênio. O oxigênio da superfície se recombinará com o hidrogênio do plasma podendo formar moléculas como OH e H₂O.

2.6 – Propriedades Ópticas

O espectro de radiação eletromagnética tem comprimentos de onda, relativamente grandes, da ordem de 10⁵ m em ondas de rádio até comprimentos de onda na faixa dos raios γ , da ordem de 10⁻¹² m . A radiação eletromagnética viaja através do vácuo na velocidade da luz, c , (aproximadamente 3 x 10⁸ m/s) de forma que pode ser relacionada ao comprimento de onda, λ e a frequência, ν (Hertz) através da equação:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (5)$$

A radiação também pode ser expressa na forma de pacotes de energia chamados fótons. Os fótons possuem valores específicos de energia e podem ser relacionados através da equação:

$$E = h \cdot \nu \quad (6)$$

Onde h é a constante de Planck (6,63x10⁻³⁴ Js) e ν é a frequência.

As equações 5 e 6 podem ser relacionadas substituindo a frequência, ν , em uma das equações, assim estabelecendo uma relação inversamente

proporcional entre a energia do fóton e o comprimento de onda [21], expresso pela equação:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (7)$$

O índice de refração, n , é obtido pela razão entre a velocidade da luz no vácuo, c , e a velocidade da luz no meio, c_v . A luz que é transmitida pelo interior de materiais transparentes ou translúcidos sofre uma redução em sua velocidade e é desviada quando atravessa a interface entre materiais distintos, esse fenômeno é conhecido como refração. O índice de refração é sempre um número adimensional maior que um.

$$n = \frac{c}{c_v} \quad (8)$$

O coeficiente de absorção, α , de um material é determinado pela radiação eletromagnética absorvida por polarizações eletrônicas e transições eletrônicas nas bandas de valência de um material [22]. O coeficiente de absorção é uma característica específica de cada material, mas varia de acordo com o comprimento de onda incidente. A determinação do coeficiente de absorção é obtida pela equação:

$$\alpha = -\frac{1}{h} \ln \frac{I_t}{I_0} \quad (9)$$

Onde:

- h - Espessura do filme.
- I_t – Intensidade da radiação transmitida.
- I_0 Intensidade da radiação incidente.

O índice de refração e o comprimento de onda são valores obtidos na região de baixa absorção do espectro de transmitância de forma iterativa, através de modelos computacionais baseados no método de Torres e Cisneros [23,24]. A figura 2.3 apresenta o coeficiente de absorção em função da energia do fóton calculado de forma iterativa a partir de espectros de Uv/Vis/NIR de um filme fino de carbono amorfo.

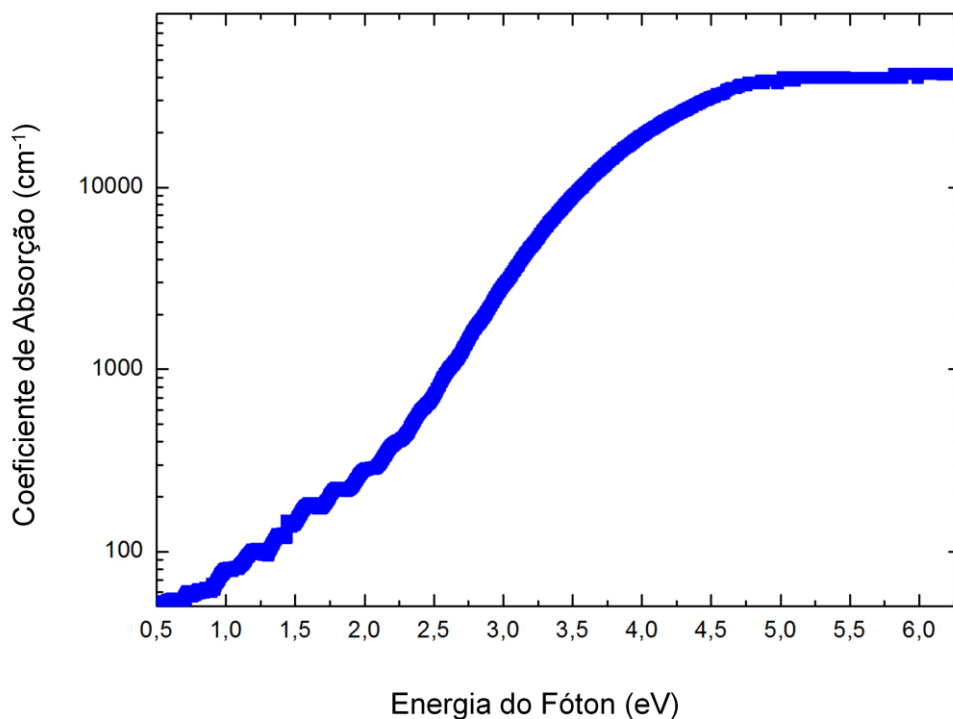


Figura 2.3 – Coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente, calculados por modelos computacionais baseado no método desenvolvido por Cisneros e Torres.

O gap óptico de um material é o afastamento energético entre os estados vazios da banda de condução e os estados ocupados da banda de valência [24]. Neste trabalho foram utilizados três métodos diferentes de obtenção do gap óptico, o modelo E_{03} , o modelo E_{04} e o modelo de Tauc.

A definição do gap óptico pelos métodos E_{03} e E_{04} são os valores da energia do fóton correspondentes ao coeficiente de absorção, α , de 1000 cm^{-1} e ao coeficiente de absorção, α , de 10000 cm^{-1} respectivamente. A figura 2.4 apresenta a determinação do gap através dos métodos E_{03} e E_{04} .

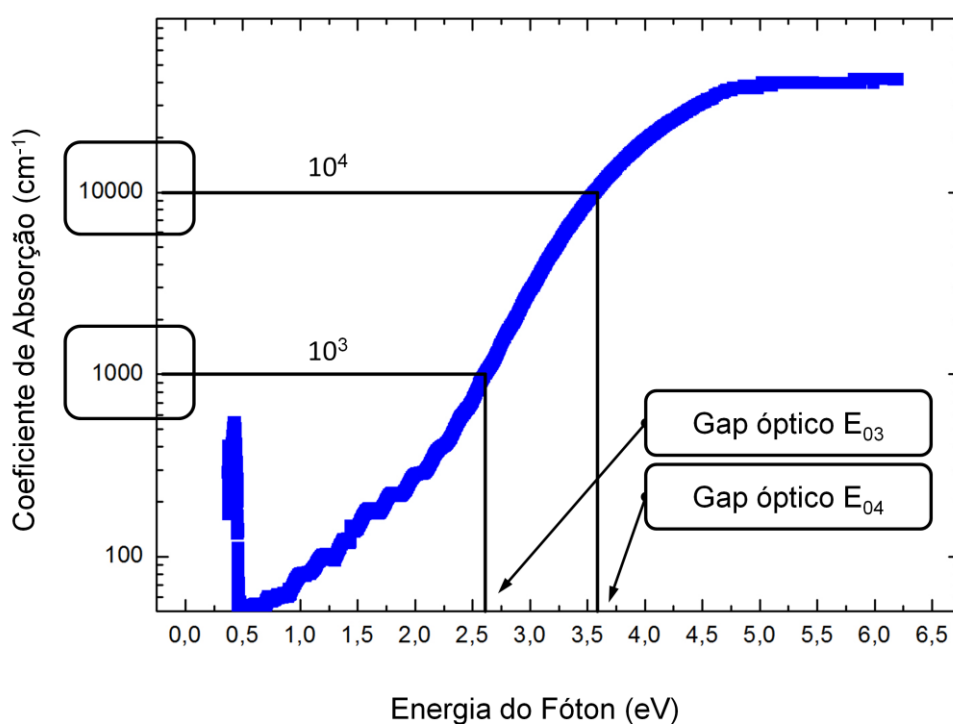


Figura 2.4 – Exemplo de determinação do gap óptico de um filme fino de carbono amorfo clorado através dos métodos E_{03} e E_{04} .

O gap óptico calculado pelo modelo de Tauc consiste no desenvolvimento do gráfico de $(\alpha \cdot n \cdot E)^{1/2}$ em função da energia do fóton, E . A partir do gráfico gerado, o valor do gap provem da extrapolação da região linear do gráfico até o eixo das abscissas. A interseção da extrapolação do gráfico com o eixo fornece o gap óptico conforme a figura 2.5.

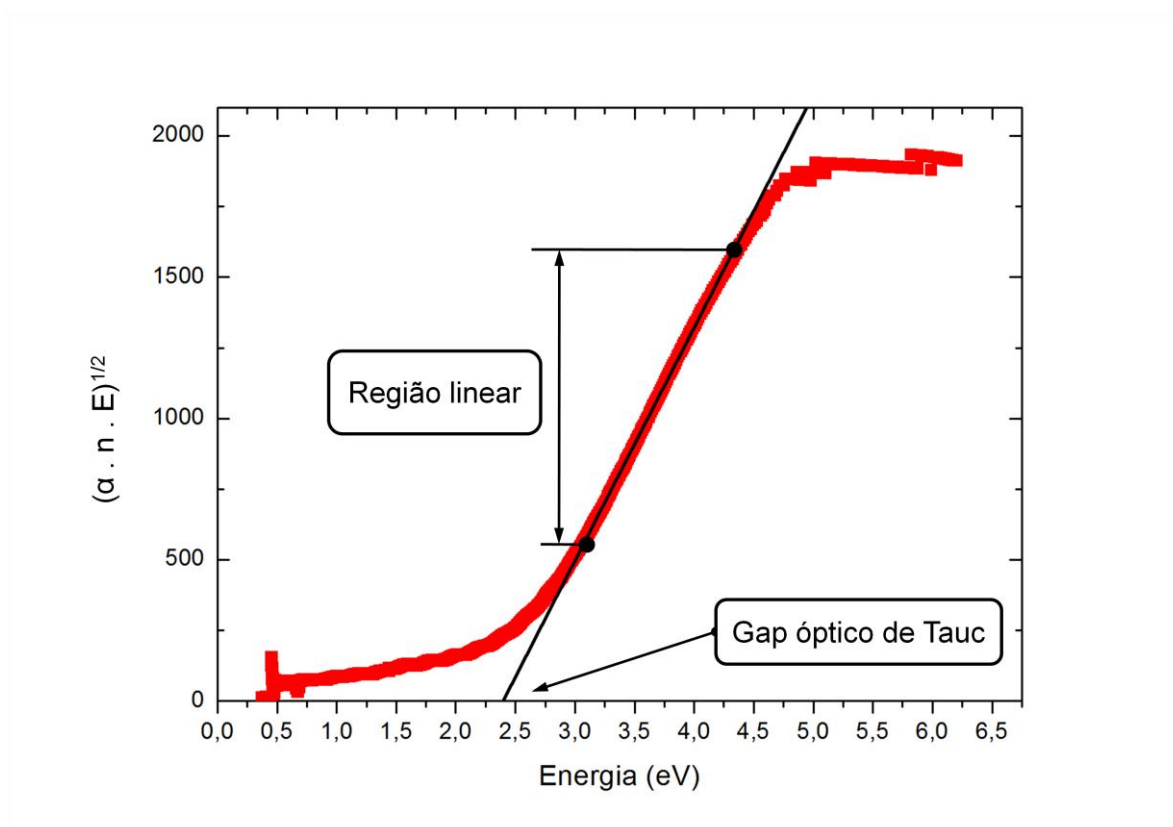


Figura 2.5 – Exemplo da determinação do gap óptico através da extrapolação da região linear do gráfico gerado por $(\alpha \cdot n \cdot E)^{1/2}$ em função da energia do fóton E .

Caso o gráfico gerado por $(\alpha \cdot n \cdot E)^{1/2}$ em função da energia do fóton, E , não exibir a região linear demonstrada na figura 2.5 o método de obtenção do gap de Tauc não poderá ser utilizado.

2.7 – Técnicas para Caracterização.

As técnicas de caracterização são necessárias para qualificarmos e quantificarmos materiais provenientes de experimentos, como por exemplo, filmes finos depositados a plasma. As técnicas são escolhidas de acordo com o tipo de material a ser caracterizado. As análises selecionadas para este trabalho são:

- Perfilometria – Para medir a espessura do filme e calcular a taxa média de deposição.
- Espectroscopia de Absorção no Infra Vermelho (FTIR) – Elucidar a estrutura química do material através da interação com radiação eletromagnética com comprimento de onda específico.
- Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) – Quantificar a composição química elementar dos filmes.
- Espectroscopia de Transmitância no Ultravioleta/Visível (Uv/Vis/NIR) – Para calcular as propriedades ópticas dos filmes.
- Goniometria – Para medir o ângulo de contato entre gotas de um fluído e a superfície do filme, permitindo desvendar a energia de superfície do filme.

2.7.1 – Perfilometria

O perfilômetro é um aparelho destinado principalmente a medições de espessura e rugosidade. Quando filmes finos depositados a plasma são analisados, outro parâmetro importante a ser revelado é a taxa de deposição, R , obtido através da razão entre a espessura, h , do filme e o tempo de deposição, t , conforme equação 10.

$$R = \frac{h}{t} \quad (10)$$

O aparelho funciona através do escaneamento mecânico da amostra sobre um comprimento pré determinado pelo operador. Uma ponta esférica de diamante desloca-se horizontalmente sobre a amostra. As oscilações verticais da ponta são captadas por um sensor, que por sua vez, transforma as oscilações mecânicas em sinais elétricos. Os sinais elétricos são amplificados e enviados a um software específico, para serem compilados. Através destes dados, um gráfico do perfil da superfície escaneada é gerado na tela do computador.

Uma câmera filmadora acompanha o movimento do cabeçote da máquina onde a ponta de diamante está acoplada, facilitando assim, o posicionamento e a visualização da amostra na base do perfilômetro. A máquina também é equipada com uma mesa de coordenadas, que possibilita a movimentação da amostra sem o manuseio direto.

2.7.2 – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).

Esta técnica analisa a interação da radiação eletromagnética na faixa do infravermelho com o material. A região do infravermelho compreende um número de onda de 12.500 cm^{-1} a 200 cm^{-1} ($50\text{ }\mu\text{m}$ a $0,8\text{ }\mu\text{m}$), porém o equipamento limita a varredura do espectro eletromagnético a faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} ($25\text{ }\mu\text{m}$ a $2,5\text{ }\mu\text{m}$). Essa região é especialmente selecionada para investigar a estrutura química dos materiais, pois corresponde a frequência de vibração natural da maioria das ligações químicas e grupos moleculares.

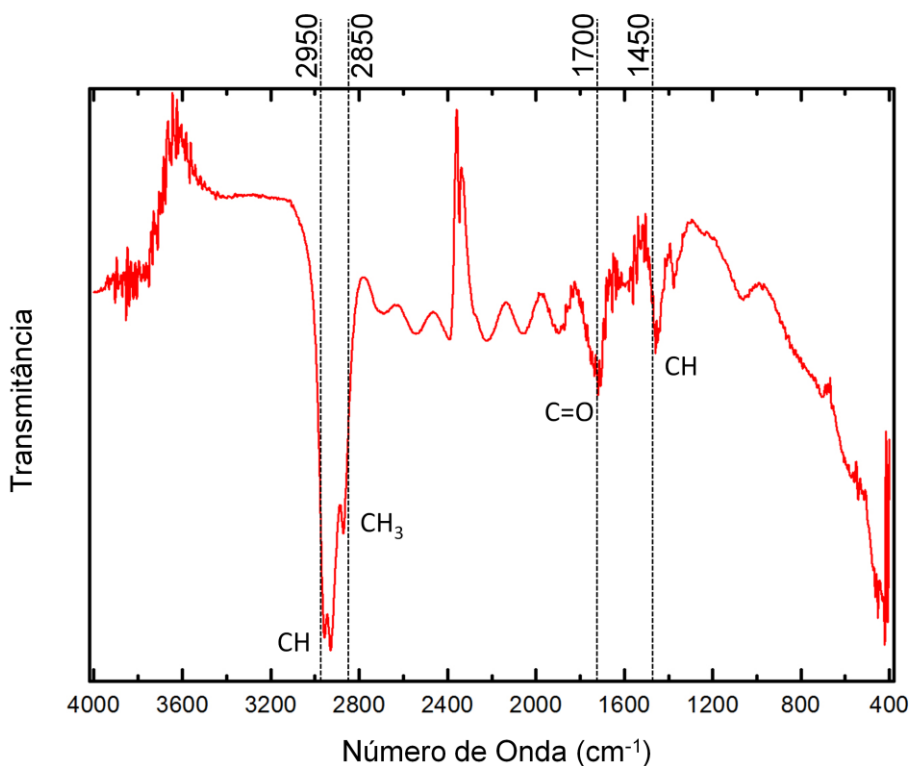


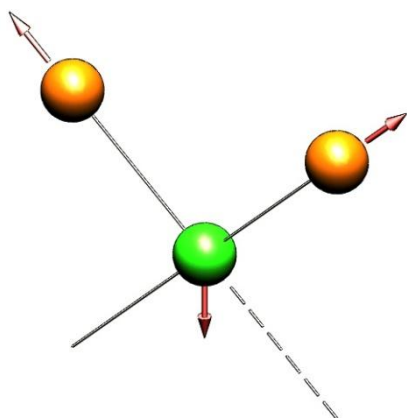
Figura 2.6 – Espectro de absorção de energia na região do infravermelho (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}), sobre um filme fino a-C:H. A técnica FTIR elucida a presença das moléculas e grupos químicos que compõe o filme.

A identificação dos compostos ocorre quando existe absorção de luz pelo material analisado. O detector capta a diferença entre a energia incidente e a energia transmitida e traça um espectro com bandas de absorção de energia em seus determinados números de onda.

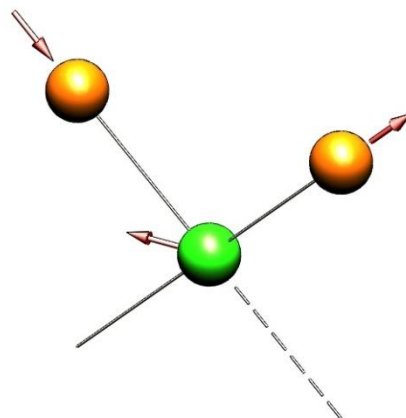
As ligações químicas e grupos químicos possuem frequências vibracionais e rotacionais bem definidas, correspondentes aos níveis de energia. Durante a varredura, a amostra é exposta a diferentes comprimentos de onda e absorve luz quando a frequência incidente corresponde a energia vibracional de uma ligação.

A frequência de vibração da molécula depende da força da ligação química e da massa dos átomos nas extremidades da ligação. Existem dois tipos principais de vibração: (i) o estiramento, onde ocorre a variação das distâncias interatômicas e (ii) a deformação angular, onde o ângulo da ligação é variável. As frequências absorvidas pelas amostras são comparadas com frequência tabeladas para a identificação das ligações moleculares [25].

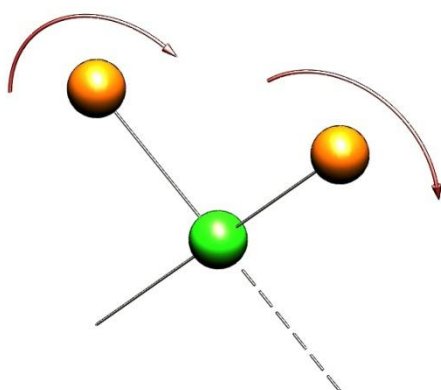
A figura 2.7 apresenta os principais tipos de vibrações moleculares que podem ser identificadas pela técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho.



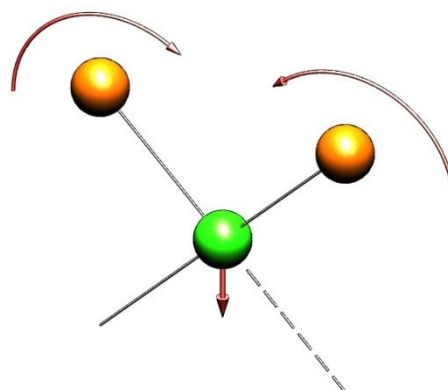
Estiramento simétrico.



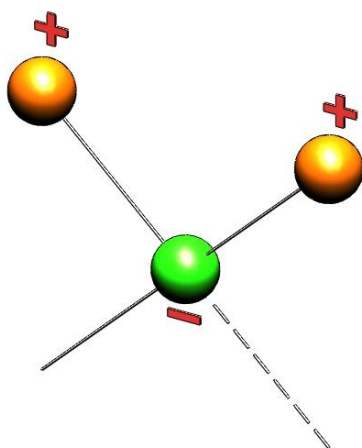
Estiramento assimétrico.



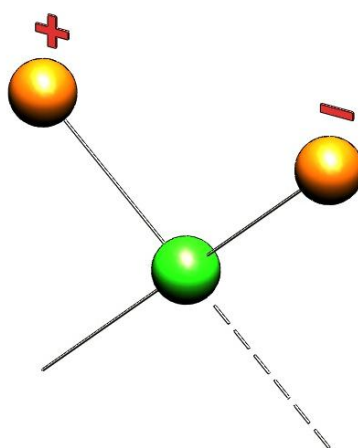
Deflexão simétrica no plano. (balanço)



Deflexão assimétrica no plano. (tesoura).



Deformação simétrica fora do plano (leque).



Deformação assimétrica fora do plano (tesoura)

Figura 2.7 – Ilustração dos modelos vibracionais simétricos e assimétricos, por estiramento, deflexão e deformação.

2.7.2.1 – Densidade Relativa das Ligações.

As densidades relativa das ligações podem ser calculadas através de uma técnica empregada por *Landford* e *Rand*, para encontrar a concentração de grupos funcionais de filmes SiN [26].

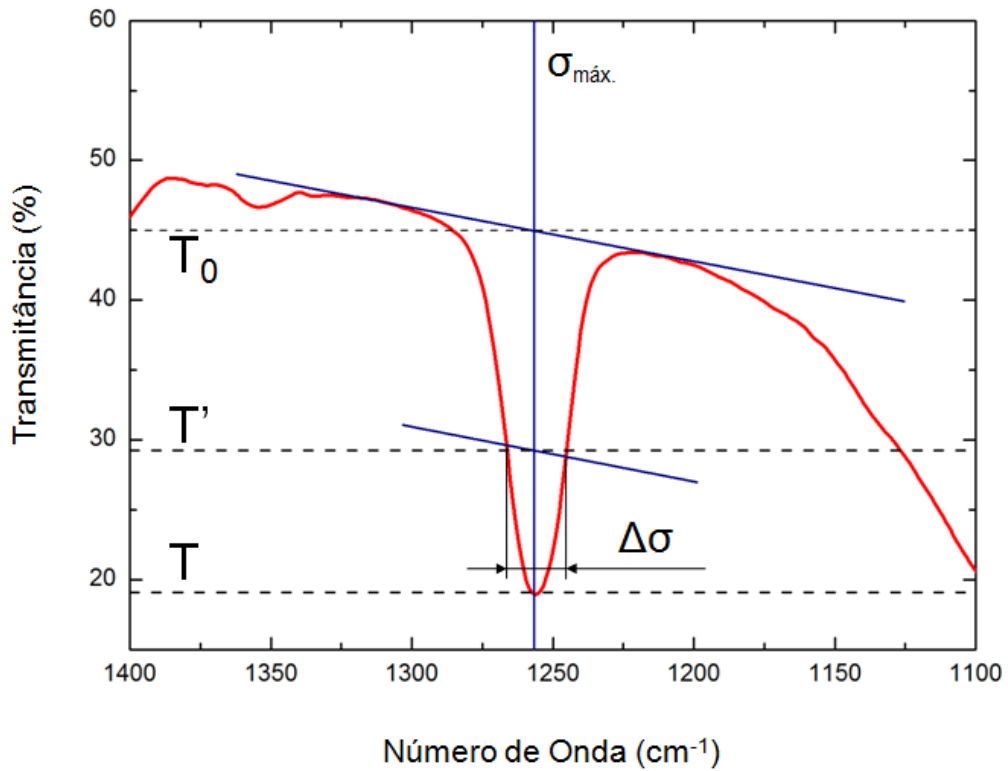


Figura 2.8 – Método de obtenção de parâmetros fornecidos pela banda de absorção de um espectro infravermelho, para o cálculo da densidade relativa da ligação.

A figura 2.8 apresenta os parâmetros utilizados para o cálculo do coeficiente de absorção da banda, $\alpha_{\text{máx}}$. O parâmetro T' é obtido através de:

$$T' = (T \cdot T_0)^{1/2} \quad (11)$$

Após traçar o parâmetro, T' , no gráfico correspondente a banda de absorção analisada, o coeficiente de absorção, $\alpha_{m\acute{a}x}$, pode ser calculado pela expressão:

$$\alpha_{m\acute{a}x} = -\frac{1}{h} \ln \frac{T}{T_0} \quad (12)$$

Onde:

- $\alpha_{m\acute{a}x}$ - Coeficiente de absorção da banda;
- T – Transmitância mínima;
- T_0 – Transmitância máxima;
- h - Espessura do filme;

Portanto, a partir dos espectros de absorção de energia na região do infravermelho, as densidades relativas das ligações podem ser calculadas aproximando a área da banda de absorção, conforme a expressão:

$$I \cong \frac{\alpha_{m\acute{a}x} \cdot \Delta\sigma}{\sigma_{m\acute{a}x}} \quad (13)$$

Onde:

- I - Absorção integrada;
- $\alpha_{m\acute{a}x}$ - Coeficiente de absorção da banda;
- $\Delta\sigma$ - Largura da banda;
- $\sigma_{m\acute{a}x}$ - Número de onda correspondente a banda de absorção;

2.7.3 – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

Também conhecida como ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) a espectroscopia de fotoelétrons de raios X é uma técnica de caracterização de superfícies, pois desvenda somente os elementos químicos das primeiras camadas atômicas e suas condições de ligação [27,28].

A técnica de XPS é baseada no efeito fotoelétrico [29]. Um feixe de raios X é colimado e direcionado à amostra para extrair elétrons dos átomos da superfície. O XPS analisa a energia de ligação dos elétrons ejetados, que pode ser calculada em pela equação:

$$E_b = h\nu - E_c - \Phi \quad (14)$$

Onde:

- E_b – energia de ligação dos elétrons.
- E_c – energia cinética dos elétrons emitidos.
- $h\nu$ – energia do feixe de raios X incidente na amostra.
- Φ – Função trabalho do espectrômetro.

A função trabalho é uma característica do espectrômetro, e consiste em ajustar o ambiente eletrostático onde o elétron é formado e sua energia é medida. Como a energia de ligação do elétron é característica do orbital do átomo a qual ele foi removido, a identificação da espécie emissora é possível.

2.7.4 - Espectroscopia de Transmitância no Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próximo (Uv/Vis/NIR)

A espectrofotometria Uv/Vis/NIR é uma técnica que nos permite obter informações sobre as características ópticas de filmes finos depositados a plasma, através de espectros de transmitância óptica, parâmetros tais como:

- (i). Índice de refração.
- (ii). Coeficiente de absorção.
- (iii). Gap óptico.

Uma lâmpada halógena de tungstênio (HL) e uma lâmpada de deutério (DL) são responsáveis pelo fornecimento de radiação eletromagnética com comprimentos de onda de 3300 nm até 190 nm. Um monocromador separa o feixe incidente em seus respectivos comprimentos de onda. O feixe é dividido em dois, um passa pelo porta amostras e o outro passa direto ao detector.

A diferença entre a intensidade do feixe emitido e a intensidade do feixe transmitido pela amostra é mensurada.

A transmitância é obtida através da equação:

$$T(\lambda) = \frac{I_t}{I_0} \quad (15)$$

Onde:

- T – Transmitância
- I_t – Intensidade transmitida pela amostra.
- I_0 – Intensidade emitida.

2.7.5 – Goniometria

A energia de superfície de um material esta relacionada a diferença entre as moléculas do seu interior e as moléculas de sua superfície. As moléculas da superfície não estão ligadas a moléculas vizinhas em todas as direções, como ocorre no interior do material, resultando em uma energia potencial diferente da condição de menor energia.

Em um líquido as moléculas da superfície são atraídas para o centro, gerando assim um aumento da densidade na superfície e concentração de tensões, esse efeito é conhecido como energia de superfície.

Ao se depositar uma gota de um fluído na superfície de um sólido podemos obter informações sobre a molhabilidade do material, através da interação sólido-líquido. Quanto maior a energia de superfície do sólido maior será sua receptividade ao líquido, e o material é chamado de hidrofílico. Quanto menor a energia de superfície menos o líquido irá interagir com o sólido, o material é chamado de hidrofóbico [30].

A goniometria determina o ângulo de contato de um líquido com o material, obtendo assim a molhabilidade [31,32].

O ângulo θ é definido pelo equilíbrio das tensões superficiais nas interfaces entre sólido-líquido, líquido-vapor e sólido-vapor, respectivamente representados por: γ_{SL} , γ_{LV} e γ_{SV} . [33].

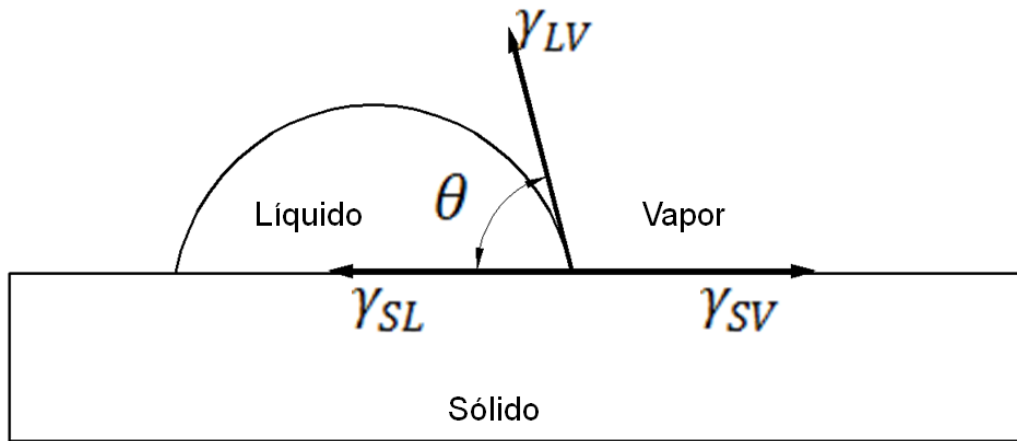


Figura 2.9 – Condição de equilíbrio das tensões superficiais nas interfaces sólido-líquido, líquido-vapor e sólido-vapor, e demonstração da formação do ângulo θ para análise de energia de superfície.

As interações em estabilidade são definidas a partir da equação de Young:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (14)$$

A equação de Young em função do ângulo de contato.

$$\theta = \cos^{-1} \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (15)$$

O ângulo θ é próximo de 0° quando o material tem característica de alta molhabilidade, θ é próximo de 90° quando o material tem molhabilidade parcial e quando θ é próximo de 180° a superfície apresenta baixa molhabilidade (figura 2.10).

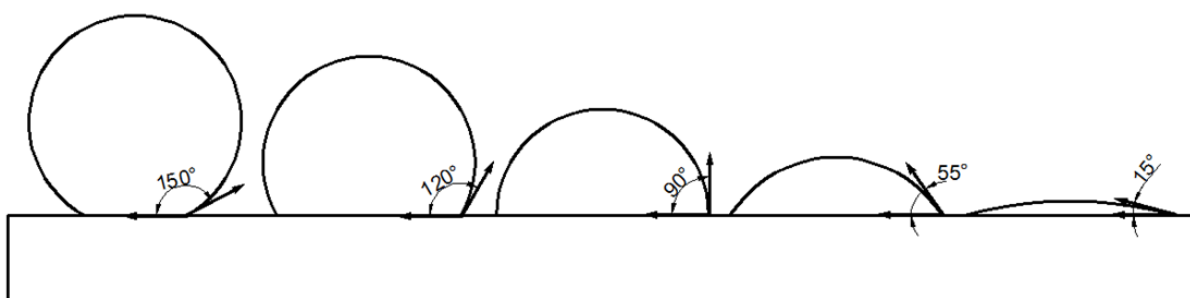


Figura 2.10 – Interações possíveis entre sólido, líquido e vapor para diferentes condições de energia de superfície. A ilustração apresenta variações do ângulo de contato do hidrofóbico (150°) ao hidrofílico (15°).

Portanto se o ângulo θ é maior que 90° a superfície do material é considerada hidrofóbica e se o ângulo θ for menor que 90° a superfície é considerada hidrofílica.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

3.1 – Seleção e Dimensões de Substratos.

A produção de filmes finos depositados a plasma necessita de um material sólido como base para sua formação, visando à facilidade de análise e caracterização. Esse material chama-se substrato.

As características dos substratos em função da técnica de caracterização a ser utilizada estão listadas abaixo:

- (i). Para medir a espessura dos filmes foram utilizadas plaquetas de vidro, com dimensões de 20 mm x 10 mm x 2 mm. Os substratos receberam uma mascara protetora de fita Kapton™, cobrindo metade da sua área de exposição ao plasma. Após a deposição do filme a fita foi retirada e um degrau nítido foi formado na amostra, possibilitando assim medir a espessura do filme através da perfilometria.
- (ii). Para análise de FTIR, chapas de aço inoxidável AISI 304, polidos, com dimensões 15 mm x 15 mm x 2 mm foram utilizadas.
- (iii). Os substratos para caracterização por XPS preferencialmente devem ser condutores elétricos. Chapas de alumínio da série AA 1050, com dimensões 20 mm x 10 mm x 2 mm foram usadas como substratos.
- (iv). Para caracterização óptica (Uv/Vis/NIR) substratos de quartzo com dimensões de 10 mm x 10 mm x 1,5 mm foram utilizados. O quartzo tem um nível relativamente baixo de impurezas, tornando-o transparente em quase

todo comprimento de onda Uv/Vis/NIR, excelente para análises de transmitância óptica.

- (v). Para as medições de ângulo de contato os filmes foram depositados em substratos de vidro com dimensões de 20 mm x 10 mm x 2 mm.

3.2 - Limpeza de Substratos.

A limpeza foi feita para reduzir a presença de impurezas e contaminantes nos substratos e nas paredes do reator. Na ausência deste procedimento, contaminantes poderão aparecer na caracterização dos filmes, reduzindo a confiabilidade do estudo.

O procedimento de limpeza foi feito em etapas, e a primeira etapa foi a abrasão mecânica manual sobre os substratos, utilizando água deionizada e detergente. Luvas foram usadas para minimizar a contaminação.

Os substratos foram acomodados em um Becker limpo, de forma que não se sobreponham, e cobertos com água deionizada. Para cada 100 ml de água deionizada uma medida de Det limp S32 (detergente específico para limpeza de vidrarias de laboratório) foi adicionada à mistura. O Becker foi colocado em uma cuba ultrassônica da marca Cristófoli modelo SN UCS – 3881 e agitado por 480 s.



Figura 3.1 – Cuba de banho ultrassônico Cristófoli, SN USC-3881, utilizada no procedimento de limpeza das amostras.

O enxágue das amostras foi feito com pissetas contendo água deionizada para remoção residual do detergente utilizado no primeiro ciclo de limpeza. Os substratos foram recolocados no Becker e cobertos por água deionizada para sonicar por 480 s. Em seguida os substratos foram submersos em álcool isopropílico, com o objetivo de remover impurezas não solúveis em água, e sujeitos a mais 480 s de agitação em banho ultrassônico.

Para finalizar o ciclo de limpeza, os substratos foram secos com auxílio de um soprador térmico marca Steinel modelo HL1500 e armazenados em placas de Pétri, forradas e lacradas, para minimizar a contaminação por resíduos atmosféricos.

3.3 - Descrição do Equipamento.

Para efetuar deposições de filmes finos através do plasma necessita-se de uma câmara hermeticamente fechada, uma bomba de vácuo, uma fonte de radiofrequência com casador de impedância, válvulas para controle fluxo dos gases e vapores e um medidor de pressão.

3.3.1- Reator.

Filmes finos foram produzidos por PECVD e PIID em um reator convencional de projeto e construção exclusivo, o sistema será descrito detalhadamente a seguir [34].

Todos os materiais escolhidos na fabricação do reator visam à inércia química, resistência mecânica e resistência a temperaturas moderadas, da ordem de 80° C.

Neste trabalho uma câmara de vácuo, fabricada em aço inoxidável AISI 304, com 210 mm de diâmetro e 240 mm de altura foi utilizada. Esta câmara é cilíndrica e é montada com seu eixo principal na posição vertical, tem flanges de fixação nas extremidades (base e topo) e uma janela de vidro temperado de boro silicato.

A figura 3.2 representa o aparato experimental utilizado para a fabricação das amostras através da técnica de PECVD.

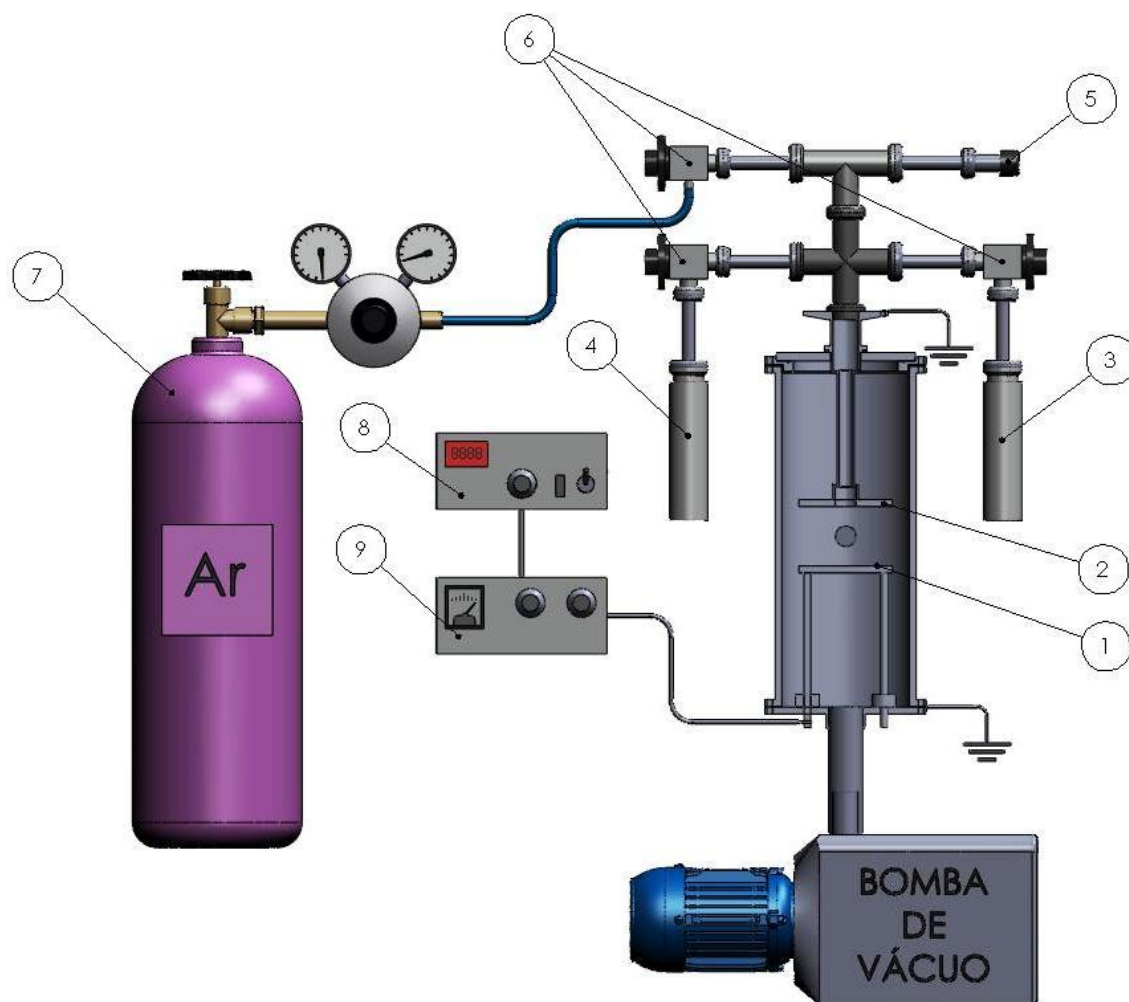


Figura 3.2 – Ilustração representativa do reator e acessórios utilizados para fabricação de filmes finos pela técnica de PECVD. A numeração dos itens está descrita na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Descrição dos itens listados na figura 3.2.

Descrição			
1	Eletrodo inferior (porta amostras).	6	Válvulas reguladoras de fluxo.
2	Eletrodo superior.	7	Cilindro de argônio
3	Reservatório do monômero (líquido).	8	Fonte de rádio frequência.
4	Reservatório do comonômero (líquido).	9	Casador de impedância.
5	Válvula para quebra do vácuo.		

O reator possui três orifícios. Na base, onde uma bomba de vácuo mecânica rotativa está acoplada para drenar o ar e os resíduos do interior da câmara, reduzindo a pressão. Na parte traseira existe uma conexão para o sensor de pressão dos gases, este sensor pode ser isolado da câmara de vácuo por meio de uma válvula esférica, tendo como sua principal função, não expor o medidor de pressão ao plasma de radiofrequência. O terceiro orifício fica na parte superior da câmara, onde as válvulas de controle dos gases e vapores estão acopladas, direcionando-os para o centro do reator, onde o plasma ocorre.

Dois eletrodos circulares com 100 mm de diâmetro, fabricados em aço inoxidável, ficam na posição horizontal, dispostos paralelamente entre si e presos por hastes. A janela de visualização objetiva o espaço entre os eletrodos.

O eletrodo inferior é fixado por duas hastes metálicas, que estão acopladas a uma fonte de radiofrequência, e a conduz até a região do plasma. Os substratos são alocados sobre o disco do eletrodo inferior, fazendo a função de porta amostras do sistema. O eletrodo superior é preso por apenas uma haste cilíndrica oca que é responsável por conduzir os gases e vapores que são introduzidos no sistema ao núcleo do reator, onde é formado o plasma.

As junções do reator, como a base, a tampa, a janela, a entrada dos gases e as hastes dos eletrodos são vedadas por anéis do tipo *O-ring* de EPDM (Monômero de Etileno Propileno Dieno) e eletricamente isoladas por peças fabricadas em Teflon®.

3.3.2 – Bomba de Vácuo.

Uma taxa de bombeamento de $18 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ foi efetuado através de uma bomba mecânica rotativa de palhetas da marca Edwards modelo E2M18. Pressões da ordem de 1,3 Pa foram atingidas dentro da câmara. Durante o bombeamento um fluxo de gases e vapores foi estabelecido dentro do reator, mantendo a pressão constante.



Figura 3.3 – Bomba de vácuo mecânica Edwards, E2M18, rotativa de palhetas.

3.3.3 – Válvulas Reguladoras de Fluxo.

Para o controle dos gases e vapores no interior da câmara do reator foram utilizadas válvulas do tipo agulha, que através de uma ponta cônica e um orifício de dimensões controladas mantém o fluxo dos gases constante e facilmente ajustável na entrada do reator. As válvulas são da marca Edward modelo LV 10K.



Figura 3.4 – Válvula de controle do fluxo de gases no reator Edwards, LV 10K.

Três válvulas controlaram a entrada de dois compostos e um gás plasmogênico: propanol, clorofórmio e argônio, respectivamente. O propanol e o clorofórmio, ambos no estado líquido, foram vaporizados para dentro do reator em função das baixas pressões atingidas. O propanol foi o monômero fornecedor de carbono e hidrogênio para formação do filme fino e seu fluxo foi mantido constante em todas as deposições. Variações na proporção de clorofórmio na alimentação do reator foram estudadas neste trabalho. O argônio é um gás inerte que tem características plasmogênicas, quando adicionado a um monômero provoca alterações nas deposições através de mudanças na função de distribuição de energia dos elétrons.

As deposições foram feitas com a pressão total do sistema sempre constante. O fluxo de argônio diminuía à medida que o fluxo de clorofórmio aumentava, possibilitando a análise dos efeitos da mudança do fluxo de clorofórmio nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado.

3.3.4 – Sensor e Controlador de Pressão.

A pressão foi rigorosamente estabilizada e controlada no interior da câmara de vácuo, antes de iniciar a produção dos filmes. O controle de pressão foi feito por um sensor de pressão MKS modelo 626B11TQE, que atua através de uma membrana capacitiva. A membrana capacitiva transforma a deformação mecânica causada pela variação da pressão em sinais elétricos que variam de -15 VDC até +15 VDC com corrente de 35 mA. O sensor de pressão foi acoplado a uma válvula esférica Edwards modelo IVB25MKS. A válvula tem por objetivo isolar o sensor de pressão da câmara de plasma durante a deposição dos filmes, sem a necessidade de quebrar o vácuo do sistema. Os sinais gerados pelo sensor de pressão são interpretados pelo controlador de pressão MKS modelo PDR2000 (*Dual Capacitance Manometer*) e transformados em sinal digital, com três opções de unidades de pressão no *display*: Torr, Bar e Pa.



Figura 3.5 – (a) Sensor de pressão, MKS, de membrana capacitiva acoplado a válvula esférica, Edwards. (b) Controlador de pressão, MKS, interpreta os sinais elétricos enviados pelo sensor de pressão e os apresenta em um *display* digital.

A entrada dos gases e reagentes no reator foi feita sequencialmente, em ordem preestabelecida. Ao fechar hermeticamente o reator, acionou-se a bomba de vácuo rotativa e uma pressão de fundo foi medida. Partindo da pressão de base, argônio em fluxo constante foi adicionado ao reator, seguido do vapor de propanol e do vapor de clorofórmio. Com a pressão total do conjunto ajustada e estabilizada, a válvula esférica do sensor de pressão foi fechada.

3.3.5 – Fonte de Radiofrequência.

Para a polimerização das moléculas na câmara de vácuo, o eletrodo inferior foi conectado a uma fonte de radiofrequência da marca *Tokyo Hy-power*, modelo RF-150, com frequência de trabalho de 13,56 MHz, acoplada a um casador de impedância, também da marca *Tokyo Hy-power* modelo MB-300.



Figura 3.6 – (a) Fonte de radiofrequência responsável pela obtenção e manutenção do plasma. (b) Casador de impedância analógico responsável por minimizar a potência refletida do plasma.

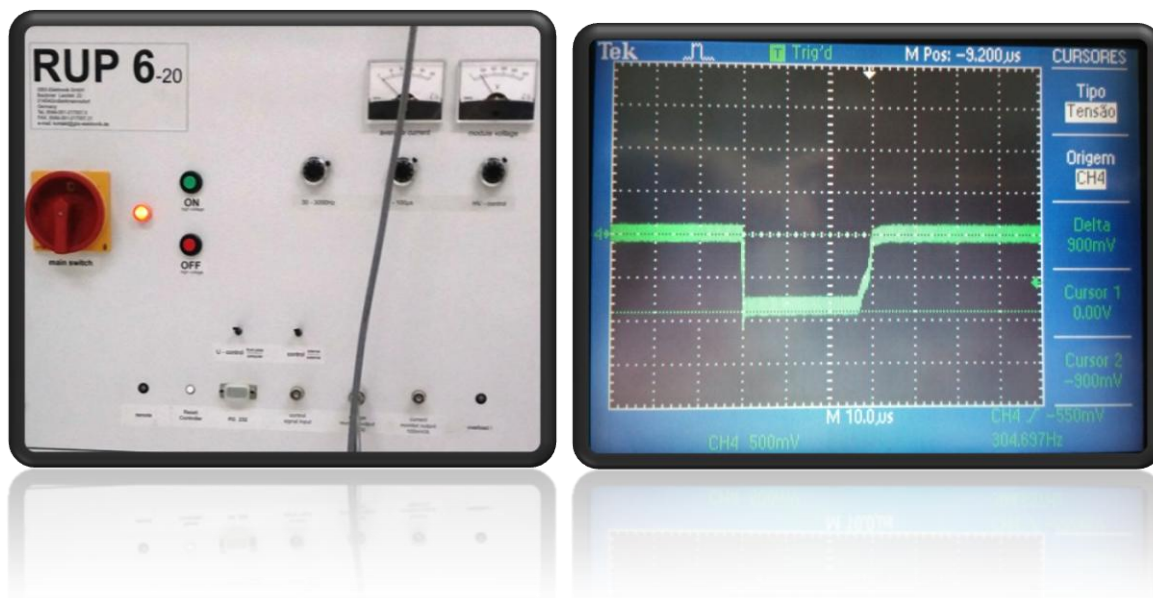
A fonte é capaz de fornecer uma potência máxima de 150 W e o casador de impedância permite minimizar a potência refletida do plasma através de ajuste de capacitância [35].

3.3.6 – Fonte de Tensão Negativa.

Para o processo de implantação iônica por imersão em plasma foi utilizado um fonte geradora de alta tensão negativa da marca Elektronik GmbH, modelo RUP 6-20 GBS, acoplada ao eletrodo inferior. O equipamento permite o controle da tensão pulsada até 20 kV, o controle do período de duração do pulso entre 1 μ s até 100 μ s e por fim a frequência do pulso de tensão pode ser ajustado de 30 Hz até 3000 Hz.

Para o ajuste e monitoramento dos parâmetros de implantação iônica, um osciloscópio da marca Tektronics foi utilizado. O equipamento apresenta um gráfico dos parâmetros a serem ajustados em um *display*, auxiliando a operação da fonte de tensão negativa.

A figura 3.7 (a) é uma fotografia do painel de controle da fonte de alta tensão negativa e a figura 3.7 (b) é uma fotografia do *display* digital do osciloscópio apresentando um gráfico 2D dos parâmetros do pulso negativo configurados na fonte.



(a)

(b)

Figura 3.7 – (a) Painel da fonte de tensão negativa utilizada para implantação iônica. (b) Display digital do osciloscópio apresentando um gráfico 2D com os parâmetros do pulso de tensão negativa.

3.3.7 – Operação do Reator.

Os substratos foram introduzidos no reator de forma que as posições fossem repetidas em função do tipo de caracterização, conforme a figura 3.8, estabelecendo assim, posições padronizadas dos substratos no porta amostras.

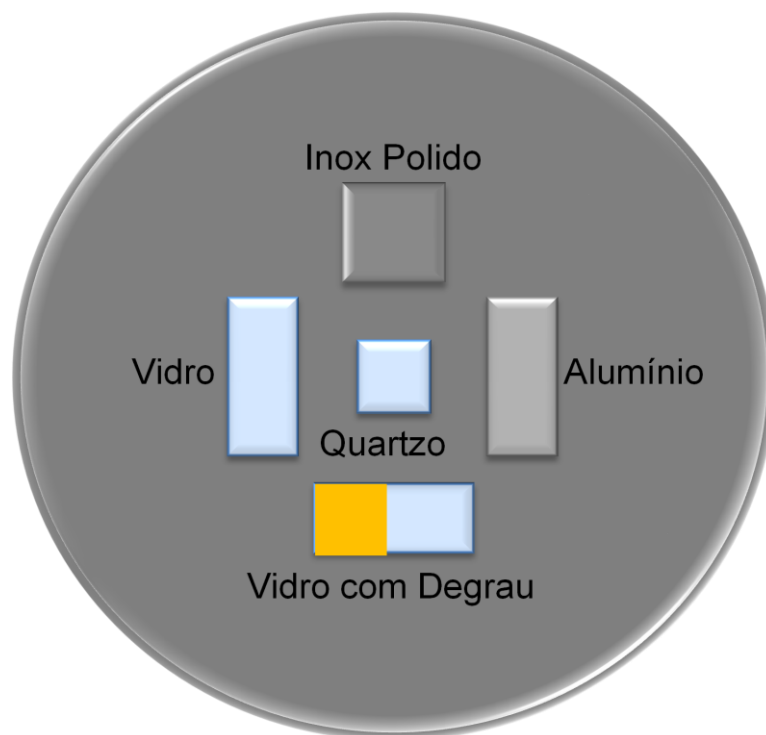


Figura 3.8 – Posições dos substratos no porta amostras (eletrodo inferior) do reator. As posições foram padronizadas para todas as deposições.

Após o fechamento do reator, a bomba de vácuo foi ligada e a pressão de fundo do sistema estabelecida. Sobre a pressão de base, o fluxo dos gases foi ajustado através das válvulas agulhas. A radiofrequência foi ligada e através de um potenciômetro ajustada em 70 W, quando esta condição foi obtida um cronômetro era disparado.

Após cumprir o tempo preestabelecido de deposição, o caminho inverso das operações foi feito e a condição de vácuo quebrada.

3.4 – Caracterização das Amostras.

As caracterizações das amostras foram realizadas no Laboratório de Plasma Tecnológico (LaPTec) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Sorocaba-SP. A técnica Uv/Vis/NIR foi realizada na Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Bauru-SP, sob responsabilidade do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva. A técnica de XPS foi realizada: (i) na Universidade Federal do Paraná, pelo Prof. Dr. Wido Schreiner do Departamento de Física, (ii) pelo Prof. Richard Landers do Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Campinas e (iii) pela Prof^a Dr^a Antonella Milella da Universidade de Bari Aldo Moro, Itália. As medidas de Uv/Vis foram feitas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) sob autorização do Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino.

3.4.1 – Perfilômetro.

O perfilômetro possibilita medir a espessura e calcular a taxa de deposição dos filmes. Para aumentar a confiabilidade dos resultados, a espessura foi medida em nove posições distintas da amostra e determinada pela média aritmética dos valores obtidos. A precisão das medidas foi calculada através do desvio padrão.

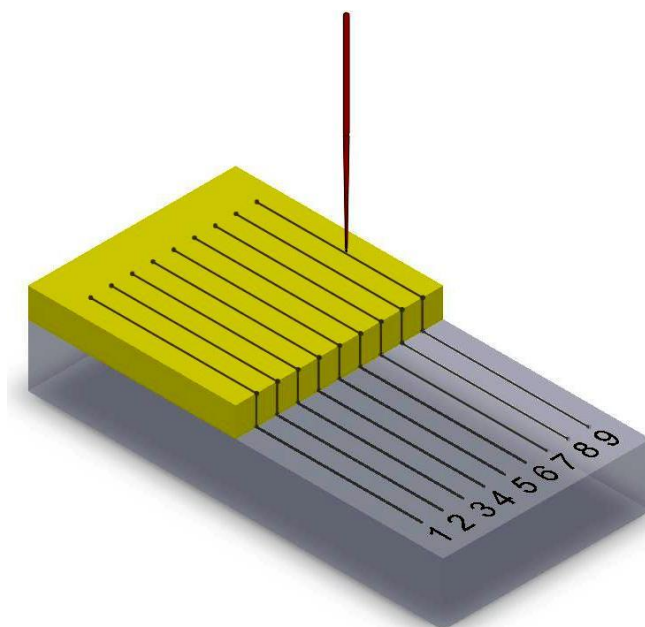


Figura 3.9 – Ilustração representativa das posições percorridas pela ponta do equipamento de perfilometria sobre a amostra com degrau, durante as medições de espessura.

O perfilômetro utilizado foi um Veeco Dektak 150, que possui uma ponta de diamante esférica com 10 μm de diâmetro. A amostra foi colocada no equipamento e através de uma mesa de coordenadas foi posicionada estrategicamente em relação a ponta de diamante. Uma varredura horizontal de 2000 μm em direção ao degrau criado pelo filme foi iniciada, com uma resolução de 0,12 μm .

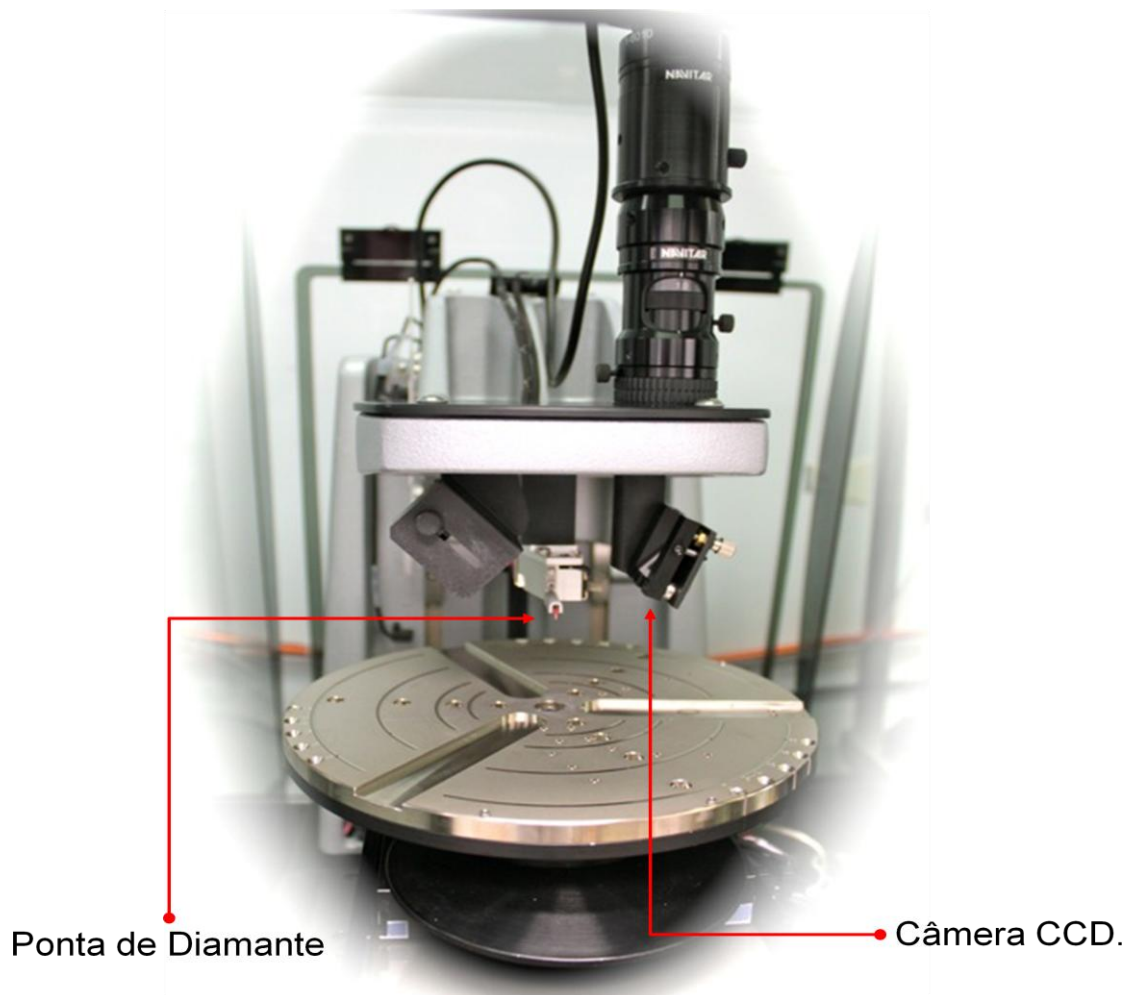


Figura 3.10 – Identificação de componentes do equipamento de perfilometria utilizado para medição da espessura dos filmes.

A taxa de deposição foi calculada pela razão entre a média da espessura dos filmes e o tempo de deposição, conforme descrito na seção 2.6.1.

3.4.2 – Espectrômetro de Absorção no Infravermelho (FTIR).

As estruturas químicas presentes nas amostras foram identificadas por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro Jasco FT/IR-410.



Figura 3.11 – Fotografia do espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier, Jasco FT/IR-410.

Este equipamento oferece resultados rápidos, pois todas as frequências são medidas simultaneamente. Foram realizadas 128 varreduras para cada amostra, dentro de um intervalo de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

3.4.3 – Espectrômetro de Fotoelétrons de Raios-X (XPS).

Para a análise da composição química através da técnica de XPS, um espectrômetro VG Microtech – ESCA 3000 foi utilizado. Este equipamento trabalha com pressões da ordem de 10^{-8} Pa, atingidas através de bomba iônica e bomba turbo molecular. A baixa pressão tem a função de não atenuar o feixe incidido na amostra durante as medições [28]. A radiação utilizada foi a $Mg K_{\alpha}$ (1253,6 eV) com 0,8 eV de resolução [36] e incidência à 45° em relação a superfície da amostra.



Figura 3.12 – Fotografia do espectrômetro VG Microtech – ESCA 3000 utilizado para análise de composição química. Equipamento do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná sob responsabilidade de Prof. Dr. Wido Schreiner.

3.4.4 - Espectrofotômetro de Transmitância no Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próximo (Uv/Vis/NIR).

Para obter as características ópticas dos filmes finos depositados a plasma um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050, com módulo de caracterização por transmitância foi utilizado.



Figura 3.13 – Fotografia do espectrofotômetro Perkin Elmer, Lambda 1050. Equipamento do laboratório de filmes semicondutores da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Bauru-SP, utilizado sob autorização do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

O espectrofotômetro Lambda 1050 opera com o sistema de duplo feixe, onde a radiação eletromagnética emitida é dividida em dois, um feixe é direcionado à amostra e o outro é direcionado diretamente ao detector. A diferença entre a intensidade transmitida e a intensidade incidente é mensurada. As características do espectrofotômetro Perkin Elmer, Lambda 1050, são descritas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Características técnicas do espectrofotômetro Perkin Elmer, Lambda 1050 [37].

Especificação	Espectrofotômetro
Detector Uv.Vis.	Fotomultiplicador R955.
Detector NIR.	Peltier PbS resfriado.
Fonte de radiação Uv.	Lâmpada de Deutério.
Fonte de radiação Vis-NIR.	Lâmpada halógena de tungstênio.
Comprimento de Onda.	3300 a 190nm.
Resolução Uv.-Vis.	$\leq 0,17\text{nm}$.
Resolução NIR.	$\leq 0,20\text{nm}$.
Exatidão.	$\pm 0,15\text{nm}$.

3.4.5 – Goniômetro.

Para as medidas de ângulo de contato e energia de superfície um goniômetro da marca Ramé-Hart, modelo 100-00 foi utilizado. O equipamento é constituído por uma câmera filmadora CCD com sistema de iluminação, plataforma niveladora como porta amostra, uma seringa para formação de gotas e um computador que processa a imagem da gota através do *software RHI 2001 Imaging*. A figura 3.13 demonstra o processamento da imagem de uma gota gerada pelo goniômetro para obtenção do ângulo de contato, θ .

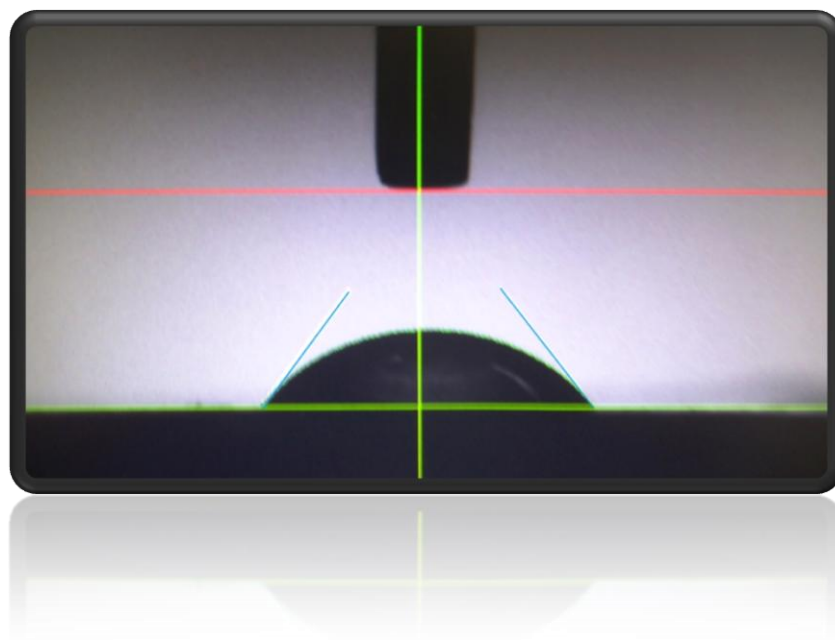


Figura 3.14 – Imagem produzida pela câmera filmadora do goniômetro, sendo processada pelo *software RHI 2001 Imaging* para medição do ângulo de contato, θ .

Os líquidos utilizados foram a água deionizada (molécula polar comumente utilizada para medição de ângulo de contato) e diiodometano, (molécula apolar utilizada para o cálculo de energia de superfície).

Para cada amostra, trinta medidas foram analisadas com água deionizada e trinta medidas com diiodometano. Os valores obtidos de ângulo de contato e energia de superfície correspondem à média aritmética das medidas. A figura 3.15 apresenta o goniômetro Ramé-Hart, 100-00, utilizado para medição do ângulo de contato, θ , e o momento da formação de uma gota sobre uma amostra para análise do ângulo de contato.



(a)



(b)

Figura 3.15 – (a) Goniômetro Ramé-Hart 100-00, utilizado para medição de ângulo de contato. (b) Gota de um fluido sendo formada pelo equipamento para leitura do ângulo de contato.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho foi fundamentado nas poucas literaturas existentes sobre deposição de filmes finos a-C:H:Cl e a-C:H:Si:Cl, utilizando as experiências relatadas como guia para determinação de parâmetros e trilhando caminhos mais curtos para a obtenção dos filmes.

Esta seção abordará as condições de deposição dos filmes, os resultados das técnicas de caracterização e discussões técnicas sobre os filmes obtidos.

4.1 – Compostos a-C:H:Cl. (PECVD)

Para a produção de filmes finos de carbono amorfo, hidrogenado e clorado foi preciso determinar compostos contendo átomos de carbono, hidrogênio e cloro. O clorofórmio possui todos os átomos necessários em sua composição (CHCl_3), porém em uma proporção não satisfatória, poucos átomos de carbono e hidrogênio comparados aos átomos de cloro. Filmes finos produzidos utilizando somente o clorofórmio como monômero não foram encontrados na literatura e uma possível explicação é a predominância da ablação química (*etching*) durante o plasma. Devido as energias de ligação C-Cl (3,5 eV) serem mais facilmente quebradas que as ligações CH (4,4 eV) [38], após a fragmentação das moléculas de CHCl_3 , existe a possibilidade da recombinação dos átomos na forma de HCl, moléculas que são removidas do reator na fase gasosa pela constante evacuação da bomba [39].

O propanol foi escolhido como fonte de carbono e hidrogênio dentre opções como o etanol e a acetona, pois apresentou boa polimerização a plasma e taxas de deposição mais altas que seus concorrentes (em torno de $40 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$), quando depositado pela técnica de PECVD [40].

O argônio foi agregado ao plasma com duas funções distintas: (i) como um gás plasmogênico e (ii) para permitir a variação da proporção de clorofórmio na alimentação do reator sem alterações na pressão total do sistema. Portanto, neste trabalho, filmes finos a-C:H:Cl foram produzidos a partir de misturas de vapor de propanol, vapor de clorofórmio e argônio.

4.1.1 – Testes Preliminares de Deposição.

Os parâmetros de deposição foram embasados em literaturas encontradas que envolvem a fabricação de filmes finos a-C:H:Cl, porém com ajustes específicos para obter as melhores condições de deposição, no reator descrito na seção 3.3.1. O refinamento dos parâmetros foi feito de forma empírica, alterando a potência de radiofrequência, pressão total das deposições e a polaridade dos eletrodos.

Para a determinação dos parâmetros de deposição mais de quinze testes foram realizados, sendo assim, serão descritos a seguir apenas os testes que direcionaram de forma significativa, este trabalho, às condições finais para deposição da série de cinco filmes a-C:H:Cl.

Os parâmetros de deposição do primeiro teste estão descritos na tabela 4.1, nestas condições não houve formação significativa de filme.

Tabela 4.1 – Parâmetros de deposição experimental visando a obtenção de filme fino a-C:H.

DEPOSIÇÃO TESTE 1.1			
	Composto/Gás		Pressão parcial [%]
Monômero	Propanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	80
Gás plasmogênico	Argônio	Ar	20
Pressão [Pa]	20		
Tempo [min.]	30		
Potência [W]	50		
Eletrodo superior	Radiofrequência		
Eletrodo inferior	Terra		
Carcaça do reator	Terra		

Duas situações possíveis ocorreram para que nas condições descritas na tabela 4.1 não houvesse a formação de filme:

- (i). Uma condição de ablação física (*sputtering*) causada pelo bombardeio de íons de argônio aos substratos prevaleceu ao processo de deposição, impedindo a formação do filme.
- (ii). A potência de radiofrequência não foi suficiente para quebrar as moléculas do monômero, não concretizando a polimerização a plasma e consequentemente impossibilitando a formação do filme.

Em posse destes dados, dois caminhos diferentes poderiam ser seguidos, o aumento da potência de radiofrequência ou a redução da proporção de argônio na alimentação do reator. Acreditando na possibilidade de não ter ocorrido a quebra do monômetro, na deposição teste seguinte, um aumento significativo da potência de radiofrequência e uma discreta modificação na pressão total do sistema foram efetuados, mantendo-se a proporção do monômero e do gás plasmogênico, conforme tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Alterações nos parâmetros da deposição teste 1.1 visando a formação de filmes a-C:H.

DEPOSIÇÃO TESTE 1.2			
	Composto/Gás		Pressão parcial [%]
Monômero	Propanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	80
Gás plasmogênico	Argônio	Ar	20
Pressão [Pa]	24		
Tempo [min.]	30		
Potência [W]	100		
Eletrodo superior	Radiofrequência		
Eletrodo inferior	Terra		
Carcaça do reator	Terra		

Na deposição teste 1.2 houve a formação de uma película de carbono amorfo hidrogenado na região da entrada dos gases e vapores e nas imediações do eletrodo superior (vide seção 3.3.1). O filme formado nestas condições não atingiu a região do porta amostras, portanto não pode ser caracterizado.

Os parâmetros para deposição teste 1.3 foram próximos aos parâmetros da deposição teste 1.2, com alteração sucinta na pressão, conforme tabela 4.3. Como na deposição anterior a formação de filme ocorreu sobre o eletrodo que recebeu a fonte de radiofrequência, a modificação principal no teste 1.3 foi a inversão da polaridade dos eletrodos, o eletrodo superior foi aterrado e o eletrodo inferior (porta amostras) recebeu a fonte de radiofrequência.

Tabela 4.3 – Alterações nos parâmetros da deposição teste 1.2 visando a formação de filmes a-C:H.

DEPOSIÇÃO TESTE 1.3			
	Composto/Gás		Pressão parcial [%]
Monômero	Propanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	80
Gás plasmogênico	Argônio	Ar	20
Pressão [Pa]	26,7		
Tempo [min.]	30		
Potência [W]	100		
Eletrodo superior	Terra		
Eletrodo inferior	Radiofrequência		
Carcaça do reator	Terra		

A inversão da polaridade dos eletrodos deixou as amostras em uma posição menos agressiva da descarga luminescente do plasma, reduzindo significativamente o bombardeamento por íons de argônio e possibilitando assim, a formação do filme.

O filme formado pela deposição teste 1.3 teve uma espessura de 0,8 µm medida através da técnica de perfilometria e uma taxa de deposição de 26 nm.min⁻¹ foi calculada.

4.1.2 – Parâmetros de Deposição

Inúmeras variáveis influenciam o processo quando se trata de deposição a plasma, portanto para o controle das deposições se deve trabalhar com apenas uma variável por série de filmes fabricados. A tabela 4.4 apresenta os parâmetros de deposição utilizados neste trabalho para fabricação de uma série de cinco filmes.

Tabela 4.4 – Parâmetros fixos de deposição da série de filmes a:C:H:Cl produzida por PECVD e as alterações nas proporções do gás e dos vapores inseridos na câmara de vácuo.

PARÂMETROS FIXOS DE DEPOSIÇÃO			
Monômero	Propanol		CH ₃ (CH ₂) ₂ OH
Gás plasmogênico	Argônio		Ar
Comonômero	Clorofórmio		CHCl ₃
Pressão [Pa]	26,7		
Potência [W]	70		
Eletrodo superior	Terra		
Eletrodo inferior	Radiofrequência		
Carcaça do reator	Terra		
VARIÁVEIS			
C _{Cl} [%]	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH [%]	Ar [%]	CHCl ₃ [%]
0	50	50	0
10		40	10
20		30	20
30		20	30
40		10	40

O tempo de cada deposição foi um parâmetro controlado de forma diferenciada, pois todos os filmes devem ter espessura de aproximadamente 1 µm (espessura que atende todas as caracterizações selecionadas). A taxa de deposição dos filmes de uma mesma série varia de acordo com a proporção do comonômero (CHCl₃) existente no interior da câmara de vácuo, portanto tempos deferentes foram adotados para cada deposição, visando a espessura característica de um filme fino.

4.1.3 – Espessura e Taxa de Deposição.

A espessura dos filmes finos foi obtida por perfilometria e como esperado, a espessura dos filmes aumentou com aumento da proporção do clorofórmio na alimentação do reator, para cada deposição.

Durante o processo de deposição de filmes poliméricos a plasma, uma relação entre deposição e ablação é criada, influenciando diretamente a formação do filme [41]. Em condições que a ablação predomina não ocorre a formação significativa de filme.

O aumento gradativo do clorofórmio na câmara de vácuo acrescentou espécies polimerizáveis ao plasma. Quando presentes em maior quantidade no interior do reator, os átomos de carbono e hidrogênio, responsáveis pela formação do filme fino elevam a taxa de deposição, pois aumentam o número de moléculas que participam da polimerização a plasma. Como podemos observar na tabela 4.4, a deposição 1 ($C_{Cl} = 0\%$) somente o monômero (propanol) foi responsável pela formação do filme, conseqüentemente apresentou a menor taxa de deposição da série. Além da ausência do comonômero na deposição 1, a elevada proporção de argônio no interior da câmara fez com que ocorresse a ablação física (*sputtering*), bombardeio de átomos de argônio sobre o porta amostras.

Na série de filmes apresentados, tanto a redução na proporção do argônio quanto o aumento da proporção clorofórmio, tendem a formação de filmes de maior espessura, fato confirmado na figura 4.1.

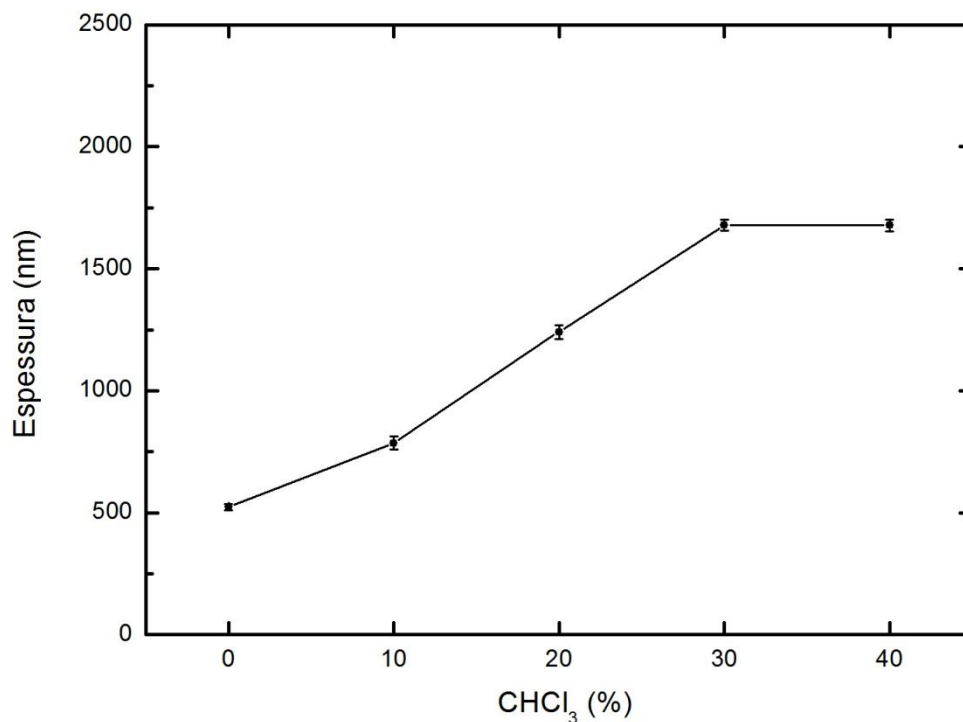


Figura 4.1 – Espessura dos filmes finos a-C:H:Cl em função do aumento da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.

A figura 4.1 também apresenta uma tendência da espessura dos filmes se manterem constantes a partir de 30% de CHCl₃ incorporado ao monômero.

Nestas condições descritas ($C_{cl}=30\%$), é possível que a proporção de argônio no interior da câmara não contribuiu significativamente para o processo de ablação física. As proporções de compostos polimerizáveis demonstrou uma saturação, portanto, tanto o filme com 30% CHCl₃ quanto o filme com 40% CHCl₃ apresentaram espessuras da ordem de 1,6 μm com o mesmo tempo de deposição (mesma taxa de deposição).

O aumento da taxa de deposição em função do aumento da proporção de clorofórmio apresentado na figura 4.2 possibilitou estabelecer um tempo de deposição diferente para cada uma das condições estabelecida neste trabalho.

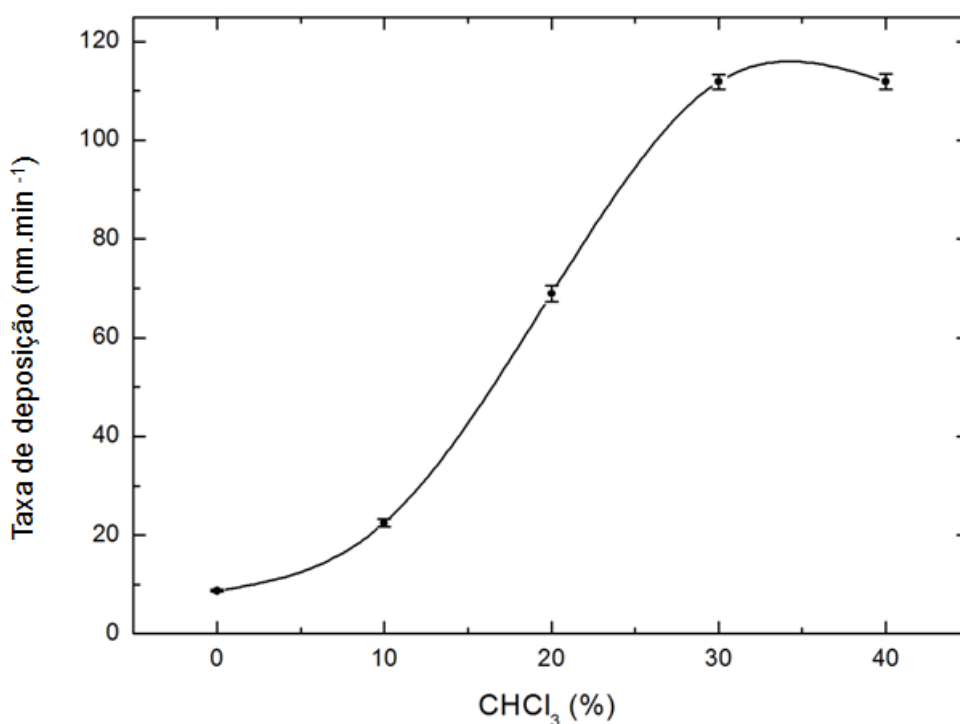


Figura 4.2 – Taxa de deposição dos filmes finos a-C:H:Cl, em função do aumento da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.

4.1.4 – Grupos Químicos (FTIR)

Um gráfico é apresentado reunindo todos os espectros de transmitância na região do infravermelho para os filmes depositados nesta série. O eixo das ordenadas foi deslocado para separar os espectros, reposicionando-os na sequência de deposição da série de filmes. As principais bandas de absorção de energia em seus respectivos números de onda foram identificados por linhas verticais, conforme apresenta a figura 4.3.

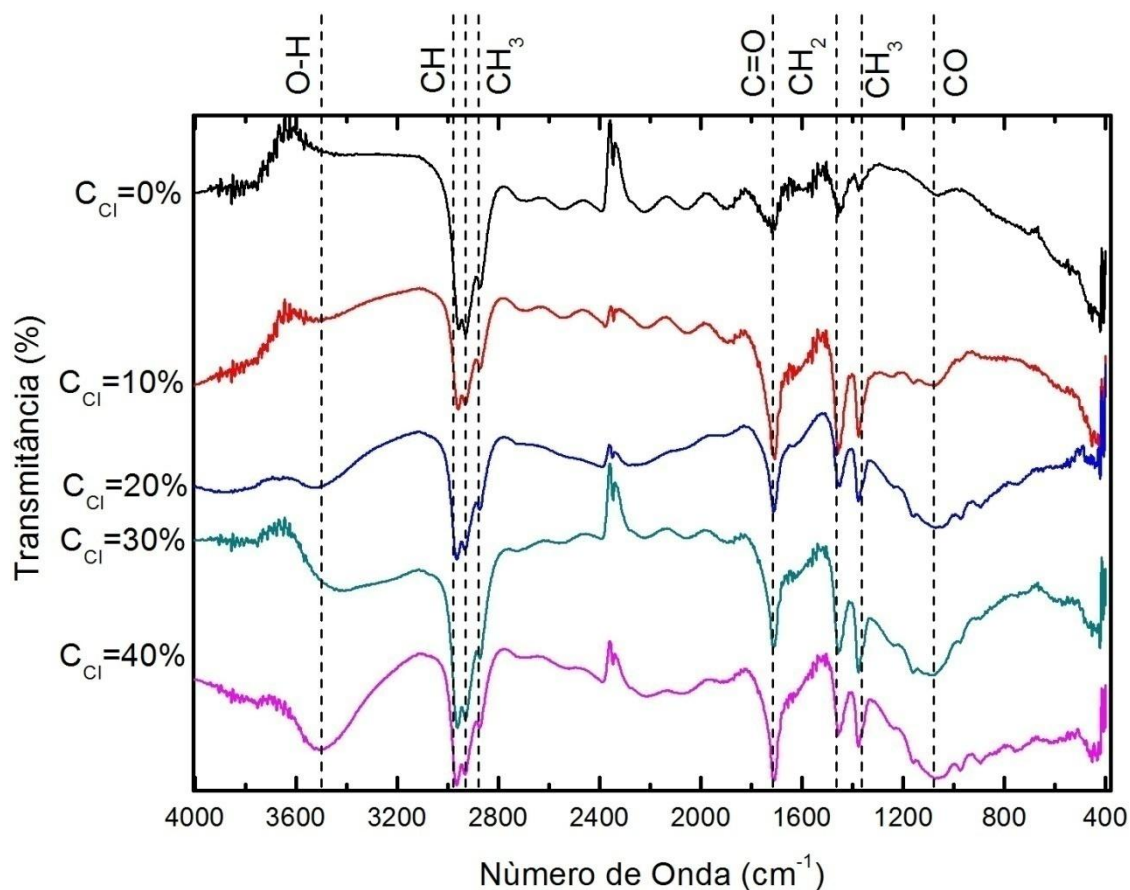


Figura 4.3 – Espectros de absorção de energia na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , sobrepostos e deslocados no eixo Y, com a demarcação das principais bandas de absorção e seus respectivos números de onda.

Uma banda de transmitância de energia discreta pode ser observada em 3500 cm^{-1} , essa banda corresponde à presença de grupos químicos OH associados ao filme fino. A presença de oxigênio nos filmes não foi o foco deste trabalho, pois o monômero e o comonômero foram selecionados por conter principalmente átomos de carbono, hidrogênio e cloro em sua composição molecular. A molécula de propanol (monômero), apresentada na figura 4.4, contém uma hidroxila no fim de sua cadeia carbônica, considerando sua proporção, possivelmente não foi a única responsável pela presença do oxigênio na composição dos filmes.

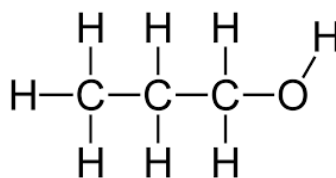


Figura 4.4 – Cadeia carbônica da molécula de propanol.

A presença do oxigênio pode ser derivada da contaminação dos filmes pela presença de água no interior do reator, nos intervalos entre cada deposição o reator passou por um processo de limpeza onde a água, álcool isopropílico e a acetona participaram como solventes. Outra possibilidade que explica a presença de oxigênio nos filmes é a manutenção de radicais livres na superfície dos filmes, após o fim do processo de deposição a plasma. A presença destes radicais livres, mesmo depois do fim da deposição, capturam o oxigênio do ar atmosférico assim que ocorre a quebra da condição de vácuo do reator e são incorporados ao filme [30,39].

Bandas de absorção com números de onda de 2950 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} demonstram que existe a presença de grupos CH em estiramento incorporados ao filme. As três bandas de absorção juntas formaram uma única banda com a base relativamente grande, devido a proximidade de absorção de energia dos grupos CH, CH_2 , e CH_3 . A presença grupos (CH) nos espectros de FTIR podem confirmar a quebra da molécula de propanol (Figura 4.4) pelo processo de polimerização a plasma. Em 2950 cm^{-1} não se descarta a possível presença de $\text{C}=\text{O}$, pois apresentam absorção no mesmo número de onda.

A 2350 cm^{-1} a absorção é proveniente de ligações triplas de carbono em estiramento e a 1700 cm^{-1} ligações duplas entre carbono e oxigênio provenientes de solventes polares.

A 1450 cm^{-1} e a 1380 cm^{-1} , grupos CH_2 e CH_3 respectivamente, em deflexão do tipo tesoura e deflexão do tipo balanço.

A 1080 cm^{-1} a presença de CO proveniente de álcool, monômeros desta série.

A região entre 800 cm^{-1} e 600 cm^{-1} é referente a absorção de energia por grupos C-Cl_x . Os espectros desta série não apresentaram bandas de absorção referentes a estes intervalos, acredita-se que a proporção de C-Cl_x é relativamente baixa para ser identificada pela técnica de FTIR, porém os resultados da técnica de XPS comprovam a presença de átomos de cloro incorporados aos filmes.

A tabela 4.5 apresenta os números de onda e grupos químicos correspondentes as bandas de absorção apresentadas na figura 4.3.

Tabela 4.5 – Número de onda e respectivos grupos químicos nos filmes a-C:H:Cl.

Número de Onda [cm^{-1}]	Grupo Químico
3500	OH
2950	CH
2900	CH_2
2850	CH_3
1700	C=O
1450	CH_2
1380	CH_3
1080	CO

4.1.4.1 – Densidade Relativa das Ligações

As densidades relativas das ligações foram calculadas para as principais bandas de absorção de energia dos espectros de transmitância na região do infravermelho (figura 4.3).

As bandas selecionadas para o cálculo da densidade relativa foram as que apresentaram boa intensidade nos espectros de transmitância na região do infravermelho. As concentrações relativas das ligações C=O e das ligações CH correspondentes a 1700 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} respectivamente, estão apresentadas na figura 4.5, em função da concentração de clorofórmio na alimentação do reator.

As curvas de concentração relativa das ligações C=O e CH apresentaram a densidade máxima nos filmes cujo a concentração de clorofórmio na alimentação do reator era de 10%. Houve uma queda na concentração relativa à medida que clorofórmio era incorporado a alimentação do reator.

As ligações C-Cl_x provenientes do aumento da concentração de clorofórmio podem ter substituído ligação C=O e CH na composição dos filmes, reduzindo sua densidade relativa.

Nesta série de filmes, os espectros de transmitância apresentaram bandas absorção referentes a ligação C-Cl_x muito discretas ou até imperceptível, portanto as densidades não puderam ser calculadas.

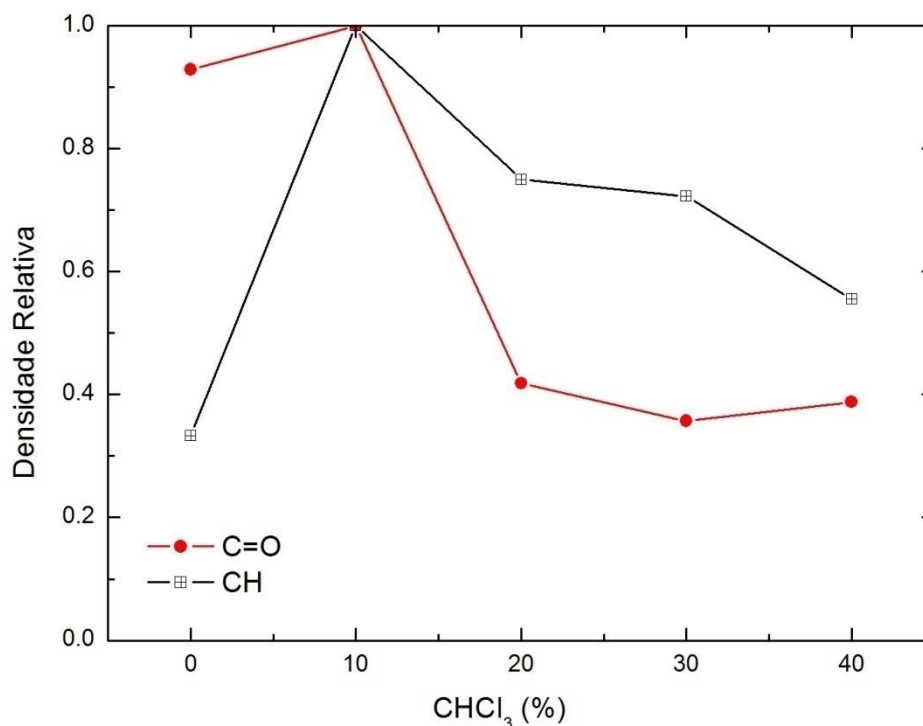


Figura 4.5 – Densidade relativa de ligações C=O e CH calculadas a partir de bandas de absorção de energia na região do infravermelho para concentrações de clorofórmio de 0%, 10%, 20%, 30% e 40%.

4.1.5 – Composição Química (XPS)

Primeiramente é importante salientar que a técnica de XPS não elucida a presença do hidrogênio nos filmes, portanto o mesmo será desconsiderado nesta seção. A concentração dos elementos presentes na formação dos filmes é apresentada na figura 4.6, e como inicialmente suposto, o carbono é a base de formação dos filmes finos depositado pela técnica de PECVD, variando entre 80%at na $C_{Cl}=40\%$ e 89%at na $C_{Cl}=0\%$. Nota-se que enquanto a proporção de $CHCl_3$ foi aumentada na alimentação do reator, a presença do carbono foi reduzida proporcionalmente.

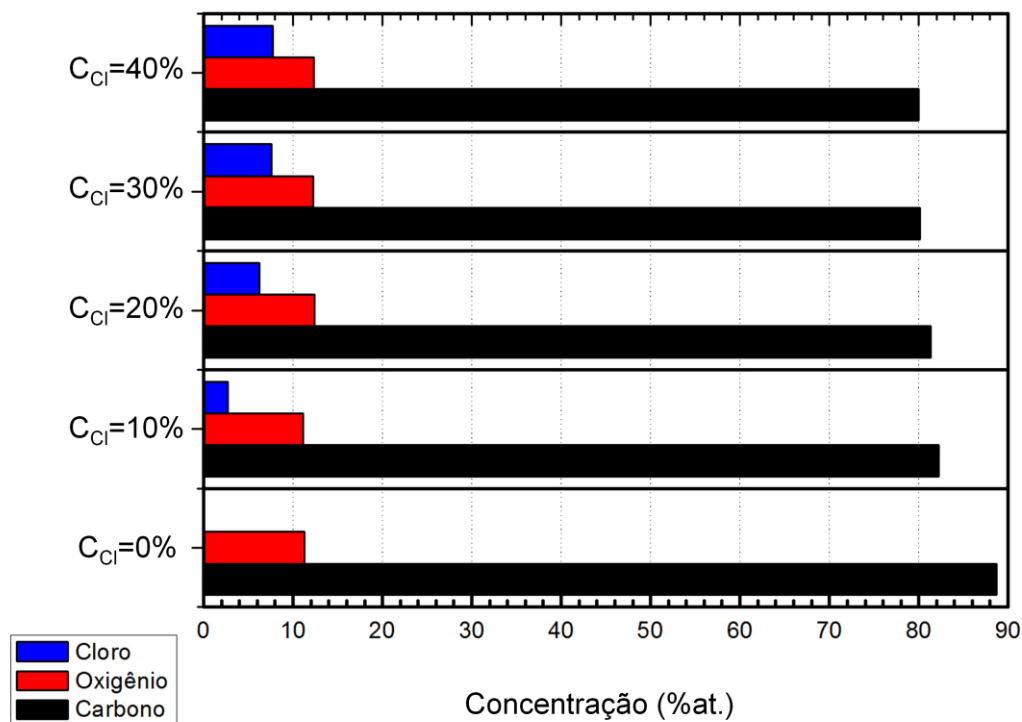


Figura 4.6 – Concentração de carbono, oxigênio e cloro em porcentagem atômica para a série de filmes produzidos por PECVD com concentrações de clorofórmio de 0% até 40%.

A incorporação dos átomos cloro nos filmes depositados por PECVD substituiu posições anteriormente ocupadas por átomos de carbono na estrutura do filme polimérico, não tendo influência direta na concentração de oxigênio presente no filme.

Como a técnica de XPS analisa apenas as primeiras camadas atômicas do filme é possível que a concentração de oxigênio apresentado na figura 4.6 seja proveniente da contaminação dos filmes pelo ar atmosférico, iniciada imediatamente após a quebra da condição de vácuo do reator. A concentração de oxigênio na superfície do filme se manteve praticamente constante em todas as deposições, variando entre 11%at e 12,5%at, Possivelmente uma condição de saturação superficial dos filmes, por átomos de oxigênio, foi alcançada.

4.1.6 – Óptica (Uv/Vis/NIR)

Espectros de transmitância óptica gerados pelo espectrofotômetro Perkin Elmer, Lambda 1050 (Uv/Vis/NIR) são apresentados na figura 4.7, o intervalo do comprimento de onda apresentado é de 2000 nm a 200 nm, para proporções de 0% a 40% de CHCl_3 na alimentação do reator. A transmitância do substrato de quartzo também é apresentada, e é da ordem de 94%. Podemos observar as principais franjas de interferência óptica na região entre 1800 nm e 400 nm, posição do espectro utilizado para o cálculo das constantes ópticas analisadas.

A partir dos espectros de transmitância apresentados na figura 4.7 foi calculado o coeficiente de absorção, α , dos filmes finos produzidos pela técnica de PECVD, em função da energia do fóton, E .

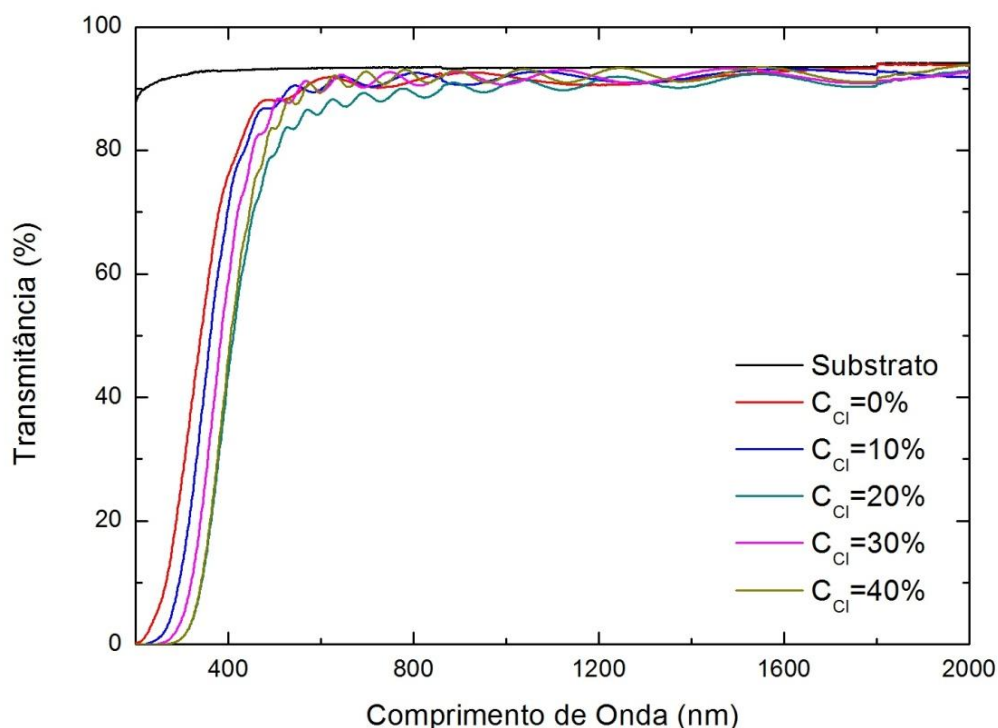


Figura 4.7 – Espectros de transmitância Uv/Vis/NIR em função de λ (2000 nm a 200 nm) para as concentrações de 0%, 10%, 20%, 30% e 40% de CHCl_3 na alimentação do reator.

A figura 4.8 apresenta a determinação dos valores do gap óptico dos filmes através da técnica E_{03} , que consiste nos valores da energia do fóton, E , para coeficiente de absorção, $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Linhas verticais demarcam o eixo das abscissas, região onde o gap óptico foi extraído [42].

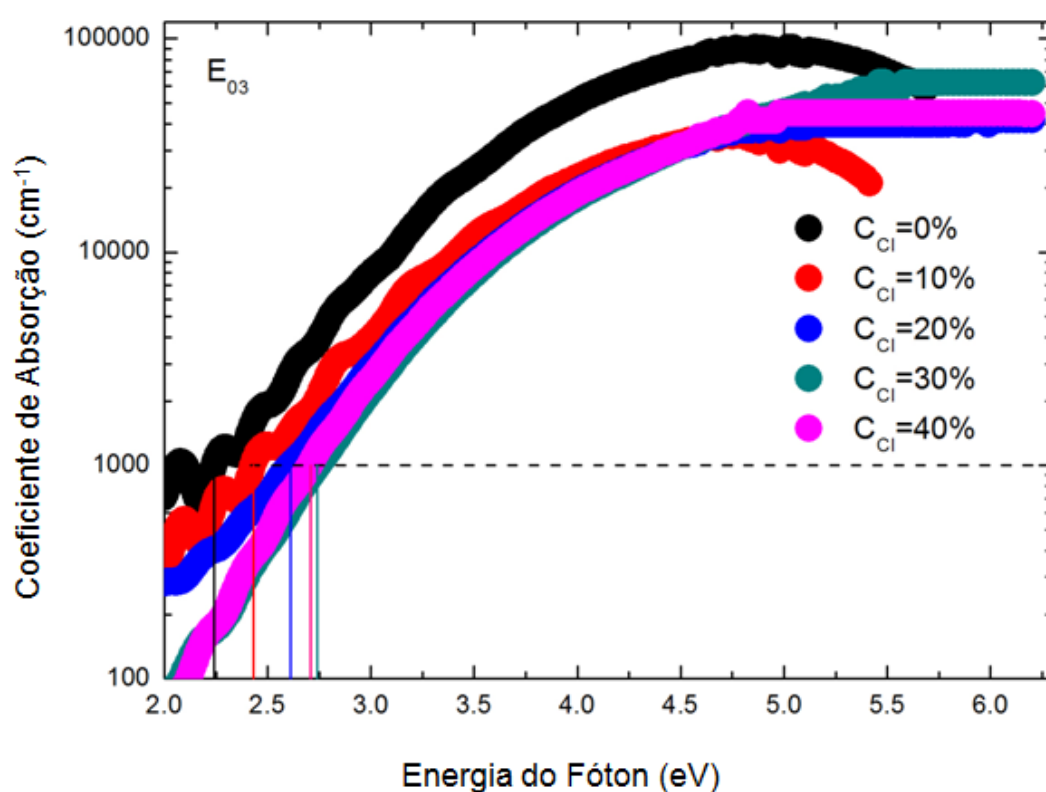


Figura 4.8 – Coeficiente de absorção, α , em função da energia, E , para filmes a-C:H:Cl com concentrações de 0% a 40% de CHCl_3 na alimentação do reator. Método de determinação do gap óptico através do modelo E_{03} , ($\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$).

A figura 4.9 apresenta a determinação dos valores do gap óptico dos filmes através da técnica E_{04} , que consiste nos valores da energia do fóton, E , para coeficiente de absorção, $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Linhas verticais demarcam o eixo das abscissas, onde o gap óptico foi determinado [42].

Os valores para o método de determinação do gap óptico para E_{03} e E_{04} serão reunidos e apresentados em um único gráfico.

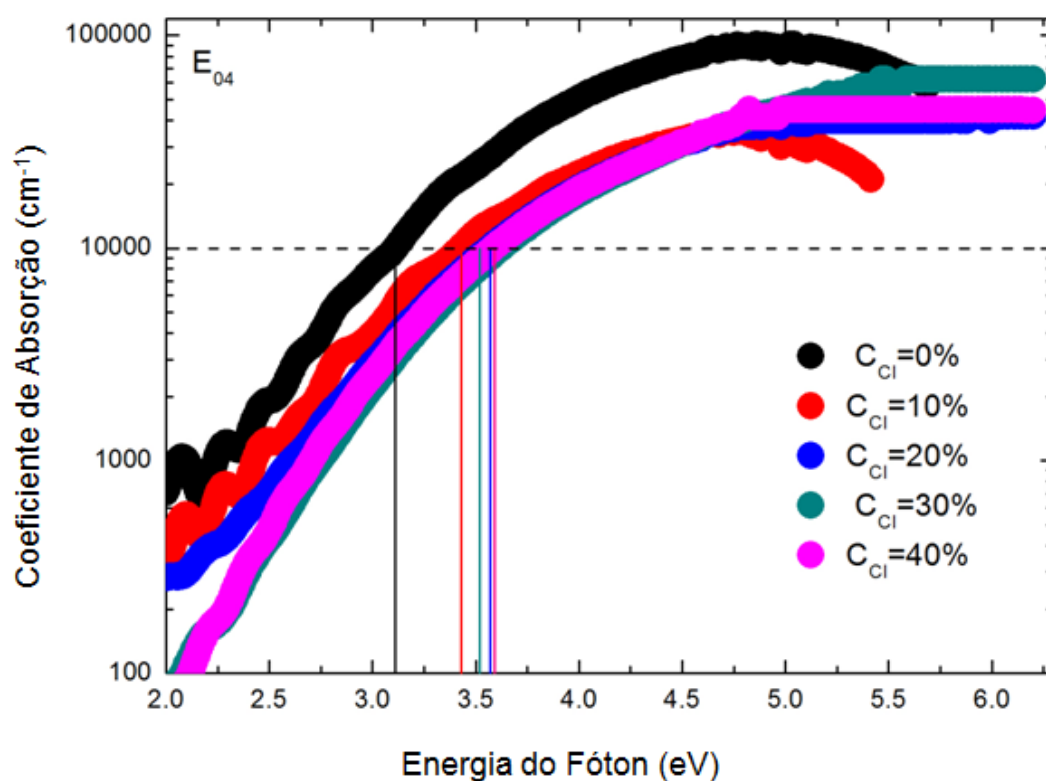


Figura 4.9 – Coeficiente de absorção, α , em função da energia, E , para filmes a-C:H:Cl com concentrações de 0% a 40% CHCl_3 na alimentação do reator. Método de determinação do gap óptico através do modelo E_{04} , ($\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$).

A comparação entre o gap óptico calculado a partir do método E_{03} e E_{04} em função da concentração do clorofórmio na entrada do reator está apresentada na figura 4.10. Nota-se que as curvas exibidas pelos dois métodos apresentam aumento do gap óptico em função do aumento da concentração de clorofórmio na alimentação do reator durante a deposição dos filmes.

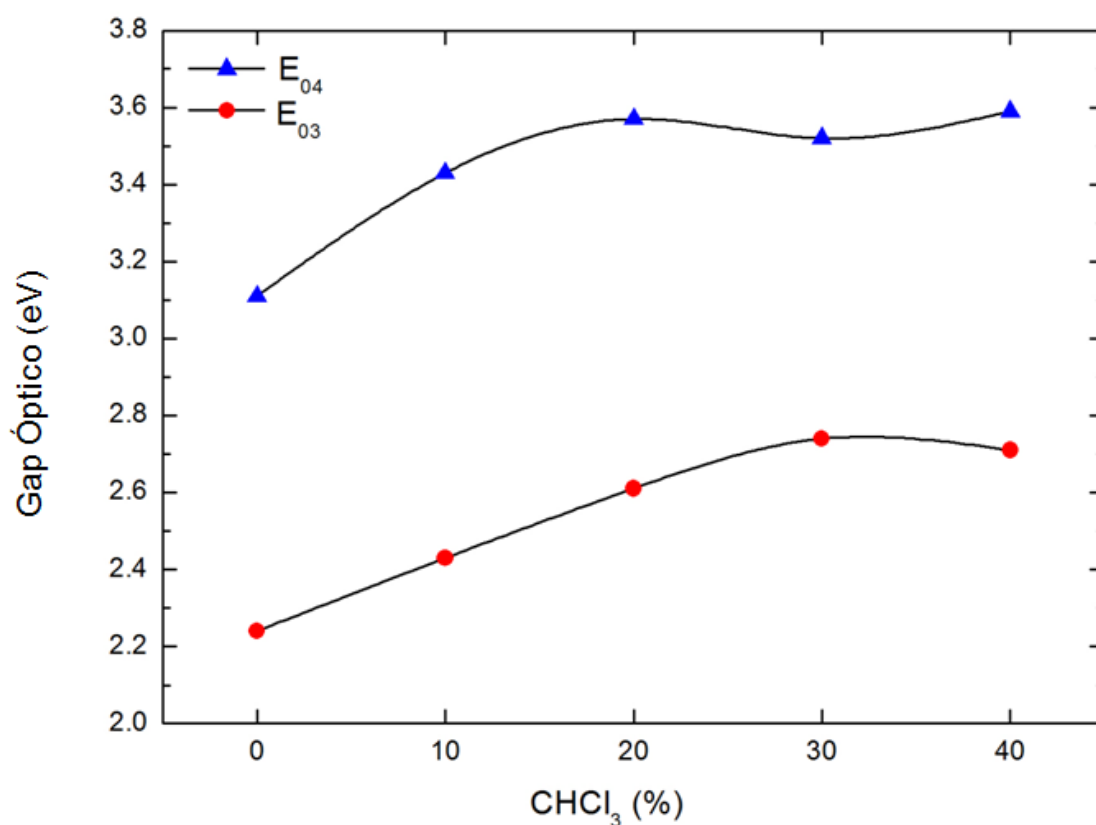


Figura 4.10 – Gap óptico obtido pelo método E_{03} e E_{04} em função da concentração de clorofórmio na alimentação do reator dos filmes a-C:H:Cl produzidos por PECVD.

O gap óptico dos filmes finos produzidos também foi calculado pelo método proposto por Tauc. O gap de Tauc é obtido pelo cálculo de $(\alpha \cdot n \cdot E)^{1/2}$ em função da energia do fóton, a extrapolação da região linear do gráfico até o eixo das abscissas fornece o valor do gap óptico proposto por Tauc [43,44].

A figura 4.11 demonstra o gap óptico de Tauc calculado em função da energia do fóton para a série de filmes a-C:H:Cl produzidos neste trabalho.

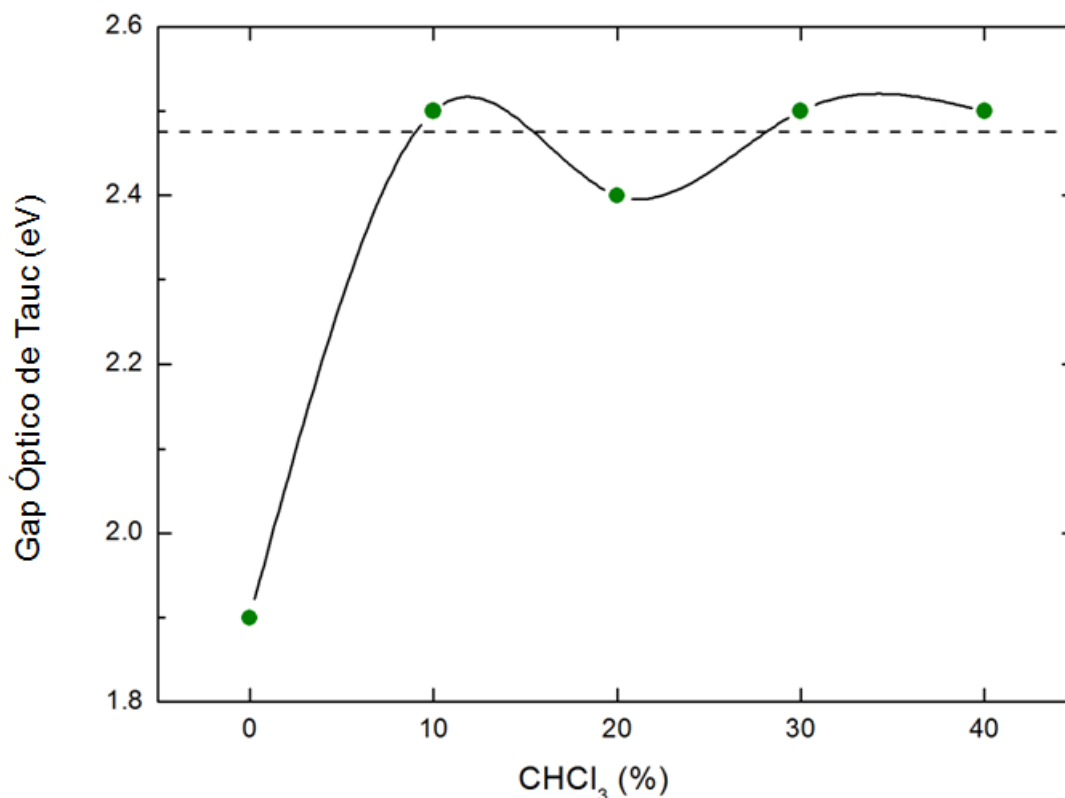


Figura 4.11 – Gap óptico obtido pelo método Tauc em função da concentração de clorofórmio na alimentação do reator, dos filmes a-C:H:Cl produzidos por PECVD.

O gráfico ilustrado pela figura 4.11 apresenta um aumento do gap óptico dos filmes quando clorados, a mesma tendência é apresentada quando o gap é calculado pelo método E_{03} e E_{04} , conforme figura 4.10, porém com diferentes interpretações. O gap óptico calculado pelo método de Tauc, dos filmes a-C:H:Cl, apresentou um aumento em relação ao filme a-C:H ($C_{Cl} = 0\%$) e apresentou uma tendência a estabilidade em torno de 2,5 eV. A linha pontilhada na figura 4.11 é a média aritmética do gap óptico de Tauc dos filmes com $C_{Cl}=10\%$, $C_{Cl}=20\%$, $C_{Cl}=30\%$ e $C_{Cl}=40\%$ e é equivalente a 2,475 eV.

4.1.6.1 - Índice de Refração.

A partir dos espectros de transmitância óptica (Uv/Vis/NIR) e as espessuras dos filmes a-C:H:Cl, o índice de refração foi calculado e é apresentado em função da concentração de clorofórmio na alimentação do reator na figura 4.12.

Não foram encontradas medições de índices de refração produzidos por propanol polimerizado a plasma, porém filmes finos alimentados com acetileno [45] e metano [46] apresentaram índices de refração de 1,75 e 1,69 respectivamente, enquanto o filme formado com vapores de propanol e $C_{Cl} = 0\%$ apresenta índice de refração de aproximadamente 1,56. Essa diferença pode ser atribuída a diferenças na geometria do reator e aos diferentes monômeros empregados na formação dos filmes.

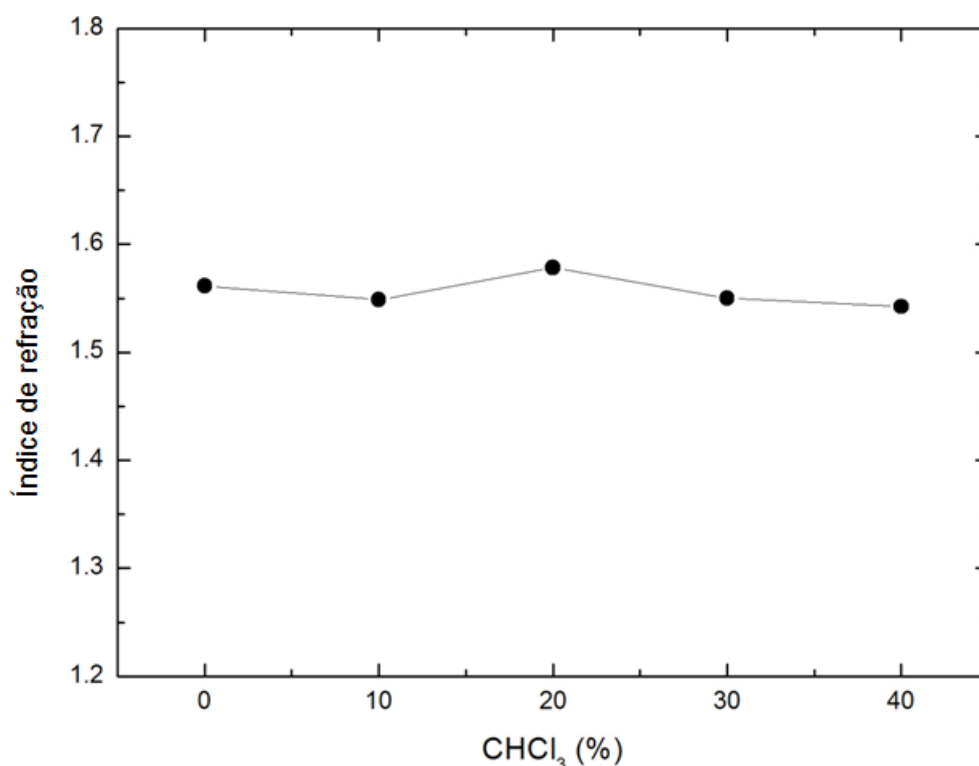


Figura 4.12 – Índice de refração dos filmes a-C:H:Cl produzidos por PECVD em função da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.

4.1.7 – Ângulo de Contato

A figura 4.13 apresenta o ângulo de contato, θ , em função da proporção de clorofórmio, introduzida a alimentação do reator, em cada deposição. Podemos observar que o ângulo de contato não tem uma variação expressiva em função do aumento da proporção do clorofórmio e todas as medições giram em torno do 75°.

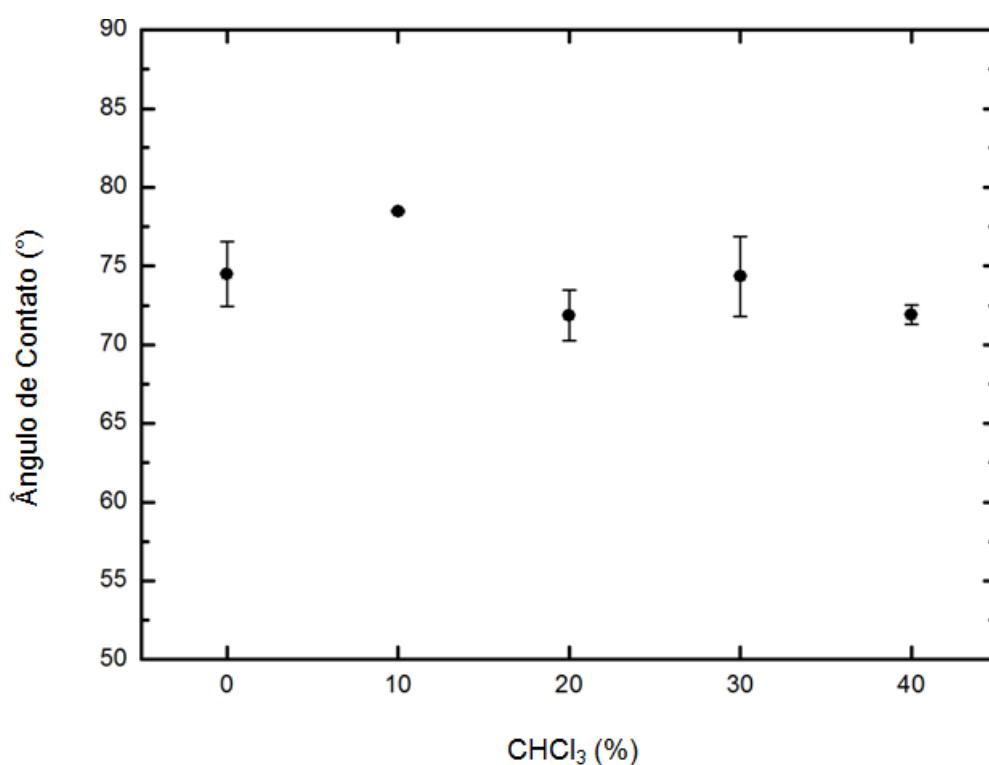


Figura 4.13 – Ângulo de contato dos filmes a-C:H:Cl produzidos por PECVD em função da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.

Em um estudo de tratamento de polipropileno com plasmas de CHCl₃, realizado por Inagaki et al., a variação dos parâmetros de deposição não apresentaram grandes modificações nas medidas de ângulo de contato. No estudo

citado uma série de nove tratamentos foi realizada e parâmetros como, o tempo e a corrente do tratamento foram alteradas. A conclusão foi que as variáveis estudadas não tiveram grandes influências sobre as medidas de ângulo de contato, todos da ordem de 73° [47].

Na série de filmes finos a-C:H:Cl produzidos por PECVD neste trabalho o ângulo de contato obtido é coerente aos resultados encontrados em literaturas pesquisadas. O teor de clorofórmio na alimentação do reator e o tempo de deposição como variáveis não influenciam nas medidas de ângulo de contato, que apresenta uma média ligeiramente acima de 70°.

4.2 – Compostos a-C:H:Si:Cl. (PECVD).

Filmes de carbono amorfo hidrogenado e com silício (a-C:H:Si) foram produzidos pela técnica de PECVD. A introdução gradativa de clorofórmio na alimentação do reator foi explorada para produzir filmes a-C:H:Si:Cl.

Para obtermos filmes que contenham silício, mantendo como estudo a variação de um composto clorado na alimentação do reator, foi necessário a substituição do monômero utilizado na primeira bateria de amostras, o propanol, por um composto que houvesse átomos de silício em sua composição.

O tetrametilsilano (figura 4.14) foi escolhido como monômero desta série, além de fonte de carbono e hidrogênio para formação de filmes de carbono amorfo hidrogenado, possui também em sua composição o silício. A proporção de carbono e hidrogênio presente na molécula de tetrametilsilano, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, favorece a formação de filmes. O argônio foi agregado ao plasma com as mesmas funções descritas na série anterior, como um gás plasmogênico e também como um gás inerte, possibilitando a variação da proporção de clorofórmio na alimentação do reator sem alterações na pressão total do sistema.

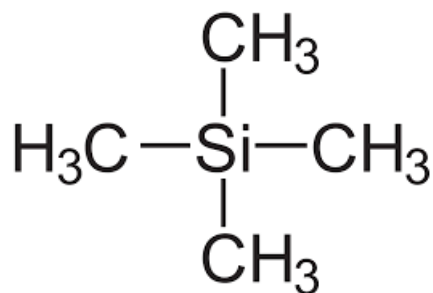


Figura 4.14 – Formulação química do Tetrametilsilano.

Na segunda etapa deste trabalho, filmes finos a-C:H:Si:Cl. foram produzidos a partir de misturas de vapores de tetrametilsilano, vapores de clorofórmio e argônio.

4.2.1 – Testes Preliminares de Deposição.

Os parâmetros de deposição para esta nova série de filmes foi embasado na experiência anterior, onde ocorreu com sucesso a formação de filmes a-C:H:Cl.

Para determinar os parâmetros de deposição, utilizando agora o tetrametilsilano como monômero, foram feitos cinco testes preliminares, porém serão relatados apenas três testes que foram significativos para determinação dos parâmetros de deposição da série.

As condições da deposição teste 2.1 foram guiadas pelos parâmetros de deposição da série anteriores, onde ocorreu a formação de filme.

Tabela 4.6 – Parâmetros de deposição experimental visando a obtenção de filme fino a-C:H:Si.

DEPOSIÇÃO TESTE 2.1			
	Composto/Gás		Pressão parcial [%]
Monômero	Tetrametilsilano	Si(CH ₃) ₄	50
Gás plasmogênico	Argônio	Ar	50
Pressão [Pa]	26,7		
Tempo [min.]	35		
Potência [W]	70		
Eletrodo superior	Terra		
Eletrodo inferior	Radiofrequência		
Carcaça do reator	Terra		

Nas condições descritas na tabela 4.6 a descarga luminescente do plasma não era perceptível através da janela de visualização do reator, devido à elevada pressão do novo composto no interior da câmara. Acredita-se que o número de elementos polimerizáveis aumentou pelo fato do tetrametilsilano ser extremamente volátil e também apresentar uma fórmula química mais generosa em átomos de carbono e hidrogênio, comparando-o com o monômero da primeira série de filmes, o propanol.

Para o seguinte teste de deposição, dois caminhos poderiam ser tomados: (i) o aumento da potência de radiofrequência para aumentar a polimerização por plasma e alcançar a descarga luminescente ou (ii) a redução da pressão total do sistema, reduzindo o fluxo de monômero no interior da câmara para que a potência utilizada alcance a polimerização por plasma.

Como a pressão utilizada na primeira série de filmes é considerada relativamente alta, a redução da pressão total do sistema foi a modificação apresentada na deposição teste 2.2 (tabela 4.7).

Tabela 4.7 – Alterações nos parâmetros da deposição teste 2.1 visando a formação de filmes a-C:H:Si.

DEPOSIÇÃO TESTE 2.2			
	Composto/Gás		Pressão parcial [%]
Monômero	Tetrametilsilano	Si(CH ₃) ₄	20
Gás plasmogênico	Argônio	Ar	80
Pressão [Pa]	16		
Tempo [min.]	35		
Potência [W]	70		
Eletrodo superior	Terra		
Eletrodo inferior	Radiofrequência		
Carcaça do reator	Terra		

As condições de deposição da tabela 4.7 atingiram o objetivo e uma película de carbono amorfo hidrogenado e com silício se formou sobre os substratos. Para guiar os parâmetros de deposição da série, o filme produzido pela deposição teste 2.2 foi caracterizado.

A espessura apresentou uma média de 2,43 µm, fato que complicaria algumas técnicas de caracterização, além da grande possibilidade do filme se desprender do substrato por tensões internas geradas pela espessura demasiada. Um cálculo de taxa de deposição do filme obtido determinou uma redução no tempo

de deposição, para a formação de filmes com espessuras de aproximadamente 1 μm .

A deposição teste 2.3 tem como objetivo a formação de um filme a-C:H:Si:Cl e também testar a alteração no tempo de deposição para obtenção de filmes finos.

Tabela 4.8 – Alterações nos parâmetros da deposição teste 2.2 visando a formação de filmes a-C:H:Si:Cl.

DEPOSIÇÃO TESTE 2.3			
	Composto/Gás		Pressão parcial [%]
Monômero	Tetrametilsilano	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	20
Gás plasmogênico	Argônio	Ar	20
Comonômero	Clorofórmio	CHCl_3	60
Pressão [Pa]	16		
Tempo [min.]	15		
Potência [W]	70		
Eletrodo superior	Terra		
Eletrodo inferior	Radiofrequência		
Carcaça do reator	Terra		

O filme fino a-C:H:Si:Cl formado pela deposição teste 2.3 apresentou uma espessura média de 3 μm e taxa de deposição de 0,2 $\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$. Experiência que gerou um novo cálculo para o ajuste de tempo de deposição visando a formação de 1 μm , A reunião de todos os dados obtidos pelos testes de deposição possibilitou a estruturação de uma tabela com os parâmetros de deposição da nova série.

4.2.2 – Parâmetros de Deposição

Após a sequência de testes descrito na seção 4.2.1 foi possível estabelecer os parâmetros para formação de filmes finos de carbono amorfo, hidrogenados, clorados e com silício. A tabela 4.9 apresenta os parâmetros de deposição da série e a forma de inclusão gradativa do comonômero (clorofórmio), na alimentação do reator.

Tabela 4.9 – Parâmetros fixos de deposição da série de filmes a-C:H:Si:Cl produzida por PECVD e as alterações nas proporções do gás e dos vapores inseridos na câmara de vácuo.

PARÂMETROS FIXOS DE DEPOSIÇÃO			
Monômero	Tetrametilsilano		Si(CH ₃) ₄
Gás plasmogênico	Argônio		Ar
Comonômero	Clorofórmio		CHCl ₃
Pressão [Pa]	16		
Potência [W]	70		
Eletrodo superior	Terra		
Eletrodo inferior	Radiofrequência		
Carcaça do reator	Terra		
VARIÁVEIS			
C _{Cl} [%]	Si(CH ₃) ₄ [%]	Ar [%]	CHCl ₃ [%]
0	50	50	0
10		40	10
20		30	20
30		20	30
40		10	40

Novamente o tempo foi um parâmetro controlado através dos valores de taxa de deposição obtidos dos testes deposição, visando uma espessura característica de filmes finos.

4.2.3 – Espessura e Taxa de Deposição.

A espessura dos filmes finos desta série tem valores médios ligeiramente acima de 1 μm e apresentou um desvio relativamente pequeno, conforme a figura 4.15. O controle da espessura foi possível através do decréscimo do tempo de deposição em função do aumento de gradativo do clorofórmio na alimentação do reator.

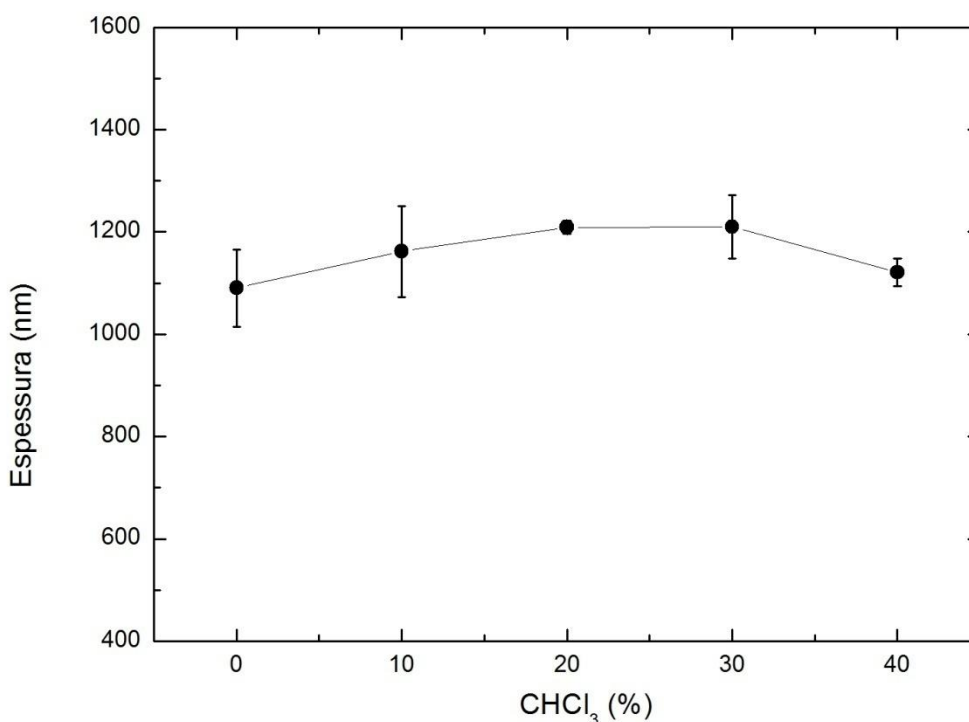


Figura 4.15 – Espessura dos filmes finos a-C:H:Si:Cl fabricados por PECVD em função do

aumento da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.

A medida que aumentaram as espécies polimerizáveis ao plasma através do aumento da proporção do comonômero na alimentação do reator, uma redução proporcional do tempo de deposição foi adotada, estabelecendo assim uma relação tempo e taxa de deposição que mantiveram a espessura dos filmes próximas da desejada.

A taxa de deposição dos filmes finos a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD em função da proporção de clorofórmio na alimentação do reator podem ser obtidos analisando a figura 4.16.

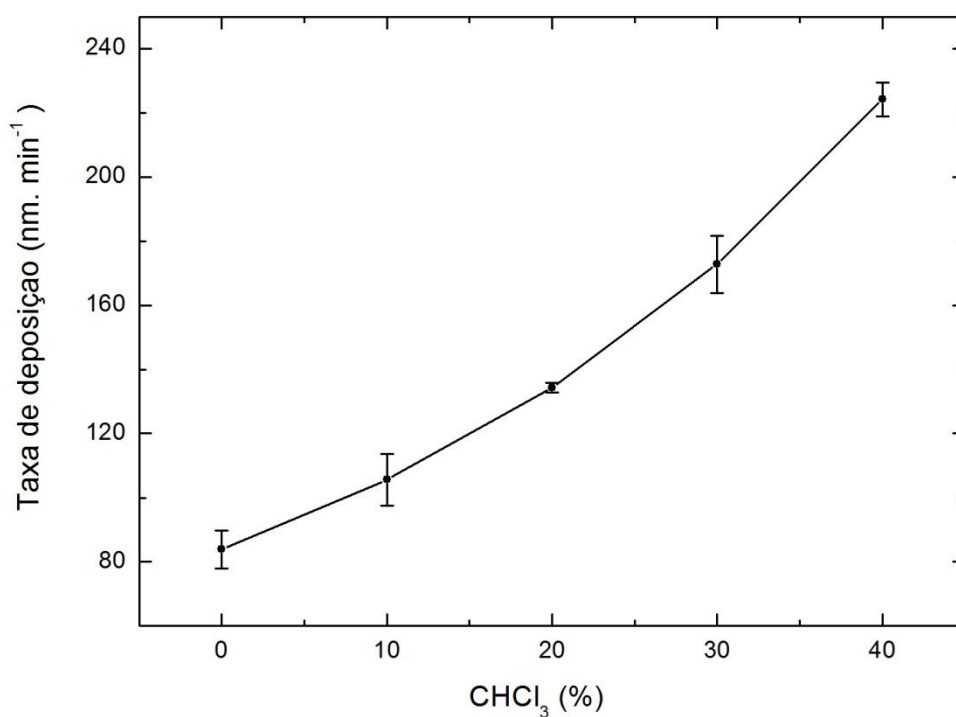


Figura 4.16 – A taxa de deposição dos filmes finos a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD em função da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.

4.2.4 – Grupos Químicos (FTIR)

Reunindo os espectros de transmitância na região do infravermelho para os filmes de carbono amorfo, hidrogenado, clorado e com silício, depositados pela técnica de PECVD podemos observar as bandas de absorção de energia, dos grupos químicos presentes nos filmes. Como citado anteriormente, o eixo das ordenadas foi deslocado para separar os espectros de transmitância e facilitar a visualização das intensidades das bandas em função da proporção de clorofórmio na alimentação do reator. As principais bandas de absorção de energia em seus respectivos números de onda foram identificados por linhas verticais, conforme apresenta a figura 4.17.

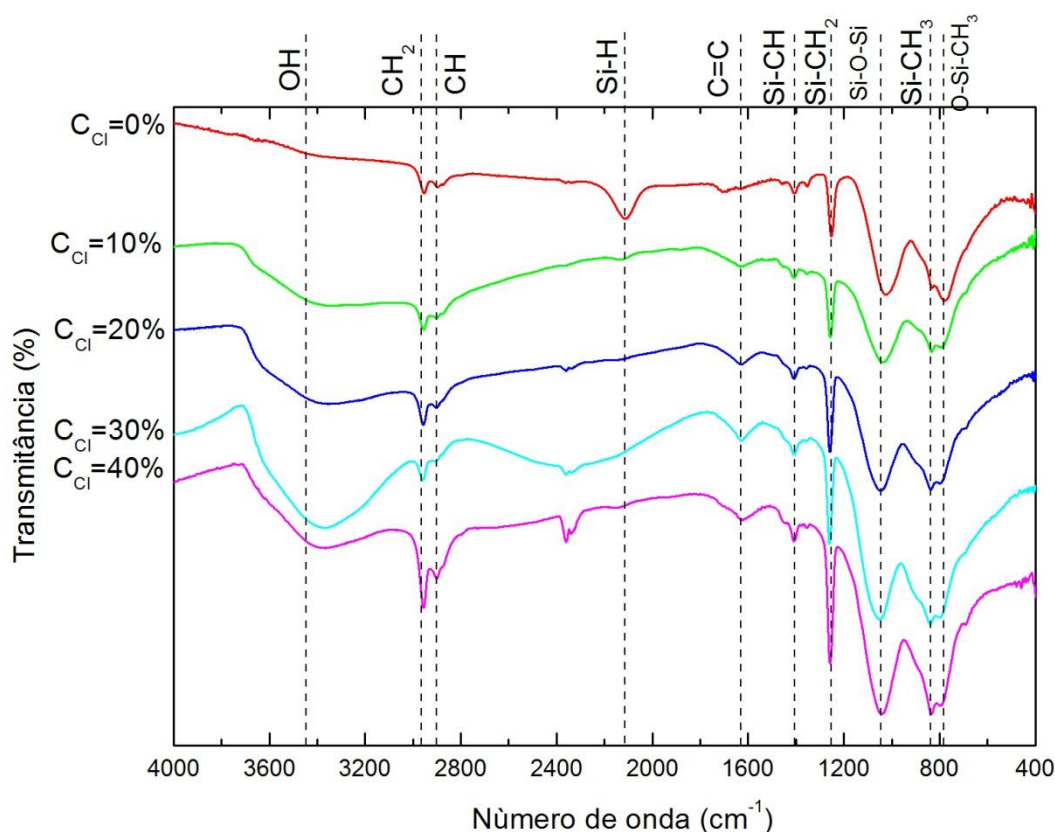


Figura 4.17 – Espectros de absorção de energia na região do infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} sobrepostos e deslocados no eixo Y com a identificação das principais bandas de absorção e seus respectivos números de onda.

Uma banda absorção de energia discreta pode ser observada em 3500 cm^{-1} , essa banda corresponde à presença de grupos OH associados ao filme.

Bandas de absorção com números de onda de 2950 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} demonstram que existe a presença de grupos CH em estiramento simétrico e assimétrico. As bandas de absorção são discretas e representam CH em grupos CH_2 e grupos CH_3 respectivamente.

As bandas de absorção apresentadas a 2150 cm^{-1} são atribuídas as ligações Si-H em estruturas que apresentam o Silício amorfo (a-Si).

A 1630 cm^{-1} são atribuídas as ligações C=C em estiramento.

A 1400 cm^{-1} corresponde a vibrações de grupos CH em CH_3 , com possibilidades de oscilações nos grupos Si-CH=CH₂.

A 1250 cm^{-1} deformações simétricas de CH_3 em $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$.

A 1050 cm^{-1} estiramento assimétrico em Si-O-Si e CH_2 em deformação simétrica fora do plano (leque) em Si-(CH₂)-Si.

Unidades de dimetil apresentam bandas de absorção a 860 cm^{-1} , porém quando distribuídas de forma aleatória ou alternada tornam-se mais fortes e as bandas de absorção passam a ser apresentadas a 840 cm^{-1} , desta forma podem ser atribuídas à formação de $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$.

As bandas a 780 cm^{-1} são atribuídas a Si-CH₃ em $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_3$.

Tabela 4.10 – Número de ondas e respectivos grupos químicos nos filmes a-C:H:Si:Cl.

Número de Onda [cm^{-1}]	Grupo Químico
3500	OH
2950	CH em CH_2
2900	CH em CH_3
2150	Si-H
1630	C=C
1400	CH em CH_3 e/ou Si-CH=CH ₂
1250	Si-CH ₂
1050	Si-O-Si e/ou Si-(CH ₂)-Si
840	CH ₃ -Si-CH ₃
780	CH ₃ -Si-O

4.2.4.1 – Densidade Relativa das Ligações

Os espectros de absorção de energia na região do infravermelho, referentes aos filmes a-C:H:Si:Cl, apresentaram bandas bem definidas na região entre 800 cm^{-1} e 600 cm^{-1} . Essa região é conhecida na literatura por apresentar vibrações características de ligações Si-CH₃, portanto foi possível o cálculo da densidade relativa de ligações das bandas de absorção registradas a 780 cm^{-1} .

A 1250 cm^{-1} , uma banda de absorção bem definida, referente às ligações Si-CH₂, foi calculada e comparada à concentração de ligações Si-CH₃. A figura 4.18

apresenta a densidade relativa das ligações em função da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.

A curva referente as ligações C-Cl apresenta aumento de densidade em função do aumento da proporção de clorofórmio na alimentação do reator. Tendência esperada pelo aumento do fluxo do composto contendo átomos de cloro a cada deposição.

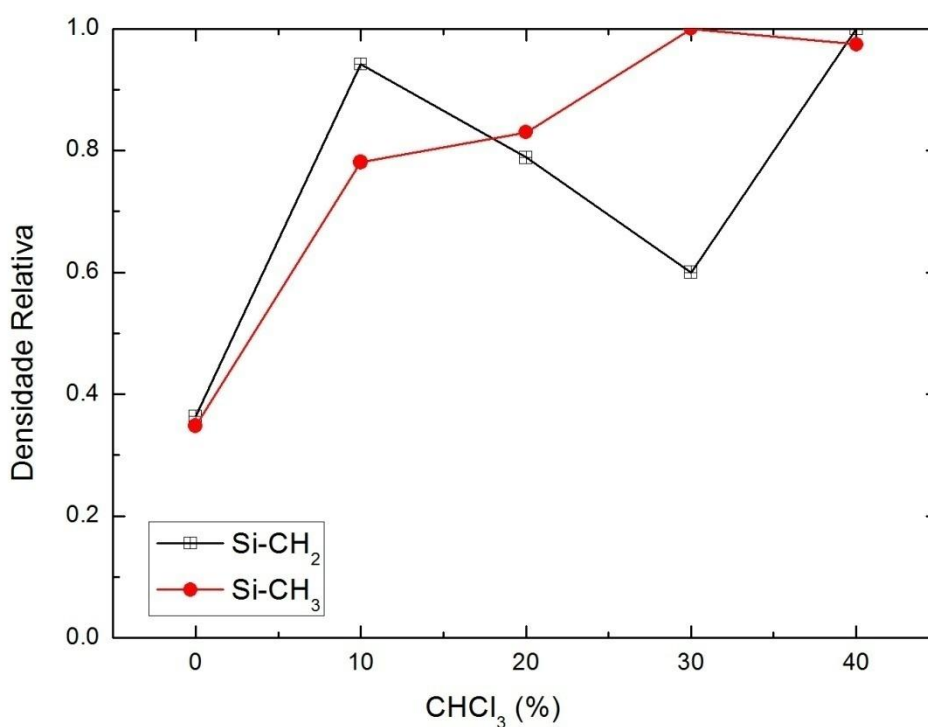


Figura 4.18 – Densidade relativa de ligações Si-CH₂ e Si-CH₃ calculadas a partir de bandas de absorção de energia na região do infravermelho para concentrações de clorofórmio de 0%, 10%, 20%, 30% e 40%.

4.2.5 – Composição Química (XPS)

Para os filmes finos depositados a partir de misturas de tetrametilsilano, argônio e clorofórmio nota-se, evidentemente, a presença do silício na composição elementar dos filmes, correspondendo a aproximadamente 15%at. da composição total para todas as proporções de clorofórmio.

Confirmando os resultados da primeira série, o carbono é a base de formação dos filmes finos depositado pela técnica de PECVD, com média apresentada acima de 50%at. A concentração dos elementos presentes na formação dos filmes é apresentada na figura 4.19.

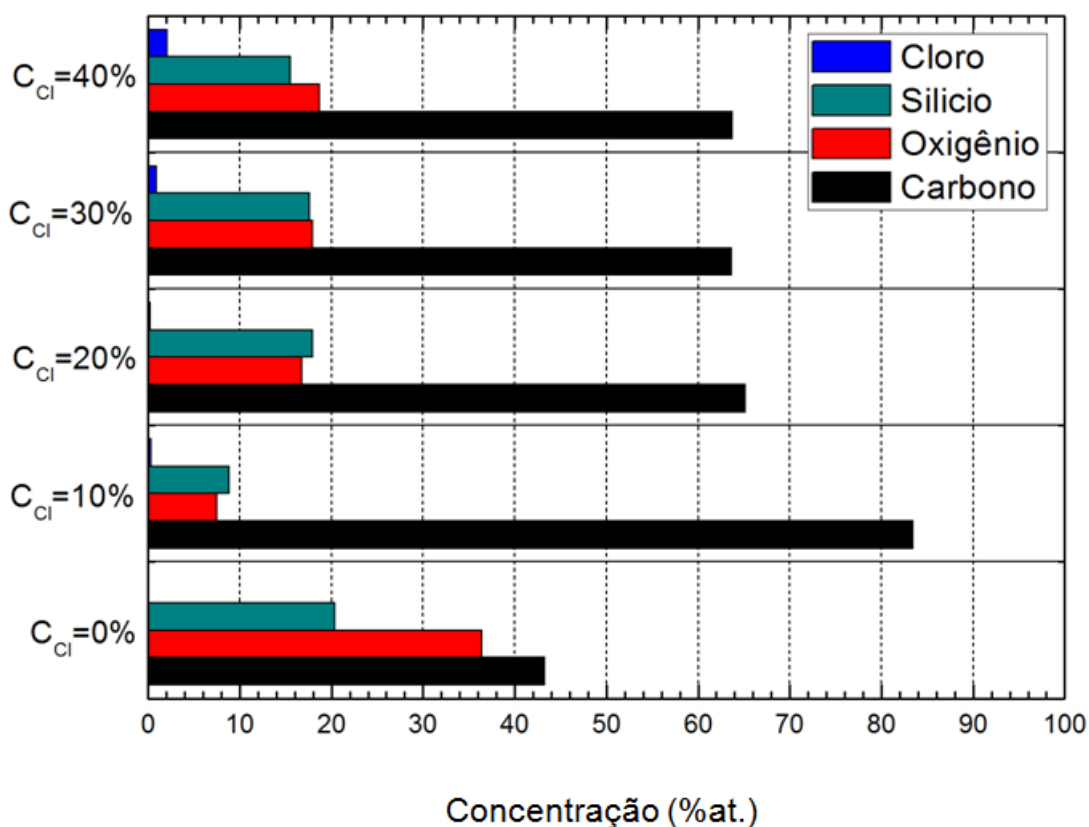


Figura 4.19 – Concentração de carbono, oxigênio e cloro em porcentagem atômica para os filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD, com concentrações de clorofórmio de 0% a 40%.

A presença do oxigênio é notada na superfície dos filmes em proporções maiores que na primeira série, uma possível explicação é a adesão do oxigênio do ar atmosférico ao quebrar a condição de vácuo do reator.

A incorporação dos átomos cloro nos filmes depositados por PECVD ainda é relativamente pequena, mas suficiente para provocar alterações nas características ópticas dos filmes.

4.2.6 – Óptica (Uv/Vis/NIR)

Os espectros de transmitância óptica gerados pelo espectrofotômetro são apresentados para os filmes da segunda bateria de amostras, filmes a-C:H:Si:Cl, produzidos pela técnica de PECVD. O intervalo do comprimento de onda apresentado é de 2000 nm a 200 nm, para proporções de 0% a 40% de clorofórmio na alimentação do reator.

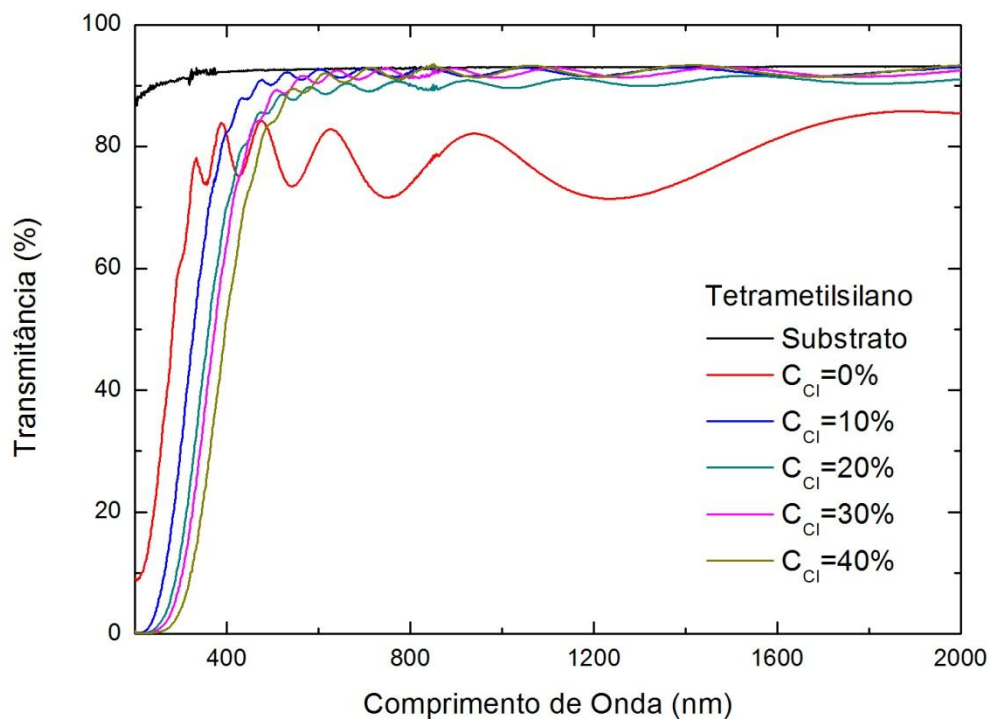


Figura 4.20 – Espectros de transmitância Uv/Vis/NIR em função de λ (2000 nm a 200 nm) para as concentrações de 0% a 40% de clorofórmio na alimentação do reator.

A partir dos espectros de transmitância apresentados na figura 4.20 foi possível calcular o coeficiente de absorção, α , dos filmes e plotar um gráfico em função da energia do fóton, E .

A figura 4.21 apresenta a determinação dos valores do gap óptico dos filmes através da técnica E_{03} , que consiste nos valores da energia do fóton, E , para coeficiente de absorção, $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Linhas verticais demarcam o eixo das abscissas, região onde o gap óptico foi encontrado [42].

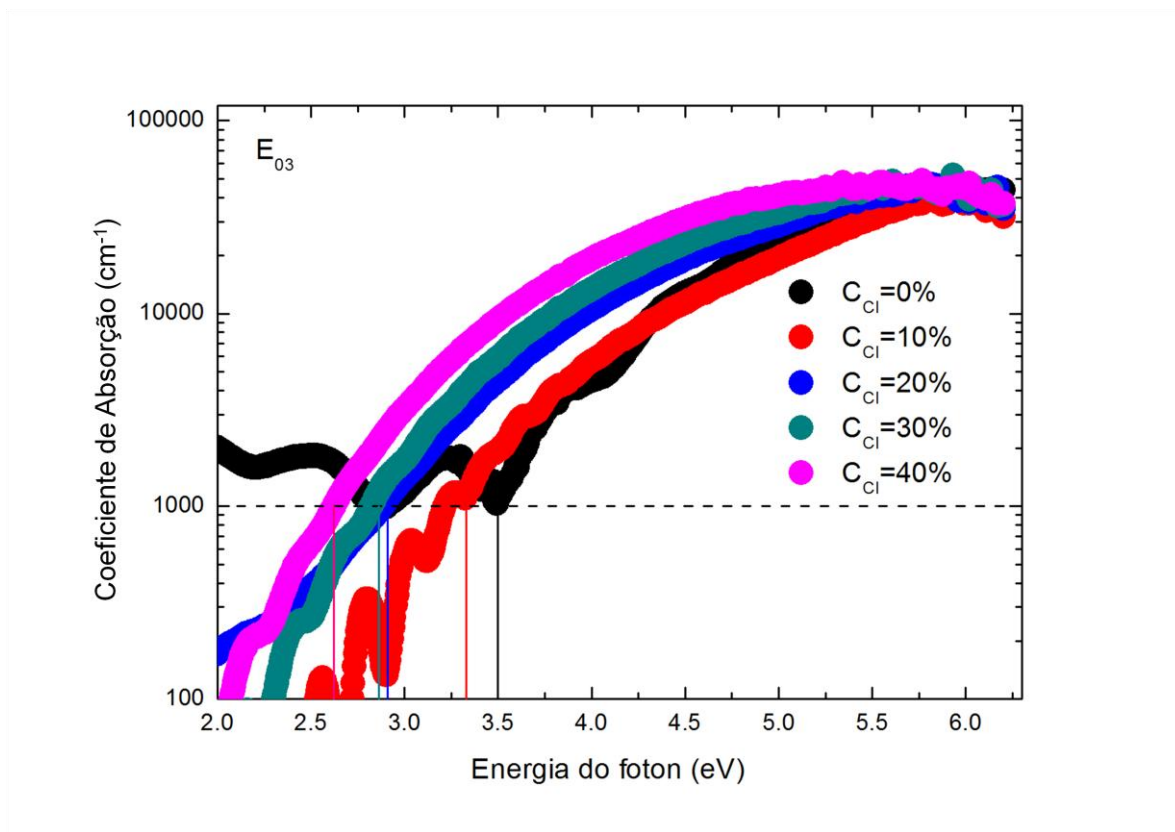


Figura 4.21 – Coeficiente de absorção, α , em função da energia do fóton, E , para filmes a-C:H:Si:Cl. Método de determinação do gap óptico através do modelo E_{03} , ($\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$).

A figura 4.22 apresenta a determinação dos valores do gap óptico dos filmes através da técnica E_{04} , que consiste nos valores da energia do fóton, E , para coeficiente de absorção, $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Linhas verticais demarcam o eixo das abscissas, onde o gap óptico foi extraído [42].

Os valores do gap óptico para E_{03} e E_{04} serão reunidos e apresentados em um único gráfico.

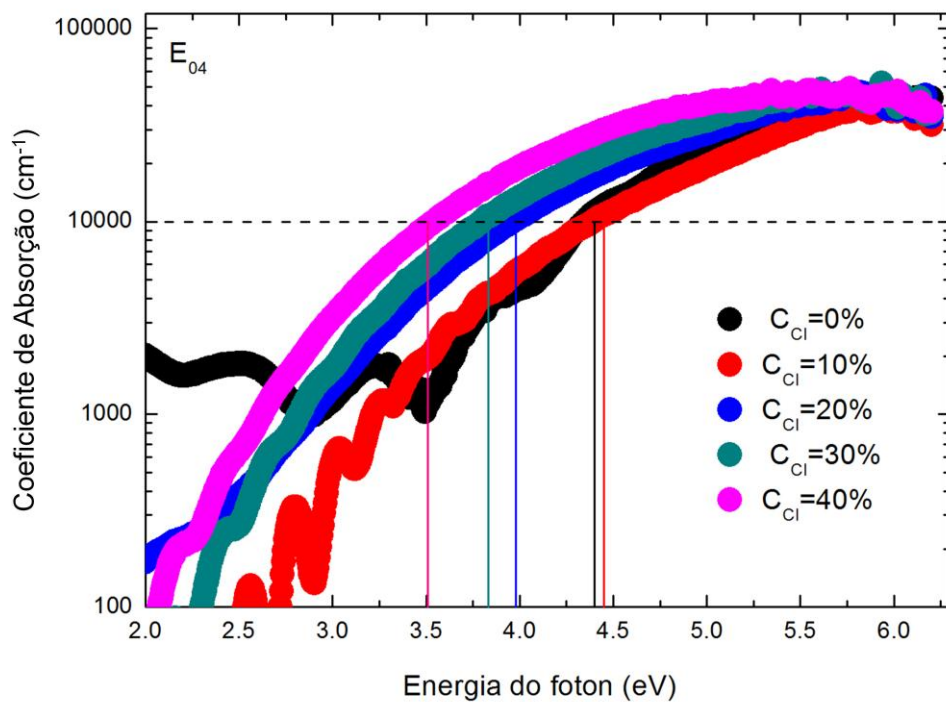


Figura 4.22 – Coeficiente de absorção, α , em função da energia do fóton, E , para filmes a-C:H:Si:Cl. Método de determinação do gap óptico através do modelo E_{04} , ($\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$).

A demonstração dos valores do gap óptico calculado a partir do método E_{03} e E_{04} dos filmes a-C:H:Si:Cl em função da concentração do clorofórmio na alimentação do reator está apresentado na figura 4.23. Nota-se que as curvas exibidas pelos dois métodos apresentam uma redução do gap óptico em função do aumento da concentração de clorofórmio nos filmes.

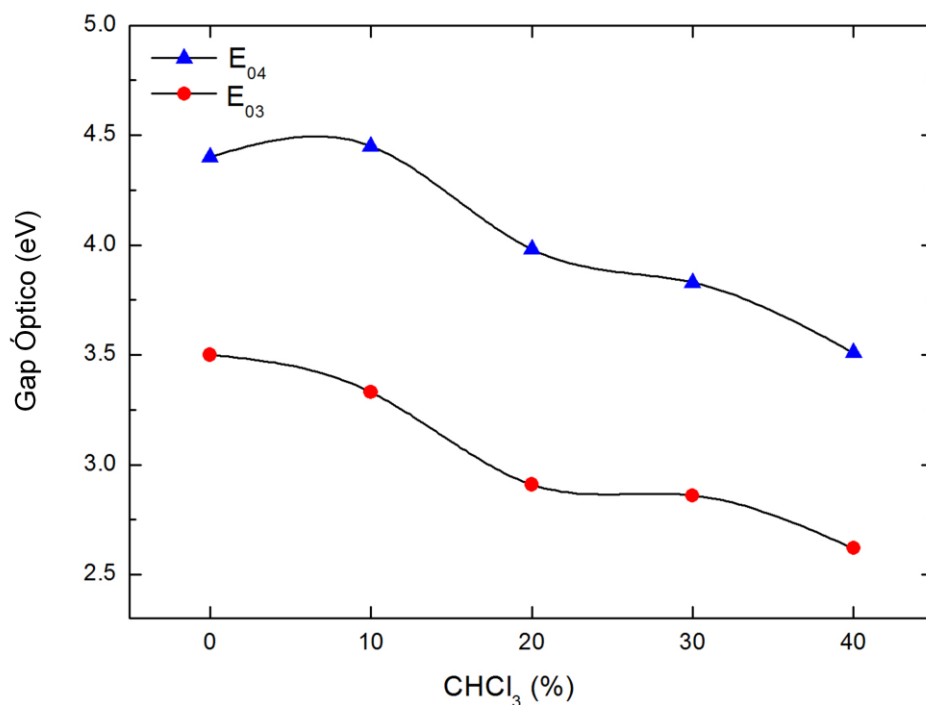


Figura 4.23 – Gap óptico obtido pelo método E_{03} e E_{04} em função da concentração de clorofórmio na alimentação do reato, para os filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD.

O gap óptico dos filmes finos a-C:H:Si:Cl também foi calculado pelo método proposto por Tauc. O gap de Tauc é obtido pelo cálculo de $(\alpha \cdot n \cdot E)^{1/2}$ em função da energia do fóton. A extrapolação da região linear do gráfico até o eixo das abscissas fornece o valor do gap óptico proposto por Tauc [43,44].

A figura 4.24 demonstra o gap óptico de Tauc calculado em função da energia do fóton para a segunda série de filmes fabricados neste trabalho.

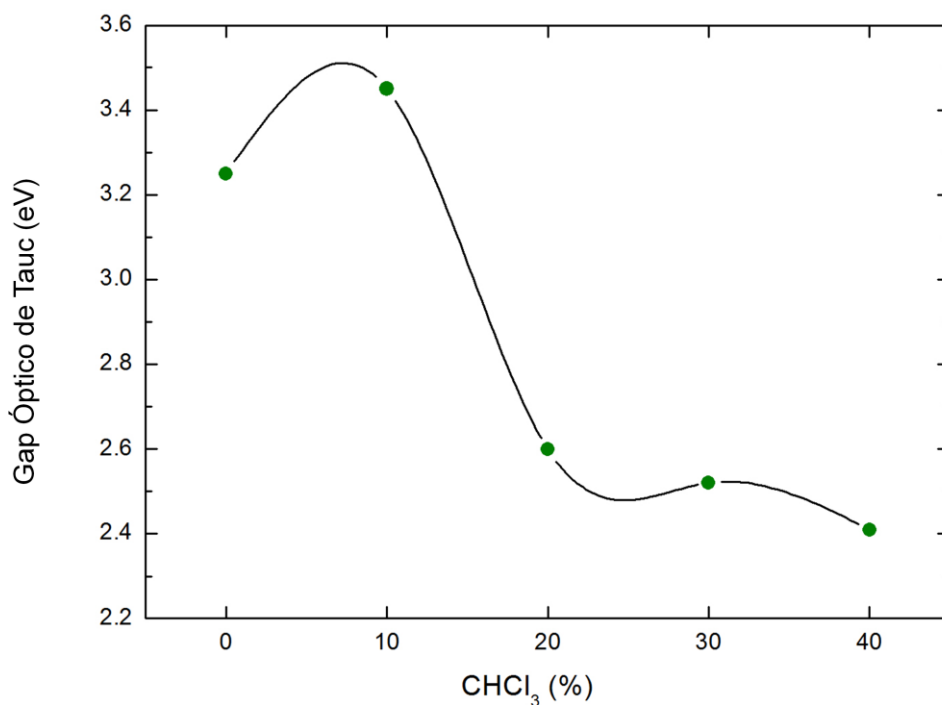


Figura 4.24 – Gap óptico obtido pelo método Tauc em função da concentração de clorofórmio na alimentação do reator para os filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD.

O gráfico ilustrado pela figura 4.24 apresenta uma redução do gap óptico dos filmes quando clorados, a mesma tendência foi apresentada quando o gap foi calculado pelo método E_{03} e E_{04} na figura 4.23.

Os filmes a-C:H:Cl produzidos por PECVD na primeira bateria de amostras obtidas neste trabalho apresentam uma tendência contrária à dos filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD na segunda bateria de amostras.

O gap óptico dos filmes a-C:H:Si:Cl reduziu em função da proporção de clorofórmio na alimentação, com exceção da $C_{Cl} = 10\%$, onde o gap apresentou ligeiro aumentos, de 3,25 eV para 3,4 eV. Para $C_{Cl} = 20\%$, $C_{Cl} = 30\%$ e $C_{Cl} = 40\%$, o gap apresentou uma média de 2,5 eV.

4.2.6.1 – Índice de Refração

A partir dos espectros de transmitância óptica (Uv/Vis/NIR) e as espessuras, o índice de refração dos filmes a-C:H:Si:Cl foi calculado e é apresentado em função da concentração de clorofórmio na alimentação do reator (figura 4.25).

Filmes finos alimentados com acetileno [45] e metano [46] apresentaram índices de refração de 1,75 e 1,69 respectivamente

Para $C_{Cl} = 0\%$ o índice de refração apresentou um valor de aproximadamente 1,4, o menor de toda série a-C:H:Si. Para os filmes clorados, o índice de refração apresentou aumento 1,4 para pouco mais de 1,5, em todas as concentrações de clorofórmio na alimentação do reator.

O aumento na densidade dos grupos C-Cl e redução das ligações CH tendem a aumentar o índice de refração de polímeros convencionais, através do aumento das ligações polimerizáveis [51,52].

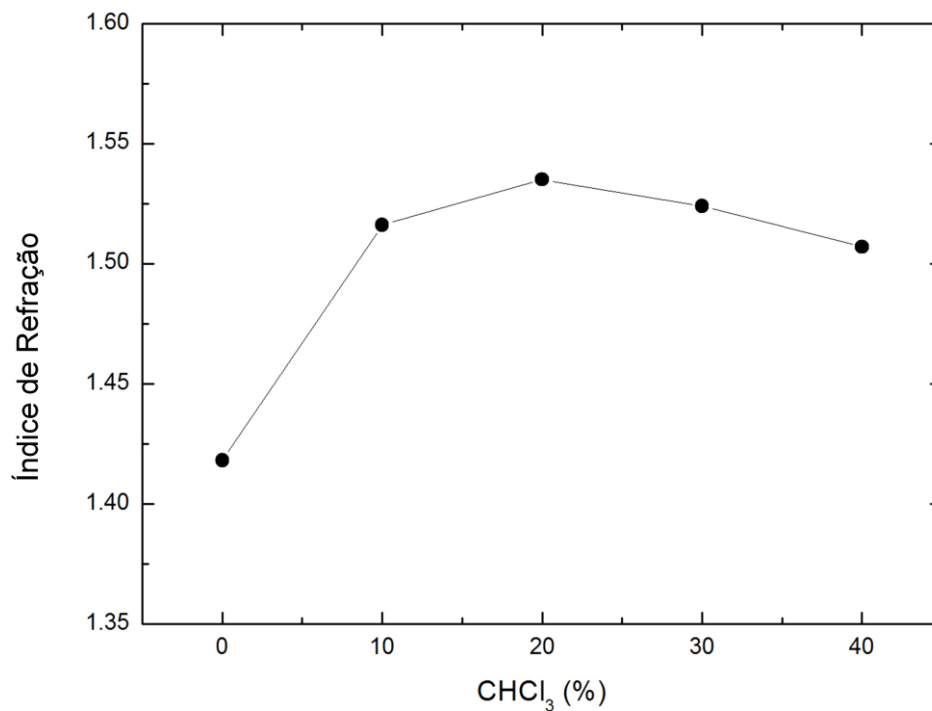


Figura 4.25 – Índice de refração dos filmes a:C:H:Si:Cl produzidos por PECVD em função da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.

4.2.7 – Ângulo de Contato

A figura 4.26 apresenta o ângulo de contato, θ , em função da proporção de clorofórmio introduzida em cada deposição. Podemos observar que, assim como nos filmes produzidos com propanol, a-C:H:Cl, o ângulo de contato não tem uma variação expressiva em função do aumento da proporção do clorofórmio.

A média do ângulo de contato entre as cinco amostras gira em torno de 75° para filmes de carbono amorfo, hidrogenado, clorado e com silício.

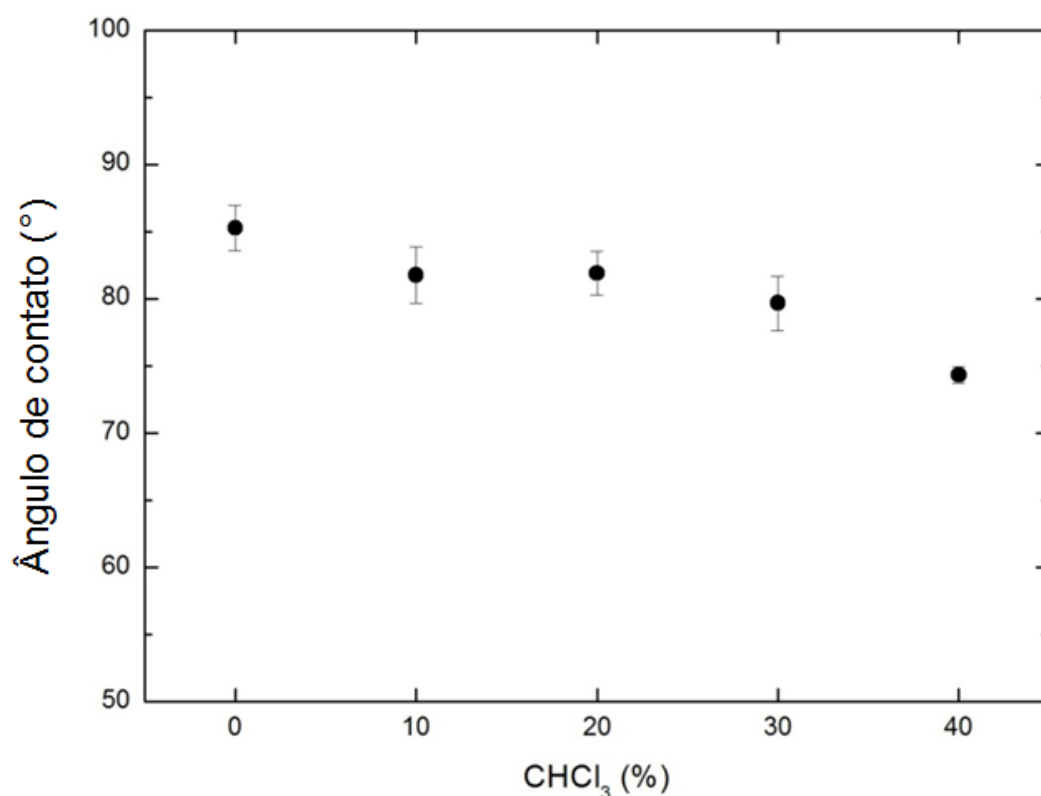


Figura 4.26 – Ângulo de contato dos filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD em função da proporção de clorofórmio na alimentação do reator.

O valor do ângulo de contato é consistente como o PVC convencional, que gira em torno de 74°[53], e superior ao ângulo de contato do polietileno convencional, que gira em torno de 66° [54].

Há uma tendência do ângulo de contato dos filmes reduzirem por cloração, por exemplo, na modificação de superfícies de borrachas de estireno - butadieno por plasmas contendo CHCl₃, houve ligeira redução no ângulo de contato [55].

Assim como na primeira série de filmes produzidos, o ângulo de contato obtido é coerente aos resultados encontrados em literaturas pesquisadas.

4.3 – Compostos a-C:H:Si:Cl. (PIIID).

Filmes de carbono amorfo, hidrogenado, clorado e com silício foram produzidos pela técnica de PIIID. Condições distintas foram exploradas: (i) filme base, sem a incorporação do clorofórmio na alimentação do reator (a-C:H:Si) e (ii) filmes a-C:H:Si:Cl, produzidos com 40% de clorofórmio na alimentação do reator. Os filmes são equivalentes aos produzidos por PECVD, permitindo a comparação entre as técnicas e análise dos efeitos da implantação iônica por imersão em plasma.

Na terceira etapa deste trabalho, filmes finos a-C:H:Si:Cl foram produzidos a partir de misturas de vapores de tetrametilsilano, vapores de clorofórmio e argônio, depositados pela técnica de implantação iônica por imersão em plasma (PIIID).

4.3.1 – Testes Preliminares de Deposição.

Para os filmes produzidos por implantação iônica por imersão em plasma dois parâmetros de deposição importantes foram modificados antes de iniciar o primeiro teste de deposição, a pressão total do sistema e o tempo de exposição ao plasma.

A pressão total do sistema foi reduzida de 16,7 Pa, (filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD), para 10,7 Pa, com o objetivo de aumentar o livre caminho médio entre as colisões que ocorrem no processo de implantação iônica, assim aumentando a energia cinética dos íons que serão implantados [56,57].

Como houve a redução da pressão total do sistema, uma queda na taxa de deposição dos filmes era esperada, portanto para manter a espessura dos filmes próximas de 1 μm , o tempo de exposição ao plasma foi aumentado.

Para determinar os parâmetros de deposição apenas um teste preliminar foi necessário, admitindo valores utilizados anteriormente na técnica de PECVD. A tabela 4.11 apresenta os parâmetros que direcionaram esta etapa.

Tabela 4.11 – Parâmetros de deposição experimental visando a obtenção de filme fino a-C:H:Si produzidos por PIID.

DEPOSIÇÃO TESTE 3.1			
	Composto/Gás		Pressão parcial [%]
Monômero	Tetrametilsilano	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	50
Gás plasmogênico	Argônio	Ar	50
Pressão [Pa]	10,7		
Tempo [min.]	45		
Potência [W]	70		
Pulso de Tensão [kV]	-1,8		
Frequência [Hz]	300		
Período [μs]	30		
Eletrodo superior	Radiofrequência		
Eletrodo inferior	Tensão Negativa		
Carcaça	Terra		

A deposição teste 3.1 formou um filme com espessura média de 1,7 μm , condições que apresentavam consistência para determinar os parâmetros de deposição para produção de filmes pela da técnica PIID.

4.3.2 – Parâmetros de Deposição

A tabela 4.12 apresenta os parâmetros de deposição determinados para a obtenção de filmes a-C:H:Si e a-C:H:Si:Cl através da técnica de implantação iônica por imersão em plasma. Não houve a exploração do aumento gradativo do clorofórmio na alimentação do reator, como efetuado anteriormente nas baterias de amostras produzidas pela técnica de PECVD, porém as condições iniciais e finais ($C_{Cl} = 0\%$ e $C_{Cl} = 40\%$) foram obtidas e comparadas aos filmes anteriores.

Tabela 4.12 – Parâmetros fixos de deposição dos filmes a-C:H:Si:Cl produzidos pela técnica PIID e as alterações na proporção do gás e dos vapores inseridos na câmara de vácuo.

PARÂMETROS FIXOS DE DEPOSIÇÃO			
Monômero	Tetrametilsilano		Si(CH ₃) ₄
Gás plasmogênico	Argônio		Ar
Comonômero	Clorofórmio		CHCl ₃
Pressão [Pa]	10,7		
Potência de RF [W]	70		
Pulso de Tensão [kV]	-1,8		
Frequência [Hz]	300		
Período [μs]	30		
Eletrodo superior	Radiofrequência		
Eletrodo inferior	Tensão Negativa		
Carcaça do reator	Terra		
VARIÁVEIS			
C _{Cl} [%]	Si(CH ₃) ₄ [%]	Ar [%]	CHCl ₃ [%]
0	50	50	0
40		10	40

4.3.3 – Espessura e Taxa de Deposição.

As espessuras dos filmes produzidos por implantação iônica por imersão em plasma apresentou uma variação relativamente grande, o filme produzido com $C_{Cl} = 0\%$ apresentou uma espessura de aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$, enquanto o filme com $C_{Cl} = 40\%$ apresentou uma espessura de aproximadamente $1,8 \mu\text{m}$.

A proporção de argônio em fluxo nas condições $C_{Cl} = 0\%$ é alta comparada a proporção do monômero em fluxo no interior da câmara, portanto uma possível explicação para a baixa espessura e taxa de deposição do filme é a relação entre deposição e *ablação* que ocorre durante a formação do filme.

É possível que o fator deposição nas condições $C_{Cl} = 0\%$ prevaleceu ao fator *sputtering* com diferença relativamente pequena, caso que não ocorreu quando parte do fluxo de argônio no interior da câmara foi substituído pelo fluxo do comonômero, na condição $C_{Cl} = 40\%$.

A figura 4.27 apresenta a espessura dos filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PIID e por PECVD nas condições $C_{Cl} = 0\%$ e $C_{Cl} = 40\%$.

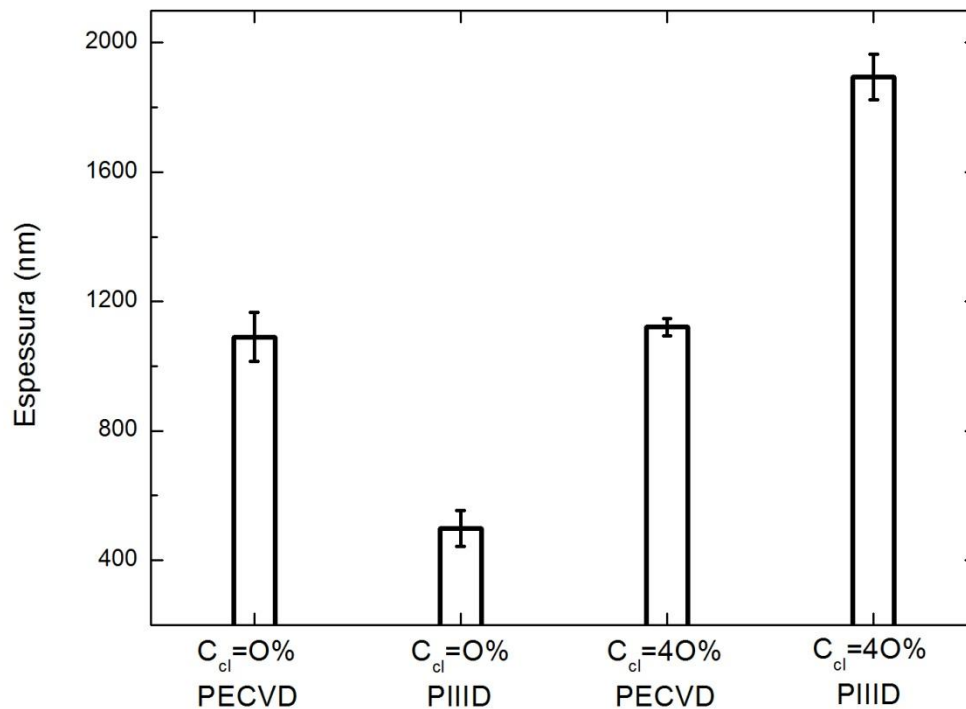


Figura 4.27 – Espessura dos filmes finos a-C:H:Si:Cl fabricados por PIID comparados com filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD.

A taxa de deposição dos filmes produzidos por PECVD apresentou-se maior que a dos filmes produzidos por PIID, tanto na condição $C_{Cl} = 0\%$, quanto na condição $C_{Cl} = 40\%$. Esse fato pode ser explicado pelo bombardeio de íons de argônio no eletrodo inferior (que recebeu o pulso de tensão negativa). Possivelmente ocorreu a *ablação* física durante o processo de deposição.

A figura 4.28 apresenta uma comparação entre as taxas de deposição dos filmes produzidos por PECVD e por PIID nas condições $C_{Cl} = 0\%$ e $C_{Cl} = 40\%$.

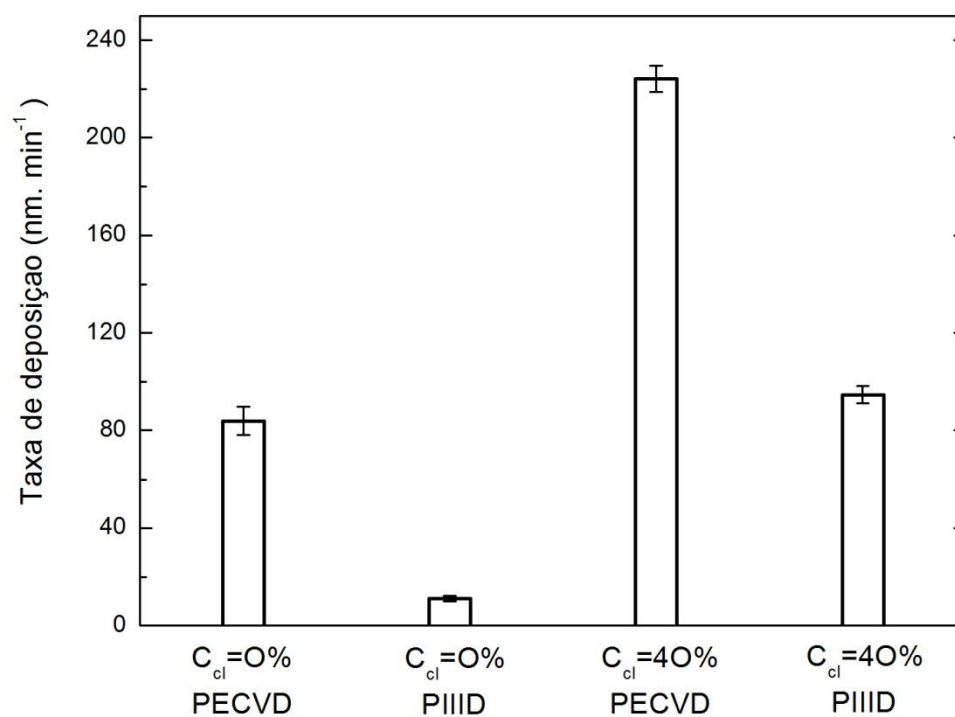


Figura 4.28 – Taxa de deposição dos filmes finos a-C:H:Si:Cl fabricados por PIID comparados aos filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD nas condições C_{Cl} = 0% e C_{Cl} = 40%.

4.3.4 – Grupos Químicos (FTIR)

Reunindo espectros de transmitância na região do infravermelho para os filmes de carbono amorfo, hidrogenado, clorado e com silício, depositados pela técnica de PECVD e depositados pela técnica de PIID, podemos observar que as bandas de absorção de energia são mais intensas nos filmes produzidos por PECVD.

Ambas as técnicas apresentaram bandas de absorção referente aos mesmos grupos químicos, provenientes de monômero e comonômero utilizados na formação dos filmes.

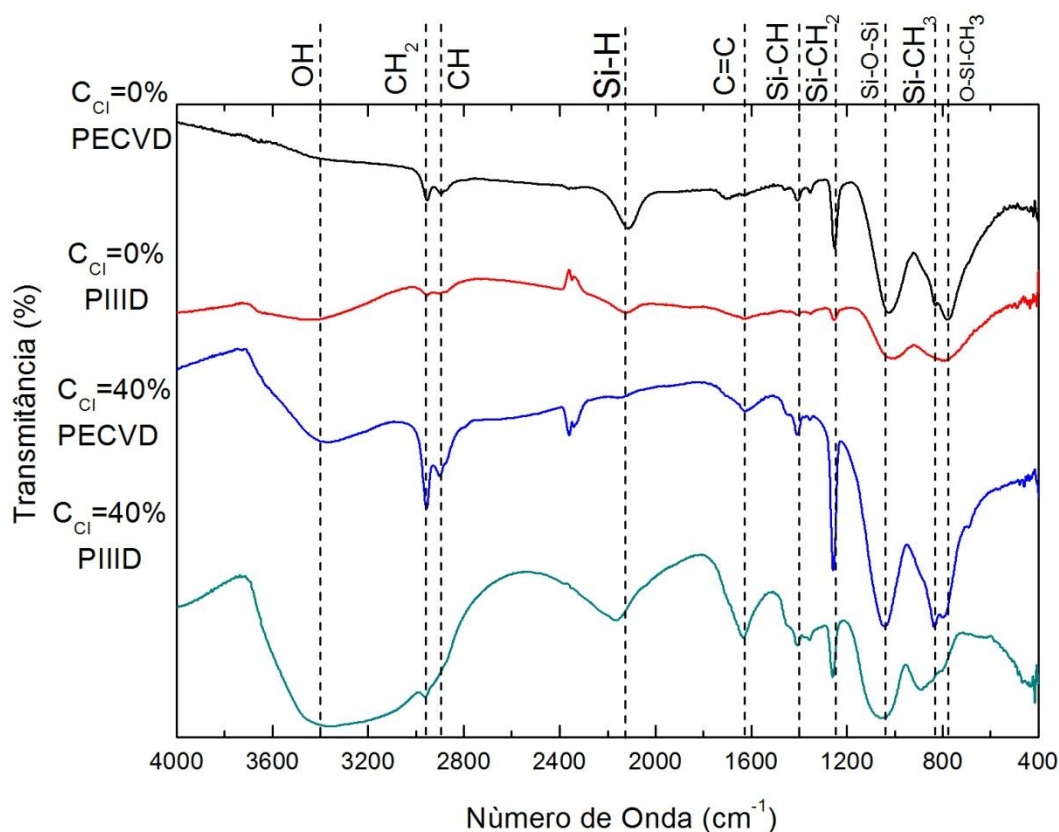


Figura 4.29 – Espectros de absorção de energia na região do infravermelho entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹ sobrepostos e deslocados no eixo Y com a identificação das principais bandas de absorção e seus respectivos números de onda.

Tabela 4.13 – Número de ondas e grupos químicos dos filmes a-C:H:Si:Cl.

Númro de Onda [cm ⁻¹]	Grupo Químico
3500	OH
2950	CH em CH ₂
2900	CH em CH ₃
2150	Si-H
1630	C=C
1400	CH em CH ₃ e/ou Si-CH=CH ₂
1250	Si-CH ₂
1050	Si-O-Si e/ou Si-(CH ₂)-Si
840	CH ₃ -Si-CH ₃
780	CH ₃ -Si-O

4.3.5 – Composição Química (XPS)

As análises de XPS dos filmes de produzidos por PIID não apresentaram uma tendência quando comparado aos filmes produzidos por PECVD, porém os mesmos elementos químicos foram identificados na superfície dos filmes.

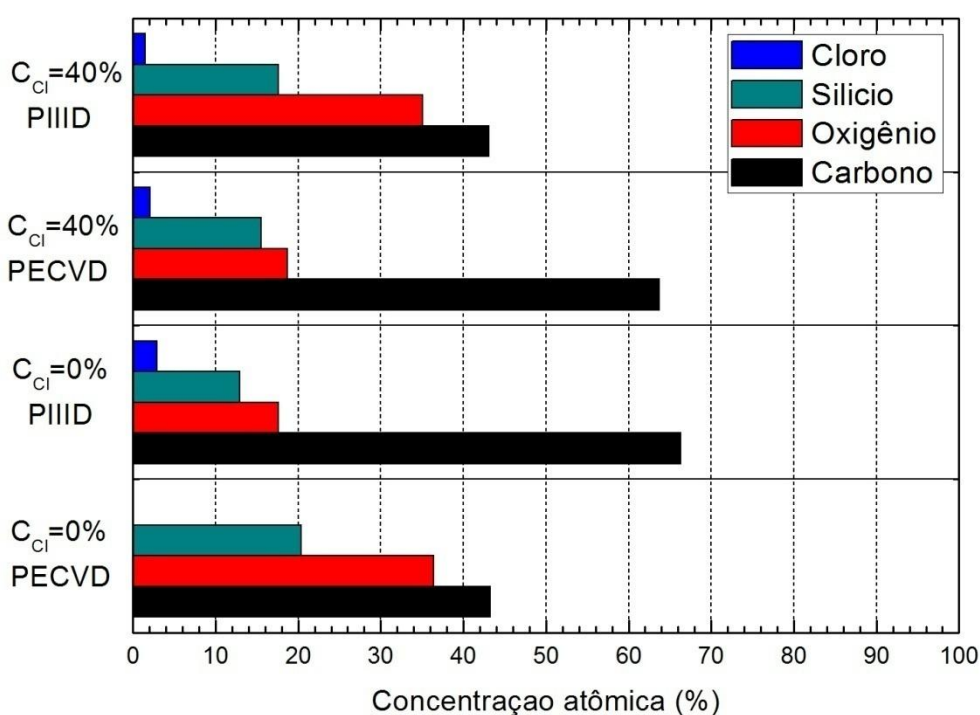


Figura 4.30 – Concentração de carbono, oxigênio, silício e cloro em porcentagem atômica para os filmes produzidos por PIID e PECVD em $C_{Cl} = 0\%$ e $C_{Cl} = 40\%$.

4.3.6 – Ângulo de Contato

A figura 4.31 apresenta uma comparação entre o ângulo de contato, θ , dos filmes a-C:H:Si e a-C:H:Si:Cl produzidos por PEVCD e por PIID, nas concentrações $C_{Cl} = 0\%$ e $C_{Cl} = 40\%$.

A implantação iônica por imersão em plasma não apresentou alterações significativas no ângulo de contato dos filmes, mantendo a média em torno de 75° , tanto para filmes produzidos por PECVD, quanto para filmes produzidos por PIID.

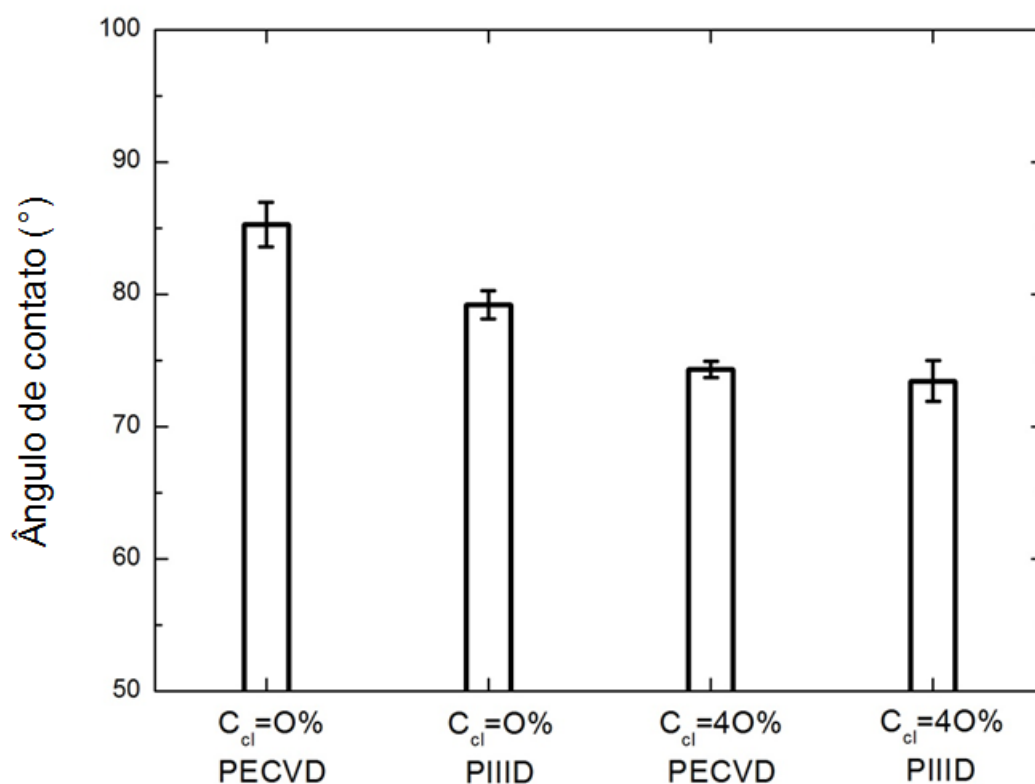


Figura 4.31 – Ângulo de contato dos filmes produzidos por PIID e PECVD em $C_{Cl} = 0\%$ e $C_{Cl} = 40\%$.

5 - CONCLUSÕES

Os resultados possibilitam afirmar que é possível a deposição de filmes finos a-C:H:Cl a partir de misturas de vapor de propanol, vapor de clorofórmio e argônio sob baixa pressão, através da técnica de PECVD e também a deposição de filmes finos a-C:H:Si:Cl a partir de misturas de vapor de tetrametilsilano, vapor de clorofórmio e argônio sob baixa pressão, através da técnica de PECVD e PIID.

Baseado nas medidas de espessura dos filmes formados por PECVD pôde-se observar que tanto o aumento da proporção de clorofórmio na alimentação do reator, quanto a redução da proporção de argônio na formação dos filmes contribuíram para uma crescente taxa de deposição. Não podemos afirmar o grau de contribuição que cada item corresponde, mas sabe-se que o aumento do clorofórmio contribui com o número de espécie polimerizáveis no reator e a redução do argônio contribui com a diminuição do efeito da ablação física durante o processo de deposição. Os filmes produzidos por PIID apresentaram taxa de deposição menor que os filmes fabricados por PECVD, acredita-se que os íons de argônio presentes no processo de implantação iônica contribuem com o *sputtering*, reduzindo a taxa de deposição.

As análises FTIR dos filmes a-C:H:Cl não apresentaram bandas de absorção entre 800 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , números de onda referentes às absorções devido aos grupos C-Cl_x nos filmes. Acredita-se que pela baixa proporção de cloro nos filmes as bandas de absorção referentes a C-Cl_x são relativamente pequenas e não se apresentam nos espectros FTIR, por outro lado, ligações C=O a 1700 cm^{-1} foram detectadas e são atribuídas pela literatura como ligações provenientes de plasmas de CHCl₃. Os filmes a-C:H:Si:Cl apresentaram bandas de absorção de

energia a 780 cm^{-1} , referente aos grupos Si-CH_3 presentes nos filmes. Os filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD apresentaram bandas de absorção mais intensas que os filmes produzidos por PIID.

As análises de XPS dos filmes a-C:H:Cl revelaram a composição elementar dos filmes, houve um aumento da proporção de cloro atômico nos filmes à medida que era aumentado a proporção de CHCl_3 na alimentação do reator, a partir de ~3% at para $C_{\text{Cl}}=10\%$ até ~8% at para $C_{\text{Cl}}=40\%$. Importante salientar que à medida que o clorofórmio era incorporado ao filme os átomos de oxigênio se mantiveram em proporção constante (em torno de 12% at) e os átomos de carbono eram reduzidos proporcionalmente a incorporação do cloro, de ~89% at para $C_{\text{Cl}}=0\%$ a ~80% at para $C_{\text{Cl}}=40\%$. Os resultados de XPS dos filmes a-C:H:Si:Cl demonstram a presença do silício nos filmes em proporções consideráveis (em torno de 15% at.), reduzindo proporcionalmente átomos de carbono, A incorporação do cloro ao filme é notada de forma discreta, em torno de 2% at para $C_{\text{Cl}}=40\%$.

O gap óptico dos filmes a-C:H:Cl foi calculado através de três metodologias diferentes, E_{03} , E_{04} e Tauc. O gap óptico apresentou uma tendência a aumentar à medida que se aumentava a proporção de clorofórmio na entrada do reator. Essa tendência apresentou-se de forma gradativa, para o método E_{03} e E_{04} e de forma constante para o método de Tauc, subindo de 1,9 eV para aproximadamente 2,5 eV quando clorados. Os resultados obtidos são semelhantes aos resultados encontrados em literaturas, TURRI et al apresentou gap óptico de Tauc da ordem de 2,8 eV para filmes a-C:H:Cl produzidos por misturas de acetileno, argônio e clorofórmio [58]. Para os filmes a-C:H:Si:Cl a incorporação do clorofórmio apresentou queda do gap óptico, tanto para o método E_{03} e E_{04} quanto para o

método de Tauc, partindo de 3,25 eV para concentração de clorofórmio 0% e 2,5 eV quando clorados.

As análises de ângulo de contato dos filmes a-C:H:Cl e dos filmes a-C:H:Si:Cl produzidos por PECVD e por PIID mantiveram uma tendência a ser constante, em torno de 80° [59].

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YASUDA, H.J. Glow-discharge polymerization. **Plasma Polymer Macromolecular Reviews**. v.16, p.199-292, 1981.
- [2] BIEDERMAN, H. **Plasma Polymer Films**. Imperial College Press, Londres, 2004.
- [3] N. INAGAKI, S. TASAKA AND M. IMAI, **J. Appl. Polymer Sci.**, 48 (1993) 1963.
- [4] N. INAGAKI, S. TASAKA AND Y. SUZUKI, **J. Appl. Polymer Sci.**, 51 (1994) 2131.
- [5] TURRI, R; DAVANZO, C.U; SCHREINER, W e DURRANT, S.F. **Thin Solid Films**. 2011.
- [6]. CISNEROS J.I. **Ondas eletromagnéticas: Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- [7] D' AGOSTINO, R. **Plasma deposition, treatment and etching of polymers**. New York: Academic Press, 1990. cap 6.
- [8] YASUDA, H. J. **Plasma Polymerization**. New York: Academic Press, 1985. cap.9.
- [9] BIEDERMAN, H.; OSADA, Y. **Plasma polymerization process**. Amsterdam: Elsevier, 1992.
- [10] RANGEL, E. C. **Implantação Iônica em Filmes Finos Depositados por PECVD**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física Gleb Wataghin – Unicamp, Campinas, 1999.
- [11] KOBAYASHI, H.; SHEN, M.; BELL, A. Effects of reactions conditions on plasma polymerization of ethylene. **Journal of Macromolecular Science-Chemistry**. London. v.A8, p.373-391, 1974.

- [12] HIROTSU, T.; NUGROHO, T. Surface coating protective against oxidative plasma etching of polyprilene. **Journal of Applied Polymer Science**. New York. v.66, p.1049-1057, 1997.
- [13] INAGAKI, N. **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization**. Pennsylvania: Technomic, Publishing Company, 1996. cap. 2.
- [14] MOROSOFF, N. **Plasma deposition, treatment and etching of polymers**. New York: Academic Press. 1990. cap 1.
- [15] LUNA, S. N. et al. Cell Adhesion and Proliferation onto Chitosan-based Membranes Treated by Plasma Surfaces Modification. **Journal of Biomaterials Applications**. v.26, p.101-116, 2011.
- [16]. ANDERS, A.; CONRAD, J.R. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: John Wiley and Sons, 2000. cap 1.
- [17]. KULKARNI, A. V. et al. Effects of nitrogen íon-implantation on the mechanical properties of laser-deposited thin films of TiC and TiN on stainless-steel. **Surface & Coatings Technology**. Lausanne, v.55, p.508-515, 1992.
- [18]. CROWDER, B. L. Ion implantation in semiconductors and other materials. **In: 3rd International symposium on ion implantation**. Massachusetts, 1972.
- [19]. RANGEL, E. C. et al. Amorphous carbon nitrogenated films prepared by plasma immersion ion implantation and deposition. **Thin Solid Films**. Amsterdam, v.515, p.1561-1567, 2006.
- [20] How a Chip is Made. Amazing Pics. Disponível em: <http://apcmaq.com/picture-gallery-how-a-chip-is-made.htm> Acesso em 01/10/2014.
- [21] JAVAN, A. The optical properties of materials. **Scientific American**. New York, v.217 p.238-248, 1967.

- [22] SERWAY, R. A. **Principles of physics**. 4.ed. New York: Thomson, 2004.
- [23] CISNEROS, J. I. et al A method for determination of the complex refractive index of nonmetallic thin films using photometric measurements at normal incidence. **Thin Solid Films**. Amsterdam, v.100, p.155-167, 1983.
- [24] TORRES, J.; CISNEROS, J. I. A simple method to determine the optical constants and thickness of Zn_xCD_{1-x} thin films. **Thin Solid Films**. Amsterdam: Abeles, 1972. cap. 5.
- [25] SHEINMANN, F. **An Introduction to Spectroscopy Methods for Identifications of Organic Compounds**. Oxford: Pergamon Press, 1970.
- [26]. LANDFORD, W. A.; RAND, M. J. The hydrogen content of plasma –deposited silicon nitride. **Journal of Applied Physics**. New York, v.49, p.2473-2477, 1977.
- [27] CZANDERNA, A. W. **Methods of Surfaces Analysis**. Amsterdam: Elsevier, cap. 4, 1989.
- [28] NEFEDOV, V. I. **X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solids Surface**. Tokyo: VSP BV, 1988. Disponível em : <http://books.google.com.br/>. Acesso: 02/10/2014.
- [29] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979.
- [30] RANGEL, R. C. C. **Efeito da Implantação Iônica por Imersão em Plasmas Sobre a Bioatividade do Titânio**. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia dos Materiais) Universidade Estadual Paulista - UNESP, Bauru, 2012.
- [31] ADANSON, A. W.; GAST A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley Intersc. Publ., 1997. Cap.5,6,10.
- [32] ANDERS, A.; CONRAD, J. R. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. New York: John Wiley and Sons, 2000. Cap.1.

- [33] RANGEL, E. C. et al. Amorphous carbon nitrogenated films prepared by plasma immersion ion implantation and deposition. **Thin Solid Films**. Amsterdam. v.515, p.1561-1567, 2006.
- [34] E.C. RANGEL, S.F. DURRANT, R.C.C. RANGEL, M.E. KAYAMA, R. LANDERS AND N.C. DA CRUZ, **Thin Solid Films** 515 (2006) 1561.
- [35] TOKIO HY POWER. **Solid State HF Band Linear Amplifier – Instruction Manual**. p. 1-9.
- [36] V. G. Microtech instruments for Surface Analysis. **Operating Manual**. p. 1-10.
- [37] PERKIN ELMER. **Lambda Spectrometers Hardware Guide**. p. 27, 2007.
- [38] J. HUBERT, C. POLEUNIS, A. DELCORTE, P. LAHA, J. BOSSERT, S. LAMBEETS, A.OZKAN, P. BERTRAND, H. TERRYIN AND F. RENIERS, **Polymer**, 54 (2013) 4085.
- [39] TURRI, R. G. **Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Finos a-C:H:Cl Obtidos por Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma e Implantação Iônica por Imersão em Plasma**. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia dos Materiais) Universidade Estadual Paulista - UNESP, Bauru, 2011.
- [40] NASCIMENTO F°, A. P. et al. Polymer Production by Plasma Polymerization of Oxygenated Organic Compounds. **Polymers: Science and Technology**. vol 12, p. 280-284, 2002.
- [41] DURRANT, S.F.; MOTA, R.P.; BICA de MORAES M.A. Relationships between the plasma environment and optical properties of plasma-polymerized thin films produced in rf discharges of C₂H₂-SF₆ mixtures. **Jornal of Applied Physics**. New York v.71, p.448-455, 1992.
- [42] FREEMAN, E. C.; PAUL, W. Optical constants of rf sputtered hydrogenated amorphous si. **Physical Review B**. New York, v.20, p. 716-728, 1979.

- [43] TAUC, J. **Optical Properties of Solids**. Amsterdam: Abeles, 1972. cap. 5.
- [44] MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. **Electronic Process in Non-crystalline Material**. New York: Pergamon Press, 1971.
- [45] S.F. DURRANT, R.P. MOTA AND M.A. BICA DE MORAES, **J. Appl. Phys.** 71(1) (1992) 448.
- [46] S.F. DURRANT, E.C. RANGEL, N.C. DA CRUZ, N. MARÇAL, P.R. PEDROSO AND M.A. BICA DE MORAES, Nitrogenated amorphous carbon films deposited from plasmas of methanol/nitrogen mixtures, *Surfaces, Vacuum, and their Applications*, AIP Conf. proc. 378, I. Hernandez-caldron, R. Asomoza (Eds), **AIP Press, Woodbury**, New York (1996) 283- 286.
- [47] INAGAKI, N.; TASAKA, S.; SUZUKI, Y. Surface chlorination of polypropylene film by CHCl_3 plasma. **Journal of Applied Polymer Science**. New York, v.51, p.2131-2137, 1994.
- [48] N. MOROSOFF, B. CRIST, M. BUMGARNER, T. HSU AND H. YASUDA, **J. Macromol. Sci. Chem. A** 10 (1976) 451.
- [49] H. YASUDA, M.O. BUMGARNER, H.C. MARSH AND N. MOROSOFF, **J. Polym. Sci.**, Poly. Chem. Ed. 14 (1976) 195.
- [50]. SCHEINMANN, F. **An introduction to spectroscopy methods for identifications of organic compounds**. Oxford: Pergamon Press, 1970.
- [51] K. HAN, K. YOU, W-H, JANG, T.H. RHE, **Macromol. Chem. Phys.** 201 (2000) 747.
- [52] D.W. VAN KREVELEN, *Properties of Polymers*, **Elsevier**, Amsterdam, (1976).
- [53] S.M.D. PRESTES, S.D. MANCINI, E.C. RANGEL, N.C. DA CRUZ, W.H. SCHREINER AND A.R. JUNIOR, **Plasma Processes and Polymers**, 12 (2015) 456.

- [54] S. GURUVENKET, G.M. RAO, M. KOMATH AND A.M. RAICHUR, **Appl. Surf. Sci.**, 236 (2004) 278.
- [55] J. TYCZKOWSKI, I. KRAWCZYK AND B. WOZNIAK, **Surf. & Coatings Technol.** 174-175 (2003) 849.
- [56] R. D. MANSANO. *Corrosão de Silício por plasma para aplicação de micro canais*. **Tese de Doutorado**, 153 (1998).
- [57] J. E. TURNER. Interaction of ionizing radiation with matter. **Health Phys.** **3**, 228 (2004).
- [58] TURRI, R. et al. Structural and optical properties of chlorinated plasma polymers. **Thin Solid Films**. Amsterdam, v.520, p.1442-1445, 2011.
- [59] Espinós, J. P. et al. **J. Vac. Sci. Technol.** A24 (4), Ago/2006.

7 - APÊNDICE.

Trabalho Apresentado:



Rossi, D, Schreiner, W, e Durrant, SF, Production and Characterization of Amorphous Hydrogenated Chlorinated Plasma Films, XXXVI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, Vitória, ES, 5 a 9 de setembro de 2015.

Participação:



Participação:



Artigo Submetido:



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Surface & Coatings Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/surfcoat



ROSSI, D, SCHREINER, W, e DURRANT, SF, Characterization of Amorphous Hydrogenated Chlorinated Plasma Polymers, **Surface and Coatings Technology**