

UNESP  
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

EST. DE PROP. MEC. E ESTRUT.  
DE SILOXANOS E SILAZANOS  
POLIM. A PLASMA

Guaratinguetá  
1997



1110000384



***"Estudo de Propriedades  
Mecânicas e Estruturais de  
Siloxanos e Silazanos  
Polimerizados a Plasma "***

***CIBELE MARIA ZERBINATTI RAMALHO***

***62***



"ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTRUTURAIS DE SILOXANOS E  
SILAZANOS POLIMERIZADOS A PLASMA"

*CIBELE MARIA ZERBINATTI RAMALHO*

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

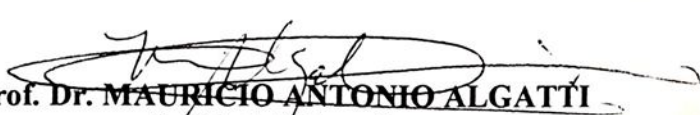
ESPECIALIDADE: MECÂNICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto  
Coordenador

*BANCA EXAMINADORA:*

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

  
Prof. Dr. MAURICIO ANTONIO ALGATTI  
Co-Orientador Unesp-Feg

  
Prof. Dr. CESAR JOSÉ BONJUANI PAGAN  
Unicamp

*Abril de 1997*





CIBELE MARIA ZERBINATTI RAMALHO

***“ ESTUDO DE PROPRIEDADES  
MECÂNICAS E ESTRUTURAIS  
DE SILOXANOS E SILAZANOS  
POLIMERIZADOS A PLASMA ”***

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

334

Orientador: *Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald*  
Co-orientador: *Prof. Dr. Mauricio Antonio Algatti*

T 533.3 (043)  
R 1652

GUARATINGUETÁ  
1997

384



## DADOS CURRICULARES

*CIBELE MARIA ZERBINATTI RAMALHO*

**Nascimento:** 03/04/1971 - Ouro Fino- M.G.

**Filiação:** Córís José Ramalho  
Elody Zerbinatti Ramalho

**1990/1994 - Curso de Graduação**

Faculdade de Engenharia Química de Lorena  
Lorena - S.P.



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald; pelo incentivo e orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Mauricio Antonio Algatti, pela ajuda, explicações, boa vontade, dedicação e paciência durante todo o tempo e na tomada das fotografias.

Ao Prof. Dr. Rogério Pinto Mota, pela amizade, apoio e incansável orientação sem a qual seria impossível a concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda pelas sugestões e discussões sempre válidas.

À Dra. Nélia Ferreira Leite (INPE) pela pronta ajuda nas análises de espectroscopia infravermelha.

Ao Celso (UNICAMP) e ao INPE pelo empréstimo dos equipamentos para medidas de espessura dos filmes depositados.

À Sra Fátima e Sr. Galhardo pelo excelente suporte técnico.

Aos amigos Marcelo, Cristian, Bortoleto, Joyce, Deborah, Onadir e Robinson (pela perfeição no computador); pelo carinho e torcida durante o tempo em que estivemos juntos.

À amiga Regiane, pelas “dicas” sempre válidas.

À Brigitte e Maria Odila pelo apoio na parte experimental e pela amizade.

A amiga Adriana, pelo apoio nas horas de sufoco.

Ao meu namorado Alexandre, pela ajuda na datilografia, por seu amor, compreensão e paciência em todos os momentos, principalmente nos de desespero.



A meus pais, que com todo carinho sempre me motivaram e apoiaram.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

*“Nem o Sol, nem o Mar, nem o Brilho das Estrelas  
tudo isso não tem valor sem ter Vocês”*



*A meus pais e ao Alexandre pela paciência  
durante horas, dias e meses de ausência*





## SUMÁRIO

### Capítulo 1

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

### Capítulo 2

|                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| O POLÍMERO A PLASMA E SUA ESTRUTURA MOLECULAR.....  | 04 |
| 2.1 - Formação de Polímeros a Plasma.....           | 04 |
| 2.2 - Mecanismo de Polimerização.....               | 06 |
| 2.3 - Parâmetros da Polimerização.....              | 09 |
| 2.3.1 - Pressão do Monômero.....                    | 10 |
| 2.3.2 - Fluxo do Monômero.....                      | 10 |
| 2.3.3 - Potência Aplicada a Descarga.....           | 11 |
| 2.4 - Espectroscopia de Absorção Infravermelha..... | 11 |
| 2.4.1 - Densidade de Ligações.....                  | 14 |

### Capítulo 3

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES FINOS POLIMERIZADOS A PLASMA..... | 18 |
| 3.1 - Adesão.....                                                  | 18 |
| 3.2 - Métodos de Medida de Adesão.....                             | 19 |



|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.1 - Teste “Scotch Tape”.....                             | 22 |
| 3.2.2 - Teste “Schratch”.....                                | 22 |
| 3.3 - Parâmetros que Influenciam na Adesão.....              | 24 |
| 3.3.1 - Materiais do Filme e Substrato.....                  | 24 |
| 3.3.2 - Preparação do Substrato.....                         | 25 |
| 3.3.3 - Influência dos Métodos de Deposição.....             | 25 |
| 3.4 - Camadas Interfaciais.....                              | 26 |
| 3.4.1 - Camada Interfacial Mecânica.....                     | 26 |
| 3.4.2 - Monocamada Sobre Monocamada.....                     | 28 |
| 3.4.3 - Camada Interfacial Formada por Enlaces Químicos..... | 28 |
| 3.4.5 - Camada Interfacial de Difusão.....                   | 28 |
| 3.4.6 - Camada Interfacial de Pseudodifusão.....             | 29 |
| 3.5 - Dobramento Mecânico.....                               | 29 |

#### Capítulo 4

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....                                    | 32 |
| 4.1 - Sistema Utilizado na Deposição.....                         | 32 |
| 4.1.1 - Reator Cilíndrico.....                                    | 32 |
| 4.1.2 - Sistema de Bombeamento e Admissão de Gases e Vapores..... | 35 |
| 4.1.3 - Substratos Utilizados.....                                | 36 |
| 4.1.3.1 - Lâminas de Vidro.....                                   | 36 |
| 4.1.3.2 - Liga de Alumínio.....                                   | 37 |
| 4.1.3.3 - Cobre.....                                              | 37 |



|                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| 4.1.3.4 - Pastilhas de KBr .....                    | 38 |
| 4.2 - Medida de Espessura.....                      | 38 |
| 4.3 - Gases e Líquidos Usados.....                  | 40 |
| 4.4 - Parâmetros Utilizados na Deposição.....       | 40 |
| 4.5 - Método Utilizado no Ensaio de Dobramento..... | 40 |
| 4.6 - Teste de Riscamento.....                      | 42 |

## **Capítulo 5**

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| RESULTADOS E DISCUSSÕES.....                                                                 | 43 |
| 5.1 - Caracterização Estrutural dos Filmes Poliméricos por Espectroscopia Infravermelha..... | 43 |
| 5.2 - Adesão.....                                                                            | 56 |
| 5.3 - Dobramento Mecânico.....                                                               | 63 |

## **Capítulo 6**

|                 |    |
|-----------------|----|
| CONCLUSÕES..... | 70 |
|-----------------|----|

## **Capítulo 7**

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 72 |
|---------------------------------|----|

|             |    |
|-------------|----|
| Resumo..... | 76 |
|-------------|----|

|               |    |
|---------------|----|
| Abstract..... | 77 |
|---------------|----|



**Apêndice**

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| TRABALHOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS..... | 78 |
|----------------------------------------|----|



## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Processos envolvidos na polimerização a plasma, adaptado de Yasuda <sup>10</sup> .....                                                                                                      | 07 |
| Figura 2 - Modos de vibração molecular.....                                                                                                                                                            | 13 |
| Figura 3 - Esquema do procedimento para o cálculo da absorção integrada.....                                                                                                                           | 16 |
| Figura 4 - Definição das cinco regiões no conjunto filme/substrato onde pode ocorrer a separação. A região 1 é o interior do filme e a região 5 é a totalidade do substrato distante da interface..... | 20 |
| Figura 5 - Produção de “Schratches” por um identador.....                                                                                                                                              | 23 |
| Figura 6 - Tipos de Camadas Interfaciais Formadas entre Filme e Substrato.....                                                                                                                         | 27 |
| Figura 7 - Ângulo de Dobramento $\alpha$ .....                                                                                                                                                         | 31 |
| Figura 8 - Sistema Utilizado na Deposição.....                                                                                                                                                         | 33 |
| Figura 9 - Fotografias do Sistema Experimental mostrando uma descarga no vapor de HMDSO.....                                                                                                           | 34 |
| Figura 10 - Esquema dos riscos para medir a espessura ao longo do comprimento .....                                                                                                                    | 39 |
| Figura 11 - Fotografia do Dobrador.....                                                                                                                                                                | 41 |
| Figura 12 - Foto do dispositivo riscador de filmes poliméricos provido de agulha de diamante.....                                                                                                      | 42 |





|                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 13 - Espectro de absorção infravermelho do monômero HMDSN líquido e do HMDSN polimerizado a plasma em diferentes condições de deposição .....                                            | 44 |
| Figura 14 - Evolução da ligação C-H na banda $\text{CH}_3$ em função da tensão de deposição do polímero, numa pressão fixa de 1.0 mbar.....                                                     | 46 |
| Figura 15 - Evolução da ligação C-H <sub>2</sub> na ligação Si-CH <sub>2</sub> na banda Si-CH <sub>2</sub> -Si em função da tensão de deposição do polímero, numa pressão fixa de 1.0 mbar..... | 47 |
| Figura 16 - Evolução da ligação Si-CH <sub>2</sub> na banda Si-CH <sub>2</sub> -Si em função da tensão de deposição do polímero, numa pressão fixa de 1.0 mbar.....                             | 47 |
| Figura 17 - Evolução da ligação N-H na banda Si-NH-Si em função da tensão de deposição do polímero, numa pressão fixa de 1.0 mbar.....                                                          | 48 |
| Figura 18 - Espectro de absorção infravermelho do monômero HMDSO líquido e do HMDSO polimerizado a plasma em diferentes condições de deposição... ..                                            | 50 |
| Figura 19 - Evolução da Ligação CH na banda Si-CH <sub>2</sub> em função da pressão de deposição do polímero, numa tensão fixa de 800 V.....                                                    | 52 |
| Figura 20 - Evolução da Ligação Si-O na banda Si-O-C em função da pressão de deposição do polímero, numa tensão fixa de 800 V.....                                                              | 52 |
| Figura 21 - Evolução da Ligação CH na banda Si-CH <sub>3</sub> em função da pressão de deposição do polímero, numa tensão fixa de 800 V.....                                                    | 53 |
| Figura 22 - Evolução da Ligação Si-H na banda Si-H em função da pressão de deposição do polímero, numa tensão fixa de 800 V.....                                                                | 53 |

|                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 23 - Evolução da Ligação CH na banda $\text{CH}_3$ em função da pressão de deposição do polímero, numa tensão fixa de 800 V.....                 | 54 |
| Figura 24 - Representação típica do canal de scratch para agulha com carga de:<br>a-) 15 g, b-) 25 g e c-) 40 g.....                                    | 57 |
| Figura 25 - Perfil típico de um canal feito por uma agulha de diamante em um filme de HMDSO, medido por um microperfilômetro ALPHA STEP TENCOR 500..... | 58 |
| Figura 26 - Dependência da largura do canal com a carga sobre a agulha para filmes de HMDSO depositados sobre vidro.....                                | 59 |
| Figura 27 - Dependência da largura do canal com a profundidade do canal para filmes de HMDSO depositados sobre vidro.....                               | 60 |
| Figura 28 - Dependência da profundidade do canal com a carga sobre a agulha para filmes de HMDSO depositados sobre vidro.....                           | 61 |
| Figura 29 - Dobra em HMDSO polimerizado sobre alumínio em a-) 40°, b-) 90°, c-) 135°.....                                                               | 64 |
| Figura 30 - Dobra em HMDSO polimerizado sobre cobre em a-) 90°, b-) 135°, c-) 180°.....                                                                 | 65 |
| Figura 31 - Dobra em HMDSN polimerizado sobre alumínio em a-) 40°, b-) 90°, c-) 120°.....                                                               | 67 |
| Figura 32 - Dobra em HMDSN polimerizado sobre cobre em a-) 90°, b-) 120°, c-) 135°.....                                                                 | 68 |





## ÍNDICE DE TABELAS

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Vibrações moleculares do HMDSN polimerizado..... | 46 |
| Tabela 2 - Vibrações moleculares do HMDSO polimerizado..... | 49 |



## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A utilização de plasmas frios para deposição e processos de tratamento de superfícies tem crescido nos últimos anos. A aplicação desse tipo de plasma tem impulsionado as indústrias da micro-eletrônica, fármacos, embalagem de alimentos, a conformação de materiais bio-compatíveis, membranas seletivas, proteção de superfícies contra corrosão, endurecimento de superfície e outros<sup>1-7</sup>. Uma característica que torna esta técnica particularmente interessante é a possibilidade de produzir mudanças nas propriedades de superfícies sem que haja alteração nas propriedades de volume no material<sup>8</sup>.

Geralmente os plasmas frios são caracterizados por uma condição de desequilíbrio térmico, onde os elétrons podem adquirir um excesso de energia aproximadamente uma ordem de grandeza maior que as partículas pesadas.

Por outro lado, estes plasmas abrem a possibilidade de ocorrência de muitas reações químicas que poderiam ser muito difíceis sob a condição de equilíbrio térmico<sup>9</sup>.

Para as aplicações mencionadas acima, o processo de polimerização a plasma é um dos mais vantajosos. Os polímeros a plasma são resistentes ao ataque químico de solventes orgânicos, bem como ácidos e bases fortes. Estes polímeros têm uma estrutura tridimensional altamente entrelaçada e ramificada, livre de micro buracos, características estas que os tornam candidatos



apropriados a proteção de superfícies. Neste contexto a estabilidade mecânica e a adesão destes filmes são a chave para torná-los viáveis às aplicações citadas anteriormente<sup>10</sup>. De fato, o grau de adesão destes filmes finos ao substrato tem recebido recentemente especial atenção da comunidade científica. A combinação de uma adesão pobre e uma alta tensão residual no filme tem sido um problema. O termo adesão é frequentemente usado num sentido amplo para descrever a interação de dois materiais com ou sem uma camada intermediária. A adesão tem sido usada para descrever situações onde dois materiais são idênticos e/ou similares. Assim, esta palavra é usada para descrever uma situação complexa numa interface onde uma falha adesiva pode ocorrer. Então, a adesão pode ser usada restritamente para descrever as ligações numa interface entre dois materiais diferentes.

Existem alguns métodos para caracterizar a adesão classificados como mecânicos, tais como o “scotch tape”, “scratch” teste, teste do arrancamento e outros<sup>11</sup>, e métodos não mecânicos como difração de raio -X e outros<sup>12</sup>. Deve-se considerar ainda que estes métodos podem ser qualitativos ou quantitativos.

Por outro lado é extremamente importante conhecer a forma geométrica do conjunto filme/substrato, para se projetar a estabilidade mecânica à ser preservada. Em função disto pode-se testar a natureza dúctil ou não do filme quando depositado sobre algum substrato.

Em virtude deste campo de pesquisa profícuo e fértil, este trabalho se propôs aos seguintes objetivos:

- Estudar a taxa de deposição do Hexametildisiloxano e do Hexametildisilazano polimerizados a plasma, em função dos parâmetros de deposição.
- Identificar a estrutura molecular destes polímeros e sua possível evolução com os parâmetros de deposição.
- Estudar a adesão destes filmes poliméricos sobre substratos metálicos e não metálicos assim como suas condições de dobramento.



## CAPÍTULO 2 - O POLÍMERO A PLASMA E SUA ESTRUTURA MOLECULAR

### 2.1 - Formação de Polímeros a Plasma

Polimerização por “glow discharge”, isto é descarga luminescente, é um processo de formação de polímeros, onde vapores e/ou gases orgânicos a baixa pressão, introduzidos no plasma são sujeitos a campos elétricos e/ou magnéticos ali produzidos, e mediante processos colisionais, principalmente aqueles envolvendo elétrons propiciam a formação de polímeros em forma de filme fino e/ou pó. Nesta etapa os processos colisionais produzem fragmentações moleculares resultando em íons, elétrons, radicais livres, espécies neutras e outros que por vias complexas se recombinaem e resultam na formação do polímero<sup>13</sup>.

Inagaki<sup>14</sup> mostrou que a composição química e propriedades físicas dos polímeros formados a plasma estão intimamente relacionados aos materiais que iniciam o plasma polimerizante. Desta feita as fragmentações podem estar associadas à natureza química dos compostos iniciais, bem como ao nível de energia que excita o plasma.

O mecanismo de polimerização a plasma difere substancialmente daquele associado a polimerização convencional. A estrutura molecular do elemento a ser polimerizado é determinante na estrutura e nas propriedades físicas





e químicas do polímero resultante da descarga. Com relação aos organosilicatos e organometálicos, apenas os compostos cíclicos e aqueles contendo duplas ligações, como por exemplo as estruturas bi-funcionais, podem ser polimerizados por métodos convencionais<sup>15</sup>, compostos como o tetrametilsilano (TMS) e tetrametilestano (TMT) são não funcionais e portanto, inativos sob os processos de polimerização convencional. As unidades de silametil e o estanhometil contudo, tornam-se grupos funcionais potenciais para polimerização a plasma. Estes compostos podem ser considerados como monômeros multifuncionais no processo de polimerização a plasma.

Um material polimérico ao ser depositado a plasma pode ser obtido em várias formas tais como pó, filme fino, óleo, ou a combinação destes, dependendo das condições de polimerização a plasma<sup>16</sup>.

Os filmes poliméricos produzidos por este processo usualmente apresentam estrutura química extremamente ramificada e entrelaçada a qual influencia as propriedades físicas e químicas destes filmes. Em virtude deste alto grau de entrelaçamento e ramificação, estes filmes são difíceis de se dissolverem em solventes orgânicos fortes, bem como ácidos e bases.

Inúmeras reações químicas ocorrerem normalmente no interior da descarga, resultantes da fragmentação de partículas do gás ou vapor sujeitas aos campos eletromagnéticos existentes no interior do plasma, produzindo desta forma uma corrente da ordem de  $10^{-6}$  A a  $10^{-1}$  A, sendo que os polímeros resultantes destas reações podem ocorrer tanto na fase gasosa quanto na superfície do substrato.



A descarga luminescente é uma descarga visível, em decorrência da excitação dos átomos e moléculas por processos colisionais.

Os elétrons oriundos da descarga possuem uma energia cinética média em torno de 2 a 4 eV o que caracteriza este plasma como um plasma de baixa temperatura<sup>17</sup>. Estas descargas podem ser excitadas por tensão contínua (DC), ou por campos elétricos e magnéticos oscilantes num intervalo de frequências bastante amplo abrangendo as rádio-frequências, microondas, ondas sonoras, etc.

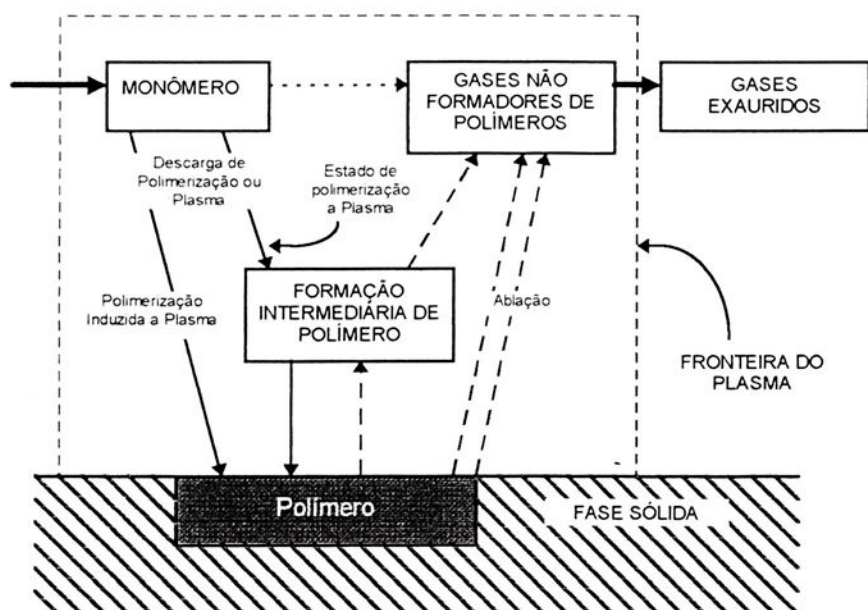
## 2.2 - Mecanismos de Polimerização

Os polímeros são obtidos a partir de monômeros orgânicos e organometálicos e suas propriedades físicas e químicas dependem do processo pelo qual eles são formados. Através das reações de monômeros no plasma são geradas as espécies neutras, excitadas, íons e radicais livres, responsáveis pela formação do filme. No interior do plasma são gerados, por recombinações químicas, outros produtos gasosos que não participam diretamente da formação do polímero.

Durante a descarga luminescente os elétrons do plasma, oriundos do processo de ionização das espécies químicas, são acelerados colidindo com moléculas do monômero e com as superfícies expostas ao plasma. As espécies iônicas, radicais livres, átomos e moléculas excitadas, geradas por estas colisões inelásticas são muito reativas entre si, e com a superfície do substrato, o que resulta na formação do polímero.



No interior da descarga, três mecanismos podem ocorrer simultaneamente, estando representados esquematicamente na figura 1:



**FIGURA 1** - Processos envolvidos na polimerização a plasma, adaptado de Yasuda<sup>10</sup>.

- Polimerização induzida pelo plasma;
- Polimerização a plasma
- Ablação.

A Polimerização Induzida pelo Plasma segue um caminho direto no qual a fase gasosa transforma-se no estado sólido que é o polímero, fazendo com que a estrutura molecular deste seja semelhante à do monômero. Esta é essencialmente uma polimerização convencional, também conhecida por polimerização molecular, onde o polímero é formado a partir da união das unidades moleculares.

Ao se estabelecer a descarga, na *Polimerização a Plasma*, o monômero inicial se fragmenta, e espécies ionizadas, excitadas, neutras e radicais livres, são geradas. Estas espécies por reações químicas complexas recombina-se no polímero intermediário que apresenta características muito diferentes daquelas dos polímeros convencionais. Estas novas espécies produzidas podem ser novamente fragmentadas ou então depositadas no interior do reator. Neste sistema ocorre também a formação de subprodutos gasosos que são retirados do reator através do sistema de vácuo, ou são incorporados ao polímero. Este tipo de polimerização resulta na formação de polímeros cuja estrutura molecular é altamente desordenada e portanto muito diferente da estrutura original do monômero. Ela é conhecida como uma polimerização atômica.

A *Ablação* atua de maneira contrária aos dois mecanismos descritos anteriormente, sendo responsável pela corrosão do polímero formado, ou daquele em crescimento. A ablação pode ocorrer tanto por “sputtering” quanto por “etching”; sendo que o seu efeito é mais notado quando os polímeros provenientes de espécies orgânicas contendo elementos reativos como flúor, cloro e oxigênio estão presentes ou são introduzidos junto com o gás orgânico no processo de polimerização.

Na ablação por “etching” o processo ocorre devido a formação de espécies voláteis que podem ser retirados pelo sistema de vácuo ou agregados às partes internas do reator.

A ablação por “sputtering” ocorre pela colisão de íons e partículas energéticas com a superfície do filme polimérico, sendo este um



processo físico no qual espécies atômicas ou fragmentos moleculares são arrancados de uma superfície e depositados em outra ou ainda expelidas para fora do reator pelo sistema de vácuo.

Considerando os mecanismos acima, que podem ocorrer de forma simultânea, a taxa de deposição do filme polimérico será resultante da diferença entre a taxa de polimerização e a taxa de ablação<sup>10,18</sup>.

### 2.3 - Parâmetros da Polimerização

Através da variação dos parâmetros de deposição, podemos obter filmes com características diferenciadas. Estas características são dependentes não apenas do monômero inicial mas também de parâmetros de deposição tais como: fluxo e pressão do(s) monômero(s), potência e tensão aplicadas, e de parâmetros geométricos tais como: distância entre os eletrodos, localização do substrato e formato do reator.

A compreensão de como estes parâmetros afetam a taxa de deposição e a estrutura molecular é importante para a obtenção das propriedades e características que se desejam dos polímeros.

Apresentamos abaixo de forma sucinta, alguns destes parâmetros, os quais independem de fatores geométricos.





### 2.3.1 - Pressão do Monômero

Antes do início do processo de polimerização o monômero é introduzido no reator e mantido a uma pressão inicial ( $P_0$ ), sem que a descarga seja estabelecida. Ao se estabelecer a descarga encontramos uma nova pressão ( $P_1$ ) que é menor que  $P_0$ , em decorrência do processo de polimerização a plasma o qual transforma parte do material, gás ou vapor orgânico, em polímero no interior do reator reduzindo portanto a quantidade de gás e/ou vapor a ser bombeado.

### 2.3.2 - Fluxo do Monômero

A taxa de deposição do polímero, depende do fluxo do monômero injetado no reator, ou seja, depende do tempo em que as moléculas do monômero permanecem na região da descarga<sup>15</sup>. No caso em que a pressão é mantida constante e o monômero é injetado em fluxo alto, o tempo de residência é tal que o número de interações das moléculas do monômero com as partículas presentes no plasma é pequeno resultando numa baixa taxa de polimerização. Quando o fluxo do monômero é baixo o tempo de interação das moléculas com o plasma aumenta, aumentando a taxa de deposição.



### 2.3.3 - Potência Aplicada a Descarga

Em uma descarga luminescente a densidade de elétrons depende da potência aplicada ao plasma<sup>19,20</sup>, portanto para altos valores de potência, a densidade de elétrons é grande tornando a descarga mais ativa. Para baixos valores de potência, o plasma torna-se menos ativo e a taxa de deposição resultante é menor.

Devemos observar que a modificação de um dos parâmetros geralmente provoca variação dos outros. Dizemos então que há dependência entre os parâmetros do processo.

### 2.4. - Espectroscopia de Absorção Infravermelha

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. Esta radiação torna possível o desenvolvimento de uma técnica largamente utilizada para caracterização da estrutura molecular de líquidos, gases e sólidos que é a *Espectroscopia Infravermelha*<sup>21-23</sup>.

A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende do valor das massas dos átomos, das constantes de força das ligações, bem como da distribuição espacial das cargas positiva e negativa. Os grupos funcionais de maior interesse na caracterização dos plasmas polimerizantes situam-



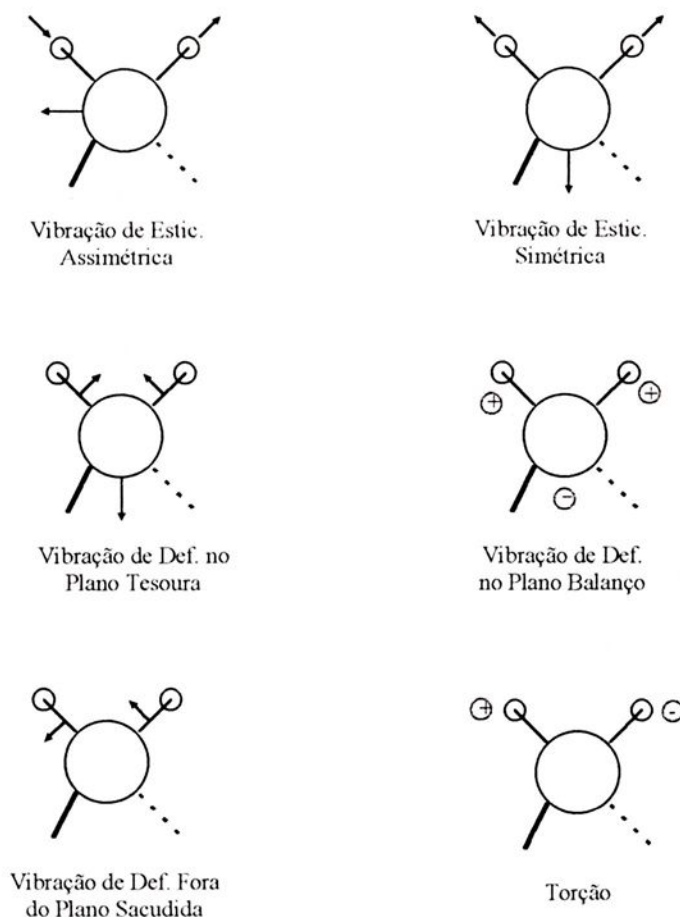
se numa faixa de frequência entre 1200 e 120000 GHz, onde se encontra o espectro infravermelho. O espectrofotômetro infravermelho opera em unidade de frequência, porém sua leitura é comumente realizada em número de onda, sendo o intervalo convencional de estudo situado entre 5000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As moléculas que compõem os materiais encontram-se nos seus estados fundamentais à temperatura ambiente. Estas frequências dependem da distribuição dos elétrons e da distância entre os núcleos.

Portanto, cada grupo funcional vibra numa frequência bem definida. Vibrações que acarretam mudanças no momento de dipolo da molécula, como resultado de variações na distribuição espacial dos elétrons nas ligações químicas podem ser estimuladas com radiação infravermelha, sendo portanto infravermelho-ativas. A ativação destas frequências de vibração resultam na absorção de energia da fonte externa, cuja detecção constitui a denominada *Espectroscopia Infravermelha*.

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância inter-atômica aumente e diminua alternadamente. Este modo de vibração é também conhecido como de estiramento ou “stretching”. As vibrações de deformação angulares ou “bending” correspondem a variações dos ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação a molécula como um todo. Ambas podem ocorrer de maneira simétrica ou



assimétrica. Estes modos de vibração são apresentados de forma esquemática na figura 2.



**FIGURA 2. - Modos de Vibração Molecular**

Somente as vibrações que resultam em alteração do momento dipolar da molécula são infravermelho ativas.

O espectro infravermelho de um composto ou material com estrutura desconhecida pode ser caracterizado simplesmente comparando as bandas de absorção com os padrões estabelecidos na literatura<sup>24</sup>. Neste espectro a frequência e a intensidade da absorção permitem, respectivamente, identificar o

grupo funcional e a densidade deste no material examinado. Frequentemente em espectroscopia óptica a intensidade de absorção é expressa em função da transmitância.

### 2.4.1 - Densidade de Ligações

A partir da concentração de grupos funcionais de um filme polimérico podemos utilizar o espectro infravermelho para calcular a concentração relativa das ligações químicas existentes num material, a que chamamos de densidade de ligações ou absorção integrada. Num mesmo polímero, isto só é possível se conhecermos as constantes associadas a cada tipo de vibração. No entanto, para comparar uma mesma vibração em diferentes polímeros pode-se omitir as constantes ópticas envolvidas, sendo que esta técnica apresenta um caráter qualitativo bastante confiável<sup>25</sup>.

Para calcular a densidade de ligações em uma banda qualquer, partimos da relação:

$$N = \beta \int_{banda} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.1)$$

Sendo:

N= número de ligações químicas por unidade de volume ou densidade de ligações ou absorção integrada.

$\beta$  = constante de proporcionalidade dependente do tipo de ligação, composição e estrutura do material.

$\omega$  = frequência do fóton

$\alpha$  = coeficiente de absorção determinado na banda correspondente.

A integral da equação (2.1) pode ser aproximada por :

$$\int_{banda} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \approx \frac{\alpha_{max}}{\sigma_{max}} \Delta\sigma \quad (2.2)$$

Sendo:

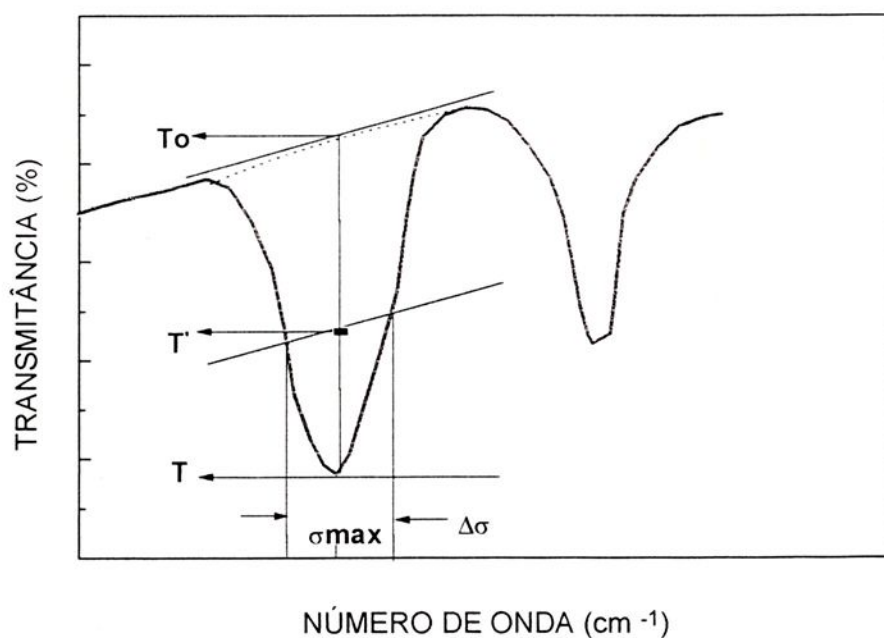
$\alpha_{max}$  = coeficiente de absorção

$\Delta\sigma$  = largura da banda

$\sigma_{max}$  = número de onda correspondente a transmitância  $T_0$

O cálculo da densidade de ligações passa a ser efetuado a partir da expressão (2.2), mostrado na figura 3, o que corresponde a calcular a área integrada na banda de interesse do espectro infravermelho segundo o procedimento abaixo:

- Inicialmente traça-se uma curva (linha pontilhada) unindo os extremos da banda como se estivéssemos seguindo a tendência natural do espectro infravermelho;
- A partir do ponto de transmitância mínima T traçar uma paralela ao eixo de transmitância até atingir a linha pontilhada. A tangente a este ponto na curva, define o valor de  $T_0$  como transmitância máxima.



**FIGURA 3** - Esquema do procedimento para o cálculo da absorção integrada

- O prolongamento da mesma paralela do eixo da transmitância até o eixo do número de onda permite a definição de  $\sigma_{\max}$  no ponto de intersecção;
- A partir da tangente ao ponto  $T_0$  traça-se uma paralela, passando por  $T'$ , sendo este definido por :

$$T' = (T \cdot T_0)^{1/2} \quad (2.3)$$

- Os dois pontos de intersecção desta paralela com a banda de absorção definem a largura  $\Delta\sigma$  da banda;



- De posse dos valores de  $T$ ,  $T_0$  e sabendo a espessura  $S$  do filme, determina-se  $\alpha_{\text{máx.}}$  pela expressão:

$$\alpha_{\text{max.}} = \frac{1}{S} \ln \frac{T_0}{T} \quad (2.4)$$

Definidos os valores de  $\alpha_{\text{máx.}}$ ,  $\Delta\sigma$  e  $\sigma_{\text{máx.}}$  emprega-se a equação (2.2) para calcular a absorção integrada.



## CAPÍTULO 3 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES FINOS POLIMERIZADOS A PLASMA

### 3.1 - Adesão

O termo adesão refere-se à interação entre uma superfície e corpos adjacentes, por exemplo, um filme e o substrato. De acordo com a “American Society for Testing and Materials” (ASTM), adesão é definida com uma condição em que duas superfícies são mantidas unidas pelas forças de valência ou pela ancoragem mecânica ou por ambas. Estas forças podem ser forças de van der Waals, forças eletrostáticas e/ou forças de aderência química que atuam efetivamente na interface. O grau de adesão depende necessariamente da separação entre os átomos ou moléculas na interface. Os valores macroscópicos de adesão medidos experimentalmente são determinados pela adesão básica, as propriedades mecânicas do filme e o mecanismo de fratura no processo de separação entre duas superfícies.

Para se efetuar medidas de adesão temos duas dificuldades fundamentais: a primeira delas é obter o contato perfeito ou então uma área conhecida de contato perfeito, e a segunda é aplicar uma tensão ou força numa trajetória específica requerida para separar os dois materiais, porque com as irregularidades da superfície em escala quase atômica é virtualmente impossível obter contato perfeito entre duas superfícies sólidas, exceto sob extremos valores



de pressão, apesar de uma cuidadosa preparação da superfície. Diminuindo a pressão produz-se separação parcial devido a energia elástica. Por outro lado, obtém-se um contato perfeito entre um sólido e um líquido contanto que o líquido umideça a superfície sólida. Neste caso a adesão não seria entre duas superfícies sólidas.

### 3.2 - Métodos de Medida de Adesão

Os métodos utilizados para determinar o grau de adesão entre duas superfícies podem ser classificados entre mecânicos e não mecânicos. Podendo ambos apresentar medidas qualitativas ou quantitativas. Nos métodos qualitativos, a adesão é referenciada como comparativa, sendo classificada como ruim, média, ou excelente. Já nos métodos quantitativos obtém-se valores numéricos para a adesão.

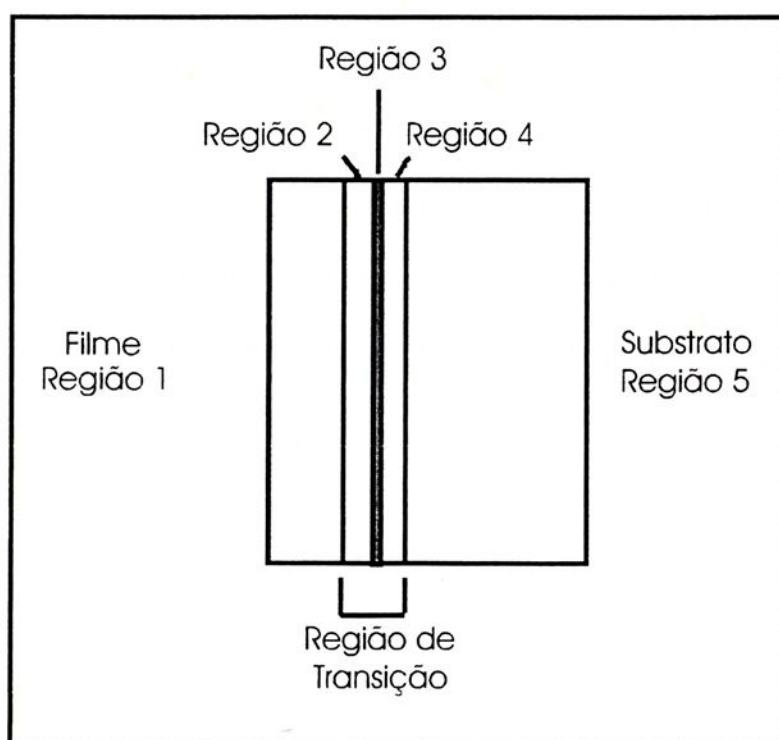
Nesta breve revisão serão descritos apenas os métodos “Scotch Tape” e “Scratch Test”. O primeiro deles, de natureza qualitativa e o segundo de natureza quantitativa, ambos usados neste trabalho.

Os métodos mecânicos para determinação da adesão dependem da força aplicada ao sistema filme/substrato a ser analisado. Esta força provoca uma tensão mecânica na interface filme/substrato. Ela pode ser tensiva, perpendicular a interface ou de cisalhamento, paralela à interface.



Além da tensão produzida pelas forças externas, a alta resistência interna à tensão inerente ao filme, conhecida como tensão intrínseca também afeta a interface, influenciando a medida experimental de adesão. Em casos extremos a resistência interna à tensão pode ocasionar destacamento do filme ou falhas coesivas no substrato.

Em geral, as falhas e separações podem ocorrer em uma das cinco regiões mostradas na figura 4.



**FIGURA 4** - Definição das cinco regiões no conjunto filme/substrato onde pode ocorrer a separação. A região 1 é o interior do filme e a região 5 é a totalidade do substrato distante da interface.

Se a separação ocorrer nas regiões 1 ou 5, ela é dita coesiva. Na escala atômica, a região 3 pode ser uma interface claramente definida ou uma camada muito difusa. Quando há uma camada de interface, a área de transição aumenta em tamanho. Por esta razão, uma distinção é feita entre o comportamento mecânico da camada de interface nas regiões 2 ou 3 e as regiões internas do filme, região 1 ou substrato, região 5. Porém é pouco provável que a separação ocorra exclusivamente na interface.

Normalmente, a fratura ocorrerá na maior parte entre as regiões do filme ou do substrato, ou numa região de espessura limitada, que é uma camada intermediária entre os dois materiais, regiões 2 e 4. Uma fratura que ocorra nessa interface é considerada como *falha adesiva*. A camada intermediária pode ser uma camada de óxido ou uma camada de gás adsorvido no substrato e/ou algum outro tipo de contaminação.

Do ponto de vista qualitativo, a adesão é considerada fraca se a separação tiver ocorrido na camada da interface, e se a separação ocorrer no próprio material do filme ou do substrato, a adesão é considerada boa. Valores quantitativos só podem ser obtidos quando a força usada para descolar o filme puder ser medida.



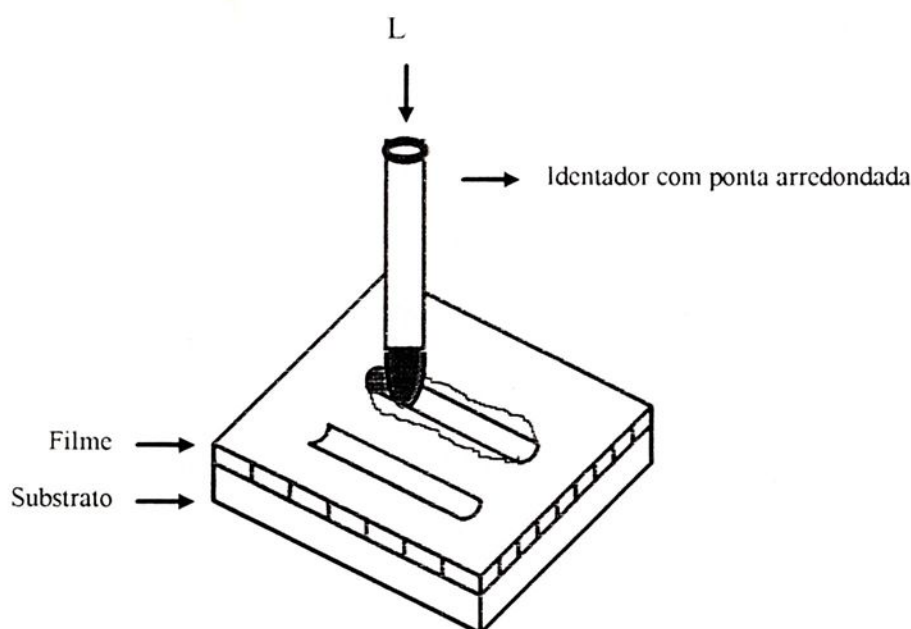


### 3.2.1 - Teste “Scotch Tape”

O teste “Scotch Tape” que caracteriza o teste da fita adesiva é possivelmente o método mais amplamente aplicado por ser simples, imediato e de fácil uso. Neste método, um pedaço de fita adesiva modelo “Scotch 600” é pressionada sobre o filme e então removida. Ao ser arrancada a fita, o filme pode ficar aderido ao substrato, ser parcialmente removido ou arrancado juntamente com a fita. O teste é totalmente qualitativo apresentando como resultado, “sucesso ou falha”. Por outro lado, se a fita é aplicada a partir de uma carga controlada e removida de maneira reprodutível, então é possível obter um resultado semi-quantitativo baseado na energia requerida para remover aquela fita, ou na porcentagem de camada removida.

### 3.2.2 - Teste “Scratch”

Este é um dos métodos mais desenvolvidos e empregados ultimamente<sup>26,27</sup>. Neste método um indentador, com ponta redonda e lisa é utilizado, e um rasgo é desenhado repetidamente através de uma amostra, produzindo uma série de riscos paralelos como mostrado na figura 5.



**FIGURA 5** - *Produção de "Scratches" por um indentador*

A força normal aplicada é aumentada a cada passagem, até que o filme seja totalmente removido do substrato. Os "scratches" são então cuidadosamente inspecionados por microscopia óptica ou microscopia eletrônica de varredura para se determinar a carga crítica. Esta carga crítica relaciona a adesão entre o filme e o substrato<sup>28,29</sup>.

Butler et. al.<sup>30,31</sup>, estudando coberturas de metal em substratos de vidro mostrou que podem ocorrer dois tipos distintos de remoção de camadas. Camadas frágeis, tendendo a ruptura e ao destacamento parcial da interface filme-substrato que suporta a deformação. A ruptura é seguida pela retirada de lasca da cobertura e em contraste, a presença de camadas dúcteis, que tendem a formar um

“hillock” que é uma pequena protuberância à frente da ponta e cessar a dobra na extremidade do canal sem necessariamente se destacar.

O “Scratch Test” pode ser usado para caracterizar quantitativamente a resistência da interface. A determinação do início de perda de adesão e da completa remoção do canal representam os maiores problemas. Além disso a relação entre a carga crítica e a energia requerida para propagar uma trinca até a interface, bem como a força de adesão, são ainda indeterminadas.

### **3.3 - Parâmetros que Influenciam na Adesão**

Um grande número de parâmetros influenciam de forma drástica a adesão. Eles são definidos pelos tipos de materiais de que compõem o filme e o substrato, são ainda influenciados pela preparação do substrato, e pelo tipo de processo de deposição do filme sobre o substrato.

#### **3.3.1 - Materiais do Filme e Substrato**

Na maioria dos casos a escolha do substrato é pré-determinada, objetivando um aplicativo para o filme sobre ele depositado. Pode-se ter filmes metálicos sobre substratos não metálicos, filmes não metálicos sobre substratos metálicos, assim como filmes dielétricos sobre substratos dielétricos e outros. Por



outro lado, a deposição pode ocorrer sobre substratos onde suas superfícies são polidas, não polidas e mesmo porosas.

### 3.3.2 - Preparação do Substrato

A formação de uma camada interfacial e a adesão, são influenciadas pela estrutura física e química da superfície do substrato, assim como sua morfologia. A composição química da superfície é quase sempre diferente daquela do material como um todo. O tratamento prévio da superfície, por exemplo, polimento e corte, muda não somente a estrutura mecânica mas também a estrutura química da superfície.

Por outro lado a adesão é também fortemente influenciada pela limpeza prévia do substrato de modo a remover espécies e gorduras da superfície do mesmo.

### 3.3.3 - Influência dos Métodos de Deposição

A formação da camada interfacial é profundamente influenciada pelo processo de deposição. Para melhorar a adesão é essencial que o substrato seja bombardeado por partículas não reativas, a fim de remover camadas e/ou partículas indesejáveis ainda provenientes da limpeza do substrato. Os métodos de



deposição em si, propiciam diferentes níveis de adesão, pois eles ao depositarem os filmes sobre os substratos, promovem o processo mediante diferentes níveis de energia, isto é: ocorrem por transferência de momento, por reações químicas e/ou combinações destes, onde o impacto de partículas sobre a superfície do substrato pode ocorrer de décimos à dezenas de elétron-volts. Em outras palavras, os processos energéticos sobre os substratos variam em energia conforme o filme é depositado por evaporação, por “sputtering”, por polimerização e outros.

Dos vários fatores acima mencionados, em especial a limpeza e o tratamento do substrato, antes que o filme seja depositado sobre ele, podem ser responsáveis por diferentes tipos de camadas interfaciais, compreendidas na região entre o filme e o substrato.

### **3.4 - Camadas Interfaciais**

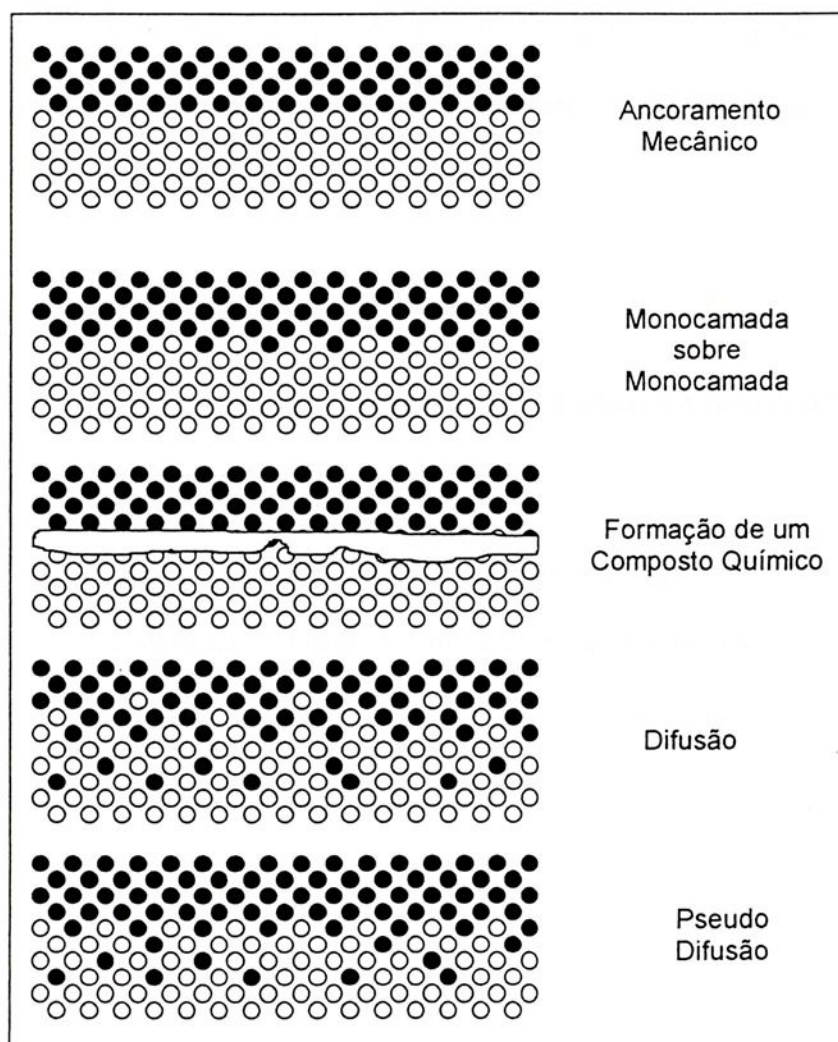
A figura 6 apresenta diferentes tipos de camadas interfaciais que podem ocorrer entre os filmes poliméricos e os diferentes tipos de substratos.

#### **3.4.1. - Camada Interfacial Mecânica**

Esta camada interfacial é observada quando o substrato apresenta poros e rugosidades. O filme depositado preenche os poros e alguns



locais vantajosos tal que haja mobilidade superficial e umidade afim de formar um ancoramento mecânico. Neste ancoramento a adesão depende das características físicas dos materiais, em especial da plasticidade e da resistência a cisalhamento.



**FIGURA 6** - *Tipos de Camadas Interfaciais Formadas entre Filme e Substrato.*

### 3.4.2 - Monocamada Sobre Monocamada

É um tipo de interface que se caracteriza pela transição abrupta entre o material do filme para o do substrato. Esta região de transição apresenta uma espessura que pode variar de 0,2 a 0,5 nm. Nesta interface, a superfície do substrato é densa e lisa sendo que praticamente não ocorre difusão ou reações químicas.

### 3.4.3 - Camada Interfacial Formada por Enlaces Químicos

Este é um tipo de interface cuja composição química é constante e uniforme. Esta camada é resultado de reações químicas envolvendo átomos pertencentes ao filme e ao substrato, contudo, alguns gases residuais podem participar destas reações.

### 3.4.5 - Camada Interfacial de Difusão

Esta camada interfacial é caracterizada por uma mudança gradual das ligações e composições na área de transição filme-substrato. É requerida pelo



menos solubilidade parcial entre o filme e o substrato para que possa ocorrer a difusão.

### 3.4.6- Camada Interfacial de Pseudodifusão

Esta camada geralmente ocorre nos processos de deposição que envolvem altas energias como “sputtering” e implantação iônica. Estas camadas podem apresentar as mesmas características das interfaces de difusão, porém elas podem ser formadas por materiais que não apresentam difusão mútua.

## 3.5 - Dobramento Mecânico

O ensaio de dobramento fornece uma indicação qualitativa da ductibilidade do material, ele não determina o valor numérico, porém algumas variações permitem obter valores de certas propriedades mecânicas do material. O ensaio consiste em dobrar um corpo de prova de eixo retilíneo e secção circular, tubular, retangular ou quadrada, assentado em dois apoios afastados a uma distância especificada, de acordo com o tamanho do corpo de prova, por intermédio de um cutelo, que aplica as forças de flexão no centro do corpo de prova até que seja atingido um ângulo de dobramento  $\alpha$ .



O valor da carga não é tão importante e o cutelo tem diâmetro,  $D$ , que varia conforme a severidade do ensaio. Quanto menor é o diâmetro  $D$  do cutelo, mais severo é o ensaio. Para certos tipos de materiais existe o dobramento sem cutelo, denominado dobramento sobre si mesmo. O ângulo  $\alpha$  é medido conforme mostra a figura 7. Atingido este ângulo, examina-se a zona tracionada do corpo de prova que não deve conter trincas, fissuras ou fendas. Se o corpo de prova apresentar estes defeitos ou romper antes ou quando atingir o ângulo especificado, o material não atende à especificação do ensaio. Este tipo de dobramento é denominado dobramento guiado<sup>32</sup>.

Como o dobramento pode ser realizado em qualquer ponto e em qualquer direção do corpo de prova ele é um ensaio localizado e orientado, fornecendo assim uma indicação da ductibilidade em qualquer região desejada do material.

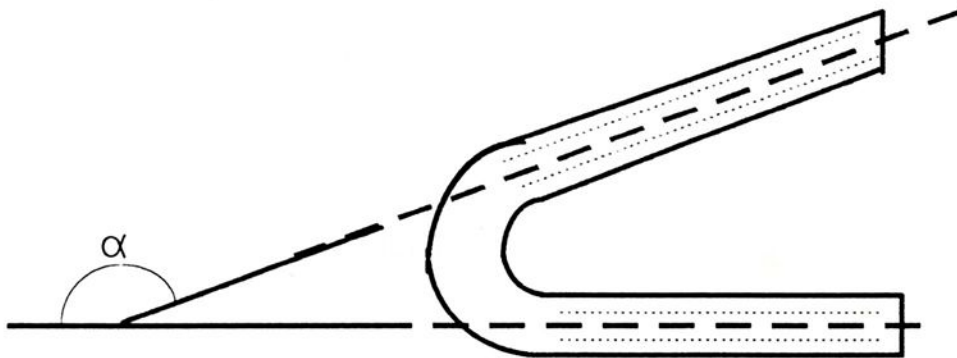
Há duas variantes do processo de dobramento, o dobramento livre e o semi-guiado. No dobramento livre, a dobra é obtida pela aplicação de força no ponto de máximo dobramento que é a zona tracionada. No semi-guiado, uma extremidade é engastada e o dobramento é efetuado na outra extremidade, ou em outro lugar do corpo de prova. Para este tipo existe ainda o dobramento alternado, no qual se submete o corpo de prova que pode ser um arame ou barra fina a dobramentos sucessivos um de cada lado do engaste.

Para o caso de dobramento livre, pode se determinar o alongamento das fibras externas, do corpo de prova, que são tracionadas, medindo uma distância  $L_0$  qualquer na região apropriada, antes do ensaio, e medindo depois



a distância alongada  $L$ , por meio de uma escala flexível. Na sequência aplica-se a expressão (3.1) para o cálculo do alongamento como um ensaio de tração.

$$A = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$



**FIGURA 7 - Ângulo de Dobramento  $\alpha$**



## CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes de hexametildisiloxano e hexametildisilazano foram crescidos a partir de descargas elétricas de corrente contínua em vapores orgânicos de HMDSO e HMDSN a baixa pressão.

### 4.1 - Sistema Utilizado na Deposição

O sistema apresentado no diagrama esquemático da figura 8 e nas fotografias da figura 9 é composto por:

#### 4.1.1 - Reator Cilíndrico

O reator é de vidro pyrex com 5,0 mm de espessura que garante sua rigidez mecânica. Tendo 170 mm de diâmetro e 400 mm de comprimento.

Duas janelas dão acesso à medidores Pirani e Penning modelo *Edwards* que possibilitam medir a pressão interna do reator; bem como o controle da pressão do vapor ou gás no momento de sua injeção.



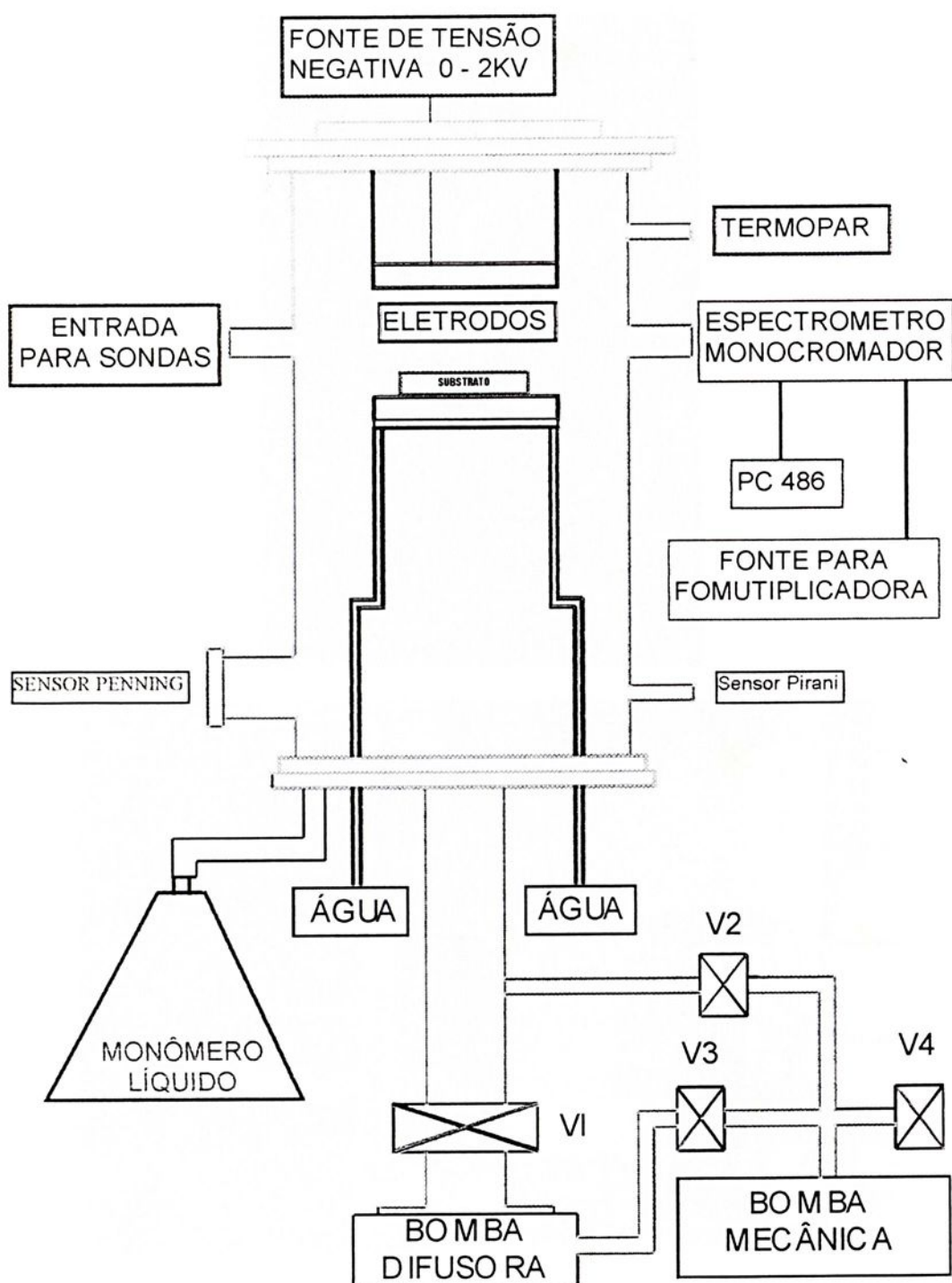
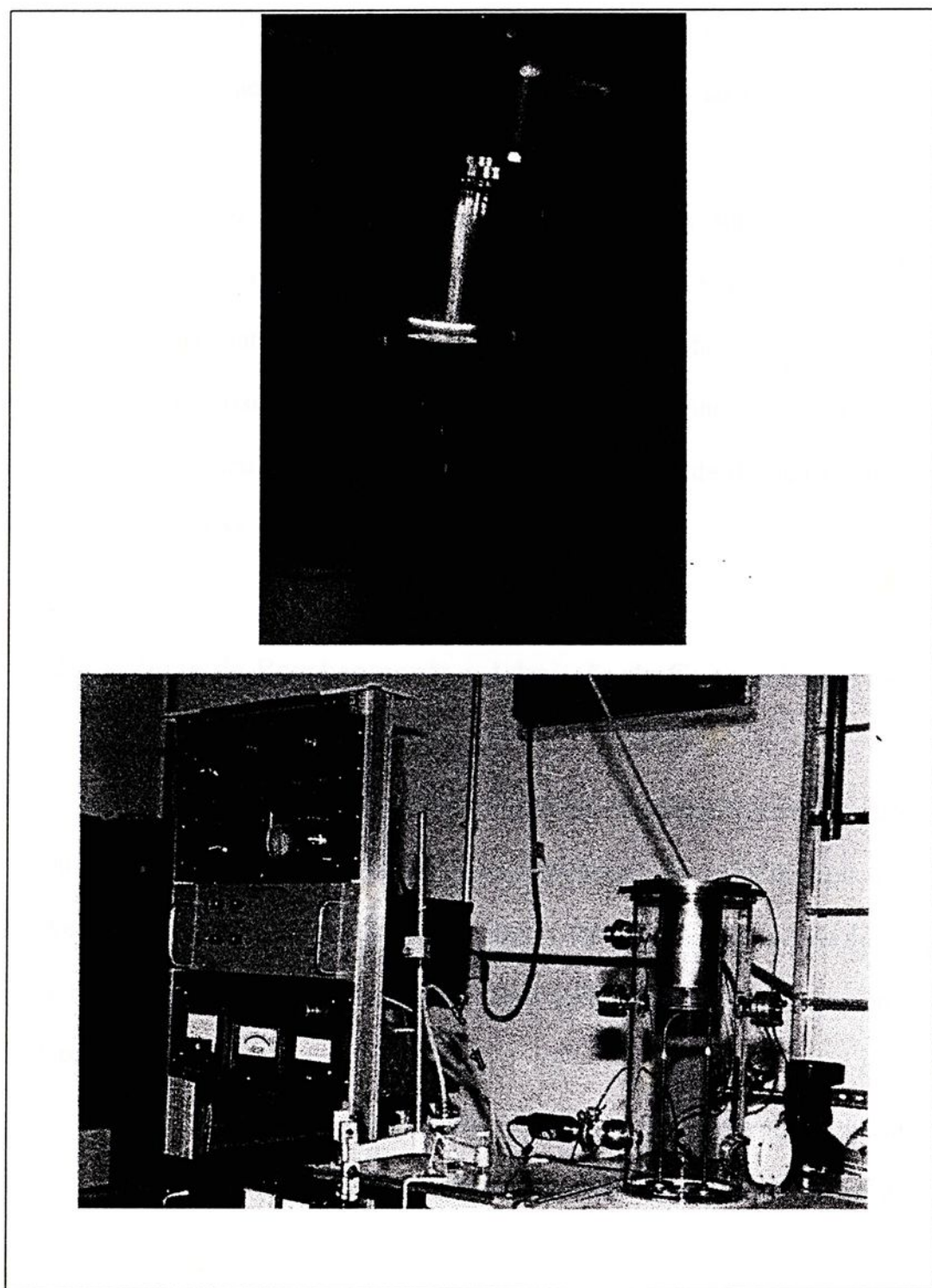


FIGURA 8 - Sistema Utilizado na Deposição



**FIGURA 9** - *Fotografias do Sistema Experimental mostrando uma descarga no vapor do HMDSO.*

Na base do reator existem entradas que possibilitam o bombeamento do vácuo, a entrada do eletrodo inferior e a admissão de gases e vapores.

No interior do reator temos um porta substrato colocado diretamente sobre o eletrodo inferior aterrado, anodo, este é móvel e possibilita regular a distância entre os eletrodos. O eletrodo superior é fixo e alimentado por tensão negativa, variando entre 600 e 1200 volts embora a fonte forneça até 2000 volts. Ambos os eletrodos são circulares medindo 55 mm de diâmetro e foram fixados à distância de 1,5 cm para a deposição dos filmes .

#### 4.1.2 - Sistema de Bombeamento e Admissão de Gases e Vapores

O reator é evacuado por uma bomba mecânica *Edwards* de duplo estágio modelo E2M8 com capacidade de bombeamento de 12 m<sup>3</sup>/h e por uma bomba difusora *Tokio Vacuum Machinery* modelo OFJ-25 com capacidade de 320 l/min, refrigerada a água; a qual melhora o vácuo agilizando o sistema na sequência de deposição dos polímeros.

A admissão de vapores orgânicos é feita de um recipiente previamente construído, para o reator, mediante apenas diferença de pressão entre o líquido presente no reservatório e o reator. O controle é efetuado por uma válvula tipo agulha modelo *Edwards* LV5 e a pressão é medida por um medidor *Pirani*.



### 4.1.3 - Substratos Utilizados

Para os testes de adesão, adesão/corrosão, dobramento e espectroscopia infravermelha aqui efetuados foram utilizados quatro tipos de substratos:

- Lâminas de vidro medindo 25 mm de largura por 70 mm de comprimento e 2 mm de espessura com planicidade óptica. Parte destas lâminas foram recortadas à metade de sua largura.

- Cobre

- Liga de Alumínio 2024 T3 e

- Brometo de Potássio (KBr).

Os substratos passaram por um processo de limpeza e preparação descritos abaixo:

#### 4.1.3.1 - Lâminas de Vidro:

1. Mergulhar as lâminas num banho de água destilada e detergente neutro;
2. Limpar uma a uma com uma gase;
3. Enxaguar as lâminas uma a uma com água destilada para retirar todo o detergente;
4. Enxaguar novamente com álcool iso-propílico PA;
5. Colocar os substratos num becker com água destilada e submetê-los a agitação por ultra-som durante 5 min.;





6. Repete-se a etapa anterior utilizando-se um banho acetona PA;
7. Submeter os substratos a agitação por ultra-som por mais 10 min. em becker contendo álcool iso-propílico PA;
8. Deixar os substratos secarem em estufa à temperatura de 70 °C para garantir uma secagem uniforme.

#### 4.1.3.2 - Liga de Alumínio

Os substratos de liga de Alumínio 2024T3 receberam tratamento a nível de superfície, após cortados em retângulos de 20 mm de largura por 70 mm de comprimento:

Todos os substratos foram lixados com a seguinte sequência de lixas: número 400, 600 e 1200. Parte destes tiveram a sua superfície polida em politriz com flanela e emulsão abrasiva tipo Brasso. Estes dois tipos de acabamento na superfície dos substratos polido e não polido, permitiram a comparação dos níveis de adesão e dobramento dos polímeros a estes substratos.

#### 4.1.3.3 - Cobre

O cobre também sofreu polimento por emulsão abrasiva, sendo que parte destes não foram polidos, obedecendo a mesma finalidade já descrita acima.



#### 4.1.3.4 - Pastilhas de KBr

Os substratos de KBr em forma de pastilhas de 50 mm de diâmetro foram cortados por estiletes através de um toque rápido na sua extremidade.

As pastilhas foram polidas no laboratório da Johnson & Johnson em São José dos Campos.

Ele foi polido em um Kit apropriado para limpeza de superfície. Esta tem a função de retirar a umidade contida no KBr e por isso é realizada em uma sala com ar filtrado, sem umidade, visto que o KBr é um sal higroscópico. O Kit é composto por dois blocos de aproximadamente 15 cm de diâmetro recobertos por flanela especial. O polimento é feito em movimentos elicoidais, a pastilha é friccionada sobre a superfície da flanela com pequenas quantidades de óxido de Cério com granulação 6  $\mu\text{m}$  e posteriormente com granulação 4  $\mu\text{m}$  até que a pastilha torne-se translúcida.

Os substratos de KBr após polidos e livres de umidade foram armazenados em dessecador a vácuo contendo Sílica ou em um porta KBr também isento de umidade.

#### 4.2 - Medida de Espessura

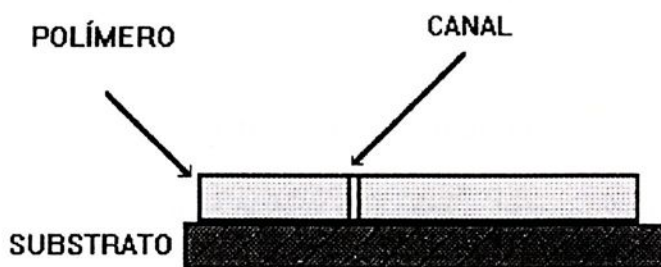
Para as medidas medidas de espessura dos filmes, foram utilizados substratos de laminas de microscopio de acordo com o procedimento seguinte.



A determinação da espessura dos filmes polimerizados a plasma foi obtida através da técnica Perfilométrica, utilizando-se um Perfilômetro *Alpha Step Tencor 100*.

A técnica consiste em promover pequenos riscos em linha reta no filme, até atingir o substrato, como pode ser visto na figura 10. Desliza-se uma micro agulha na superfície do filme, e ao encontrar o degrau, esta agulha mede a profundidade por diferença de altura entre as superfícies do polímero e do substrato.

Os riscos foram também promovidos em sentido perpendicular ao comprimento do substrato, com a finalidade de determinar a homogeneidade da deposição polímero. As lâminas de vidro mediram  $70 \times 25 \times 2$  mm.



**FIGURA 10** - Esquema dos riscos para medir a espessura ao longo do comprimento.

### 4.3 - Gases e Líquidos Usados

Os líquidos HMDSO e HMDSN, fornecidos pela Sigma, têm pureza de 99,98% e o gás argônio, fornecido pela White Martins, apresentou pureza 99,999%. O argônio foi utilizado apenas como gás de arraste para limpeza do sistema.

### 4.4 - Parâmetros Utilizados na Deposição

Para a deposição dos filmes provenientes de descargas elétricas em atmosferas de HMDSO e HMDSN, as seguintes condições gerais foram utilizadas.

- Tempo de Deposição: 40 minutos;
- Pressão: o plasma de deposição operou na faixa de pressão entre 0,2 e 1,0 mbar;
- Tensão: a tensão aplicada aos eletrodos variou entre 600 e 900 volts negativos.

### 4.5 - Método Utilizado no Ensaio de Dobramento

Para podermos ensaiar pequenos substratos de Cobre e Liga de Alumínio foi necessário a construção de um dobrador, cuja fotografia está mostrada na figura 11. Ele foi construído em aço nas seguintes dimensões: 12 cm de comprimento por 8 cm de largura e 6 cm de altura



**FIGURA 11 - Fotografia do Dobrador**

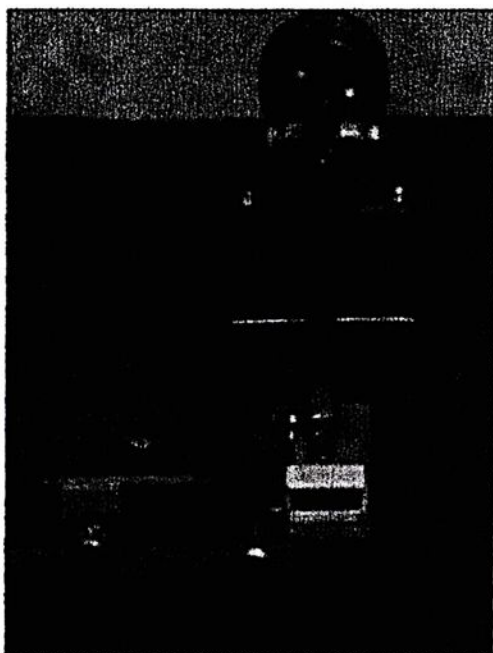
Para a realização do dobramento foi utilizado uma pá giratória que proporciona a faixa de ângulos de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ . A esta pá é acoplado um torquímetro para a aplicação de um torque constante e no valor de 10 lb x pol. ou 11,52 Kg x cm que permitem o dobramento dos filmes depositados sobre substratos de cobre e liga de Alumínio.



#### 4.6 - Teste de Riscamento

As medidas de adesão, além de feitas pelo teste da fita Scotch 600, também foram submetidas ao riscamento de acordo com o teste "scratch". Para este teste foi construído um riscador acoplado a um posicionador x-y. A ponta do riscador era uma agulha de diamante com formato elíptico com diâmetro da seção transversal medindo aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ . Para o teste aplicou-se uma carga variando de 5 g em 5 g, para cada risco consecutivo, no intervalo de 5 g a 40 g. O foto do dispositivo riscador e dentador se encontra apresentada na figura 12.

As profundidades assim como as larguras dos canais gerados nos polímeros a partir do edentador foram medidas utilizando-se um microperfilômetro *Alpha Step Tencor 500*



**FIGURA 12** - Foto do dispositivo riscador de filmes poliméricos provido de agulha de diamante.

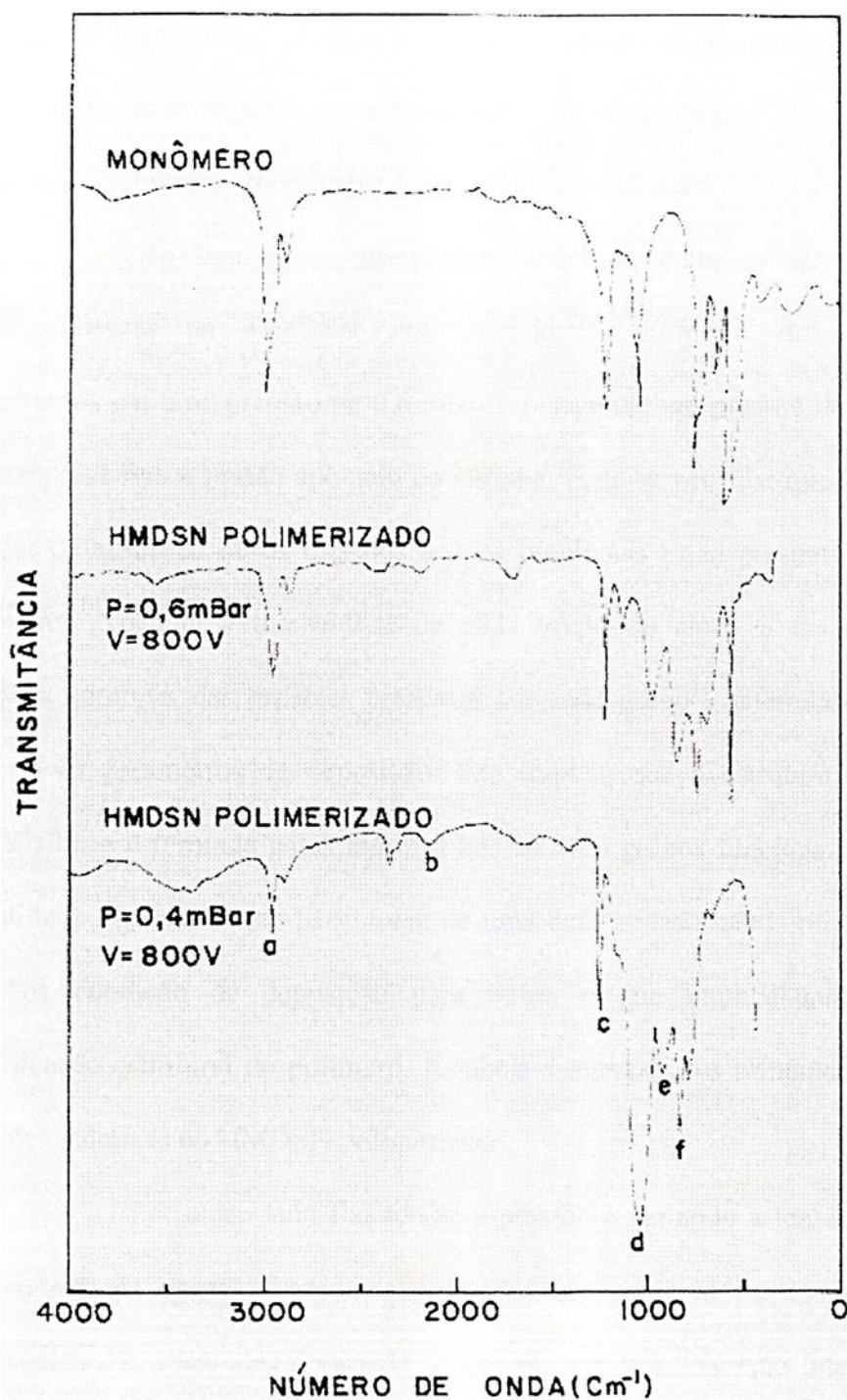
## CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 - Caracterização Estrutural dos Filmes Poliméricos por Espectroscopia Infravermelha

Tanto o HMDSN quanto o HMDSO são líquidos orgânicos transparentes no visível e quando polimerizados mantém a transparência ou no máximo se tornam ligeiramente foscos, normalmente para filmes mais espessos que  $5\mu\text{m}$ . Estes polímeros apresentam índice de refração entre 1,48 e 1,52. Portanto, ao serem depositados sobre algum substrato a tonalidade da cor observada do conjunto quando não transparente, é proveniente de efeitos de interferência, caso a espessura do filme não seja homogênea ao longo do substrato. Nesta seção discutiremos a estrutura molecular destes polímeros depositados sobre substrato de KBr plano e polido.

A figura 13 apresenta três espectros infravermelhos, sendo o primeiro deles representativo da estrutura molecular do monômero HMDSN na forma líquida, isto é: antes de ser polimerizado. Os outros dois espectros correspondem às estruturas moleculares de dois filmes polimerizados, a partir do HMDSN, depositados sob diferentes parâmetros.





**FIGURA 13** - Espectro de absorção infravermelho do monômero HMDSN líquido e do HMDSN polimerizado a plasma em diferentes condições de deposição.



Uma primeira inspeção desta figura revela de imediato uma grande semelhança entre os espectros correspondentes ao monômero HMDSN e o polímero obtido a partir deste monômero. Isto implica que grande parte da estrutura molecular do monômero é preservada no polímero.

Ao fazer uma observação cuidadosa entre os dois espectros correspondentes ao HMDSN polimerizado, o primeiro dos polímeros depositados em uma pressão de 0,6 mbar e o segundo em pressão de 0,4 mbar, mantendo-se fixa a tensão aplicado no sistema, pode se verificar que as mesmas bandas de absorção ou os mesmos grupos funcionais estão presentes nos dois polímeros. Todavia a intensidade de cada grupo ou ainda a densidade das ligações químicas das espécies presentes em cada grupo é alterada quando se alteram os parâmetros de deposição. Isto implica que a estrutura molecular destes filmes é formada pelas mesmas bandas e/ou grupos funcionais. Porém a quantidade de átomos que participam de uma determinada banda podem diferir de uma condição de deposição para outra, o que implica numa ligeira modificação estrutural do polímero. A tabela 1 sumariza os principais tipos de ligações químicas no HMDSN polimerizado.

Por outro lado fixando-se a pressão e variando a tensão aplicada ao sistema, os grupos funcionais e bandas são preservados. No entanto a intensidade das absorções é variada, o que faz variar a absorção integrada em cada banda, o que acarreta modificação estrutural do polímero. Na deposição do HMDSN fixamos a pressão em 1,0 mbar, pressão esta responsável por uma alta taxa de deposição do polímero e estabilidade do plasma.

TABELA 1 - Vibrações moleculares do HMDSN polimerizado.

| Banda de Absorção( $\text{cm}^{-1}$ ) | Identificação                                                   |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 3390-3500                             | Deformação de torção N-H em Si-NH-Si                            |
| 3200-3500                             | Esticamento O-H                                                 |
| 2950                                  | a) Esticamento assimétrico C-H em grupos $\text{CH}_3$          |
| 2910                                  | Esticamento simétrico C-H em grupos $\text{CH}_2$               |
| 2140-2100                             | b) Esticamento Si-H                                             |
| 1350                                  | c) Deformação torção Si- $\text{CH}_2$ em Si- $\text{CH}_2$ -Si |
| 1040                                  | d) Deformação torção C- $\text{H}_2$ em Si- $\text{CH}_2$ -Si   |
| 900                                   | e) Esticamento assimétrico N-H em Si-NH-Si                      |
| 840                                   | f) Esticamento Si- $\text{CH}_3$ em $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  |

As figuras de 14 a 17 mostram o comportamento do acréscimo e decréscimo de algumas ligações químicas obtidas pelo cálculo da absorção integrada de acordo com o procedimento discutido no capítulo 2 deste trabalho.

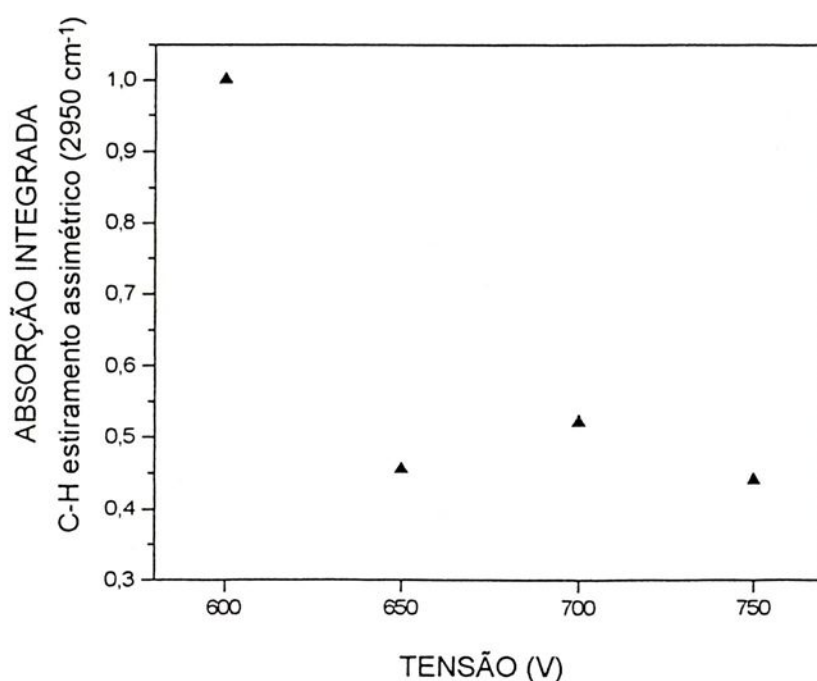
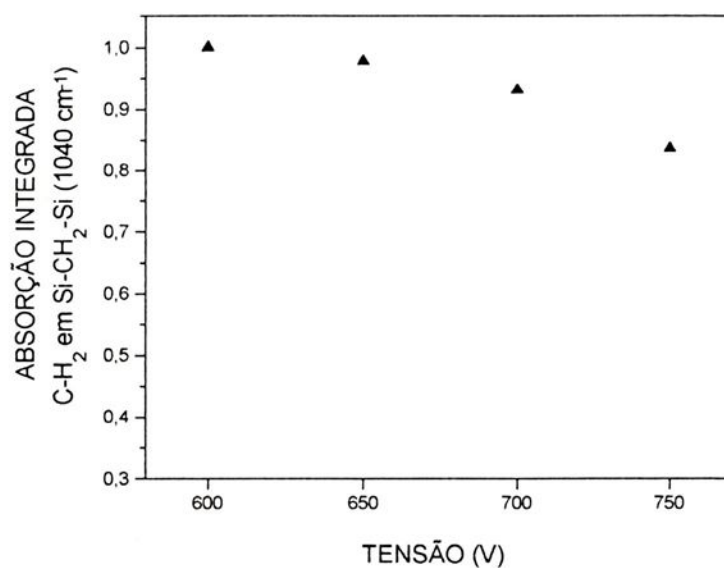
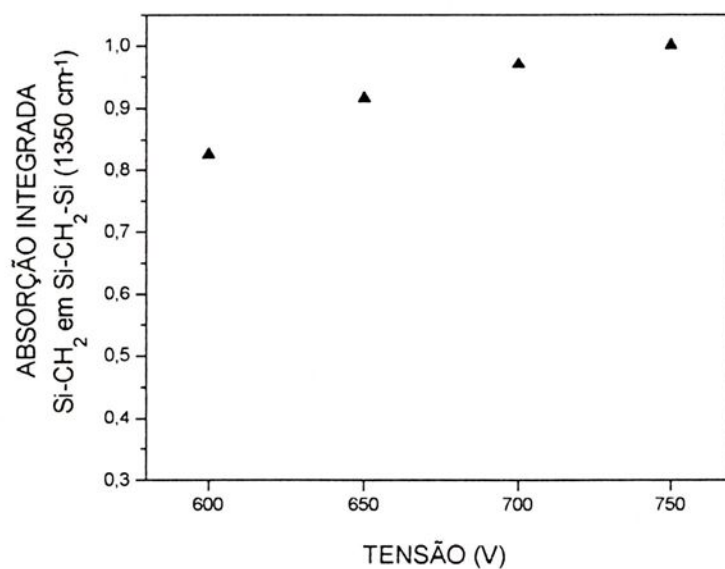


FIGURA 14 - Evolução da ligação C-H na banda  $\text{CH}_3$  em função da tensão de deposição do polímero, numa pressão fixa de 1.0 mbar.

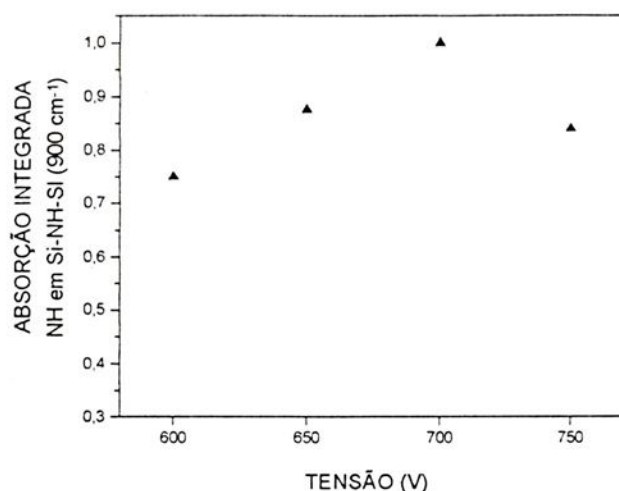




**FIGURA 15** - Evolução da ligação C-H<sub>2</sub> na banda Si-CH<sub>2</sub>-Si em função da tensão de deposição do polímero, numa pressão fixa de 1.0 mbar.



**FIGURA 16** - Evolução da ligação Si-CH<sub>2</sub> na banda Si-CH<sub>2</sub>-Si em função da tensão de deposição do polímero, numa pressão fixa de 1.0 mbar.



**FIGURA 17** - *Evolução da ligação N-H na banda Si-NH-Si em função da tensão de deposição do polímero, numa pressão fixa de 1.0 mbar.*

A quantidade de ligações químicas na estrutura do polímero, correspondente as bandas em  $2950$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$ , envolvendo C-H em  $\text{CH}_3$  e C-H em Si- $\text{CH}_2$ -Si respectivamente, decresceram enquanto o polímero era depositado a maiores tensões. Por outro lado, houve um acréscimo nas ligações químicas Si- $\text{CH}_2$  em Si- $\text{CH}_2$ -Si ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) e N-H em Si-NH-Si ( $900\text{ cm}^{-1}$ ) no intervalo de tensão entre 600 e 800 V.

Estes resultados indicam que as ligações das diversas espécies químicas que compõem a estrutura molecular do polímero são portanto alteradas com a tensão, o que modifica a estrutura final do polímero. Resultado similar a este foi observado por Mota et al.<sup>33,36</sup>, estudando a estrutura molecular de organometálicos polimerizados a plasma por rádio-frequência.

Não se trata de discutir as razões dos mecanismos responsáveis pela redução ou acréscimo de determinada ligação química na matriz polimérica.

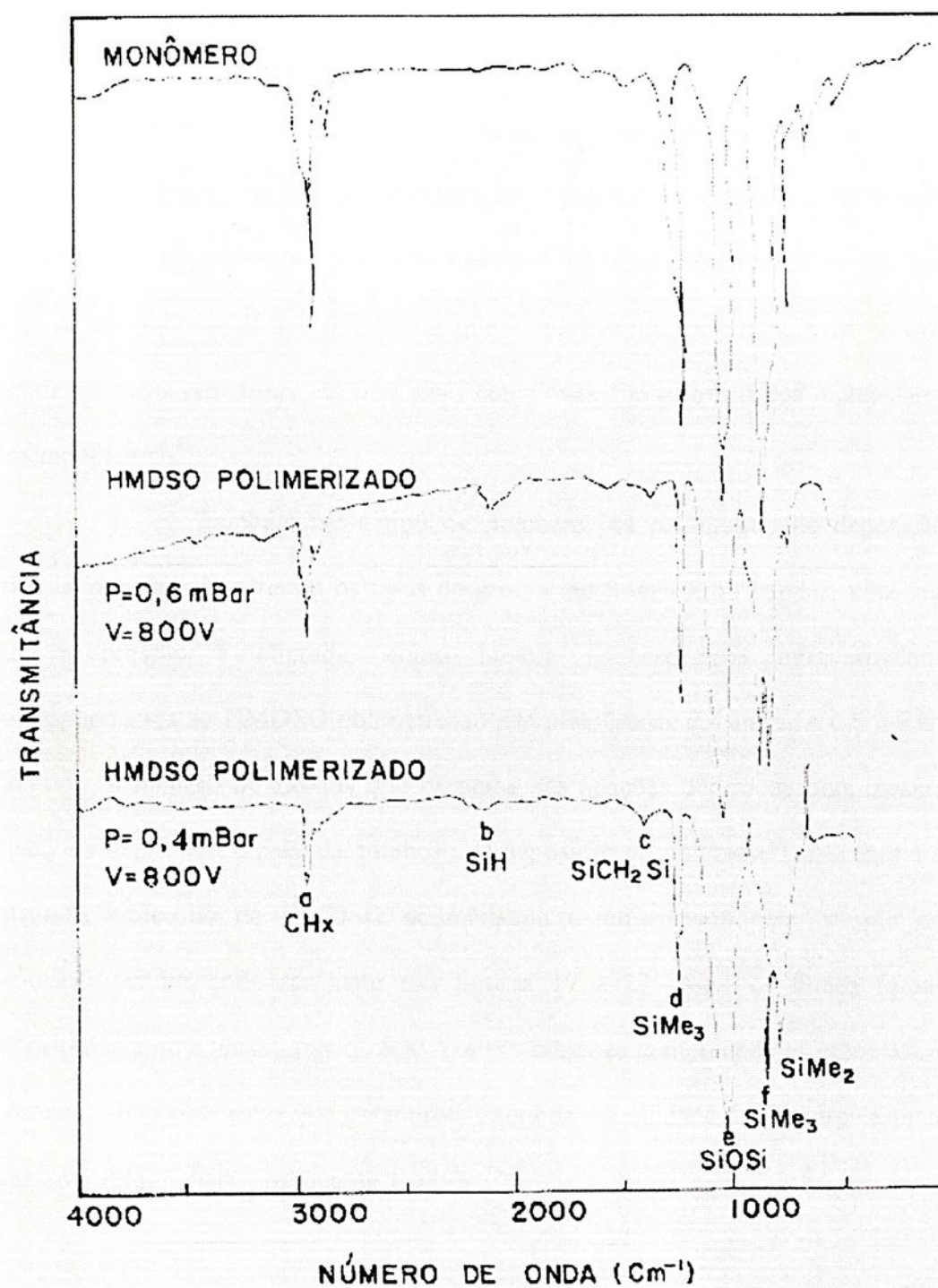
Contudo, pode-se em princípio salientar que estas alterações em função da tensão, antes de qualquer fato, estão intimamente relacionados em alterações das espécies químicas presentes no plasma polimerizante. Assim sendo é possível que a redução nas ligações químicas em  $2950\text{ cm}^{-1}$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  presentes no polímero seja consequência de uma redução do radical CH no plasma. Da mesma forma o acréscimo das ligações químicas do polímero em  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , podem estar relacionadas a um acréscimo de radicais  $\text{SiCH}_2$  e NH no plasma para maiores tensões pois estes radicais CH,  $\text{SiCH}_2$  e NH entre outros, constituem blocos elementares na descarga que são responsáveis pela formação do polímero, como tem sido proposto por Wrobel et al<sup>34</sup>.

A figura 18 mostra espectros infravermelhos correspondentes à estrutura molecular do HMDSO na forma líquida e transformado em polímero. Similarmente ao HMDSN. O HMDSO líquido e o polímero à plasma obtido dele apresenta na maior parte de seus espectros os mesmos grupos funcionais.

Na tabela 2 estão ilustrados os principais modos vibracionais associados ao HMDSO polimerizado.

**TABELA 2 - Vibrações moleculares do HMDSO polimerizado.**

| Banda de Absorção( $\text{cm}^{-1}$ ) | Identificação                                               |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 3500-3200                             | Esticamento O-H                                             |
| 3200-3500                             | a) Esticamento assimétrico C-H em grupos $\text{CH}_3$      |
| 2950                                  | Esticamento simétrico C-H em grupos $\text{CH}_2$           |
| 2910                                  | Esticamento simétrico C-H em grupo $\text{CH}_2$            |
| 2140-2100                             | b) Esticamento Si-H                                         |
| 1400                                  | c) Deformação assimétrica C-H em $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ |
| 1350                                  | Deformação $\text{Si-CH}_2$ em $\text{CH}_2$                |
| 1260                                  | d) Deformação simétrica C-H em $\text{Si-CH}_3$             |
| 1200-1100                             | e) Esticamento Si-O-Si, Si-O-C.                             |
| 840                                   | f) Deformação simétrica C-H em $\text{Si-CH}_3$             |
| 800                                   | g) Deformação assimétrica C-H em $\text{Si-CH}_2\text{-}$   |



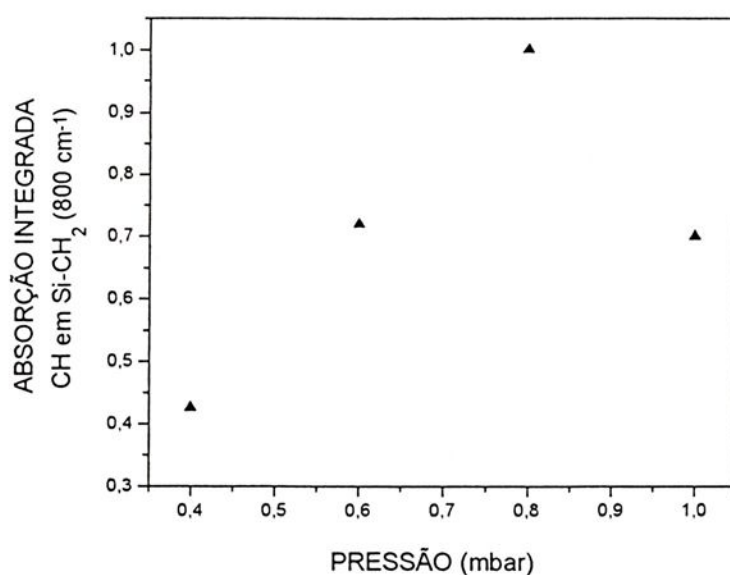
**FIGURA 18** - Espectro de absorção infravermelho do monômero HMDSO líquido e do HMDSO polimerizado a plasma em diferentes condições de deposição.



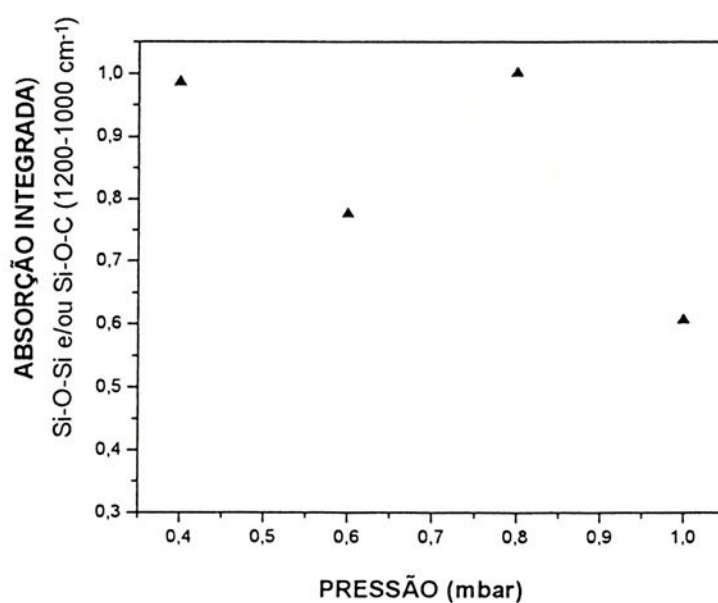
Contudo as vibrações Si-H em  $2140\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$  e Si-CH<sub>2</sub>-Si em  $1350\text{ cm}^{-1}$  presentes no polímero, não se encontram no monômero HMDSO. Isto é resultado da fragmentação do HMDSO pelo plasma, produzindo uma grande quantidade de íons, elétrons, partículas neutras e essencialmente radicais livres, que irão se recombinar da mesma forma que o plasma de HMDSN, para formar polímeros cujas estruturas são bem mais complexas que as estruturas moleculares dos monômeros<sup>35</sup>.

Também neste tipo de polímero, os parâmetros de deposição como a pressão não alteram os tipos de grupos funcionais e/ou bandas, uma vez que a pressão é alterada, como mostra os espectros infravermelhos correspondentes ao HMDSO polimerizado nas pressões de 0,4 mBar e 0,6 mBar. Contudo, o número de átomos que participa das ligações dentro de uma mesma banda é alterado em função da condição de deposição do polímero. Desta forma a estrutura molecular do HMDSO polimerizado é influenciado pela pressão de deposição, como pode ser visto nas figuras 19 a 23. Aqui os filmes foram depositados a uma tensão fixa de 800 V e em pressões compreendidas entre 0,4 e 1,0 mbar, condições estas que garantiram uma boa estabilidade da descarga e uma espessura do polímero próxima de  $1,0\text{ }\mu\text{m}$ .

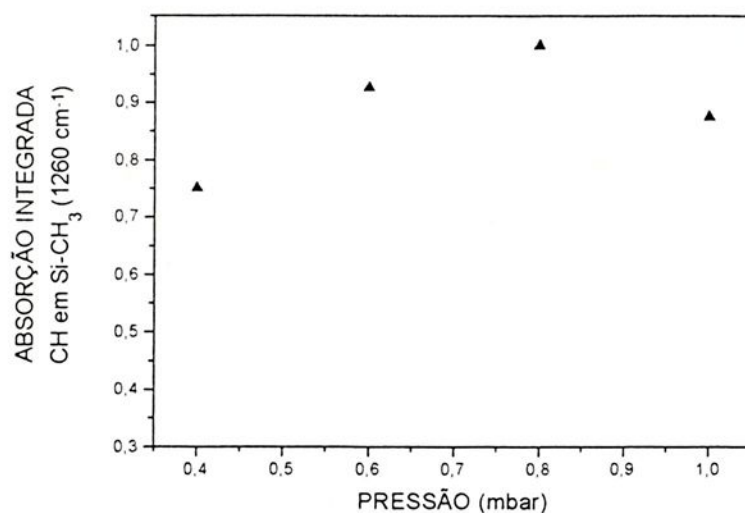




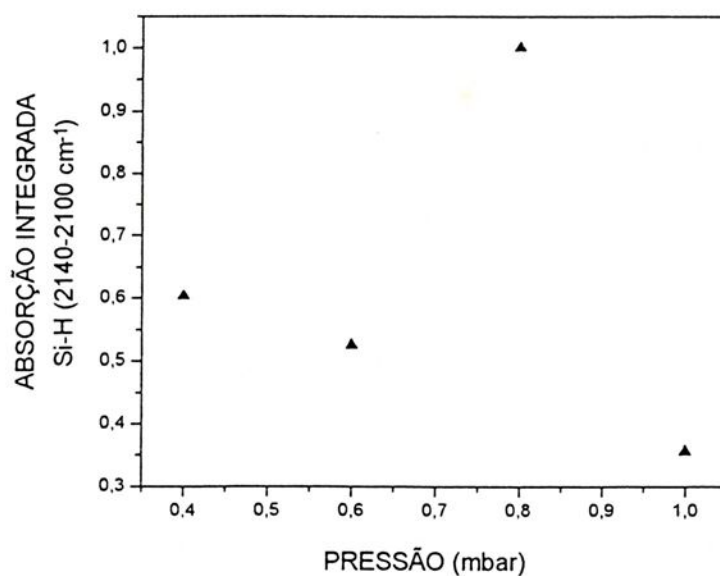
**FIGURA 19** - Evolução da ligação CH na banda Si-CH<sub>2</sub> em função da pressão de deposição do polímero, numa tensão fixa de 800V.



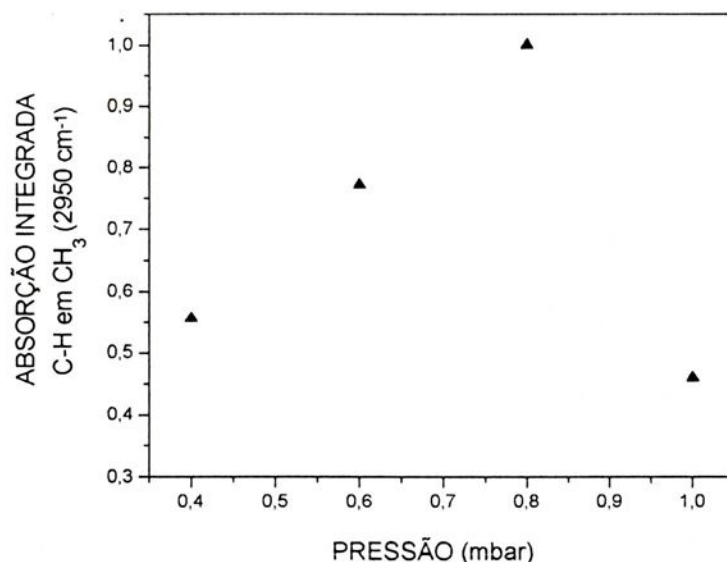
**FIGURA 20** - Evolução da ligação Si-O na banda Si-O-Si e Si-O-C em função da pressão de deposição do polímero, numa tensão fixa de 800V.



**FIGURA 21** - Evolução da ligação CH na banda Si-CH<sub>3</sub> em função da pressão de deposição do polímero, numa tensão fixa de 800V.



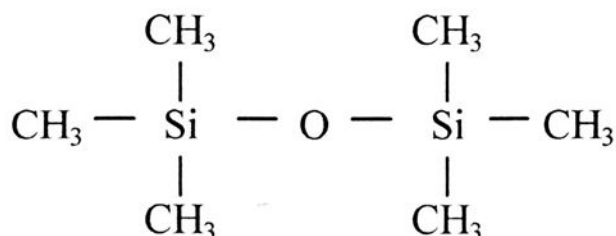
**FIGURA 22** - Evolução da ligação Si-H na banda Si-H em função da pressão de deposição do polímero, numa tensão fixa de 800V.



**FIGURA 23** - Evolução da ligação C-H na banda CH<sub>3</sub> em função da pressão de deposição do polímero, numa tensão fixa de 800V.

Podemos observar nestas figuras que as absorções integradas correspondentes as ligações químicas C-H, Si-H, Si-O-Si, Si-O-C vibrando em grupos CH<sub>3</sub>, Si-CH<sub>3</sub> e Si-CH<sub>2</sub>, aumentam no polímero quando o mesmo é depositado progressivamente nas pressões de 0,4 a 0,8 mbar e diminui a partir deste valor.

A ação do plasma sobre o HMDSO cuja estrutura molecular é dada por:



fragmenta esta molécula em íons, elétrons, partículas neutras e principalmente radicais livres, cuja concentração no plasma é da ordem de  $10^6$  vezes maior que a de íons<sup>18</sup>. Assim, espécies como CH, SiH, SiO, CO, H, SiC estão presentes num plasma de HMDSO<sup>36</sup> e elas se recombinaem por mecanismos complexos dando origem ao polímero<sup>15,37</sup>.

No entanto, as ligações químicas pertencentes aos diversos grupos funcionais nos polímeros estão relacionadas com os radicais livres no plasma, que são os blocos que constituem o polímero. Assim sendo, podemos creditar o comportamento observado das absorções integradas mostradas nas figuras 19 a 23 como um provável aumento de radicais SiH, CO, CH, SiCH<sub>2</sub> e SiO no plasma, para pressões entre 0,4 e 0,8 mbar seguido de uma queda nestes radicais após esta pressão. Portanto, as modificações nas absorções integradas ou nas quantidades de ligações químicas em cada banda deixa claro a modificação estrutural do polímero. Mais uma vez, ressaltamos que não foi a preocupação deste trabalho inferir sobre os mecanismos que geram a fragmentação e recombinação molecular na descarga.

## 5.2 - Adesão

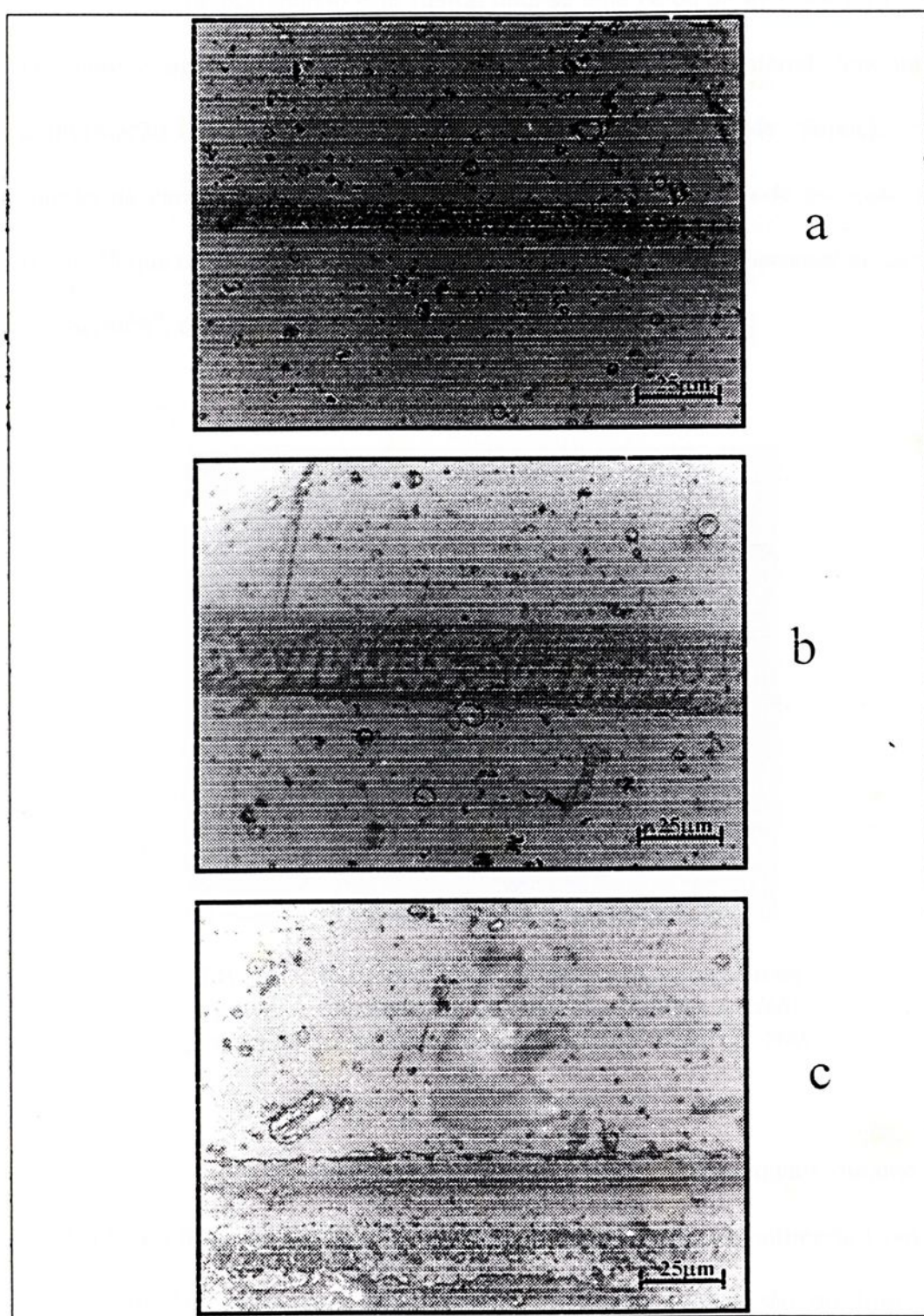
Os resultados apresentados e discutidos aqui correspondem aos polímeros provenientes de HMDSO e HMDSN depositados sobre vidro, alumínio e cobre. Para esta análise a espessura dos filmes foi próxima de  $1,5\ \mu\text{m}$ . Utilizamos o método “Scratch” para verificar a aderência destes polímeros ao substrato de vidro e o método “Scotch Tape” para verificar a adesão sobre substratos de alumínio e cobre. Apesar do método Scratch ser aplicável a qualquer substrato, ele não foi utilizado em substratos metálicos neste trabalho, uma vez que estes substratos mesmo polidos não apresentam planicidade e polimento a nível que o método pudesse ser empregado.

As micrografias mostradas na figura 24 apresentam uma representação típica do canal de Scratch provocadas por cargas de 15, 25 e 40 g sobre a agulha identadora, atuando num filme de HMDSO depositado sobre lâmina de vidro com planicidade ótica. Devemos ressaltar que este tipo de micrografia é característico tanto para o HMDSO quanto para o HMDSN, razão pela qual escolhemos apenas um tipo destes polímeros.

A medida que a carga é aumentada, observa-se um alargamento no canal em virtude do aprofundamento da agulha identadora no filme polimérico.

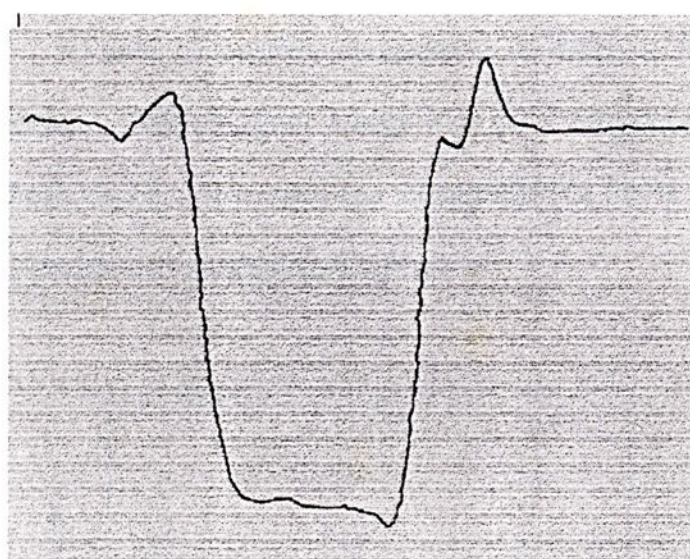






**FIGURA 24** - Representação típica do canal de Scratch para agulha com carga de: a) 15g, b) 25g, c) 40g.

Inspeccionando esta figura, nota-se uma perda de material do filme enquanto a agulha desliza sobre o polímero. Parte deste material gera uma conformação lenta de pequenos morros, lateralmente ao canal de “Scratch” em função da característica dúctil da cobertura polimérica. Isto pode ser visto na figura 25 que representa a passagem de um microperfilômetro transversal ao canal de “Scratch”, quando este foi obtido através de uma carga de 25 g.



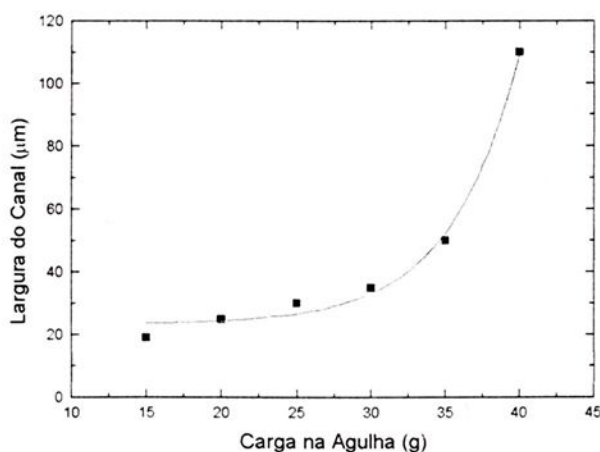
**FIGURA 25** - Perfil típico de um canal feito por uma agulha de diamante em um filme de HMDSO, medido por um microperfilômetro ALPHA STEP TENCOR 500.

A combinação de forças verticais e horizontais durante o “Scratch” no filme dá início a vários tipos de deformações no polímero. Com o movimento da agulha, uma força horizontal produz compressão do filme e substrato, gerando uma deformação permanente no filme. Nem sempre o movimento horizontal da agulha provoca a decapagem contínua ou uniforme ao



longo de uma determinada profundidade do filme. Esta irregularidade pode ser percebida dentro do canal, onde o substrato possa apresentar uma irregularidade qualquer tipo uma pequena cratera ou um pequeno morro de modo a influenciar a tensão interna localizada nesta região. Contudo, apesar da decapagem contínua do material do filme pela agulha, através do método de "Scratch", parte deste material pode permanecer dentro do canal, mascarando a imagem fornecida pela micrografia.

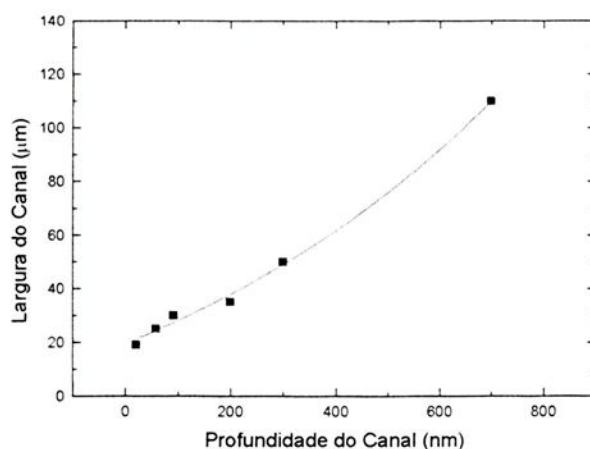
A figura 26 mostra o alargamento do canal em função da carga aplicada no identador. Observa-se que a largura do canal aumenta com o aumento da carga, resultado também observado nas micrografias da figura 24. Isto ocorre particularmente devido a forma elíptica do identador.



**FIGURA 26** - Dependência da largura do canal com a carga sobre a agulha para filmes de HMDSO depositados sobre vidro

A figura 27 mostra a dependência entre o alargamento e a profundidade do canal de "Scratch". Observa-se que o aumento da profundidade

do risco produz um aumento da largura do mesmo a qual não é igual ao valor do diâmetro da agulha. Este comportamento se deve a deformação plástica do filme.

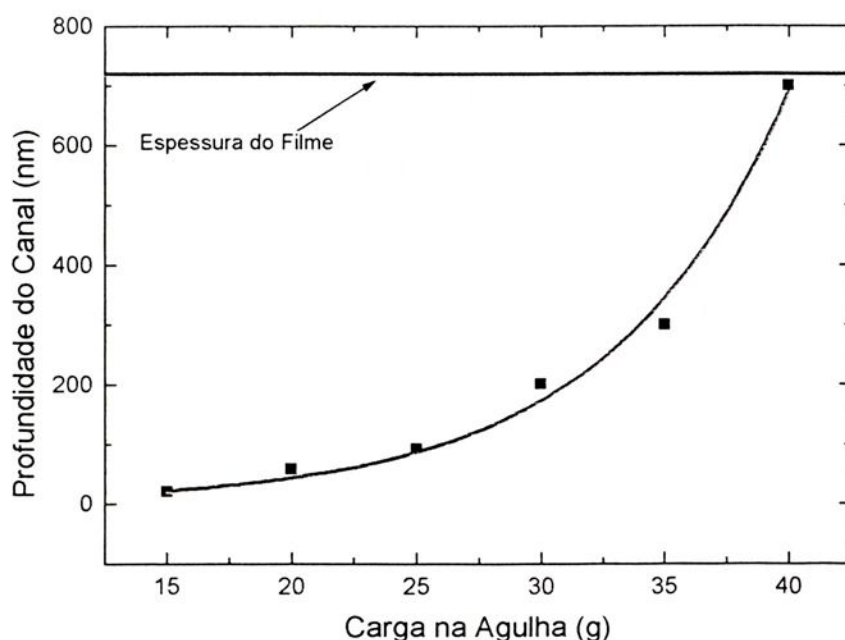


**FIGURA 27** - Dependência da largura do canal com a profundidade do canal para filmes de HMDSO depositados sobre vidro

A figura 28 mostra a dependência da profundidade do risco com a carga aplicada sobre o indentador. Observa-se claramente a mudança do regime elástico para o plástico quando a carga se aproxima do valor crítico para o qual o filme é removido da superfície. A linha horizontal mostrada na figura corresponde ao valor da espessura do filme. Desta feita para uma carga de aproximadamente 40 g o filme é quase que completamente removido da superfície do substrato de vidro.

O teste “Scotch Tape” sobre os conjuntos filme/substrato, apesar de qualitativo, revelou uma excelente aderência tanto do HMDSO quanto do HMDSN polimerizado sobre substratos de vidro, alumínio e cobre. Pois ao se aplicar a fita “Scotch 600” por mais pressionada que fosse sobre o filme, ao arrancá-la não foi observado a nível microscópico, nenhum destacamento destes

filmes nos respectivos substratos. Isto implica que as forças de interação na interface fita/filme, por maior que fossem não superavam as forças na interface filme/substrato.



**FIGURA 28** - Dependência da profundidade do canal com a carga sobre a agulha para filmes de HMDSO depositados sobre vidro

A adesão nestes materiais independeu das condições de tensão e/ou pressão com que os filmes poliméricos de HMDSN e HMDSO foram depositados. Portanto, as modificações observadas nas estruturas moleculares destes filmes, o que é uma característica microscópica destes materiais poliméricos não influenciaram na adesão filme/substrato. Isto implica que podemos ter um



certo grau de liberdade na deposição destes polímeros sem alterar significativamente suas estruturas moleculares e manter um alto nível de adesão entre estes e os substratos nos quais eles foram depositados.

Complementando estes testes de adesão foram efetuados testes de aderência usando banho de imersão dos polímeros/substrato em água destilada e água do mar cujos resultados estão apresentados nos artigos “Study of the mechanical stability of HMDSN plasma polymerized thin films” de autoria de C. Z. Ramalho et al<sup>38</sup>, “Stability and adhesion of plasma polymerized hexamethyldisiloxane films” de autoria de C. Z. Ramalho et al<sup>39</sup> e na tese “Estudo da Adesão e Tensão Mecânica em Polímeros Processados a Plasma” de autoria de B. Klaffke Dupouy<sup>40</sup>.



### 5.3 - Dobramento Mecânico

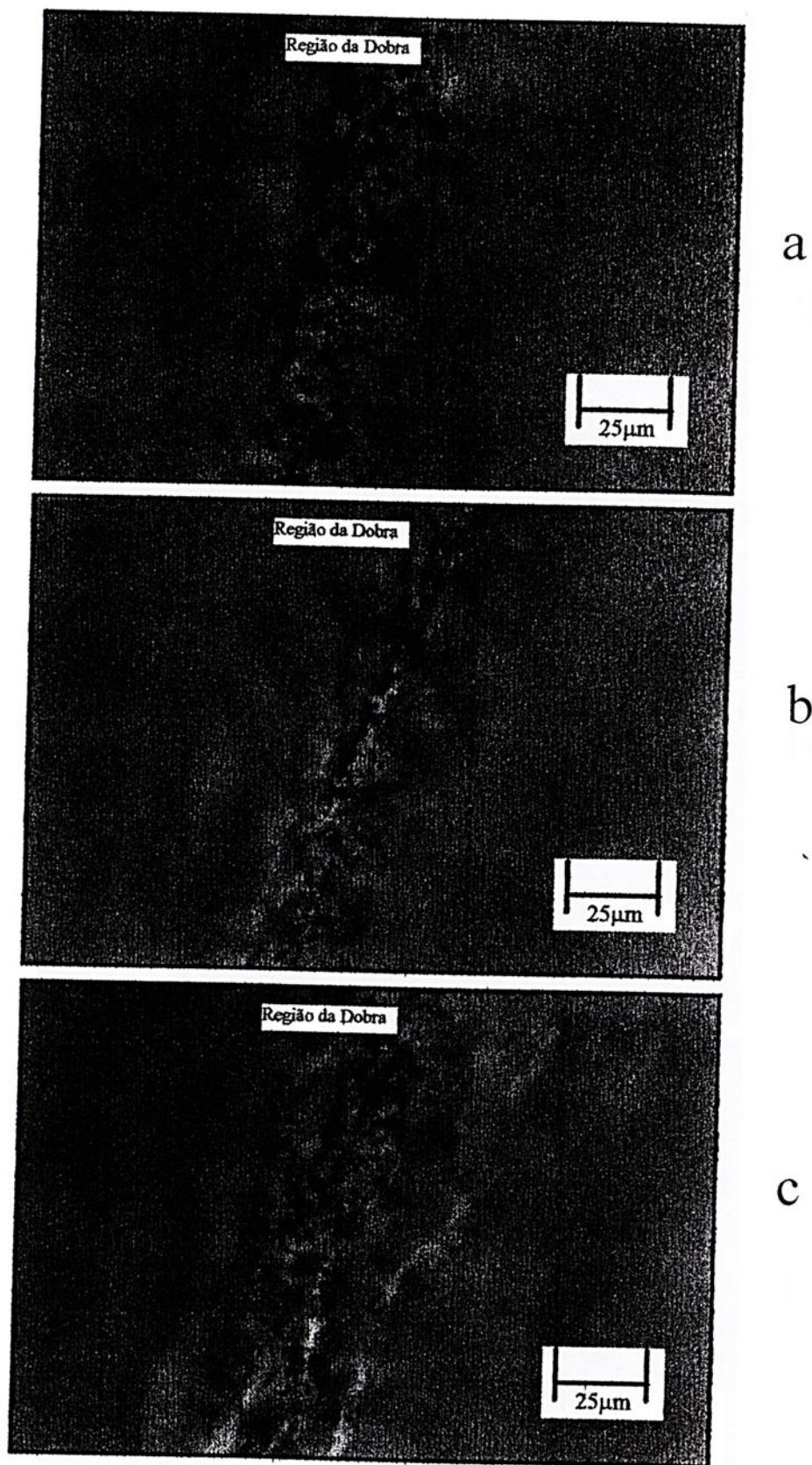
O dobramento foi realizado sobre filmes finos de HMDSO e HMDSN depositados sobre substratos de alumínio e cobre, polidos, como mostram o procedimento experimental do capítulo 4.

Começaremos apresentando os resultados pertinentes à deposição do HMDSO sobre estes substratos. Os filmes poliméricos tiveram uma espessura média próxima de  $1\mu\text{m}$  ou  $10^{-3}$  mm. Ao passo que os substratos são da ordem de 0,7 mm de espessura. Portanto, o conjunto filme/substrato representa um filme fino sobre substrato espesso.

As micrografias mostradas na figura 29 e 30 ilustram a região da dobra para ângulos de 40, 90, 135° para o HMDSO sobre o alumínio e 90, 135 e 180° para o HMDSO polimerizado sobre cobre.

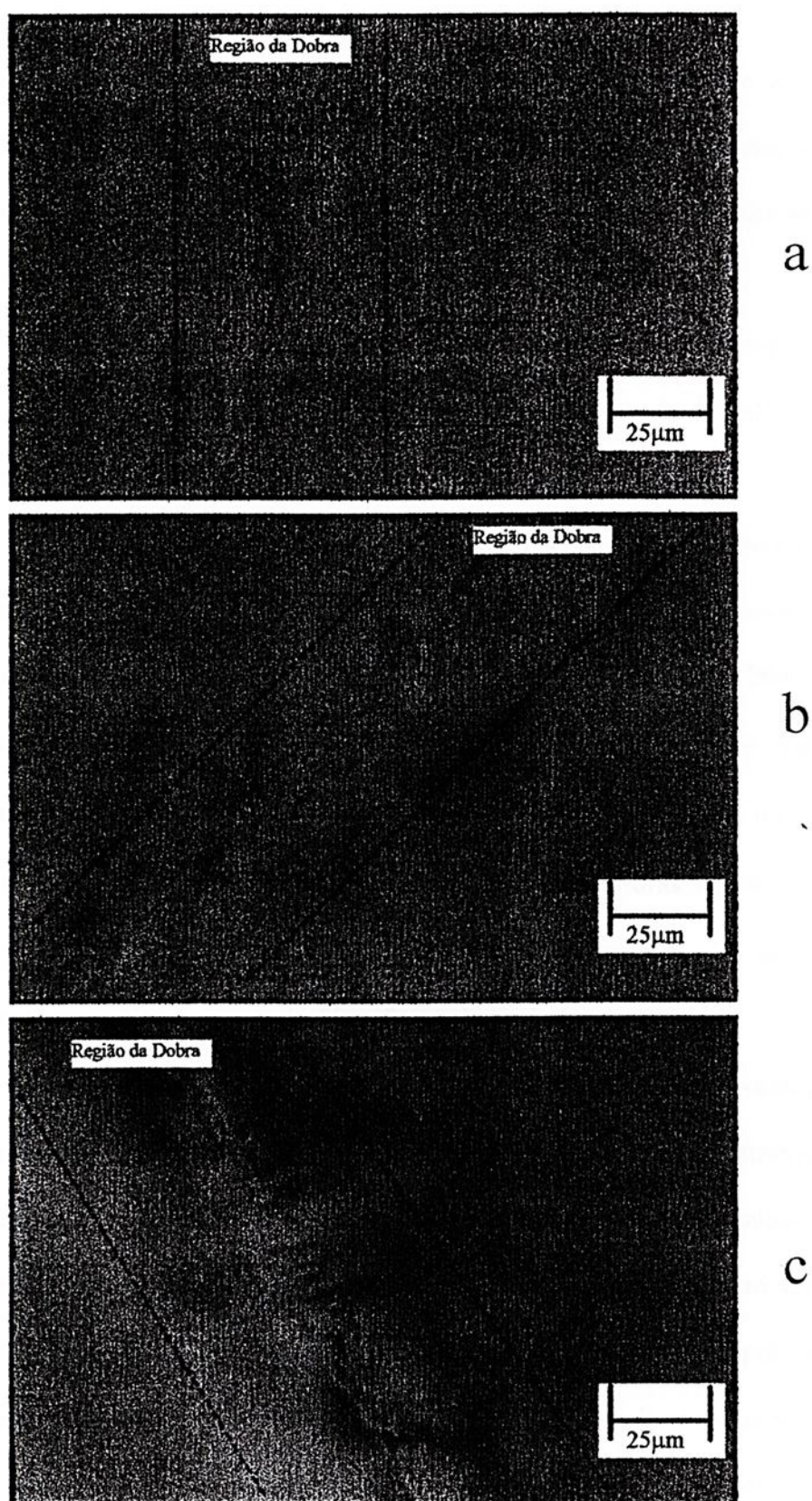
Em ambas as figuras pode ser observado um aumento progressivo da deformação filme/substrato na região da dobra, enquanto o ângulo de dobramento aumenta de 40 a 180°. Este aumento é esperado como mostra a equação (3.1), para o cálculo do alongamento, isto é, o aumento do ângulo provocou um imediato aumento no alongamento  $A$ .

Uma inspeção nestas figuras deixa claro a presença de um mesmo tipo de deformação tanto no alumínio quanto no cobre. Não se observou efeitos de trinca no material do substrato nem no filme, primeiro pelo fato destes



**FIGURA 29** - Dobra em HMDSO polimerizado sobre alumínio, a) 40°, b) 90° c) 135°.





**FIGURA 30** - *Dobra em HMDSO polimerizado sobre cobre, a) 90°, b) 135° c) 180°.*

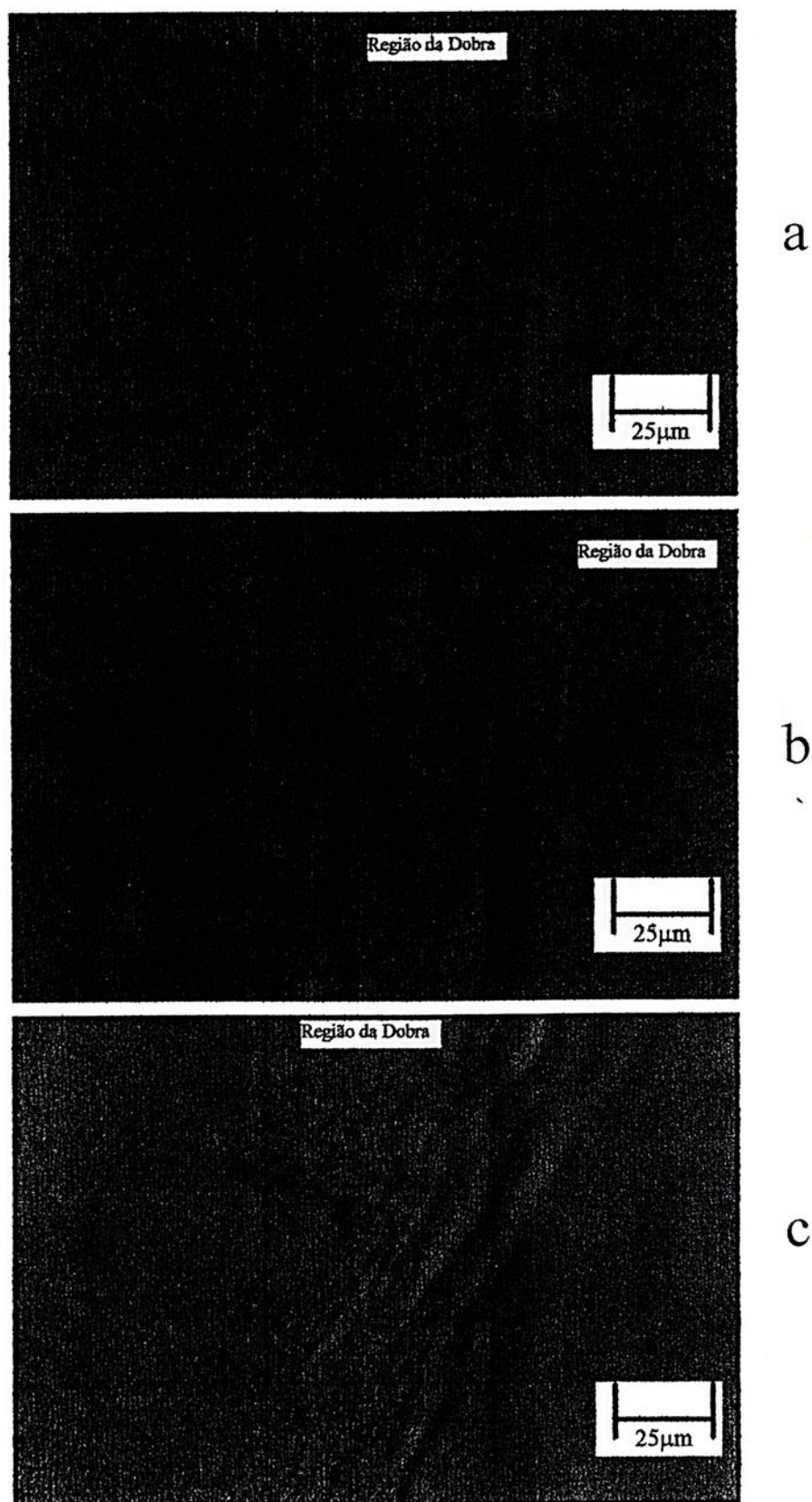
substratos não serem sujeitos a trinca mediante a deformação angular e segundo pelo caráter dúctil do filme fino polimérico protetor, que se amolda a variações de ângulo de dobramento. Assim a deformação observada nas micrografias destas figuras é consequência do próprio alongamento natural destes materiais.

Salientamos que ao utilizar os testes de aderência “Scotch Tape” e o teste da imersão, na região da dobra não foi observada perda de material do filme com relação ao substrato nem destacamento do filme.

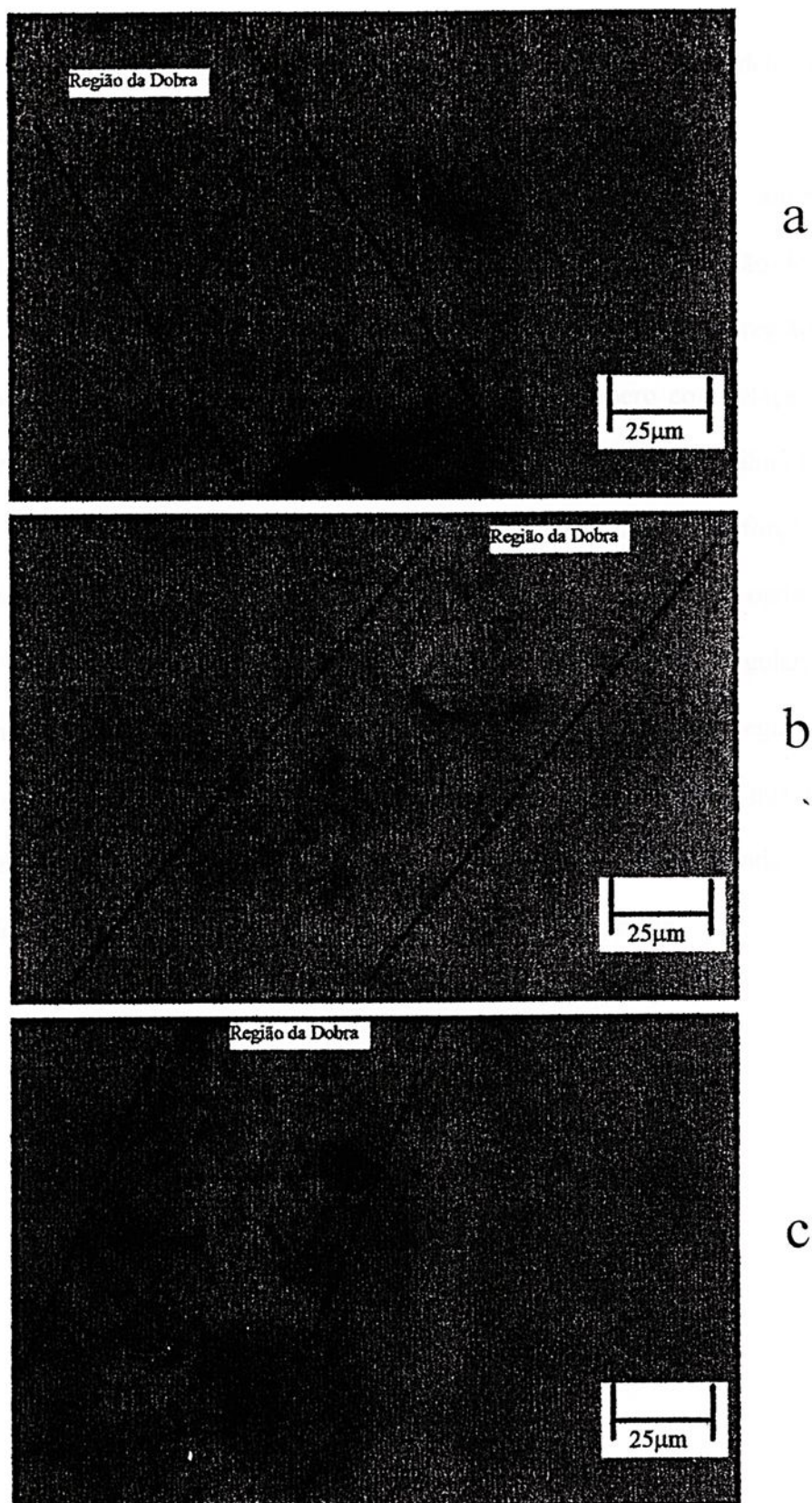
As micrografias mostradas nas figuras 31 e 32 correspondem à deposição do HMDSN polimerizado sobre os mesmos tipos de substratos anteriores, ou seja: alumínio e cobre. De forma similar a deposição do HMDSO, observamos um mesmo tipo de comportamento para a deformação angular filme/substrato. No alumínio a variação angular ocorreu de 40 a 120° e no cobre de 90 a 135°. Os filmes e os substratos apresentaram espessuras de  $10^{-3}$  mm e 0,7mm, respectivamente. Como já ressaltamos anteriormente, o conjunto filme/substrato constitui um arranjo filme fino sobre substrato espesso.

Para explicar o mesmo tipo de comportamento observado para os polímeros obtidos de HMDSO e HMDSN depositados sobre substratos de cobre e alumínio, ressaltamos que: em qualquer das duas situações os substratos são da mesma natureza, sofrem as mesmas variações angulares, e portanto sofrem as mesmas deformações. Com relação às camadas protetoras, que são os polímeros organometálicos derivados de HMDSO e HMDSN, devemos salientar que tanto o HMDSO quanto o HMDSN polimerizado são materiais cuja estrutura molecular é extremamente ramificada e entrelaçada<sup>10</sup>, além de que eles são livres de defeitos





**FIGURA 31** - *Dobra em HMDSN polimerizado sobre alumínio, a) 40°, b) 90° c) 120°.*



**FIGURA 32** - Dobra em HMDSN polimerizado sobre cobre, a)  $90^\circ$  b)  $120^\circ$  c)  $135^\circ$ .



tipo “pinholes”. Estas características conferem a estes materiais o fato deles não serem atacados quimicamente por ácidos e bases fortes.

Por outro lado conforme foi apresentado na seção anterior referente a adesão polímero/substrato, a qual revelou uma excelente adesão destes polímeros a substratos de vidro e metálicos, a interface correspondente a região da dobra não apresentou nenhum tipo de descolamento do polímero com relação ao metal. Acreditamos que deva haver diferença entre os alongamentos do filme e do substrato, particularmente um maior alongamento do filme. Contudo as forças de ligação e/ou ancoramento mecânico na interface não se alteram até onde foi possível observar. Assim, mesmo submetidos à deformação angular, e consequentemente à tensões mecânicas adicionais às intrínsecas na região da dobra, o conjunto filme/substrato permaneceu estável sem apresentar qualquer indício de deslocamento do filme indicando que as tensões desenvolvidas não foram suficientemente fortes para romper a interação filme/substrato.



## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

A deposição de filmes finos poliméricos a plasma a partir de descargas DC em atmosferas de HMDSO e HMDSN, sobre substratos de KBr, vidro, cobre e alumínio permitiu chegar às seguintes conclusões:

Variações nas tensões e pressões aplicadas aos plasmas de HMDSN e HMDSO produziram ligeiras modificações estruturais nos polímeros depositados, sem alterar as posições das bandas e grupos funcionais, contudo variando a densidade das ligações químicas dentro destas bandas e/ou grupos funcionais.

A adesão destes polímeros sobre substratos de vidro, cobre e alumínio pode ser considerada excelente a partir do teste “Schot-tape”, pois não se observou nenhum tipo de descolamento do filme dos respectivos substratos. O teste “scratch” permitiu que fosse determinada o valor da carga crítica para a qual o filme pudesse ser removido do substrato. A força associada a esta carga crítica atua no sentido de romper as força máximas coesivas e prováveis tensões mecânicas na região que compreende a interface filme/substrato.

O teste de dobramento mostrou que desde pequenos valores de ângulo de dobramento, a deformação do conjunto filme/substrato apresentou a mesma característica em função da variação angular. Na região da dobra o filme se manteve aderente ao substrato como em qualquer outra região distante da dobra, o





que pode ser verificado pelo teste “Scotch-tape” e pela imersão do conjunto filme/substrato em água fervente. Portanto qualquer que seja a forma geométrica do material, estes filmes constituem um excelente revestimento protetor, mesmo para superfícies submetidas a flexão, desde que o conjunto filme/substrato seja dúctil.



## CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- SCHEREIBER, P., WERTHEIMER, M. R., WROBEL, A. M., Thin Solid Films, **72**(1990) p. 487.
- [2]- INAGAKI, N., J. Appl. Polym. Symp., **42**(1988) p. 327.
- [3]- WEICHART, J., MÜLLER, J., J. Membr. Sci., **86**(1994) p. 87.
- [4]- CHINN, J., A., Biomaterials, **13**(1992) p. 332.
- [5]- VIENKEN, J., DIANANTAGLAN, M., HAHN, C., KAMUSEWITZ, H., PAUL, D., Artif. Organs, **19**(1995) p. 398.
- [6]- McMILLIN, C. R., Rubber Chemistry and Technology, **67**(1994) p. 417.
- [7]- RATNER, B., D., J. Biomed. Mater. Res., **27**(1993) p. 837.
- [8]- BOENIG, H., V., Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology, Technomics Publishing, London, 1988.
- [9]- GILBERT CARLSSON, C., M., JOHANSSON, K. S., Surface and Interface Analysis, **20**(1993) p. 441.
- [10] YASUDA, H., Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando, 1985.
- [11]- CAMPBELL, D., S., MAISSEL (editor), Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, Nova York, 1970.
- [12]- BADAWI, K., F., NAUDON, A., GAUDEAU, P., Appl. Surf. Science, **65**(1993) p. 327.
- [13]- YASUDA, H., J. Polym. Sci. Macromol. Rev., **16**(1981) p. 199.



- [14]- **INAGAKI, N.**, Thin Solid Films, **118**(1984) p. 225.
- [15]- **d'AGOSTINO, R.**, Plasma Deposition Treatment, and Etching of Polymers, Academic Press, Nova York, 1990.
- [16]- **TAJIMA, J.**, e **YAMAMOTO, M.**, Toyota Central Research and Development Laboratories Inc, Nagakute-cho, Aichi, Japão, **11**(1985) p. 480.
- [17]- **CHAPMAN, B.**, Glow Discharge Processes, John Wiley & Sons, Nova York, 1980.
- [18]- **BELL, A. T.**, e **SHEN, M.**, Macromolecules, **7**(1974) p. 277.
- [19]- **MOTA, R. P.**, **KAYAMA, M. E.**, **BARTELEGA, J. M.**, **TEIXEIRA, J. C.**, **ALGATTI, M. A.**, e **ARAMAKI, E. A.**, 1994 International Conference on Plasma Physics, Foz do Iguaçu, Brazil, **3**(1994) p. 325. .
- [20]- **TEIXEIRA, J. C.**, **ALGATTI, M. A.**, **MOTA, R. P.**, **ARAMAKI, E. A.**, e **KAYAMA, M. E.**, *ibid.* p. 353.
- [21]- **BELLAMY, L. J.**, The Infrared Spectrum of Complex Organic Molecules, John Wiley & Sons, Nova York, (1958).
- [22]- **WILLIAMS, D. H.**, e **FLEMING, I.**, Spectroscopic Methods in Organic Laboratory Techniques: A Contemporary Approach, Philadelphia, Sauders College (1982).
- [23]- **VANDERMAS, J. M.**, Basic Infrared Spectroscopy, Heyden-Sadtler, Londres, (1970).



- [24]- **GORDON, A. J., e FORD, R. A.,** The Chemist's Companion, A Handbook of Practical Data, Techniques and References, Wiley-Interscience, Nova York, (1972).
- [25]- **MOTA, R. P.,** Estudo do Processo de Deposição e das Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Poliméricos Preparados em Plasmas de  $C_2H_2$ ,  $C_2H_2/SF_6$  e Hexametildisiloxano - Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, (1992).
- [26]- **GREENE, J. E., WOODHOUSE, J., e PESTES, M.,** Rev. Sci. Instrum., **45**(1974).
- [27]- **LAUGIER, M.,** Thin Solid Films, **76**(1981) p. 289.
- [28]- **BENJAMIM, P., e WEAVER, C.,** Proc. R. London Ser. A, (1960) p. 254.
- [29]- **WEAVER, C.,** J. Vac. Sci. Technol., **12**(1975) p. 18.
- [30]- **BUTLER, D. W., STODDART, C. T. H., e STUART, P. R.,** J. Phys. D, **3**(1970) p. 877.
- [31]- **BUTLER, D. W., STODDART, C. T. H., e STUART, P. R.,** Aspects Adhes., **6**(1971) p. 55.
- [32]- **SOUZA, S. A.,** Ensaios Mecânicos de Materiais Metálicos, Edgard Blücher, São Paulo, 1974.
- [33]- **DURRANT, S. F., MOTA, R. P., e MORAES, M. A. B.,** Vacuum, **47**(1995) p. 187.
- [34]- **WROBEL, A. M.,** Sci. Bull. Lodz Technical University Lodz, Poland, (1984) p. 465.





- [35]- **TAJIMA, I., e YAMAMOTO, M.,** J. Polym. Science Polym. Chem.,  
23(1985)p. 1737.
- [36]- **MOTA, R. P., GALVÃO, D., DURRANT, S. F., MORAES, M. A. B.,**  
**DANTAS, S. O., e CANTÃO M.,** Thin Solid Films, 270(1995) p.105.
- [37]- **WROBEL, A. M., KRYSZEWSKI, M., e GAZICK, M.,** J. Macromol.  
Sci. Chem., 20(1983) p.583.
- [38]- **RAMALHO, C. Z., CIOFF, M. O. H., KLAFFKE, B., MOTA, R. P.,**  
**HONDA, R. Y., ALGATTI, M. A., WOORVALD, H. J. C., e**  
**KAYAMA, M. E.,** aceito para publicação em Polymer Preprints, 1997.
- [39]- **RAMALHO, C. Z., CIOFF, M. O., DUPOUY, B. K., MOTA, R. P.,**  
**HONDA, R. Y., ALGATTI, M. A., e WOORVALD, H. J. C.,**  
submetido para publicação em Thin Solid Films, 1997.
- [40]- **KLAFFKE DUPOUY, B.,** Estudo da Adesão e Tensão Mecânica em  
Polímeros Processados a Plasma, Tese de Mestrado, UNESP-Faculdade de  
Engenharia, Campus de Guaratinguetá, 1997.



## RESUMO

Polímeros orgânicos contendo Silício e depositados a plasma têm sido de grande interesse tecnológico. Em particular, por serem bastante aderentes aos mais diversos tipos de substratos. Neste trabalho foram depositados filmes finos poliméricos a partir de descargas elétricas de baixa pressão nos vapores de hexametildisiloxano (HMDSO) e hexametildisilazano (HMDSN). Inicialmente preocupou-se em estudar as modificações na estrutura molecular destes polímeros utilizando-se espectroscopia infravermelha, levando-se em conta os parâmetros de deposição destes filmes. Foram feitos ensaios de dobramento para ângulos entre  $40^\circ$  e  $180^\circ$  em filmes depositados sobre cobre e alumínio, discutindo-se o comportamento dos mesmos na região da dobra. Por último, investigou-se a adesão destes polímeros ao serem depositados sobre substratos de vidro, cobre e alumínio.

## ABSTRACT

Plasma deposited Silicon contained organic Polymers have been used in many applications on current technology. One of the most remarkable feature of such polymers is their high adhesion to different kind of substrates. This work deals with thin polymeric films deposited over different kind of substrates, through low pressure electrical discharges in atmospheres of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and hexamethyldisilazane (HMDSN). Initially it was studied, by infrared spectroscopy, the influence of the different plasma parameters on the polymer molecular structure. It was also performed some folding tests for angles between  $40^\circ$  and  $180^\circ$  for films deposited over copper and aluminium substrates. It was investigated the mechanical behaviour of the film at the folded region. The adhesion of the films over different substrates like glass, copper and aluminium was also investigated.



## APÊNDICE

### TRABALHOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS





*“Study of the Mechanical Stability of HMDSN Plasma Polymerized*

*Thin Films”* by C. Z. Ramalho, M. O. H. Cioffi, B. Klaffke, R. P. Mota, R. Y.

Honda, M. A. Algatti, H. J. C. Voorwald and M. E. Kayama

Trabalho aceito para publicação na revista Polymer Preprints (1997)



## STUDY OF THE MECHANICAL STABILITY OF HMDSN PLASMA POLYMERIZED THIN FILMS

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

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

### Introduction

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



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

### Experimental

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

### Results and Discussions

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





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

#### Acknowledgments

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

#### References

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





Deposition, Treatment, and Etching of Polymers", Academic Press, New York (1990).

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



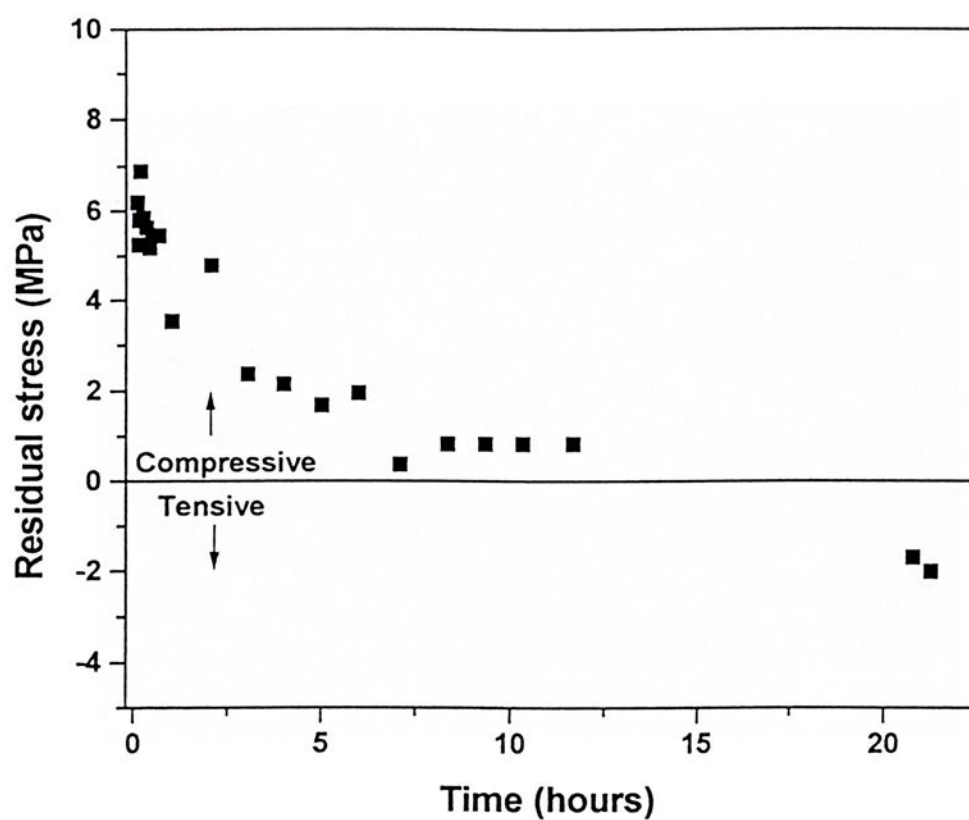


Fig. 1. Time dependence of the residual mechanical stress for plasma polymerized HMDSN films

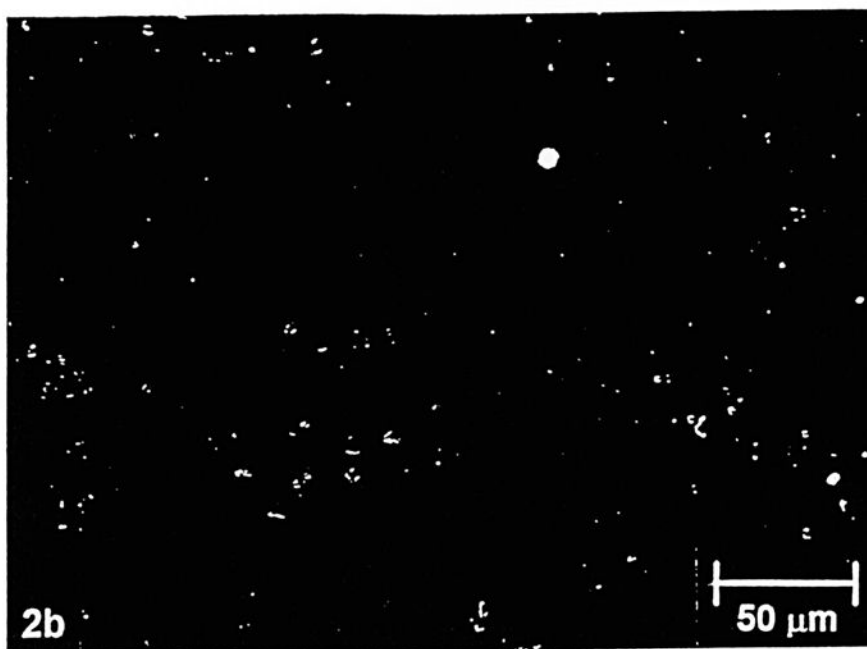
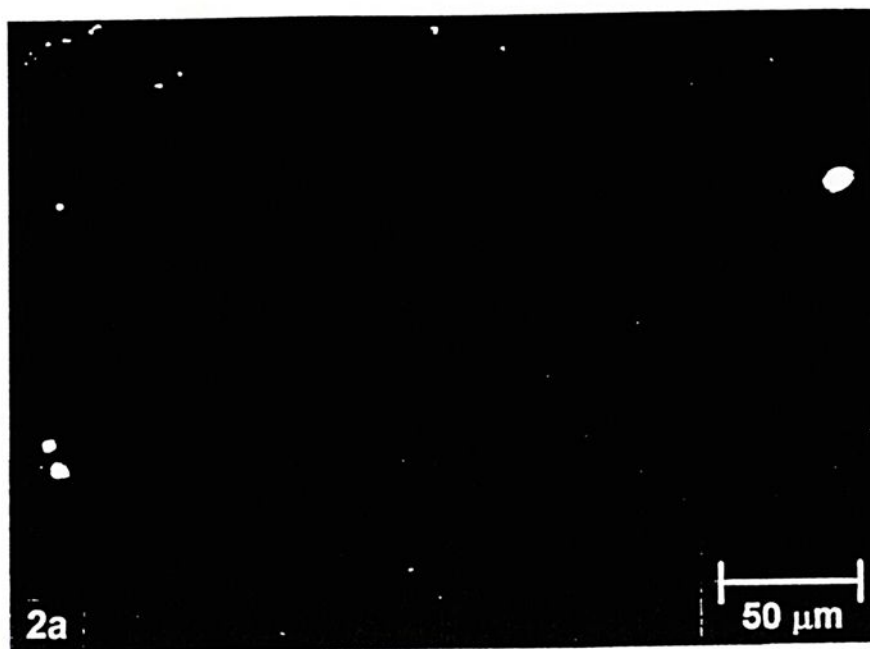


Fig. 2. Photographs of HMDSN films exposed to distillate boiling water(a) and boiling seawater (b). The white spots corresponds to regions where film was removed.

***“Stability and Adhesion of Plasma Polymerized Hexametildisiloxane***

***Films”*** by B. K. Dupoy, C. Z. Ramalho, M. O. H. Cioffi, R. P. Mota, M. A.

Algatti, R. Y. Honda and H. J. C. Voorwald.

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





# STABILITY AND ADHESION OF PLASMA POLYMERIZED HEXAMETHYLDISILOXANE FILMS

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

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

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

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

## abstract

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



## INTRODUCTION

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

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





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

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

## EXPERIMENTAL

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



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

The adhesion of the films to the glass substrates was investigated using the scratch and the immersion tests. The scratch test consists in translating the films with a constant speed under the action of a diamond stylus with a variable load and measure the dependence of scratch depth and width on stylus load. The previous knowledge of the stylus geometry allows one to determine the pressure over the film surface and correlate it with the geometry of the scratch produced on the film surface. The method, in principle allows one to determine the critical load that removes the film from the substrate surface. This gives an indication of the degree of film's adhesion to substrate [13]. Another test used to measure the degree of adhesion of the films is the immersion test developed by Sharma and Yasuda [14]. The test consists in immersing the substrate coated with the film in boiling distillate water and remove it periodically to see if the surface coated layer starts to peel off from the substrate. If the boiling time exceeds eight hours and the substrate still remains covered by the film, its adhesion is considered to be excellent. In order to probe the film stability under more strictly condition it was performed an immersion test using boiling seawater. The seawater was prepared following the American Society for Testing and Materials (ASTM here in) norms. According to ASTM 1141 norm, seawater was prepared using analytical  $\text{H}_2\text{O}$  following ASTM 1193. The pH standard was corrected to 8.2 using a solution of NaOH 0.1 N, obtained according to ASTM E200.





## RESULTS AND DISCUSSIONS

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

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

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

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

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



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

## CONCLUSIONS

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



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

## ACKNOWLEDGEMENTS

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





## REFERENCES

1. P. Schreiber, M. R. Wertheimer and A. M. Wrobel, *Thin Solid Films*, 72 (1990) 487.
2. N. Inagaki, *J. Appl. Polym. Symp.*, 42 (1988) 327.
3. J. Weichert and J. Müller, *J. Membr. Sci.*, 86 (1994) 87.
4. J. A. Chinn, *Biomaterials*, 13 (1992) 322.
5. J. Vienken, M. Diamantaglan, C. Hahn, H. Kamusewitz and D. Paul, *Artif. Organs*, 19 (1995) 398.
6. C. R. McMillin, *Rubber Chemistry and Technology*, 67 (1994) 417.
7. B. D. Ratner, *J. Biomed. Mater. Res.*, 27 (1993) 837.
8. H. V. Boenig, Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology, Technomics Publishing, Lancaster 1988.
9. C. M. Gilbert Carlsson and K. S. Johansson, *Surface and Interface Analysis*, 20 (1993) 441.
10. H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando, 1985.
11. D. S. Campbell, in L. I. Maissel (ed.), Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, New York, 1970.
12. K. F. Badawi, A. Naudon and Ph. Gaudeau, *Appl. Surf. Science*, 65 (1993) 99.
13. D. W. Butter, C. T. H. Stoddart and P. R. Stuart, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 3 (1970) 877.
14. A. K. Sharma and H. Yasuda, *J. Adhes.* 13 (1982) 201.
15. C. O. Smith, The Science of Engineering Materials, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1977.



## FIGURE CAPTIONS

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

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

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

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

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

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

FIGURE 1a

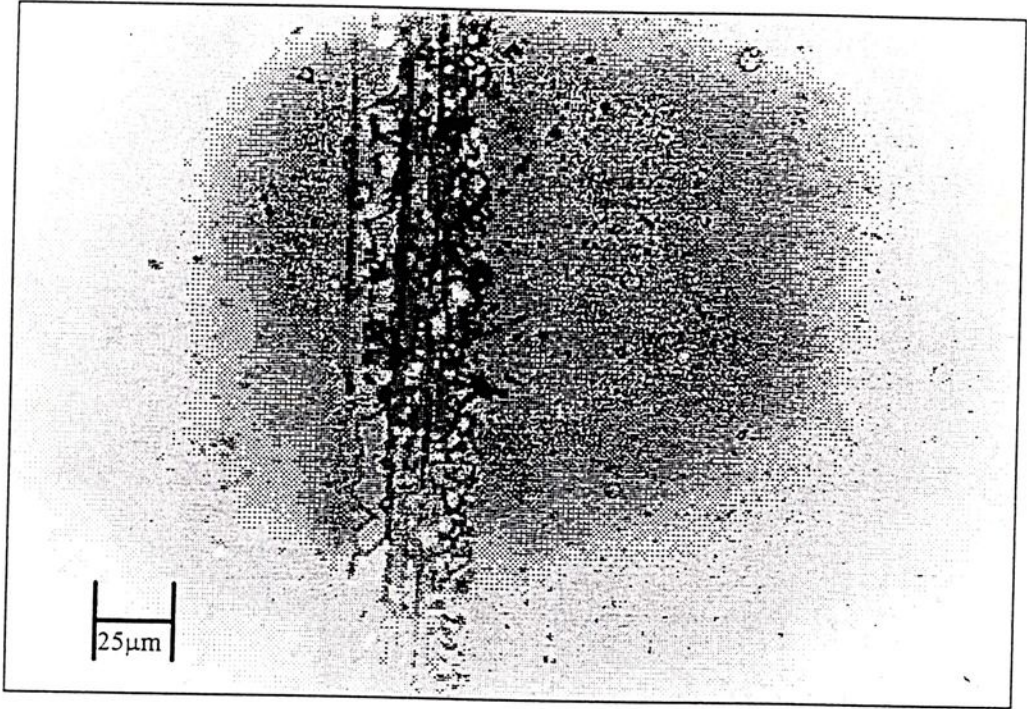


FIGURE 1 b

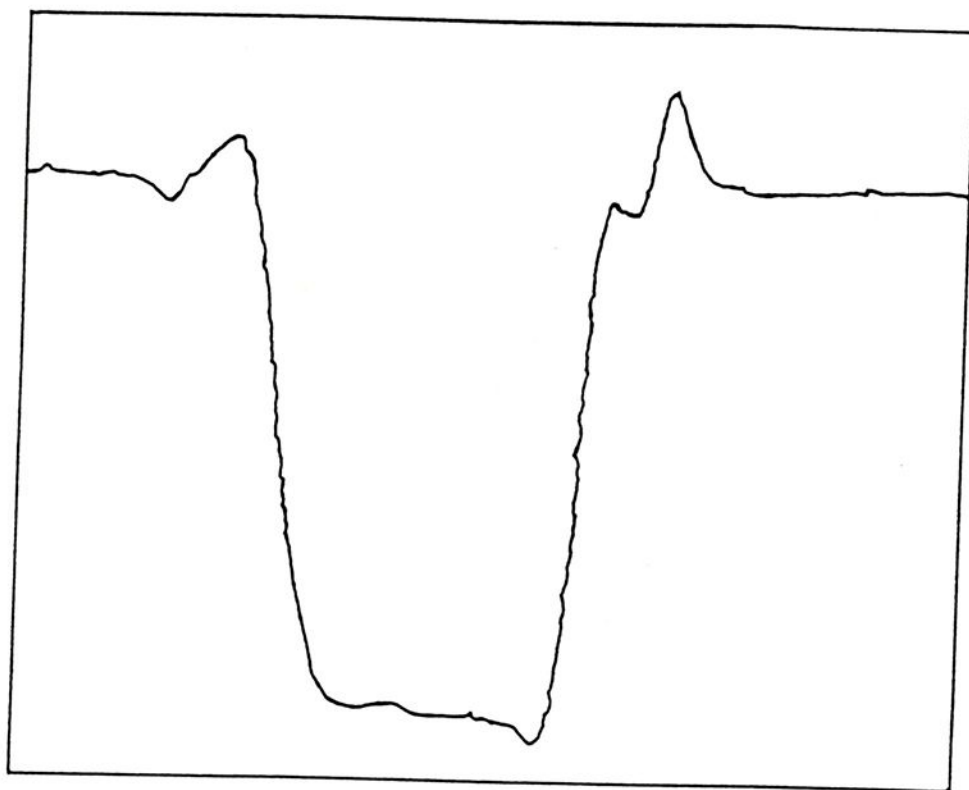




FIGURE 2 a

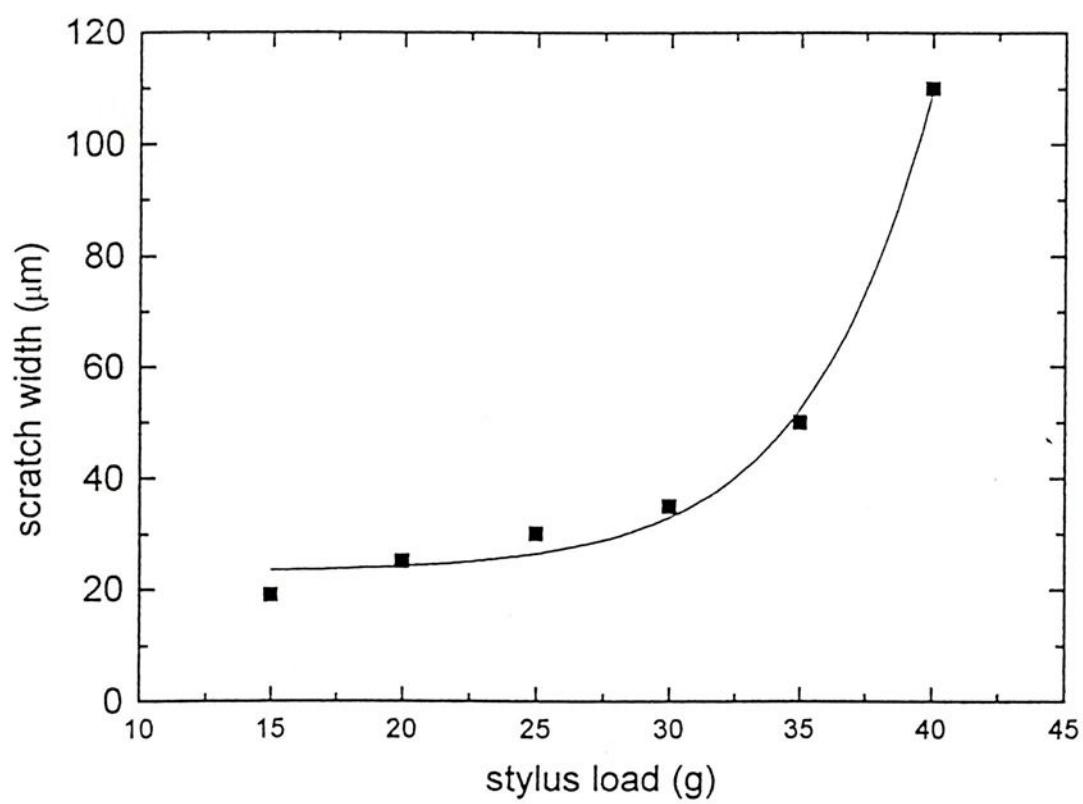


FIGURE 2 b

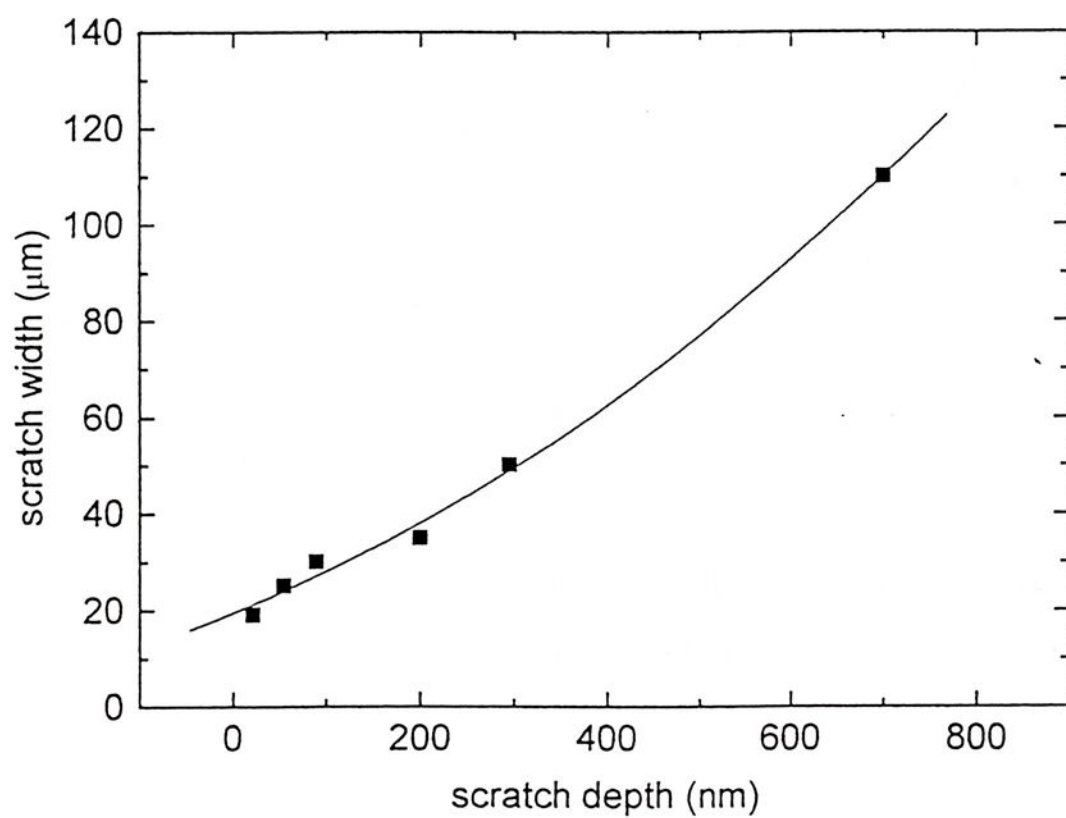


FIGURE 3

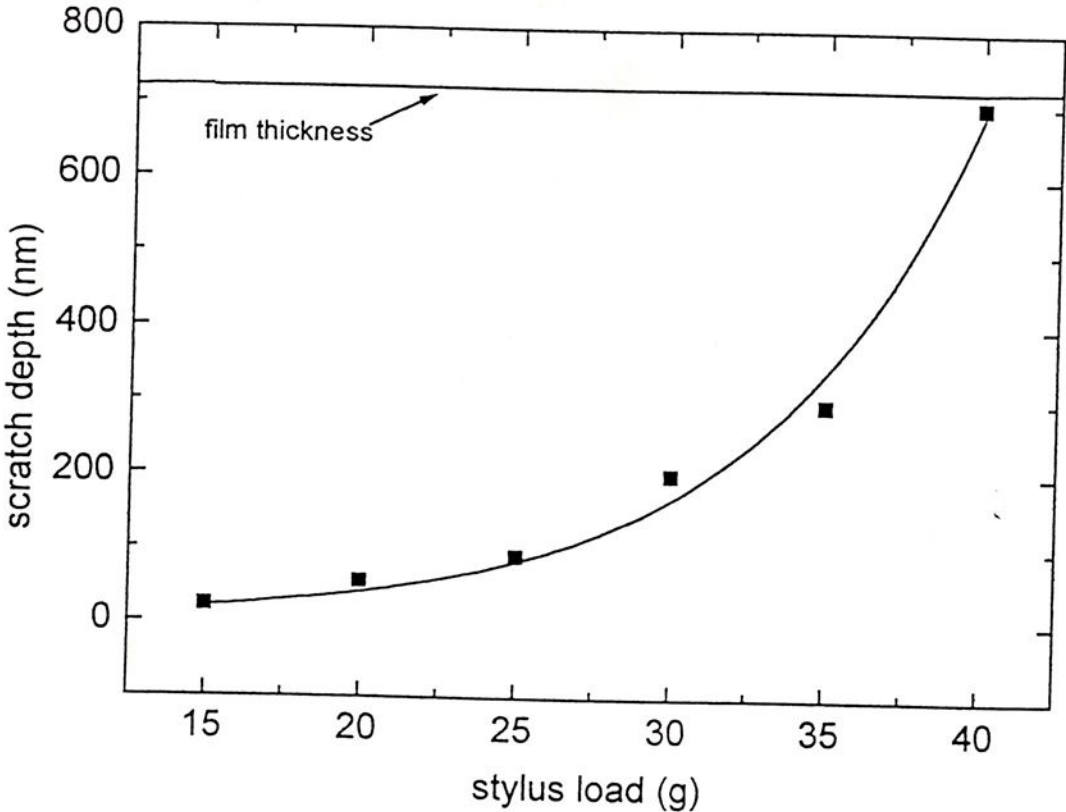


FIGURE 4a

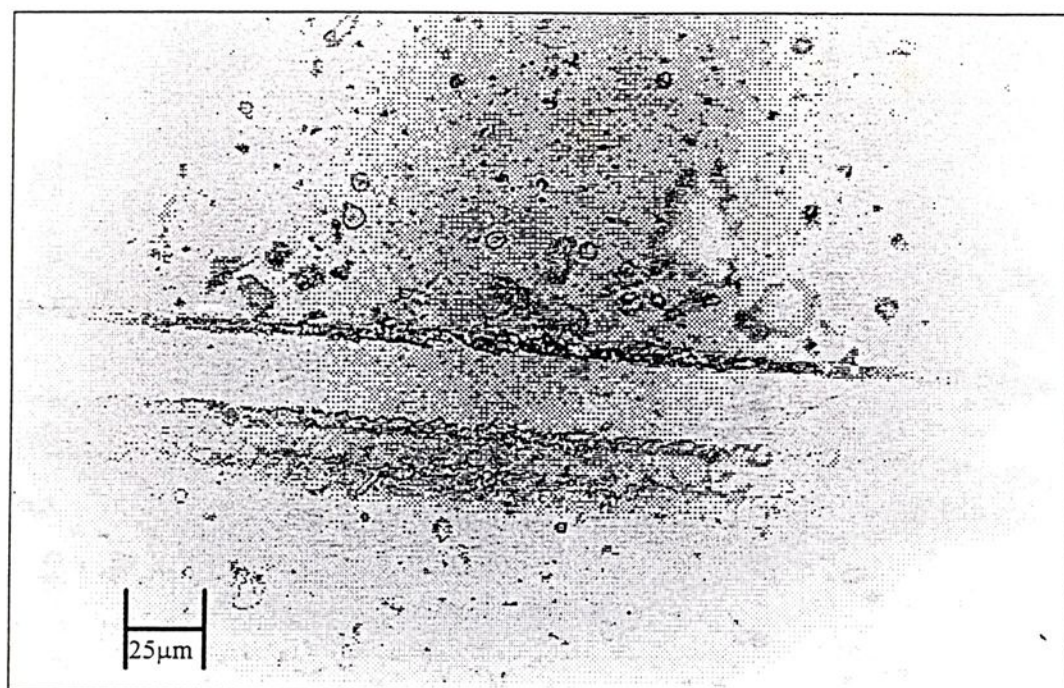




FIGURE 4b

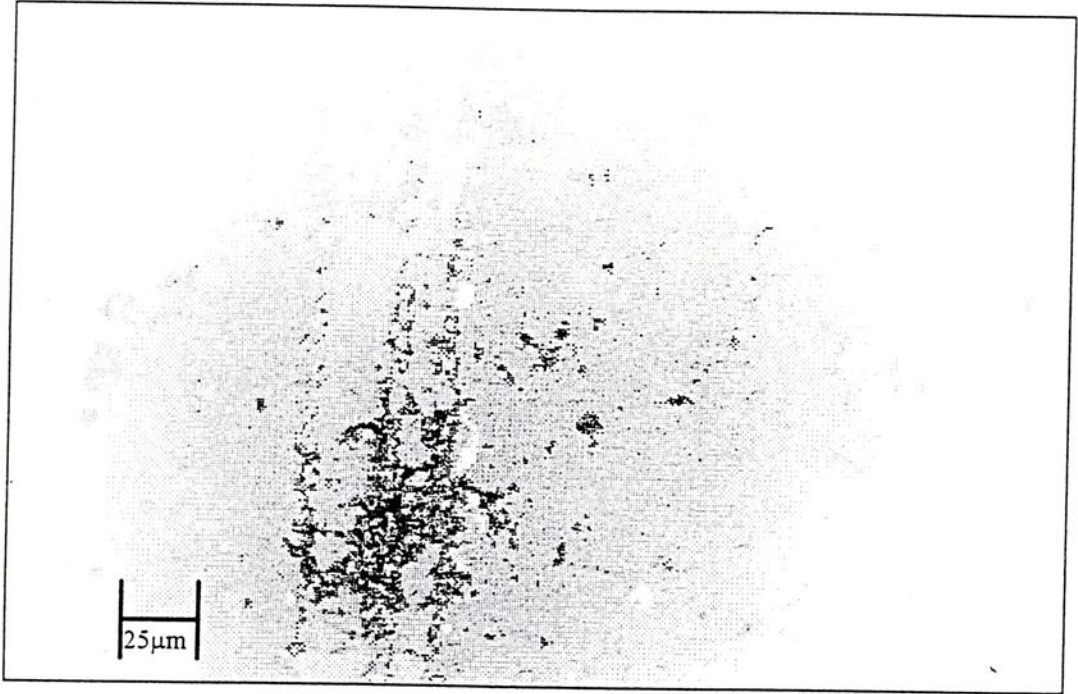


FIGURE 5a

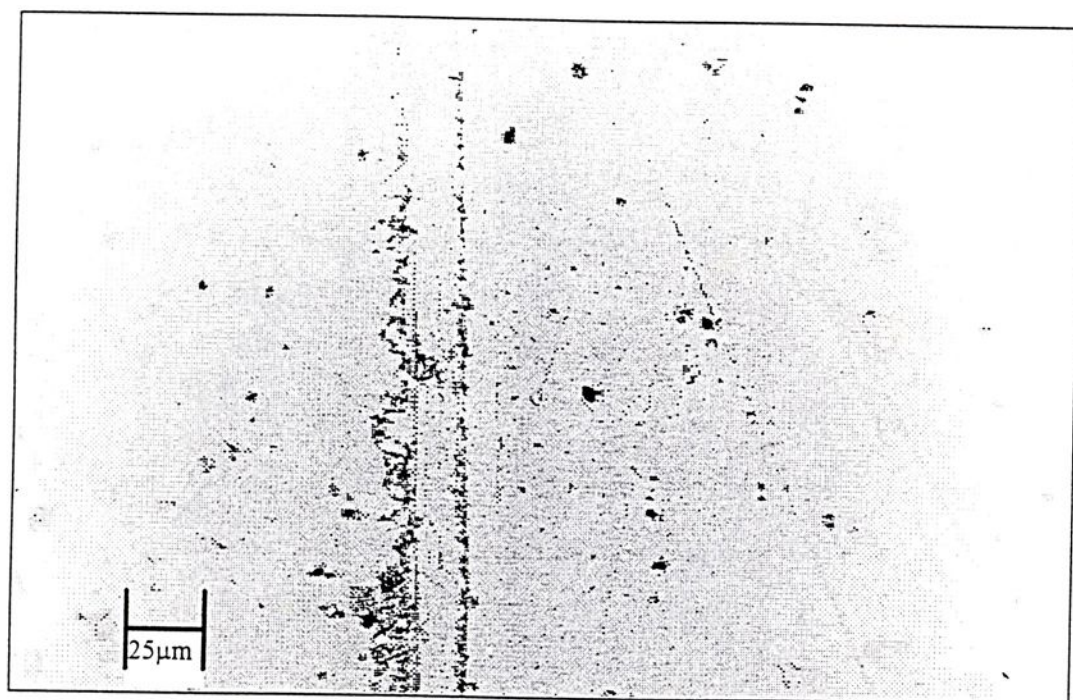


FIGURE 5b

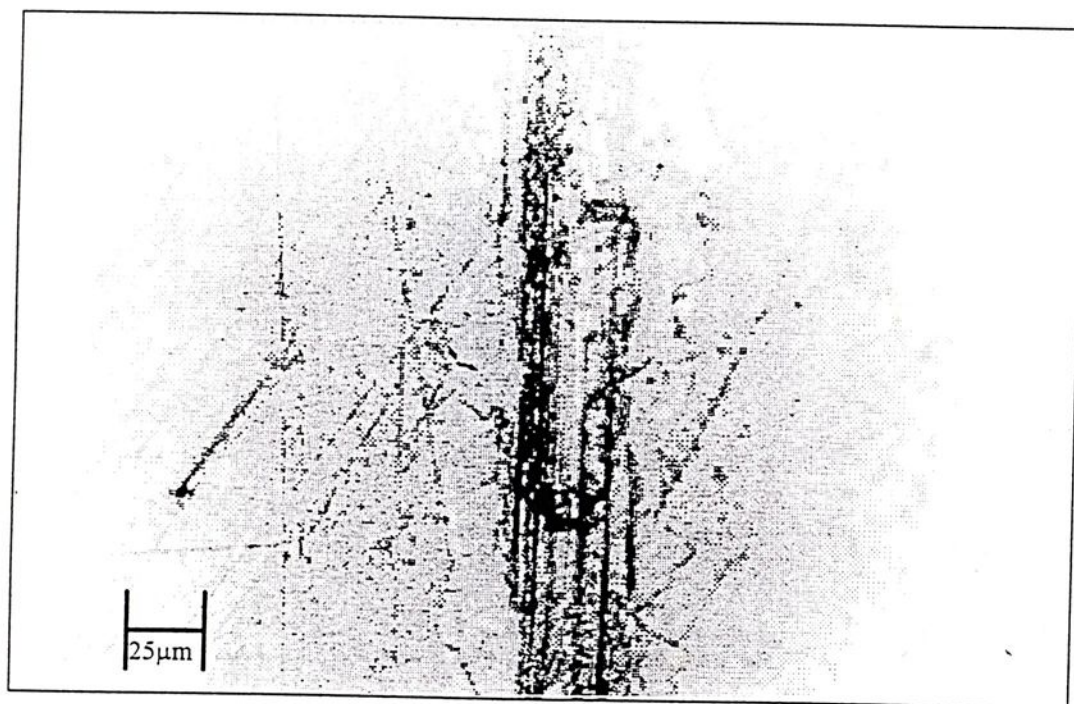


FIGURE 5c

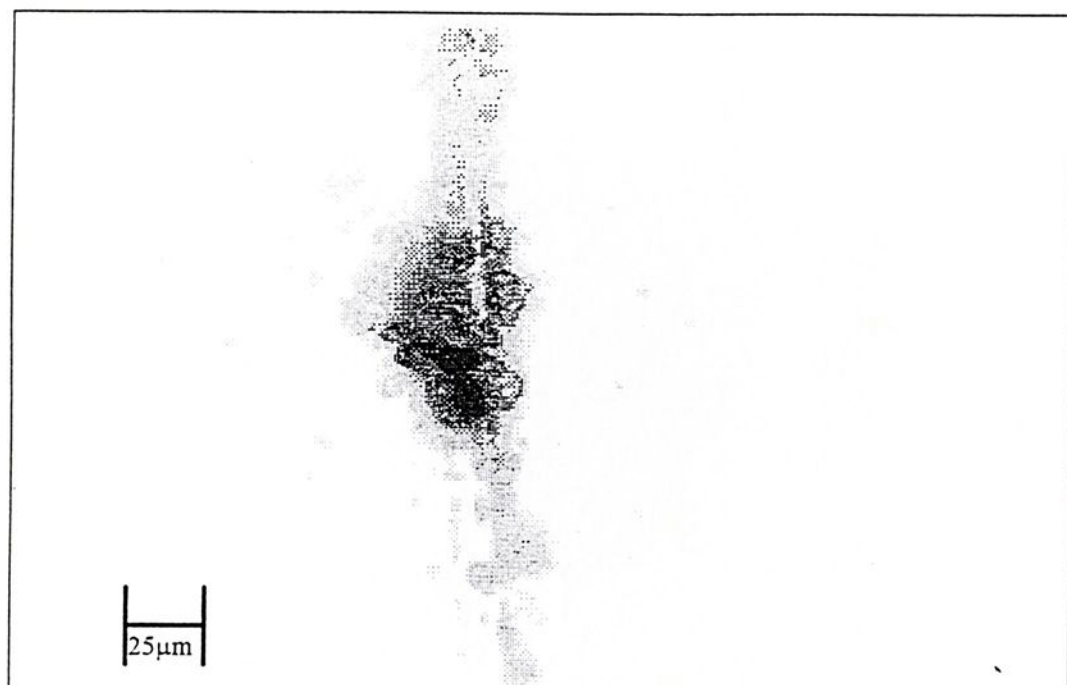




FIGURE 6a

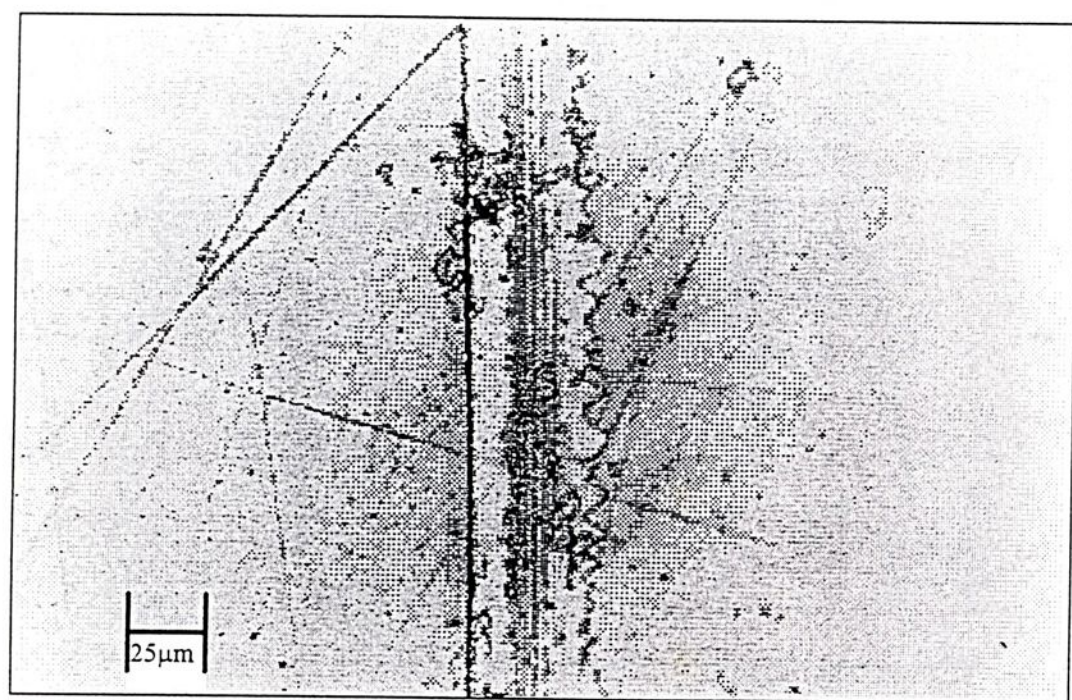


FIGURE 6b

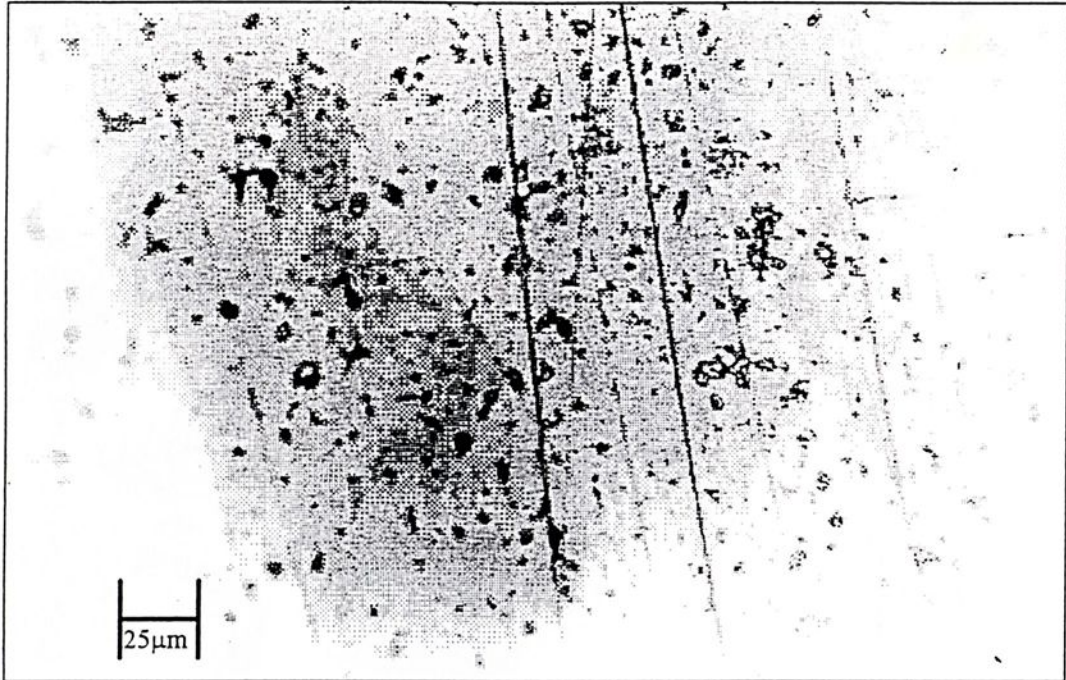
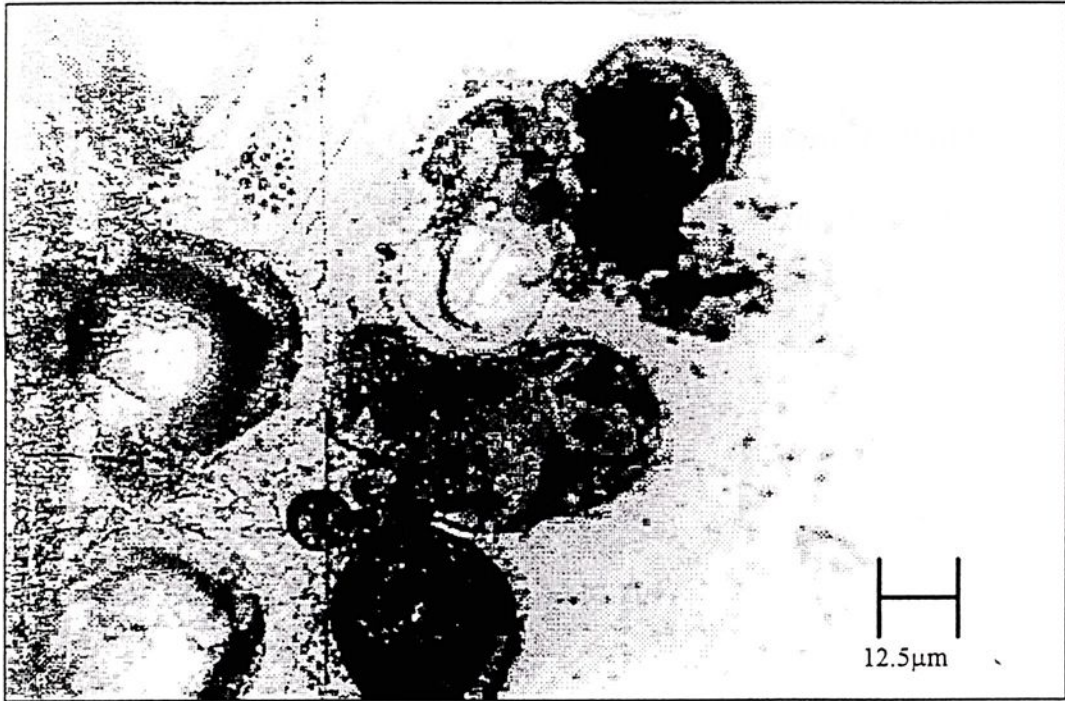


FIGURE 6c



*“Mechanical Properties of Silicon Contained Plasma Polymerized Films”* by B. K. Dupoy, C. Z. Ramalho, M. O. H. Cioffi, R. P. Mota, M. A. Algatti, R. Y. Honda and H. J. C. Voorwald.

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





## MECHANICAL PROPERTIES OF SILICON CONTAINED PLASMA POLYMERIZED FILMS

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

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

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

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

### abstract

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



## INTRODUCTION

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

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

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

## EXPERIMENTAL

The experimental set up is composed by a cylindrical Pyrex chamber with 17 cm of diameter and 40 cm of height provided with two disk-shaped parallel stainless steel electrodes with 7 cm of diameter whose separation could be controlled in order to keep the plasma homogeneity. The typical separation used in the experiments was 3 cm. The vacuum inside the plasma chamber is kept by a rotary vane vacuum pump whose pump speed is 12 m<sup>3</sup>/h. Before starting each experiment the chamber was purged several times with Argon and pumped down to 10<sup>-5</sup> Torr by a diffusion pump whose pump speed is 19.3 m<sup>3</sup>/h. The 99.9 % pure liquid Hexamethyldisilazane (HMDSN, Si<sub>2</sub>NH(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) and Hexamethyldisiloxane (HMDSO, Si<sub>2</sub>O(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), kept in a 10 cm<sup>3</sup> half filled glass chamber were fed in a vapour form into the plasma chamber through needle valves and flowmeters. The pressure within the chamber was monitored by a Pirani<sup>TM</sup> vacuum gauge previously calibrated against a capacitive manometer (Datametrix barocel<sup>TM</sup> 600). The DC excited plasma was kept by a power supply operating between 0 to 2 kV. A schematic diagram of the experimental set up is shown in figure. 1.

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



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

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

here  $E_s$  and  $\nu$  are substrate's Young modulus and Poisson coefficient respectively,  $t_s$  and  $t_f$  are the substrate and film thickness, respectively. The substrate thickness is approximately 150  $\mu\text{m}$ .  $R_f$  is the curvature radius of the substrate with the polymeric film deposited over its surface and  $R_s$  is the curvature radius of the substrate before the film deposition. Film thickness was measured using a surface profiler Alpha Step Tencor 100<sup>TM</sup>.

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

## RESULTS

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





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

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

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

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

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



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

## CONCLUSIONS

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



## ACKNOWLEDGEMENTS

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





## REFERENCES

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



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



## FIGURE CAPTIONS

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

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

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

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

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

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

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

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

FIGURE 1

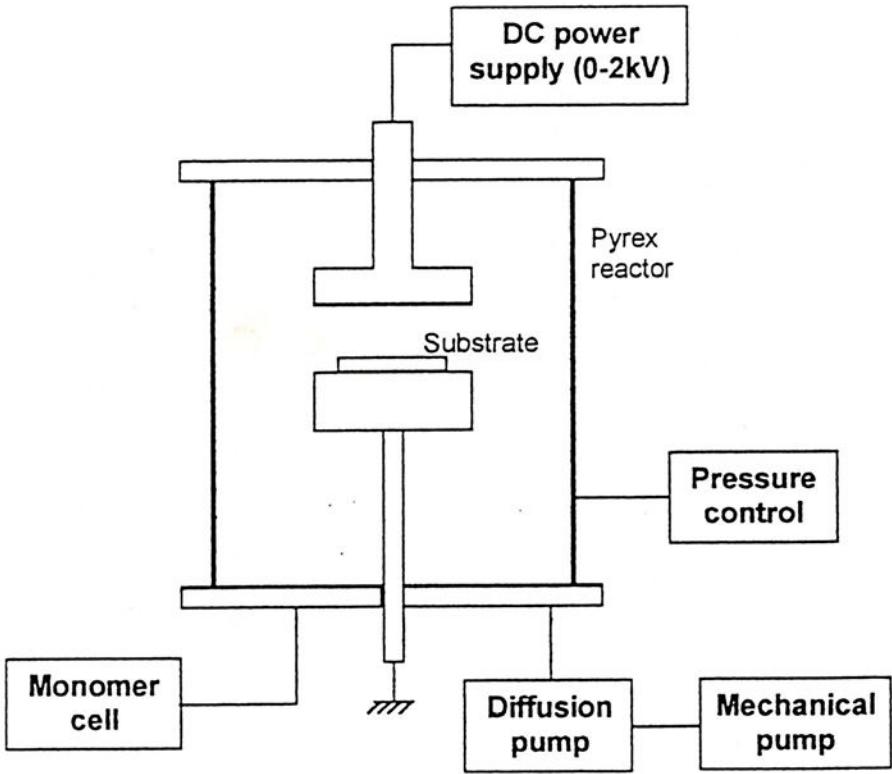




FIGURE 2

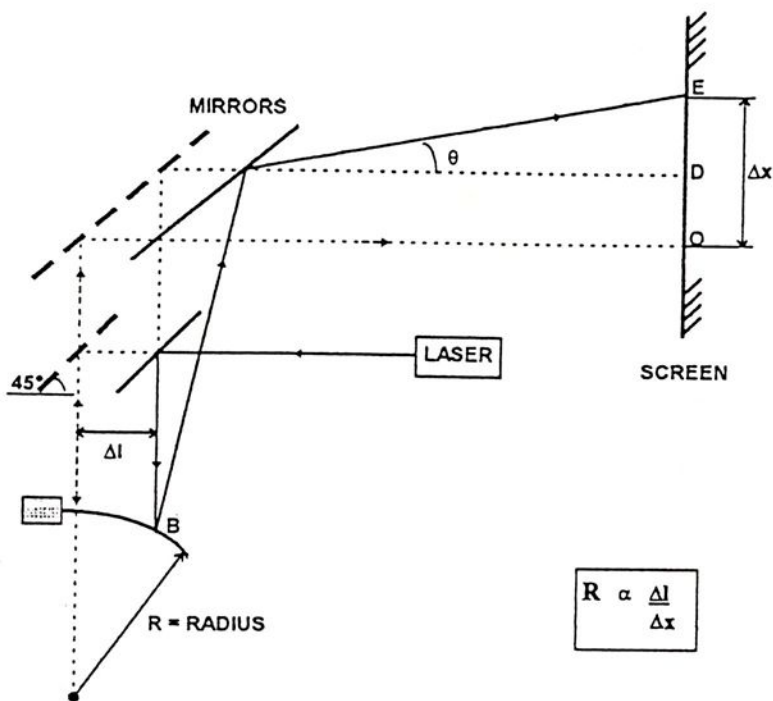


FIGURE 3

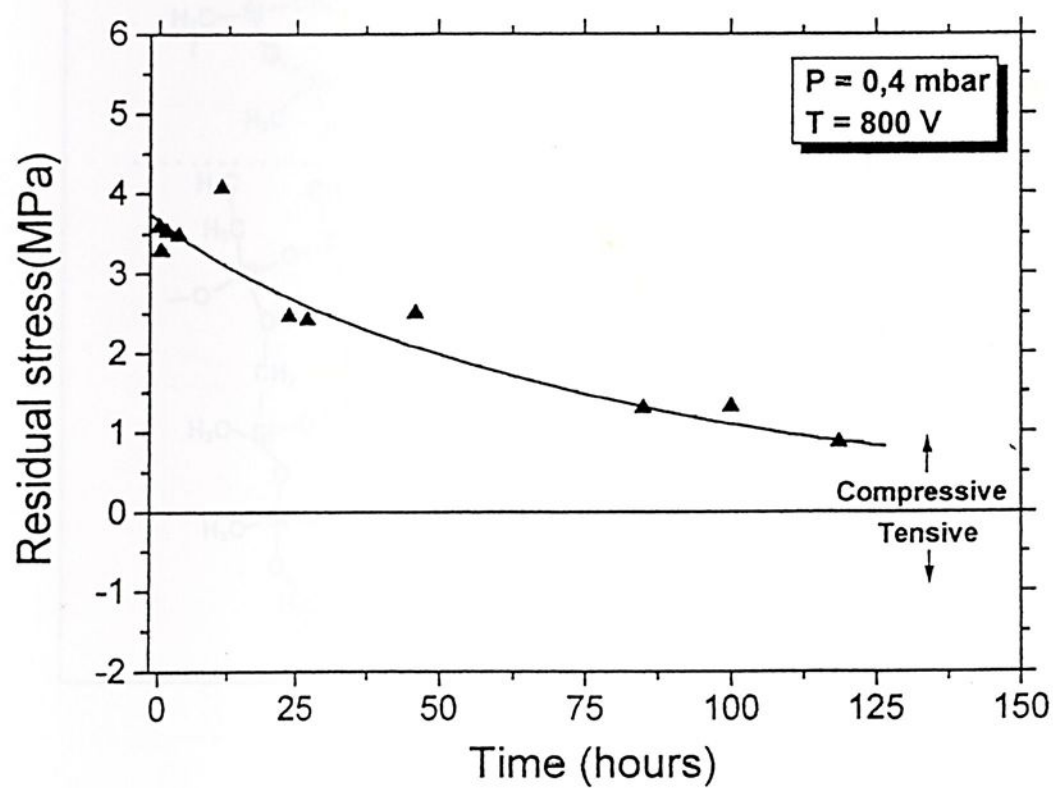


FIGURE 4

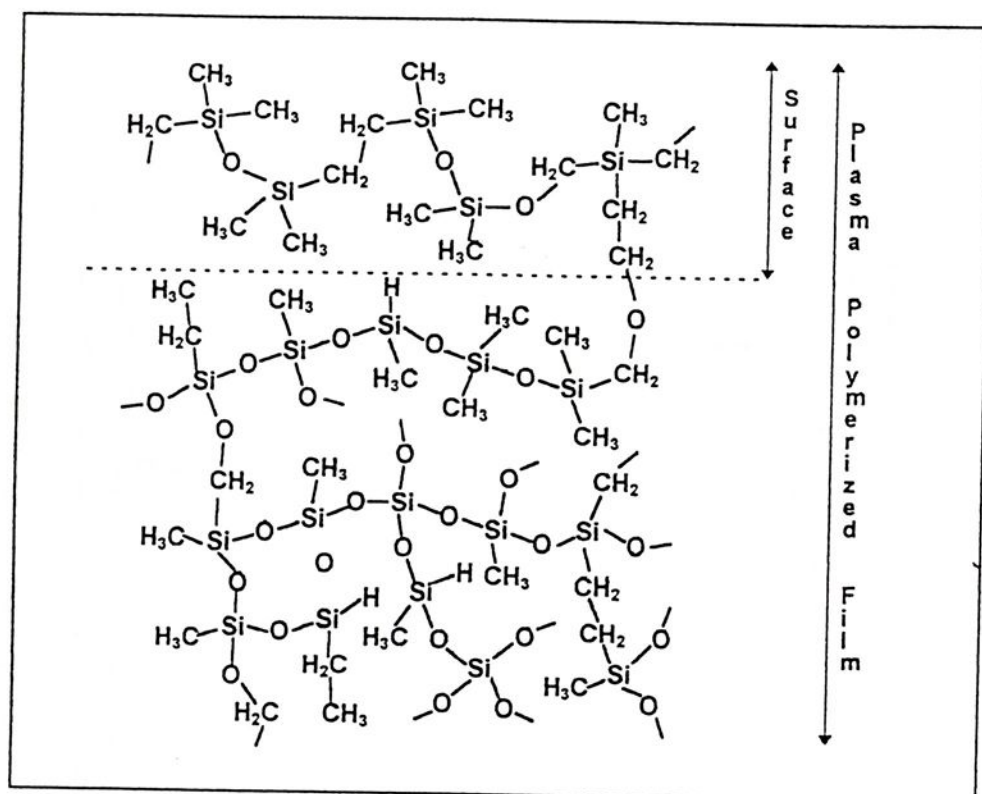


FIGURE 5

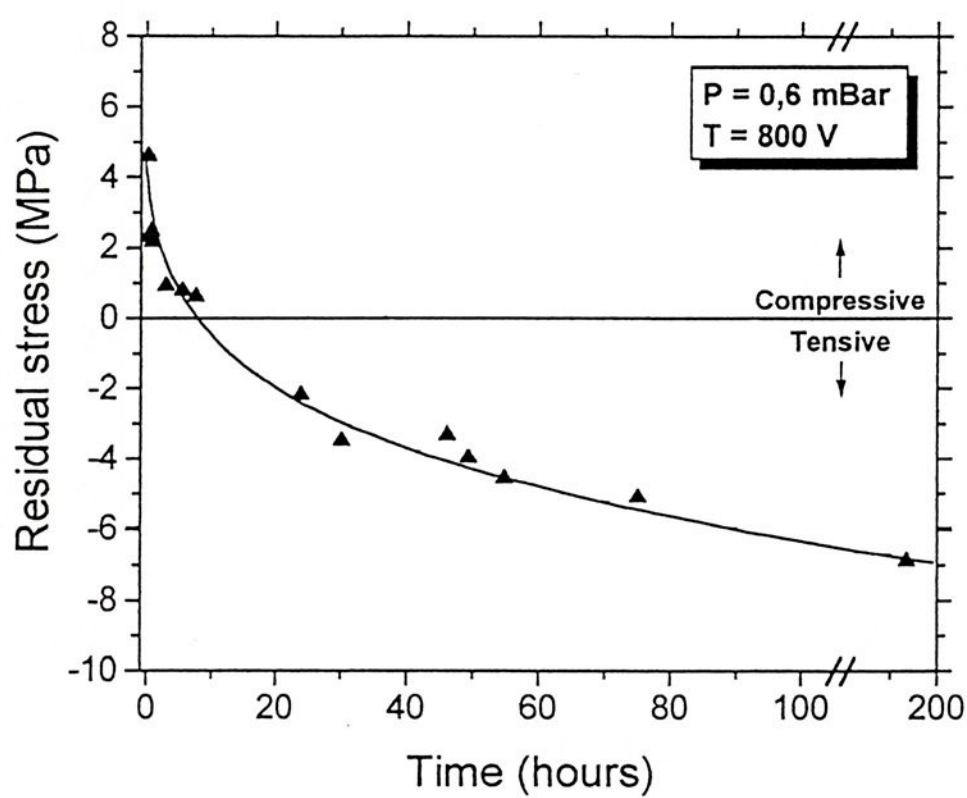




FIGURE 6

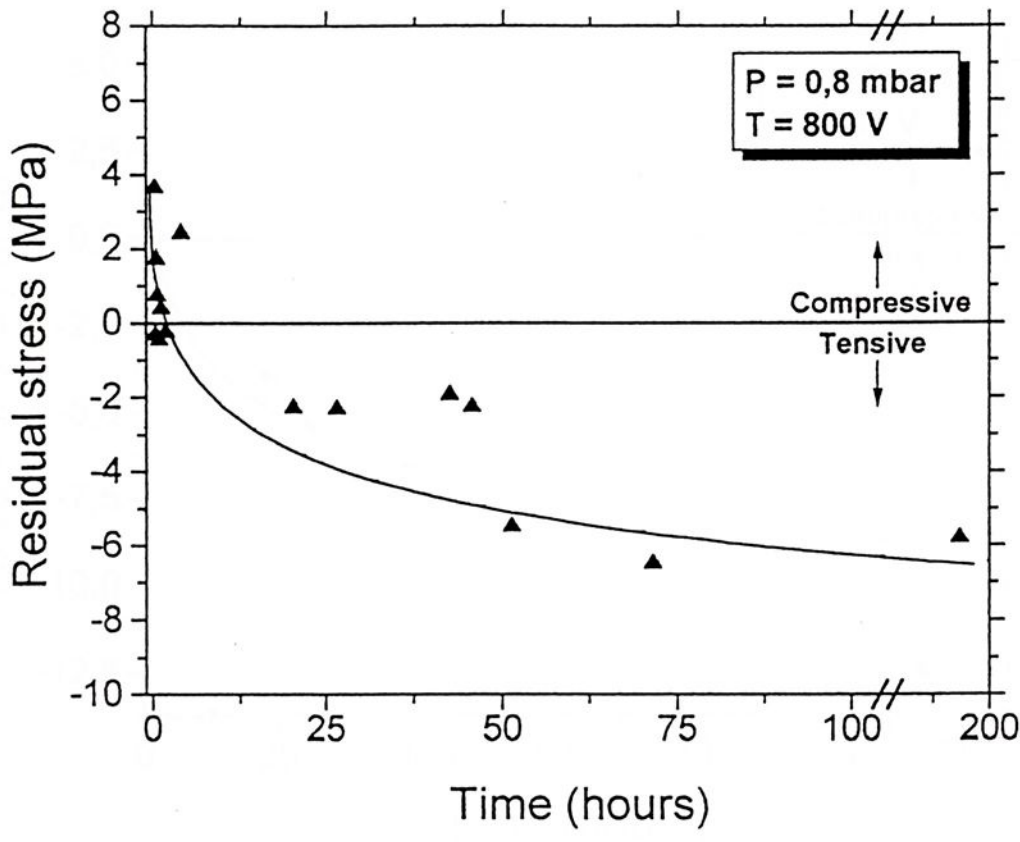


FIGURE 7

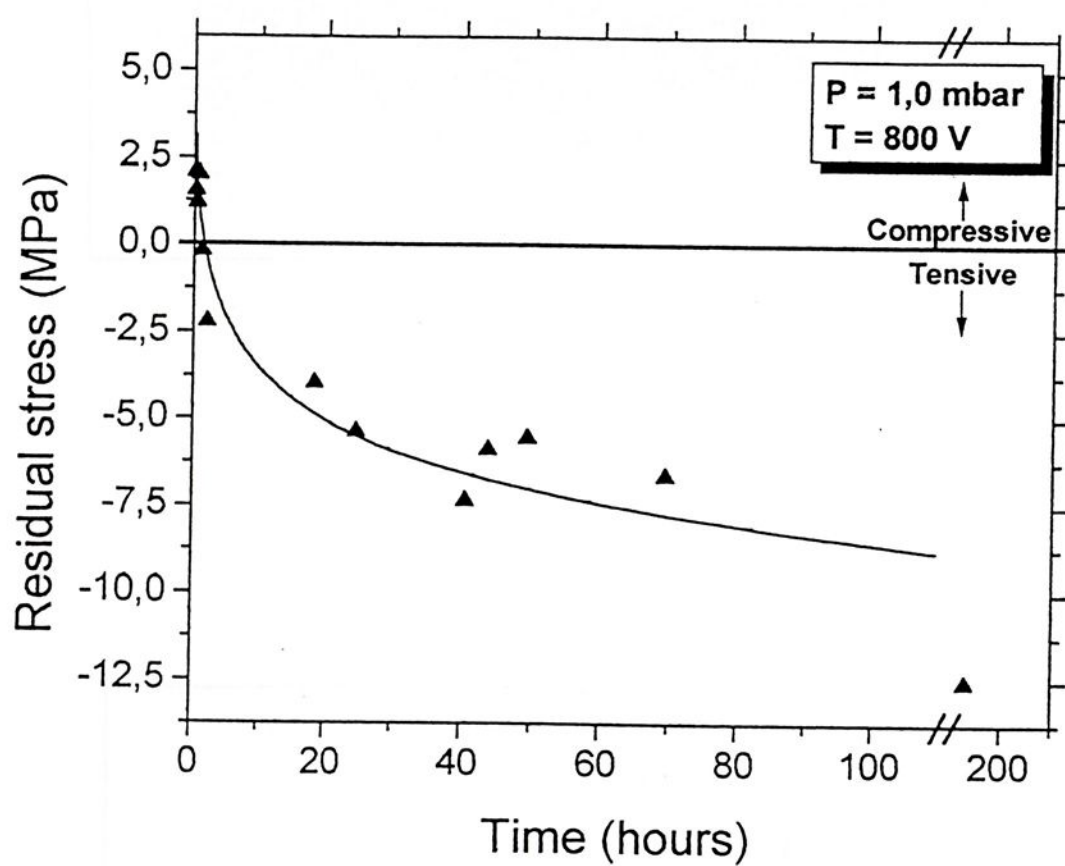


FIGURE 8-a

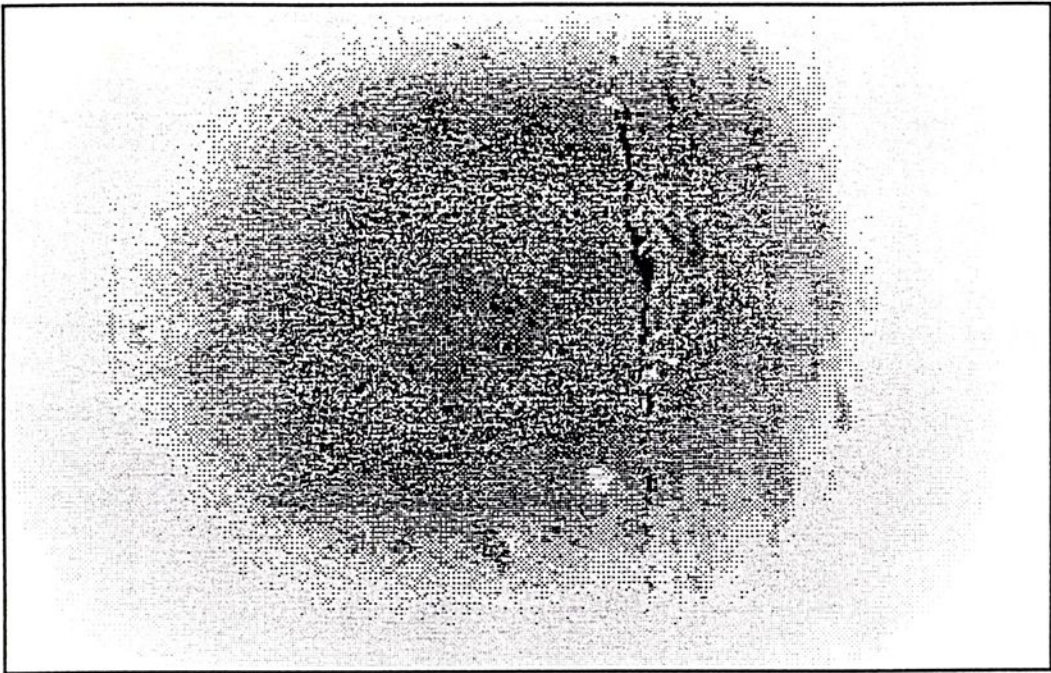
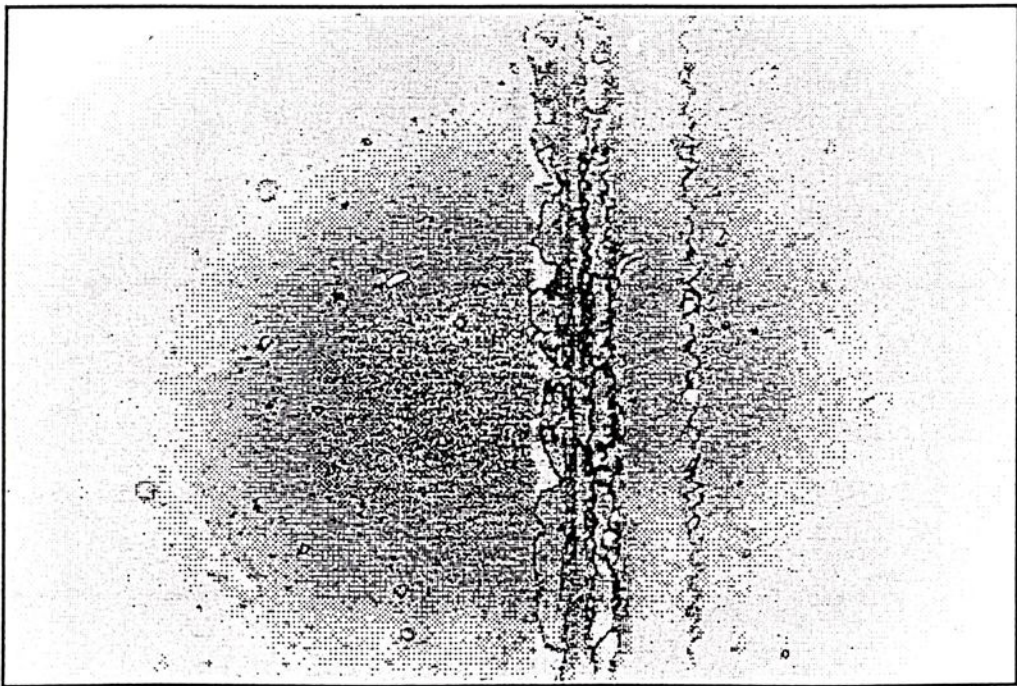


FIGURE 8-b



***“Análise Estrutural e Tensão Mecânica Residual em HMDSN  
Polimerizado a Plasma”*** por B. Klaffke Dupouy, C. M. Z. Ramalho, R.

Domingos, R. P. Mota, M. A. Algatti e H. J. C. Voorwald.

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



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

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

*Palavras-Chave:* estrutura, hexametildisilazano, polímero

Os materiais poliméricos processados a plasma em atmosferas de baixa pressão de silozanos, constituem uma classe de material que apresentam características físicas e químicas notáveis sendo inertes ao ataque químico de ácidos e bases, livres de microburacos e altamente aderentes aos mais diversos substratos. Portanto, uma fonte alternativa para a proteção de superfícies sujeitas à corrosão. Utilizamos um reator de placas paralelas, alimentado por tensão contínua de 0 a 3 Kv negativos e evacuado por um sistema composto por bombas mecânica e difusora, para depositar filmes finos poliméricos a partir do vapor de hexametildisilazano (HMDSN), mantido nas pressões de 0,2 a 1,0 mbar. A análise da estrutura molecular destes polímeros foi feita por espectrofotometria infravermelha de transmissão, na região entre 5000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  sobre o HMDSN polimerizado em substrato de KBr. As principais ligações se encontram em 2954  $\text{cm}^{-1}$  e 2900  $\text{cm}^{-1}$  características de estiramentos assimétrico e simétrico C-H respectivamente; 2150  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento Si-H; 1250  $\text{cm}^{-1}$  deformação simétrica em Si-CH<sub>3</sub>; 1035  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramento N-Si em Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>; 927  $\text{cm}^{-1}$  deformação simétrica C-H em Si-CH<sub>2</sub>. Sobre cada banda foi feito um estudo da evolução da absorção integrada das ligações em função dos parâmetros de deposição do filme. A análise por microscopia interferométrica revelou uma variação na espessura de 6000 a 2000 Å para os filmes crescidos nas pressões de 0,6 a 1,0 mbar sobre substratos de vidro. Medidas de tensão mecânica residual interna nestes polímeros crescidos sobre laminulas de vidro indicaram uma natureza compressiva para a tensão mecânica e sua evolução em função do tempo e dos parâmetros de deposição serão discutidos.

## COMPÓSITO PU/PZT: PROPOSTA DE UM NOVO SENSOR TÉRMICO

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

*Palavras Chave:* piroeletricidade - compósitos - sensor térmico

Compósitos polímero/cerâmica tem-se mostrado uma real alternativa, às densas cerâmicas, para aplicações como sensores. Características como resistência mecânica, baixa densidade e possibilidade de obtenção em variadas formas, são fatores extremamente interessantes para a indústria de dispositivos eletrônicos. Um dos fatores limitantes para o uso de compósitos polímero/cerâmica é, sem dúvida, a polarização. Neste sentido, procura-se utilizar uma matriz polimérica que suporte um campo elétrico, que permita a polarização da cerâmica. O uso da poliuretana (PU) derivada de óleo vegetal e o Titanato Zirconato de Chumbo (PZT), tem mostrado, em experimentos preliminares, que este compósito apresenta atividade piezo e piroelétrica que permite sua utilização como sensor. Esta atividade é devido ao PZT, o qual tem estrutura Perovskita e é composto de uma solução sólida de PbTiO<sub>3</sub> (Titanato de Chumbo) e PbZrO<sub>3</sub> (Zirconato de Chumbo). O compósito PU/PZT é obtido na forma de filme fino pelo método de centrifugação (spin-coating). Amostras de PU/PZT na proporção 89/11 em volume, apresenta um coeficiente piroelétrico da ordem de  $10^{-4} \text{ C.m}^{-2}\text{K}^{-1}$ , o que é comparável com o compósito PZT/PVDF na proporção 50/50 em volume. Estudos da constante dielétrica estão sendo realizados para melhorar o acoplamento polímero/cerâmica.

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



***“Estudos Estruturais e Limiar de Fratura em Siloxanos***

***Polimerizados a Plasma”*** por C. M. Z. Ramalho, B. K. Dupouy, C. C. P.

Rita, R. C. Teixeira, R. P. Mota, M. A. Algatti, R. Y. Honda e H. J. C. Voorwald.

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





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

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

*Palavras-Chave:* fratura, siloxanos, polímeros

Dentro da classe de novos materiais encontram-se em crescente interesse acadêmico e tecnológico, os polímeros orgânicos e seus derivados obtidos em descargas elétricas de baixa em gases e/ou vapores orgânicos, excitados por corrente contínua ou frequência variável. Neste trabalho discutiremos a estrutura molecular, a adesão, a morfologia de superfície associada ao dobramento de filmes finos de hexametildisiloxano (HMDSO) depositados sobre substratos de vidro, cobre e alumínio, este último utilizado em aeronáutica. Os filmes foram sintetizados num reator cilíndrico mantido a pressão de vapor de HMDSO entre 0,4 e 1,0 mbar, cuja a descarga foi excitada por valores de tensão contínua variando entre 300 a 1000V negativos acoplado a dois eletrodos planos e circulares medindo 8cm de diâmetro e espaçados até 4cm. Nos parâmetros acima, os filmes apresentaram espessuras entre 2000 a 30000 Å, correspondendo a taxas de deposição na faixa de 2 a 12 Å/seg, medidas por perfilometria e microscopia interferométrica. A estrutura molecular foi evidenciada por espectrofotometria infravermelha na região entre 5000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , revelando absorções fortes entre 2960 e 2900  $\text{cm}^{-1}$ , características de estiramentos simétricos e assimétricos em grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Em 1260  $\text{cm}^{-1}$  o estiramento da ligação  $\text{Si-CH}_3$ , forte absorção devido a  $\text{Si-O-Si}$  e  $\text{Si-O-C}$  entre 1200 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  e deformação assimétrica C-H em  $\text{Si-CH}_2$  em 840  $\text{cm}^{-1}$  e deformação simétrica CH em  $\text{Si-CH}_2$  em 796  $\text{cm}^{-1}$ . Os filmes se mostraram bastante aderentes aos substratos de vidro e metálicos, resistindo ao teste "Scott Tape", não se desgrudando dos substratos quando sobre eles foi aplicada carga acima de 10 Newtons, tanto para os filmes depositados sobre substratos rugosos quando polidos. Os pares filme/substratos foram submetidos a condições de dobramento gerando ângulos entre 0 e 180° que após análise por banco metalográfico apresentavam variações nos tamanhos de grão ao longo da região da dobra em condições diferenciadas para os vários parâmetros em que os filmes foram depositados.

### MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA EM HEXAMETILDISILAZANO E BENZENO POLIMERIZADOS A PLASMA

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

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

*Palavras-Chave:* capacitância, polímeros, plasma

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

(UNESP-PROPP, FUNDUNESP)

***“Evolução de Tensão Mecânica no HMDSO/O<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> Polimerizado a Plasma”*** por B. K. Dupouy, C. M. Z. Ramalho, R. P. Mota, M. A. Algatti e R. Y. Honda.

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





## EVOLUÇÃO DA TENSÃO MECÂNICA NO HMDSO/O<sub>2</sub>/Ar/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> POLIMERIZADO A PLASMA

Brigitte Klaffke Dupuoy

(Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá-UNESP)

Cibele Maria Zerbinatti Ramalho

(Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá-UNESP)

Rogério Pinto Mota

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

Maurício Antonio Algatti

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

Roberto Yzumi Honda

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

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



