deposição. Essa oxidação remove os radicais carbônicos, gera o Si-O e os nódulos de carbono (verificados por Raman). Também é comum a presença de CO, que advém da oxidação da molécula durante o plasma, o que acontece pela presença de oxigênio residual e é comum em plasma DC. Contudo, como a banda mais intensa é detectada em 2300 cm<sup>-1</sup>, ou seja, na mesma região que CO<sub>2</sub> do ar, essa espécie normalmente tem sua detecção feita em 1100 cm<sup>-1</sup>, novamente uma área de difícil análise por possível existência de Si-O-Si. Assim, muitas vezes não há separação entre as bandas de CO e Si-O-Si; nestes casos a intensidade relativa (normalização) apresenta erro apreciável.

Filmes a base de HFE apresentam bandas intensas entre  $3400 - 3000 \text{ cm}^{-1} \text{ e } 1300 \text{ - } 1000 \text{ cm}^{-1}$ , devido à presença de CF, também é encontrado CH (*stretching*, 2950 cm<sup>-1</sup>) e CO (1700 cm<sup>-1</sup>), tanto pela presença do heteroátomo na molécula como pela oxidação desta durante a deposição. Filmes obtidos por *intermixing* apresentam todas as bandas, novamente com variação na intensidade relativa. Desconsiderando diferenças de espessura, filmes a base de HMDS apresentam ligações bastante polares, como por exemplo, Si-N, favorecendo a obtenção de bandas intensas, ou seja, com maiores intensidades; assim, o *intermixing* apresenta prevalência das bandas de HMDS no espectro.

Filmes a base de TEOS, especialmente os obtidos nesse equipamento (HERNANDEZ, 2012), têm a banda Si-O-Si, que é dupla – denominada modo TO e LO - e ocorre entre 1000 e 1200 cm<sup>-1</sup>, com formato bastante variado. Isto decorre da grande variação do ambiente químico nesse filme. Assim, para quartzo, ou mesmo óxido térmico, o caráter de banda dupla é bem definido enquanto o mesmo não ocorre para silicone. Observe-se que a banda Si-O-Si ocorre na mesma região que Si–N (1180 cm<sup>-1</sup>) proveniente do monômero HMDS, o que dificulta a análise. Contudo, como na maioria das vezes os filmes a base de HMDS/TEOS tiveram uma banda mal resolvida nessa faixa, de modo geral, os filmes obtidos com HMDS/TEOS como reagente são novamente do tipo *clusters*. Apenas a titulo de exemplificação, a **Figura 4.15** apresenta espectros típicos de FTIR para HMDS, HFE, HMDS/HFE, HMDS/TEOS.



Espectroscopia Raman indicou que os nódulos presentes nos filmes são formados por carbono amorfo e a **Figura 4.16** apresenta resultados típicos. Esses nódulos, contudo, não apresentam intensidade relativa semelhante à obtida por Hernandez (2012) para filmes a base de TEOS ou TEOS\HFE, onde as proporções entre as bandas D (*disordered mode*, 1300cm<sup>-1</sup> - 1500 cm<sup>-1</sup>) e G (*graphite mode*, 1600cm<sup>-1</sup>) é da ordem de 1:0.5. neste caso não aparece prevalência de uma das bandas, o que é consistente com resultados obtidos por plasma, segundo a revisão de Dartois (2005). As bandas não apresentando alargamento significativo,

se comparado aos valores da literatura, também indica que os núcleos são principalmente grafite, ou seja, compostos olefínicos não são predominantes.



# 4.2.1.1 EXPOSIÇÃO DOS FILMES À RADIAÇÃO

Os dados obtidos pela caracterização previamente descrita foram utilizados para escolher o subgrupo de amostras a serem expostas à radiação. Foram expostos filmes a base de HMDS, HFE, HMDS/HFE, HMDS/TEOS, pelos seguintes motivos:

- Testou-se, por exposição à radiação beta, a possibilidade de produção de *clusters* pequenos de carbono (por oxidação) em amostras com baixa concentração de clusters. Nesse caso, se o *cluster* puder ser formado, tem-se uma alta probabilidade de melhoria na adsorção. Caso a resposta seja negativa, como essa radiação é perigosa, mas comum em vários instrumentos entre eles instrumentos médicos os filmes formados podem ser usados como camada protetora para dispositivos. São os casos das amostras:
  - HMDS, amostras 9, 10, 28 (semelhantes em propriedades a amostra 8);
    HMDS\HFE, amostras 24,25 (semelhantes em propriedades a amostra 22); HFE, amostras 26,27 (semelhantes em propriedades a amostra 22);

- Testou-se, por exposição à UVC, a possibilidade de mudança do caráter hidrofóbico da superfície, sem perda das características de adsorção. Em caso positivo, testa-se a melhoria na obtenção de detectores (QCM); em caso negativo, tem-se a possibilidade de desenvolver misturadores passivos, como os simulados no início deste capítulo (figuras 4.3 a 4.6);
  - As amostras expostas, para permitir comparação, são idênticas às expostas a feixe de elétrons;
- Testou-se, por exposição à UVC, a possibilidade de mudança do caráter hidrofóbico da superfície, sem perda das características de adsorção, pelos mesmos motivos que das amostras anteriores, filmes a base de HMDS\TEOS e HFE\TEOS (este último para comparação com os dados de Hernandez (2012)). Nesse caso espera-se que os filmes a base de TEOS aumentem a proteção da superfície quando da exposição a ácidos e bases. São os casos das amostras 29, 30, 31, 32.

A dose e o tempo de irradiação foram proporcionais à espessura, com tempo e dose maiores para espessuras maiores. Os principais resultados são como segue.

# 4.2.1.2 EXPOSIÇÃO A FEIXE DE ELÉTRONS

As amostras dos filmes finos poliméricos e compósitos de HMDS e HFE foram expostas ao feixe de elétrons de energia de 1,87 MeV, com potência de 30 KW, 4,5 a 5,5 volts de filamento, corrente do feixe de 10 a 100 nA, diâmetro do feixe de 5 a 15 mm e com tempo curto de exposição, variando desde 10 até 60 segundos.

Quanto à formação de clusters pela exposição ao feixe de elétrons, de modo geral não se notou uma tendência clara. Contudo, aparentemente filmes a base de HMDS são mais sensíveis que amostras com presença de HFE. Assim, obteve-se até 26000 pontos\mm<sup>2</sup> (amostra 10) em um filme a base de HMDS exposto a alta dose e apenas 4000 pontos\mm<sup>2</sup> em amostra de HMDS\HFE (ANEXO 2). Porém, a aparência das amostras, mesmo por microscopia eletrônica de varredura, não apresentou mudança significativa e a **Figura 4.17** apresenta resultados t ípicos. Um fato interessante, porém irreprodutível, ocorreu com um

filme a base de HFE, onde uma grande região transformou-se em um *cluster* de aproximadamente 500  $\mu$ m e a **Figura 4.18** apresenta, juntamente com microscopia eletrônica de varredura de outras amostras.

Uma mudança apreciável ocorreu com o índice de refração. Deste modo, o índice de refração para filmes a base de HMDS variou de 1,4 a 1,7, os produzidos por *intermixing* de 1,4 para 1,9 enquanto os filmes a base de HFE mantiveram a tendência de valores da ordem de 1,5. A variação do valor em filmes com a presença de HMDS pode estar associado a estresse na cadeia ou oxidação de radicais carbônicos, que criam uma estrutura mais porosa no caso de filmes a base de TEOS (HERNANDEZ, 2012). O estresse residual pela deposição por plasma com HMDS já foi medido (SHAYAPOV, 2012) (MORINAKA, 1982) e a tendência do filme é de aumentar de volume quando exposto a solventes orgânicos (LIMA, 2009), portanto, é provável que tenha ocorrido variação estrutural, mas não localizada o suficiente para criar clusters visíveis por microscopia.

Quanto à espessura, principalmente para filmes a base de HMDS, observou-se diminuição, existindo, para muitos casos, dificuldade para efetuar a medida, por rugosidade do filme. Caso expressivo é a amostra 9, cuja espessura variou de 380 nm para 185 nm e 287 nm, com exposição a correntes de 10 nA e 100 nA e tempos de exposição de 10 s e 60 s, respectivamente.

Para averiguar possíveis mudanças estruturais e de superfície, foram efetuadas análise por espectroscopia de infravermelho e determinação da composição elementar por XPS. Contudo, os altos valores da intensidade relativa das espécies CH (2950 cm<sup>-1</sup>) e Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1260 cm<sup>-1</sup>) indicam que não há perda significativa de radicais carbônicos; além disso, a composição elementar média para C:N:O:F:Si em filmes a base de HMDS|HFE e HFE, respectivamente de 41:1:33:3:22 e de 62:3:23:8:1, não variou significativamente, indicando que, muito provavelmente, o flúor presente na superfície evita modificações severas no filme. A variação do filme pode, portanto, ter se restringido a mudança estrutural. Assim, um possível uso para tais filmes é a proteção de superfície.





Figura 4.18 - Microscopia de filmes irradiados (a) óptica de amostra a base de HFE com um *cluster* de aproximadamente 500 μm; eletrônica de varredura filme a base de (b) HMDS, (c) HMDS\HFE e (d) HFE



Para averiguar se a superfície mantinha suas propriedades de adsorção, testes de ângulo de contato com água foram efetuados, mas não se observou variação significativa, ou seja, as amostras têm valor do angulo de aproximadamente 90°, sendo hidrofóbicas. A **Figura 4.19** apresenta imagem de duas dessas medidas, a título de exemplo.



Quanto à adsorção de compostos orgânicos, estes molham os filmes; porém, há grande interação com a superfície, sendo possível observar manchas depois da evaporação da gota. Assim, filmagens foram feitas de uma gota de 4  $\mu$ l sobre a superfície dos filmes foram providenciadas e foi possível notar que, provavelmente, o filme muda de espessura por

inchamento – como é comum com filmes a partir de HMDS. O fenômeno é observado tanto para regentes polares (2-propanol) como apolares (dodecano), como pode ser visto na **Figura 4.20**, que apresenta um frame de cada uma das referidas filmagens. Neste contexto, o filme tem pouco interesse para medidas de QCM, uma vez que a resistência a compostos orgânicos é baixa, o que dificulta seu uso como filme adsorvente por esta técnica (nesse caso, o comportamento do filme não é viscoelástico).



## 4.2.1.3 EXPOSIÇÃO A ULTRAVIOLETA

Os filmes, obtidos a partir dos polímeros HMDS, HFE e da mistura de ambos, foram expostos por períodos distintos à radiação UVC (ultravioleta nível C) e foram avaliados química e fisicamente. O período de exposição variou principalmente entre 6 e 13 horas, dependendo do tipo de amostra, e utilizou-se uma máscara mecânica, composta por rede metálica com furos de 1 mm de diâmetro também distanciados de 1 mm (mesh 18).

Como será comentado posteriormente, em filmes a base de HMDS a radiação provoca mudanças facilmente perceptíveis a partir da sexta hora de exposição. Quanto à espessura, houve diminuição desta especialmente em filmes a base de HMDS (ex. amostra 8, variação de 381 nm para 328 nm – 86% - em 6 horas), mas também, mesmo que em menor intensidade,

em filmes produzidos por *intermixing* (ex. amostra 19, variação de 245 nm para 328 nm – 75% - em 12 horas), enquanto não se observou variação em filmes a base de HFE.

Quanto ao índice de refração, não se observou tendências para filmes a base de HMDS, medidas em amostras de *intermixing* tendem a erro (incapacidade de medida pelo equipamento), provavelmente por mudanças estruturais no filme, e filmes a base de HFE não se modificaram após o processo de exposição, mesmo após 12 horas.

Valores de ângulo de contato com água, que estão próximos a 90° para todas as amostras imediatamente após a exposição, não mudaram significativamente por exposição ao UVC (mínimo ângulo obtido 80°). Além disso, todas as amostras a base de HMDS podem ser molhadas (ângulo zero) por exposição a compostos orgânicos.

Analisando as imagens de microscopia óptica – ou mesmo visualmente - das amostras de HMDS, verifica-se variação de coloração. Esse resultado é consistente com as medidas de espessura e com as análises de infravermelho, onde se observou a formação de uma estrutura tipo silicone (Si-O-Si, explicado a seguir), provavelmente devido ao *cross-link*. As amostras de filmes a base de HFE não apresentaram modificação enquanto as co-depositadas apresentaram resultados intermediários. A **Figura 4.21** apresenta a aparência de um filme a base de HMDS após exposição por 6 horas à radiação UVC. O formato escolhido para a máscara mecânica, para a produção das cavidades seladas, foi convenientemente reproduzido, inclusive com as dimensões aproximadas da malha (1 mm).



Figura 4.21 - Fotografias de filmes baseados em HMDS exposto ao UVC por 6 horas e uso de máscara mecânica: (a) as linhas tracejadas fazem a divisão das áreas expostas e não expostas; (b) o detalhe dá a dimensão da área exposta

Para as análises de infravermelho, a exposição de filmes a base de HMDS ou *intermixing* apresentou variações significativas e a **Figura 4.22** apresenta resultados típicos

para a região onde se observam tais variações, de 1500 cm<sup>-1</sup> – 1000 cm<sup>-1</sup>. As bandas de Si–N (1180 cm<sup>-1</sup>) e Si–O (1070 cm<sup>-1</sup>) se sobrepõem, o que torna a banda em torno de 1100 cm<sup>-1</sup> bem larga, contudo, após exposição o alargamento é maior na região de Si-O o que indica a formação de estrutura do tipo silicone. Essa estrutura pode ser produzida por oxidação dos radicais carbônicos e\ou *cross link*. Além disso, como a banda em 1200 cm<sup>-1</sup> não se encontra bem resolvida (não é "fina"), isso indica um filme com estresse elevado, principalmente após a exposição. Para filmes de *intermixing* isso pode decorrer de interação forte, do tipo ponte de hidrogênio, com espécies fluoradas e nitrogenadas. Por outro lado, filmes a base de HFE não apresentaram qualquer alteração mesmo depois de exposição por 12 horas, ou seja, as bandas de CF (3400 –3000 cm<sup>-1</sup>), CH (1300 - 1000 cm<sup>-1</sup>) e CO (1700 cm<sup>-1</sup>) continuam perceptíveis. Por fim, não houve tendência de formação de *clusters* de carbono.



Assim, filmes a base de HMDS ou intermixing são adequados para a produção de dispositivos, como cavidades seladas e a principal variação encontrada por exposição à radiação ultravioleta foi a formação de espécies Si-O. as vantagens de estruturas do tipo silicone é a maior resistência química e mecânica proporcionada ao filme. Assim, testes foram efetuados com a produção, por *intermixing*, de filmes HMDS\TEOS e posterior exposição à UVC. As principais condições de deposição utilizadas estão descritas no ANEXO 2.

Os filmes obtidos em geral apresentam taxas de deposição mais baixas daqueles obtidos utilizando apenas HMDS, o que é consistente com a maior facilidade de deposição deste reagente. O índice de refração é da ordem de 1,4, devido à presença de Si-O-Si, mas o ângulo

de contato com água pode variar, chegando a  $40^{\circ}$ , o que é bastante peculiar uma vez que tanto filmes a base de HMDS quanto a base de TEOS têm valores da ordem de  $90^{\circ}$ . Após exposição o ângulo pode diminuir e foi possível obter amostras com valor de  $33^{\circ}$ .

A exposição à UVC usando máscara mecânica reproduz o formato obtido com filmes a base de HMDS e exemplificados na **Figura 4.21**. A adsorção de compostos orgânicos ocorre mesmo para soluções aquosas. A **Figura 4.23 a** apresenta imagem da superfície de uma amostra de filme a base de HMDS\TEOS após 6 horas de exposição à UVC. É possível observar que o padrão da máscara se reproduziu e que o filme tem aparência uniforme (o retângulo branco corresponde a uma área sem deposição, necessária para a determinação de espessura). A **Figura 4.23 b** apresenta imagem da superfície de filme a base de HMDS\TEOS produzida e exposto em condições semelhantes às da amostra anterior após interação com solução aquosa 30% em vol. de acetona. A variação de cor na amostra é devido à variação de espessura por adsorção do material. Além disso, a área de interação com a gota apresenta-se deformada, devido à maior interação da solução com as regiões hidrofílicas do filme.



Figura 4.23 - Imagem da superfície de filme a base de HMDS\TEOS após 6 horas de exposição à UVC. (a) padrão da máscara mecânica (retângulo branco - área sem deposição); (b) após interação com solução aquosa 30% em vol. de acetona

A Figura 4.24 apresenta frames da interação de soluções aquosas de acetona 33% em vol. (Figura 4.24 A) e de 2- propanol 50% em vol. (Figura 4.24 B). No início a gota encontra-se esférica, porém, com a deformação em direção às áreas hidrofílicas inicia-se e após evaporação observa-se uma área de interação deformada em direção às regiões expostas ao UVC.



Quanto à resistência a soluções aquosas 1 M de ácido nítrico e hidróxido de sódio, a Figura 4.25 apresenta resultados típicos para duas amostras distintas de filmes a base de HMDS\TEOS. Assim, como é possível observar na figura que o filme foi removido pela base, o uso de TEOS aumentou a resistência à corrosão a ácido, não a base. É possível também inferir que não há variação significativa entre as regiões expostas ou não expostas quanto à resistência à corrosão.



**Figura 4.25** - Imagens de filmes a base de HMDS\TEOS expostos à UVC por 6 horas e submetidos por 1 min a soluções aquosas 1 M de (A) ácido nítrico e (B) hidróxido de sódio



Como os resultados não foram muito distintos entre filmes a base de HMDS\HFE e HMDS\TEOS, além da pouca melhora na resistência a corrosão a ácidos e bases, os dispositivos foram construídos utilizando-se HMDS\HFE. Os filmes com alta concentração de nódulos de carbono foram testados por QCM e os de baixa concentração nas cavidades seladas.

#### 4.2.1.4 CAVIDADES SELADAS

As simulações para as cavidades seladas que apresentaram melhor desempenho possuem 250 µm de espessura e superfície modificada por variações periódicas de regiões hidrofílicas e hidrofóbicas. Cavidades foram construídas com esse desenho e testadas em fase líquida e de duas maneiras distintas: inserção de glicerol (em solução aquosa 1% em massa de azul de metileno) e com vaselina líquida (tingida com negro de Sião). Assim, é possível verificar a influência da viscosidade e da miscibilidade na capacidade do dispositivo de permitir mistura.

A **Figura 4.26** apresenta resultado típico obtido com o uso de glicerol para cavidades sem ou com exposição à UVC. Para a cavidade sem exposição, a superfície não favorece a mistura e regiões bem distintas em cor são observadas. A situação é diferente após a exposição e é possível observar uma rápida dispersão no local de inserção da glicerina (identificada com um círculo e flâmula e nome do produto), semelhante à formação de um jato.



Na **Figura 4.27** é apresentado o resultado com vaselina; neste caso a mistura é ainda mais favorecida, provavelmente porque a superfície é mais adsorvente para compostos apolares, portanto, não é possível ver claramente nenhuma região, pois o produto espalha-se rapidamente, apenas nota-se uma maior presença de material colorido pelo uso de microscopia óptica (nos detalhes).

Testes de QCM a adição de compostos orgânicos voláteis, por sua vez, apresentam grandes dificuldades, pois, devido ao grande número de variáveis envolvidas, pode-se incorrer em erros grandes na medida. De qualquer modo, não foi possível observar tendências claras e a **Figura 4.28** apresenta uma medida onde não se observou variação no comportamento do sinal pela exposição à UVC. Nesse caso utilizou-se vapor saturado com 2-propanol.



Testes de QCM a adição de compostos orgânicos voláteis, por sua vez, apresentam grandes dificuldades, pois, devido ao grande número de variáveis envolvidas, pode-se incorrer em erros grandes na medida. De qualquer modo, não foi possível observar tendências claras e a Figura 4.28 apresenta uma medida onde não se observou variação no comportamento do sinal pela exposição à UVC. Nesse caso utilizou-se vapor saturado com 2-propanol.



## 4.2.1.5 CONCLUSÃO PARCIAL

No equipamento de PECVD utilizado, a formação de cluster é uma característica intrínseca. Para os reagentes utilizados, muito provavelmente por causa do uso do eletrodo auxiliar, venha ter sucedido:

- Reações íon/molécula (importantes para a deposição de organo-silanos) muito próximo ao eletrodo, que por sua vez, é o porta-amostras;
- 2- Adsorção de compostos na superfície do substrato (bastante relevante para deposição de fluorados). Observe-se que no *intermixing* os *clusters* apresentam tamanho submicrométrico. Deste modo, a existência de partículas muito pequenas, quando encontradas, pode ser elucidada pela hipótese da atuação de prováveis bombardeamentos do eletrodo (arcos de plasma) e conseqüente da oxidação subseqüente.

Os resultados obtidos por deposição por plasma de filmes finos a base de HMDS e HFE indicaram os compósitos para a produção de dispositivo miniaturizado.

## 4.2.2 APCVD

Como os resultados para melhoria nos limites de detecção não foram promissores com filmes finos e espessos, que é o caso dos filmes obtidos por PECVD no equipamento descrito anteriormente, testou-se deposição em pressão atmosférica porque, como abordado nos aspectos teóricos, é possível obter filmes espessos e porosos pelo uso de tochas de plasma.

Os filmes obtidos, seus modos de deposição e outras condições importantes são apresentadas no ANEXO 3. Os volumes de HMDS gastos em cada deposição foram controlados para permitir cálculo de vazão, o que é muito importante, ressalte-se, para garantir reprodutibilidade. Os tempos de plasma variaram, principalmente dependendo do substrato.

As etapas seguidas pra atingir o objetivo de produzir filmes adsorventes foram:

 Testes nos quatro modos de deposição possível, para determinar a melhor relação de taxa de deposição e índice de refração;