Leonardo Frois Hernandez

**PRODUÇÃO DE FILMES COMPÓSITOS A PARTIR DE
TETRAETILORTOSSILICATO PARA APLICAÇÃO EM
ESTRUTURAS MINIATURIZADAS E EM DETECÇÃO DE
VOCs/UMIDADE**

**São Paulo
2012**

Leonardo Frois Hernandez

**PRODUÇÃO DE FILMES COMPÓSITOS A PARTIR DE
TETRAETILORTOSSILICATO PARA APLICAÇÃO EM
ESTRUTURAS MINIATURIZADAS E EM DETECÇÃO DE
VOCs/UMIDADE**

**Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Ciências.**

**São Paulo
2012**

Leonardo Frois Hernandez

**PRODUÇÃO DE FILMES COMPÓSITOS A PARTIR DE
TETRAETILORTOSSILICATO PARA APLICAÇÃO EM
ESTRUTURAS MINIATURIZADAS E EM DETECÇÃO DE
VOCs/UMIDADE**

**Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Ciências.**

Área de concentração: Microeletrônica

**Orientadora:
Profª Drª Maria Lúcia Pereira da Silva**

**São Paulo
2012**

Hernandez, Leonardo Frois

Produção de Filmes Compósitos a Partir de Tetraetilortossilicato para
Aplicação em Estruturas Miniaturizadas e em Detecção de VOCs/Umidade, São
Paulo, 2012.

215 p.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Polimerização por plasma; 2. Microestruturas e microTAS; 3. Sensores.

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

Dedico este trabalho a meus pais, Luis Cláudio
e Lidia Maria (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Lúcia Pereira da Silva, minha orientadora, pela confiança, amizade e auxílio concedido para realização deste trabalho.

Ao Dr. Roberto da Rocha Lima pela amizade, discussões técnicas e colaboração com este projeto.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis – LSI/EPUSP – e ao Laboratório de Microeletrônica – LME/EPUSP – pelo uso da infra-estrutura.

À Profa. Dra. Dalva Lúcia Faria, do LEM-IQUSP pelo uso do equipamento de espectroscopia Raman.

Ao Prof. Dr. Estevan R. Fachini da Universidad de Puerto Rico, pela parceria nas análises por FTIR e XPS.

Aos amigos Acácio, Alisson, Bruno, Douglas, Fernando, Gustavo, Ricardo, Valtemar que diretamente colaboraram e muito auxiliaram na produção desta Tese.

A todos que me acompanharam nessa trajetória, meu sincero muito obrigado.

À minha família e em especial à Carolina de O. Andrade por todo o incentivo e paciência despendida ao longo destes anos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Est. de São Paulo – FAPESP – e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a produção de material compósito e utilização deste em 1) estrutura miniturizada que possibilitasse a mistura de fluidos sem uso de partes móveis, ou seja, fosse um misturador passivo, e, 2) em sistemas de detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) ou água. Para obter-se tal material, este trabalho optou pela polimerização por plasma de tetraetilortossilicato (TEOS). A escolha de TEOS para a polimerização por plasma decorre da possibilidade de gerar polímeros com características de silicone e que são úteis em sensores de umidade. Além disso, a exposição à radiação ultravioleta pode modificar o caráter hidrofílico/hidrofóbico do filme, já que em micromisturadores passivos, a mistura pode depender da propriedade de hidrofiliicidade/hidrofobicidade das superfícies. A produção de compósito corresponde à formação de heterogeneidades, ou *clusters*, e foi obtida por duas estratégias distintas: a) em uma única etapa, pela formação durante processo de deposição dos filmes e com um único reagente ou pela co-deposição de filme fluorado, obtido a partir de metil-nonafluoro(iso)butil-éter (HFE 7100®); b) pela exposição dos filmes obtidos a duas radiações de natureza distintas - radiação ultravioleta (UVC) ou radiação beta (feixe de elétrons: 2MeV, 10-100 nA, 10-60 s) e eventualmente ambas estratégias. Estes filmes foram avaliados por uma série de técnicas de caracterização químicas ou físicas: perfilometria e elipsometria para avaliação da taxa de deposição e índice de refração; Microscopia Raman e espectroscopias de infravermelho (FTIR) e por fotoelétrons de raios-X (XPS) para avaliação do ambiente químico; Microscopias óptica e eletrônica por varredura (MEV) para análise do aspecto superficial e a formação de *clusters*, esta última com o auxílio do *software* ImageJ®; medidas de ângulo de contato com água e reagentes orgânicos em ampla faixa de polaridade, em um equipamento proposto e testado neste trabalho, para avaliar as características de adsorção. Foi possível produzir filmes finos compósitos a partir de um único reagente (TEOS) e também por mistura deste com reagente HFE. Microscopia Raman indicou que estas desuniformidades têm estruturas semelhantes a silicone ou grafite. Dependendo dos parâmetros de processo, é possível a obtenção de várias fases distintas, como filmes sem desuniformidades, somente com *clusters* de carbono ou silicone ou ambos, numa ampla gama de possibilidades, sem, no entanto, que a dependência dos parâmetros de processo seja clara. O filme obtido é hidrofóbico, com ângulos por volta de 90°, mas podem variar ligeiramente nas amostras obtidas com inserção de HFE ou com o tipo de *cluster* formado na superfície e sua distribuição. Naquelas com grande concentração de *clusters* de grafite, o ângulo pode ser levemente menor provavelmente devido à adsorção. Os *clusters* apresentaram dimensões médias de 1-5 μm^2 e a dispersão ao longo da

superfície variou grandemente entre as amostras. Os índices de refração dos filmes variaram de 1,4 a 1,7; a taxa de deposição pode variar significativamente, até um máximo de 30 nm/min; espectroscopias de infravermelho e por fotoelétrons de raios-X detectaram espécies Si-O-Si e CH_n. A exposição à radiação UVC causou alterações químicas e físicas nos filmes expostos. Observou-se alteração na coloração (espessura), mas não se observaram mudanças na densidade nem na dimensão dos *clusters* (de carbono e silicone). Análises por FTIR mostraram alterações sutis na banda com pico em 1100 cm⁻¹ nas amostras expostas à UVC, um indicativo da alteração nas ligações químicas. Também ocorreu alteração moderada nos valores de ângulos de contato para água e soluções aquosas. O uso de radiação ultravioleta criou regiões com adsorção preferencial de reagentes orgânicos mas não água. O mesmo não se pode dizer do uso de radiação beta, pois não foi detectada alteração significativa, mesmo para as maiores doses eletrônicas utilizadas (100 nA, 60 s). Portanto, estes filmes provavelmente são úteis como barreiras protetoras contra a radiação beta. Misturadores passivos, a partir de canais tridimensionais e variação das propriedades hidrofóbica/hidrofílica da superfície, foram projetados e simulados utilizando-se o *software* FemLab 3.2®. Aqueles que mostraram maior probabilidade de promover mistura foram construídos utilizando-se uma máscara mecânica e testados para a formação de *spray* e/ou de emulsão água/óleo, em fase líquida, e mistura de VOCs, em fase gasosa. Nesse caso, o uso de filmes a base de TEOS/HFE é indicado devido ao caráter oleofóbico do filme a base de HFE, o que aumenta a proteção da superfície à exposição aos compostos orgânicos. Os filmes são moderadamente resistentes a ácidos e bases, muito embora inicialmente reajam com água e percam radicais carbônicos. Assim, após condicionamento do filme por cinco dias, a exposição à solução aquosa de cloreto de sódio 0,9% não mostrou alteração significativa no potencial eletroquímico. Além disso, todos os filmes analisados apresentaram sensibilidades semelhantes a reagentes orgânicos em solução aquosa, com o ângulo de contato diminuindo sensivelmente e se aproximando de zero. Portanto, tais filmes provavelmente são indicados no desenvolvimento de microeletrodos, tanto para formação de eletrodo de trabalho como para proteção do eletrodo de referência. Testes com microbalança de quartzo, e eletrodos interdigitados, usando câmara para controle de umidade indicaram que filmes a base de TEOS, obtidos em uma única etapa, são úteis para medida de umidade na faixa de 25% a 85%. Para VOCs, contudo, a sensibilidade é baixa, na ordem de fração de porcentagem. As curvas CV mostraram que o comportamento dos filmes é reprodutível sobre silício, portanto, seu uso no desenvolvimento de sensores não pode ser descartado. Assim, os resultados apontam o uso destes filmes em sensores de umidade ou como camadas passivas em misturadores.

ABSTRACT

The aim of this work was the production of a composite material and its use in 1) miniaturized structure useful as passive mixer and 2) system for volatile organic compounds (VOCS) or water detection. This material was obtained by tetraethoxysilane (TEOS) plasma polymerization. TEOS choice is due its ability in forming silicone-like polymeric structures, useful for humidity detection. Moreover, exposition to ultraviolet light can change the hydrophilic/hydrophobic character of the film surface, an important feature since mixing can rely on surfaces changes inside passive mixers.

The obtaining of composite material corresponds to the production of clustered films and it can be accomplished by two different strategies: a) in a single step, using just one reactant (TEOS) or by co-deposition with methylnonafluoro(iso)buthylether (HFE 7100®); b) film production and exposure to ultraviolet radiation (UVC) or beta radiation (e-beam: 2MeV, 10-100 nA, 10-60 s) or even the combination of these two strategies.

Films were chemically and physically evaluated using several techniques. Profilometer and ellipsometer were used to determine deposition rate and refractive index; Raman microscopy and infrared and X-ray photoelectron spectroscopy evaluated the chemical environment. Optical and secondary electron microcopies aside with ImageJ® software were applied for understanding cluster formation. Contact angle measurement with water and several organic compounds were obtained in a setup developed in this work. These data give insights on adsorption behavior.

Composite were obtained using a single reactant (TEOS) or a mixture (TEOS+HFE). Raman microscopy revealed clusters made of silicone or graphite. Production of such structures is dependent of process parameters; therefore, it is possible to obtain several distinct phases, such as uniform films, with carbon only or silicone only clusters, or even both – carbon and silicone at the same sample. However, it is not clear the interdependence among these parameters. Films are hydrophobic, with water contact angle approximately 90°, but slightly varying by HFE inclusion or according to the cluster formed and its distribution on the surface. High surface density of carbon nodules can lead to lower angles, probably due to adsorption. Clusters dimensions are 1-5 μm^2 but cluster density varies significantly among samples. Refractive index can vary from 1,4 to 1,7 and deposition rates up to 30 nm/min can be achieved. Infrared and X-ray photoelectron spectroscopy detected Si-O-Si e CH_n species. Ultraviolet exposure caused physical and chemical variations. Thus, it was observed thickness variation but not changes on clusters density or dimensions.

Due to chemical changes after UVC exposure, slight variations were observed on 1100 cm^{-1} band with infrared analysis and in contact angles, with water and aqueous solutions. UVC determined preferential adsorption for organic compounds but the same did not occur with water. On the other hand, beta radiation was not effective in promoting alterations, even with large doses (100 nA, 60 s). Therefore, these are probably useful as barrier to this radiation.

Passive mixers based in three-dimensional microchannels were designed and simulated, regarding hydrophobic/hydrophilic character, using FemLab 3.2® *software*. The best simulated result response for mixing was produced using just a mechanical mask and tested for emulsion and spray formation, in liquid phase, or mixing of VOCs, in gas phase. TEOS/HFE films are the best choice due to the oleophobic character of HFE films, which increases surface protection to organic compounds exposure.

Films are reasonably resistant to acid and basic solutions, although chemical reaction will occur immediately after water exposure and will lead to removal of carbon radicals. Thus, after water conditioning processed constantly during five days, exposition to 0.9% of sodium chloride aqueous solution does not alter significantly the electrochemical potential. Furthermore, for all films contact angle with organic aqueous solutions diminish and even tend to zero. Thus, such films probably can be used on the development of microelectrodes, not only as work electrode but also as protection for reference electrode.

Quartz crystal measurements and interdigitated electrodes inside a weathering test chamber indicate that TEOS films could be used for humidity detection in a range of 25% to 85%. However, VOCS showed low sensibility, i.e., percentage fraction. CV curves showed a reproducible behavior in silicon, which seems adequate for sensors development.

Therefore, the results pointed out that these films could be used in humidity sensors or as passive layers in mixers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama das principais regiões em plasmas DC e as características mais importantes para o processo de deposição.....	42
Figura 3.1: A) detalhes do eletrodo superior (anodo) do reator de plasma e dos sistemas de admissão principal e auxiliar; B) Desenho esquemático detalhando a geometria da câmara de plasma e dos eletrodos. A simulação foi feita para inserção de 50% do reagente via sistema principal e 50% via auxiliar.....	57
Figura 3.2: Diagrama esquemático (A) do microcanal tridimensional usinado em acrílico e (B) da estrutura para testes de spray.	61
Figura 3.3: Diagrama esquemático (A) da estrutura tridimensional sem canal, no detalhe indicando-se a ação da radiação ultravioleta e (B) cavidade selada de acrílico.	61
Figura 3.4: Diagrama esquemático das máscaras mecânicas utilizadas para exposição das (A) estruturas tridimensionais ou (B) da cavidade selada à radiação ultravioleta.	62
Figura 3.5: Desenho esquemático do arranjo com interferômetro de Mach-Zehnder utilizado para testes de adsorção de filmes finos: (A) vista superior do interferômetro; (B) sistema de injeção de gases e vapores para testes; (C) esquema das diferentes camadas e espessuras que compõe o interferômetro.	64
Figura 3.6: Fluxograma mostrando as principais etapas realizadas neste trabalho.	66
Figura 4.1: A) Foto do microscópio óptico utilizado, e; B) porta para iluminação artificial e detalhe do porta-amostra.	72
Figura 4.2: Foto da modificação do microscópio e novo arranjo para medidas. Detalhe das seringas utilizadas.....	73
Figura 4.3: Gotas obtidas com o arranjo esquematizado na Figura 4.2 e filmes a base de HFE (aumento de 120X).	74
Figura 4.4: Taxa de deposição de filmes de HFE em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo, e; C) parcela de reagente inserido pela admissão principal.	80
Figura 4.5: Índice de refração obtido para filmes de HFE em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo, e; C) parcela de reagente inserido pela admissão principal.	80
Figura 4.6: Ângulo de contato de filmes de HFE para água em função: A) tensão de plasma; B) pressão de processo, e; C) parcela de reagente inserido pela admissão principal.	81
Figura 4.7: Ângulo de contato para soluções aquosas de: A) 2-propanol e; B) acetona.	82
Figura 4.8: Espectro típico de FTIR de amostras obtidas a partir de HFE com diferentes parâmetros de processo (amostra nº 43: eletrodos aterrados, 530 V, 85 mTorr, 50% pela admissão principal; amostra nº 108: eletrodos flutuantes, 640 V, 80 mTorr, 100% pela admissão auxiliar) e detalhe da região entre 1700 e 900 cm^{-1}	85
Figura 4.9: A) Espectro típico de XPS de amostras obtidas a partir de HFE (amostra nº 43) e; B) deconvolução da banda C1s do carbono.....	85
Figura 4.10: A) Espectro de Microscopia Raman típico de amostras obtidas a partir de HFE (amostra nº 43) e; B) detalhe da região entre 1350 e 1650 cm^{-1} com a banda dupla do grafite.	86

Figura 4.11: Imagens por microscopia óptica de filmes finos compósitos obtidos a partir da polimerização por plasma de HFE, onde observam-se: A) nódulos orgânicos (amostra nº 39); B) somente clusters de grafite (amostra nº 43), ou; C) ambas partículas (amostra nº 108), com detalhe da imagem obtida por MEV.....	88
Figura 4.12: A) Tamanho médio e B) densidade de clusters de grafite em filmes finos obtidos a partir de HFE em função da tensão de plasma, pressão de processo e parcela de reagente inserida pela admissão principal.....	89
Figura 4.13: A) Tamanho médio e B) densidade de partículas orgânicas em filmes finos obtidos a partir de HFE em função da tensão de plasma, pressão de processo e parcela de reagente inserida pela admissão principal.....	90
Figura 4.14: Ângulo de contato para água DI de filmes finos compósitos obtidos a partir de HFE em função do: A) tamanho médio e B) densidade de desuniformidades de carbono ou orgânicas.....	91
Figura 4.15: Taxa de deposição em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo e; C) porcentagem de TEOS inserido pela admissão principal.	94
Figura 4.16: Índice de refração em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo e; C) porcentagem de TEOS inserido pela admissão principal.	95
Figura 4.17: Ângulo de contato para soluções aquosas de: A) 2-propanol, e; B) acetona.	96
Figura 4.18: Ângulo de contato com água DI em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo e; C) porcentagem de TEOS inserido pela admissão principal.	97
Figura 4.19: Espectros de Infravermelho de filmes obtidos a partir de TEOS com eletrodos aterrados (amostra nº3) ou catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante (amostra nº8).	98
Figura 4.20: Espectro Raman típico de filmes obtidos a partir de TEOS: (A) amostra nº13 (510 V,130 mTorr, 50% em cada admissão, catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante e detalhe da região entre 1200 e 1700 cm^{-1}); (B) Amostra nº 1 (465 V,100 mTorr, 100% pela admissão auxiliar, catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante) e; (C) detalhe da região entre 1200 e 1700 cm^{-1} da amostra nº 7 (460 V, 60 mTorr, 50% em cada admissão, catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante).	100
Figura 4.21: Comparação das bandas observadas por Infravermelho de filmes a base de TEOS na região entre 1250 e 950 cm^{-1} (amostra nº 3: 47 V, 60 mTorr, 33% na admissão principal, catodo e terceiro eletrodo aterrados; amostra nº 6: 650 V, 50 mTorr, 100% pela admissão auxiliar, catodo e terceiro eletrodo flutuantes; amostra nº 7: 460 V, 60 mTorr, 50% em cada admissão, catodo aterrado e anel flutuante).....	101
Figura 4.22: (A) Espectros por XPS de filmes obtidos a partir de TEOS e; (B) deconvolução da banda C1s (amostra nº 8).	103
Figura 4.23: Concentração de átomos de carbono obtida por XPS da superfície de filmes de TEOS em função da: A) Tensão de plasma; B) pressão de processo; e C) parcela de reagente inserido pela admissão principal.....	104
Figura 4.24: Concentração de átomos de oxigênio carbono obtida por XPS da superfície de filmes de TEOS em função da: A) Tensão de plasma; B) pressão de processo; e C) parcela de reagente inserido pela admissão principal.	104

Figura 4.25: Imagens por microscopias óptica e eletrônica de varredura da superfície de filmes finos a base de TEOS obtidos por plasma: (A) amostra nº 3; (B) amostra nº 8, e; (C) amostra nº 6 (D) amostra nº 13.....	107
Figura 4.26: A) Tamanho médio e B) densidade de clusters de grafite em filmes finos obtidos a partir de TEOS em função da tensão de plasma, pressão de processo e parcela de reagente inserida pela admissão principal.....	108
Figura 4.27: A) Tamanho médio e B) densidade de clusters de silicone em filmes finos obtidos a partir de TEOS em função da tensão de plasma, pressão de processo e parcela de reagente inserida pela admissão principal.....	108
Figura 4.28: Imagens gotas de soluções aquosas de reagentes orgânicos sobre a superfície de filmes a base de TEOS com: (A) pouca quantidade de clusters (amostra nº 1); (B) grande quantidade de clusters (amostra nº 83), ou; (C) filme fluorado (amostra nº 54).	109
Figura 4.29: Taxa de deposição de filmes compósitos obtidos a partir de HFE e TEOS em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo e; C) porcentagem de HFE na câmara, inserido pela admissão principal.....	112
Figura 4.30: Índice de refração de filmes compósitos obtidos a partir de HFE e TEOS em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo e; C) porcentagem de HFE na câmara, inserido pela admissão principal.....	113
Figura 4.31: Ângulo de contato para água DI de filmes compósitos obtidos a partir de HFE e TEOS em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo e; C) porcentagem de HFE na câmara, inserido pela admissão principal.	115
Figura 4.32: Ângulo de contato em função da concentração em volume de soluções aquosas de 2-propanol para filmes compósitos obtidos a partir de HFE e TEOS, com catodo aterrado e terceiro eletrodo: A) aterrado, e; B) flutuante.	115
Figura 4.33: Ângulo de contato em função da concentração em volume de soluções aquosas de acetona para filmes compósitos obtidos a partir de HFE e TEOS, com catodo aterrado e anel: A) aterrado, e; B) flutuante.....	116
Figura 4.34: Espectros de FTIR de amostras obtidas com os reagentes TEOS e HFE e: (A) catodo e terceiro eletrodo aterrados e; (B) catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante.	117
Figura 4.35: Espectros de FTIR normalizados de amostras obtidas com os reagentes TEOS e HFE, com: (A) catodo e terceiro eletrodo aterrados e; (B) catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante.	118
Figura 4.36: Concentração de átomos de carbono obtida por XPS da superfície de filmes de TEOS em função da: A) Tensão de plasma; B) pressão de processo; e C) parcela de HFE inserida na câmara.	120
Figura 4.37: Concentração de átomos de oxigênio carbono obtida por XPS da superfície de filmes de TEOS em função da: A) Tensão de plasma; B) pressão de processo; e C) parcela de HFE inserida na câmara.....	121
Figura 4.38: Concentração de átomos de silício obtida por XPS da superfície de filmes de TEOS em função da: A) Tensão de plasma; B) pressão de processo; e C) parcela de HFE inserida na câmara.	121

Figura 4.39: Ângulo de contato com água DI em função da concentração atômica de: A) carbono; B) oxigênio, e; C) silício na superfície de filmes compósitos produzidos a partir de HFE e TEOS.....	121
Figura 4.40: Imagens por Microscopia Óptica (detalhe por Eletrônica de Varredura) da superfície de quatro amostras obtidas a partir da mistura de TEOS e HFE, onde se observa: (A) superfície sem clusters visíveis por microscopia óptica (amostra nº 31); (B) com alta concentração de partículas de grafite (amostra nº 61); (C) partículas de silicone (amostra nº 98), ou; (D) ou ambos os materiais (amostra nº 30).	124
Figura 4.41: Ângulo de contato para água DI de filmes finos compósitos obtidos a partir de TEOS em função do: A) Tamanho médio e B) densidade de desuniformidades de carbono ou silicone.....	125
Figura 4.42: A) Tamanho médio e B) densidade de clusters de grafite em filmes finos obtidos a partir de HFE e TEOS em função da tensão de plasma, pressão de processo e parcela de reagente inserida pela admissão principal.	125
Figura 4.43: A) Tamanho médio e B) densidade de pontos brancos em filmes finos obtidos a partir de HFE e TEOS em função da tensão de plasma, pressão de processo e parcela de HFE na câmara de processo.	126
Figura 4.44: (A) Espectros por Microscopia Raman da amostra nº 22 obtida a partir de HFE e TEOS e (B) imagens por microscopia óptica dos pontos analisados.	127
Figura 5.1: Imagens das estruturas obtidas em filmes finos com a exposição por radiação ultravioleta.....	132
Figura 5.2 Comparação entre o tamanho médio e quantidade de clusters (área de 0,013 mm ²) nos filmes antes e após exposição à radiação UVC, de acordo com a Tabela 5.3.	135
Figura 5.3: Análise por espectroscopia de infravermelho dos filmes com alterações mais significativas nas regiões de bandas características antes e após exposição a UVC. (continua na próxima página).....	137
Figura 5.3: Análise por espectroscopia de infravermelho dos filmes com alterações mais significativas nas regiões de bandas características antes e após exposição a UVC.....	138
Figura 5.4: (A) medida de ângulo de contato com água DI na região de interface exposta/não exposta a radiação UVC (lado esquerdo exposto); (B) gota de solução aquosa de 2-propanol (1:1 vol.) sobre a superfície, indicando adsorção preferencial após 10 s de interação, e; (C) aspecto final após evaporação total da solução.	140
Figura 5.5: Principais bandas de infravermelho de filmes finos expostos à radiação beta.	143
Figura 5.6: Simulação em Femlab 3.2 da vorticidade (gradiente de cores) e velocidade (linhas vermelhas) dentro de cavidades seladas com superfícies hidrofílicas/hidrofóbicas quando percorridas com (A) 5 sccm de nitrogênio ou (B) 5 mL/min de água.....	145
Figura 5.7: Imagem obtida com uso de microscopia óptica de uma cavidade selada com regiões hidrofílicas/oleofóbicas quando percorrida por um fluxo de água e óleo, mostrando um caminho preferencial para o óleo (5mL/min de água).....	146
Figura 5.8: Simulação da velocidade e vorticidade de um fluido em uma cavidade selada tridimensional: (A) sem modificação da superfície; (B) superfície modificada para obtenção de regiões hidrofílicas e hidrofóbicas.....	147

Figura 5.9: Fotografias da interação de água e óleo mineral com a superfície de estruturas tridimensionais: (A) e (B) sem canal e caminho preferencial da água; (C) microcanal canal longo e oleofóbico (sem exposição) ou (D-E) com regiões hidrofílicas/hidrofóbicas.	147
Figura 5.10: Medida de intensidade da concentração de 2-propanol/n-hexano na saída de um canal modificado ou não por radiação UVC.	148
Figura 5.11: Simulação da passagem de fluídos num microcanal 3D: vorticidade (A) e velocidade (B) em fase líquida; vorticidade (C) e velocidade (D) em fase gasosa.	149
Figura 5.12: Imagem por microscopia óptica de uma gota de água sobre uma estrutura modificada com a exposição à UVC para obtenção de regiões hidrofílicas/hidrofóbicas.	149
Figura 5.13: Zona de interação em estrutura spray quando o microcanal foi exposto (A) ou não (B) a radiação UVC.	150
Figura 5.14: Gotas de água + óleo mineral coletadas em papel após interação em estrutura spray quando o microcanal foi não-exposto (A) ou exposto (B) a radiação UVC.	151
Figura 5.15: Medidas em fase gasosa de adsorção em microbalança de quartzo para cristal sem filme: testes com injeção de (A) n-hexano, (B) 2-propanol; (C) acetona; (D) água e detalhe da região (E); (F) frasco de água a diversas temperaturas e detalhe da região (G). (continua na próxima página)	157
Figura 5.15: Medidas em fase gasosa de adsorção em microbalança de quartzo para cristal sem filme: testes com injeção de (A) n-hexano, (B) 2-propanol; (C) acetona; (D) água e detalhe da região (E); (F) frasco de água a diversas temperaturas e detalhe da região (G).	158
Figura 5.16: Medidas de adsorção em microbalança de quartzo para filme obtido a partir de TEOS em fase gasosa: (A) testes com injeção de n-hexano ou 2-propanol; (B) testes injeção de acetona.	159
Figura 5.17: Medidas de adsorção em microbalança de quartzo para cristal com filme a base de TEOS e testes com injeção de (A) água e detalhe A (B) ou (C) frasco de água a diversas temperaturas.	160
Figura 5.18: Medidas de adsorção em microbalança de quartzo para filme obtido a partir de HFE/TEOS em fase gasosa: (A) testes com injeção de n-hexano ou 2-propanol; (B) testes injeção de acetona; (C) (E) testes com injeção de água e detalhe B(D).	161
Figura 5.19: Medidas de umidade em microbalança de quartzo em fase gasosa: (A) comparação entre filmes de TEOS e HFE/TEOS; (B) cristal sem filme.	163
Figura 5.20: (A) Teste de adsorção a 100% de umidade relativa de uma microbalança de quartzo recoberta com filme fino a base de TEOS e (B) detalhe do início do processo.	164
Figura 5.21: Medidas de umidade em microbalança de quartzo em fase gasosa: comparação entre filmes de TEOS e HFE/TEOS.	164
Figura 5.22: Comparação entre as respostas a umidade de filmes de TEOS expostos ou não à radiação UVC.	165
Figura 5.23: Comparação entre as respostas a umidade de filmes de HFE/TEOS expostos (A) ou não à radiação UVC (B).	166
Figura 5.24: Comparação entre a variação em frequência e a sensibilidade em função da umidade na câmara climática para filmes com ou sem exposição a UVC: (A,B) filme de TEOS; (C,D) filme de HFE/TEOS.	167

Figura 5.25: Avaliação da adsorção de água em filmes finos expostos ou não à radiação UVC em função da temperatura: (A) filme de TEOS; (B) filme de HFE/TEOS; (C) cristal sem filme.	168
Figura 5.26: Comparações entre curvas frequência por temperatura e variação em função da temperatura de diversas configurações de microbalanças de quartzo expostas ou não a UVC: (A) comportamento e (B) sensibilidade de filmes de TEOS; (C) comportamento e (D) sensibilidade de filmes de HFE.	169
Figura 5.27: Imagens por microscopia óptica das estruturas interdigitadas de alumínio sobre vidro produzidas para testes de sensibilidade dos filmes a umidade.....	171
Figura 5.28: Medidas de corrente para diversos valores de umidade relativa obtidas de filmes finos depositados sobre estruturas interdigitadas: (A) filmes de TEOS sem exposição a UVC; (B) filme de HFE/TEOS sem exposição a UVC.	172
Figura 5.29: Medidas de corrente para diversos valores de temperatura obtidas de filmes finos depositados sobre estruturas interdigitadas: (A) filmes de TEOS sem exposição a UVC; (B) filme de HFE/TEOS sem exposição a UVC.....	173
Figura 5.30: Medidas de corrente para diversos valores de umidade relativa obtidas de filmes finos depositados sobre estruturas interdigitadas: (A) filmes de TEOS sem exposição a UVC; (B) filme de HFE/TEOS sem exposição a UVC. Para comparação, a curva obtida para estrutura interdigitada sem filme também é mostrada(C).	174
Figura 5.31: Curva de capacitância em função da tensão para três injeções consecutivas de reagentes em filmes de HFE/TEOS sobre silício: (A) a exposição a 2-propanol; (B) exposição a n-hexano.	176
Figura 5.32: Curvas de corrente por tensão obtidas de uma amostra de filme sobre silício: (A) TEOS após 1 segundo de interação com água; (B) HFE/TEOS após 15 segundos de interação.	177
Figura 5.33: Testes de proteção de eletrodos em eletroquímica: (A) medida durante 5 minutos; (B) medida durante 4 horas; (C) medida durante 50 horas.	180

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Energia de ligação de algumas espécies químicas.....	27
Tabela 3.1: características físico-químicas dos reagentes utilizados para produção de filmes finos.	54
Tabela 4.1: Parâmetros considerados no teste do equipamento proposto e conjunto de dados gerados.....	75
Tabela 4.2: Comparações entre os valores de ângulo de contato com água destilada obtidos de filmes finos.	76
Tabela 4.3: Parâmetros de deposição e características físicas de filmes finos obtidos a partir de HFE como único reagente.	79
Tabela 4.4: Ângulo de contato para água e soluções aquosas de reagentes orgânicos de filmes obtidos a partir de HFE.....	81
Tabela 4.5: Principais bandas encontradas por FTIR em filmes finos a base de HFE.	84
Tabela 4.6: parâmetros de deposição e principais características de filmes obtidos a partir de HFE.....	87
Tabela 4.7: Parâmetros de processo, taxa de deposição e índice de refração de filmes finos obtidos com o reagente TEOS como único reagente.....	93
Tabela 4.8: Ângulo de contato para água e soluções aquosas de reagentes orgânicos de filmes obtidos a partir de TEOS.	96
Tabela 4.9: Espécies químicas observadas por FTIR	98
Tabela 4.10: Porcentagem elementar obtida por XPS.....	102
Tabela 4.11: Resultados obtidos por XPS da deconvolução do pico C1s: posição do pico e respectiva porcentagem atômica.....	103
Tabela 4.12: Ângulo de contato em função da composição da superfície da amostra.	104
Tabela 4.13: Parâmetros de deposição, tamanho médio e densidade de clusters de silicone ou grafite de filmes finos obtidos a partir da polimerização por plasma de TEOS.	105
Tabela 4.14: Principais parâmetros de processo e resultados de filmes finos compósitos obtidos por intermixing dos reagentes HFE via admissão principal e TEOS via admissão auxiliar.	111
Tabela 4.15: Principais parâmetros de processo e resultados de ângulo de contato para água DI e soluções aquosas de 2-propanol e acetona e solução saturada de n-hexano ou dodecano obtidos de filmes finos compósitos produzidos a partir da mistura de HFE e TEOS.	114
Tabela 4.16: Principais espécies químicas observadas por FTIR em filmes obtidos com HFE e TEOS.	119
Tabela 4.17: Principais espécies químicas observadas por XPS em filmes obtidos com HFE e TEOS.	120
Tabela 4.18: Principais características dos filmes compósitos obtidos a partir de HFE e TEOS por <i>intermixing</i>	123

Tabela 5.1: Parâmetros utilizados na deposição de filmes finos que foram expostos à radiação UVC.....	131
Tabela 5.2: Comparação das imagens obtidas por microscopia óptica ou eletrônica de varredura de amostras de filmes finos obtidos a partir de diversos reagentes (ou misturas de reagentes) e expostos à radiação UVC.	133
Tabela 5.3: Comparação entre o tamanho médio ou densidade de filmes antes e após expostos à radiação UVC.	134
Tabela 5.4: Comparação entre os valores de ângulo de contato, índice de refração e espessura do filme das amostras antes e após expostas à radiação UVC.	136
Tabela 5.5 resultados típicos obtidos por XPS para a composição química das amostras que foram expostas ou não à radiação UVC.	139
Tabela 5.6: Parâmetros de deposição das amostras de filmes finos e de irradiação à radiação beta.	141
Tabela 5.7: Principais características físicas das amostras, antes e após a exposição à radiação beta	142
Tabela 5.8: Testes de resistência a ácidos e bases de filmes a base de TEOS e mistura de HFE e TEOS, com ou sem exposição à radiação UVC.	153
Tabela 5.9: Tempo médio necessário para causar o dobro da corrente com a exposição a VOCs e água.	177

LISTA DE ABREVIATURAS

CV	curva Capacitância x Tensão
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – <i>Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy</i>
HFE	metil nonafluoro(iso)butil-éter
HMDS	hexametildissilazana
IV (I-V)	curva Corrente x Tensão
MEMS	Microsistemas Eletromecânicos – <i>Microelectromechanical Systems</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
μTAS	Microsistemas de Análise Total – <i>Micro Total Analysis Systems</i>
MZI	interferômetro de Mach-Zehnder - <i>Mach-Zehnder Interferometer</i>
(PE)CVD	Deposição Química em Fase Vapor (Enriquecida por Plasma) – (<i>Plasma Enhanced</i>) <i>Chemical Vapor Deposition</i>
QCM	Microbalança a Cristal de Quartzo – <i>Quartz Crystal Microbalance</i>
TEOS	tetraetilortossilicato – tetraetoxi-silana
TGS	Sensor de óxido de estanho
UVC	radiação ultravioleta
VOCs	Compostos Orgânicos Voláteis – <i>Volatile Organic Compounds</i>
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X – <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	23
2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	26
2.1 Desenvolvimento de materiais adsorventes, processos por plasma e polimerização por plasma.....	26
2.2 Processos por plasma e polimerização por plasma.....	26
2.2.1 Filmes finos adsorventes	30
2.2.2 Filmes finos a partir de organo-silanos	31
2.2.3 Polimerização por plasma de compostos orgânicos oxigenados	35
2.2.4 Polimerização por plasma de compostos orgânicos fluorados	36
2.2.5 Obtenção de materiais compósitos	38
2.2.6 Modos de Deposição	40
2.2.7 O Plasma DC e uso de campo magnético.....	41
2.3 Microestruturas, MEMS e μ TAS.....	43
2.4 Técnicas de caracterização de filmes finos.....	46
2.4.1 A microbalança de quartzo (<i>Quartz Crystal Microbalance</i> – QCM).....	46
2.4.2 Medidas de ângulo de contato	48
2.4.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	49
2.4.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman.....	50
2.4.5 Elipsometria.....	51
2.4.6 Sistema com Sensor de Óxido de Estanho	51
2.4.7 Sistema óptico baseado em interferômetro Mach-Zehnder.....	52
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
3.1 Materiais e métodos.....	54
3.1.1 Reagentes e substratos	54
3.1.2 Equipamento de plasma para deposição dos filmes (LIMA ^f , 2009).....	56
3.1.3 Análises das características físicas e físico-químicas dos filmes	57
3.1.4 Análises da estrutura e composição química dos filmes	58
3.1.5 Análise de adsorção	58
3.1.6 Outros procedimentos.....	59
3.2 Avaliação da produção de dispositivos	60

3.2.1	Estruturas miniaturizadas	60
3.2.2	Análise da sensibilidade elétrica com a umidade ou presença de VOCs	63
3.2.3	Interferômetro Mach-Zehnder	63
3.2.4	Outros dispositivos	65
3.3	Metodologia.....	65
4.	OBTENÇÃO DE FILMES FINOS E FILMES COMPÓSITOS – RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1	Equipamento para medição de ângulo de contato – goniômetro.....	71
4.2	Filmes obtidos com um único reagente	77
4.2.1	HFE como único reagente e avaliação da reprodutibilidade	77
4.2.2	TEOS como único reagente.....	92
4.2.3	Conclusão parcial	109
4.3	Produção de filmes finos compósitos pelo uso de dois reagentes	109
4.3.1	Obtenção e caracterização física dos filmes obtidos com HFE via admissão principal e TEOS, via admissão auxiliar	110
4.3.2	Avaliação da formação de compósitos em filmes finos obtidos com a mistura dos reagentes TEOS e HFE e caracterização da estrutura química	116
4.3.3	Conclusão parcial	127
4.4	Conclusões.....	127
5.	APLICAÇÕES DOS FILMES DE TEOS E HFE/TEOS PRODUZIDOS.....	129
5.1	Modificação dos filmes pelo uso de radiação.....	129
5.1.1	Modificação dos filmes obtidos pelo uso de radiação ultravioleta.....	130
5.1.2	Modificação dos filmes obtidos com uso de radiação beta	141
5.1.3	Conclusão parcial	143
5.2	Aplicação na formação de misturadores estáticos	144
5.2.1	Testes em misturadores planares	144
5.2.2	Testes em misturadores tridimensionais.....	146
5.2.3	Conclusão parcial	151
5.3	Proteção de superfícies contra ataques por soluções ácidas ou alcalinas	151
5.5.	Teste de detecção de VOCs e umidade	154
5.3.1	Testes de adsorção em Microbalança de Quartzo	155
5.3.2	Conclusão parcial	170
5.3.3	Testes de umidade em estruturas interdigitadas	170

5.3.4	Conclusão parcial	175
5.3.5	Testes de medição de VOCs e umidade de filmes depositados sobre silício	175
5.3.6	Medidas de VOCs e umidade em arranjo interferométrico	178
5.4	Testes dos filmes em eletrodos para eletroquímica	178
5.5	Conclusão	180
6.	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	181
7.	REFERÊNCIAS	186
	Anexo I – Equipamento de plasma para deposição dos filmes (LIMA^h, 2009).....	214

1. INTRODUÇÃO

A revolução tecnológica que a Microeletrônica vem criando nos processos de produção impactou praticamente todas as outras áreas produtivas, e essa interação criou um ciclo virtuoso que, entre outras coisas, foi responsável pela drástica diminuição no preço de produção de bens de alto valor agregado. Essa diminuição de custo, por sua vez, melhorou a produtividade por meios diferentes dos conhecidos até o meio do século 20 (ZUFFO^a, 2002; ZUFFO^b, 2002; ZUFFO^c, 2003). Assim, por exemplo, as inovações tecnológicas na área de eletroeletrônicos foram consideradas primordiais para evitar que o impacto ambiental total no planeta pelas atividades humanas fosse ainda mais deletério do que é no atual momento (LOVELOCK, 2006).

Para que esse ciclo virtuoso continue, são necessárias ações em diversos níveis, desde microscópico até macroscópico, envolvendo ciclos de vida inteiros e de várias tecnologias distintas. São exemplos das novas necessidades tecnológicas desde o desenvolvimento de novos materiais e processos (LIU^c, 2005; MACHER, 2003; GARCÍA-SERNA, 2007; LIMA^h, 2009^c) até a miniaturização de operações inteiras - tais como as operações unitárias da indústria química – para a construção de indústrias completamente novas, se comparadas com as atualmente existentes, e que são consideradas a solução para garantir a produção e os produtos sustentáveis (HASEBE, 2004), ou seja, para o desenvolvimento da engenharia química verde (MILLS, 2007; IGARASHI, 2005; CHARPENTIER, 2007).

No grupo onde esse trabalho se insere, pesquisas nos níveis descritos anteriormente também ocorrem (SILVA^c, 2006). Portanto, o desenvolvimento de novos materiais, a miniaturização de operações unitárias além da produção de pequenos equipamentos de análise foram objeto de estudos anteriores (NASCIMENTO FILHO^c, 2005; CARVALHOⁿ, 2009; SILVA^e, 2010; LIMA^f, 2009). Este trabalho continua nessa concepção e teve como objetivo geral a produção de material compósito e utilização deste em estrutura miniturizada que apresente, entre outras funções, a possibilidade de mistura de fluidos sem uso de partes móveis (misturadores passivos) e em sistemas de detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) ou água.

Filmes finos – especialmente os adsorventes – são utilizados em várias etapas de produção na Química e nas Engenharia Química e Elétrica. Por exemplo, tais filmes são fundamentais na produção de pré-concentradores (ALFEELI, 2008), produção de detectores e melhoria do respectivo limite de detecção, etc. (HO^d, 2001; ARSHAK, 2004; CAPONE, 2003; ÁVILA, 2008; YING, 2008).

Filmes finos podem ser obtidos por inúmeros processos, inclusive a polimerização por plasma, contudo, filmes obtidos por plasmas são incomuns na área de dispositivos miniaturizados; muito embora algumas tentativas de produção de filmes adsorventes tenham ocorrido na década de 90 do século 20, quando KUROSAWA (1990) propôs a polimerização por plasma de ftalocianina de cobre sobre cristais piezelétricos, no que foi seguido, uma década depois, por MAGGIONI (2005). Outra tendência para a melhoria do desempenho de filmes finos adsorventes, é a formação de compósitos com partículas e, nesse caso, o diâmetro das partículas pode variar de nanômetros a poucas micra (YAMAZOE, 2005). O uso para esses compósitos bem como o tipo de partículas inseridas variam bastante. As partículas, por exemplo, podem ser ouro em sensores a base de SnO_2 (MONTMEAT, 2003), nanopartículas de compostos orgânicos na área biológica (VASEASHTA, 2005; WANG^b, 2008), amido pode ser usado para produzir filmes transparentes úteis em sensores biológicos (ADHIKARI, 2004) etc. Quanto ao uso das partículas, é muito comum em dispositivos miniaturizados e em várias funções; por exemplo, as partículas são normalmente utilizadas como material de preenchimento nos micro-preconcentradores (KIM, 2003) e nas microcolunas cromatográficas (SAITO, 2003). Em geral essas partículas não são fabricadas diretamente no dispositivo, por exemplo, pelo uso da polimerização por plasma. Isto decorre, provavelmente, porque a produção dessas partículas exige a utilização de vários reagentes e a ocorrência de várias reações simultaneamente, ou seja, apresenta-se uma pequena janela de processo (DENES, 2004). Por fim, para a produção de microssistemas eletromecânicos (MEMS – *microelectromechanical systems*), e em especial em microssistemas para análise total (microTAS ou μTAS), também se deve considerar que o filme precisa suportar ambientes agressivos, como ocorre em análises biológicas ou ambientais. É o caso, por exemplo, da análise de água e solo para detecção de VOCs (compostos orgânicos voláteis) (HO, 2001; CAPONE, 2003), ou de matrizes complexas pelo uso do nariz (ARSHAK, 2004; AMPUERO, 2003) ou língua eletrônica (SEHRA, 2004; SOHN, 2005).

Um dos argumentos aventados para evitar-se a formação de filmes finos diretamente na superfície do dispositivo é a baixa capacidade de adsorção ou de retenção destes filmes (ALFEELI, 2008). A baixa capacidade de adsorção deriva, entre outras coisas, da baixa porosidade, uma vez que a permeação, por ter velocidade lenta se comparada à adsorção/dessorção, é pouco considerada para dispositivos de detecção (ex. sensores) ou de separação (ex. minicolumnas cromatográficas). A retenção por permeação, por sua vez, é limitada à produção de pré-concentradores ou dispositivos de remoção de interferentes, contudo, é considerada baixa devido à pequena espessura dos filmes, especialmente os obtidos por plasma. Assim, a estratégia mais comum é a utilização dos mesmos

compostos usados na fabricação de dispositivos macroscópicos, e denominados de fase estacionária, nos dispositivos miniaturizados. Neste enfoque, um dos materiais mais utilizados é o carbono ativado (LAHLOU, 2011) e a espessura é da ordem de 1 μ m. Portanto, a produção de filmes finos porosos ou com partículas de pequenas dimensões é de grande interesse, pois trata-se de uma boa abordagem para a diminuição do limite de detecção. Neste trabalho, como explicado posteriormente, avalia-se o uso de filmes finos de TEOS (tetraetilortossilicato) obtidos por polimerização por plasma, para a diminuição do limite de detecção em medidas de umidade.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

A seguir é feita uma breve revisão da bibliografia relacionada aos processos de obtenção de filmes finos a partir de TEOS e organo-silanos, filmes adsorventes, além de microestruturas, úteis no desenvolvimento de sensores e sistemas, bem como as principais técnicas para caracterização desses filmes e estruturas.

2.1 Desenvolvimento de materiais adsorventes, processos por plasma e polimerização por plasma.

Uma grande quantidade de novos materiais adsorventes foram obtidos nas últimas décadas. Uma das principais áreas tecnológicas atuais, o desenvolvimento de MEMS (*microelectromechanical systems*), requer uso de materiais adsorventes e modificação superficial de partículas, principalmente para funcionarem como camada ativa em sensores. Grande parte destes materiais são filmes finos, e a sua produção só foi viabilizada após o desenvolvimento de novas técnicas de deposição, novos reatores e configurações. Dentre estes, destaca-se aqueles processos que utilizam plasma para a obtenção das reações necessárias para formação do material. Assim, este item apresenta a importância do desenvolvimento de novos filmes, uso de tecnologias de plasmas e polimerização para o desenvolvimento de microestruturas MEMS.

2.2 Processos por plasma e polimerização por plasma

Processos por plasma são utilizados há muito para obtenção de novos materiais nas mais diversas áreas de atuação, desde engenharia, química, física e mais atualmente, biológica, e os materiais poliméricos não são exceções (MC TAGGERT, 1967; D'AGOSTINO^a, 1990; ZONG, 2003; BIEDERMAN, 2000; YASUDA^d, 2004). Comparando-se com os processos úmidos de obtenção de materiais, os obtidos por plasma apresentam características únicas e muitos deles nem sequer são possíveis de serem obtidos por outras formas.

Em plasma, as espécies químicas obtidas para formação do material podem reagir a uma temperatura mais baixa que a necessária sem o plasma. Isto é possível porque a energia para formação destas espécies ativas pode ser obtida de diversas formas além da térmica, como descargas elétricas, magnéticas, eletromagnéticas (microondas, radiofrequência, luz, etc.). Também é muito

comum que algumas destas fontes de energia sejam combinadas para obtenção de plasmas com características diferentes (TENDERO, 2006) e dependendo do tipo de material a ser obtido, se cerâmico cristalino, amorfo, metálico ou polimérico. Neste último caso, o processo de polimerização, chamado de polimerização por plasma, poderá obedecer a mecanismos diferentes dos verificados nos processos úmidos de formação de polímeros. Também é possível utilizar em polimerização por plasma reagentes que não são normalmente utilizados em processos convencionais, justamente por não ser possível a obtenção de materiais por esta via. Assim, uma grande vantagem do plasma é a possibilidade de se obter reações que de outro modo não seriam possíveis (D'AGOSTINO^a, 1990; NASCIMENTO FILHO^a, 2002). A Tabela a 2.1 mostra as principais espécies químicas obtidas em plasma com os reagentes utilizados neste trabalho e a respectiva energia de ligação. Os valores são, em geral, menores que 5eV, energia facilmente obtida em plasma por impacto de elétrons. Assim, por exemplo, em plasma a polimerização pode ocorrer com reagentes orgânicos saturados, o que bastante improvável por via úmida.

Tabela 2.1: Energia de ligação de algumas espécies químicas.

Espécies	Energia de Ligação (eV)
H-H	4,523
H-C	3,511
H-Si	3,099
C-C	6,251
C-O	11,112
C-Si	4,514
O-O	8,198
Si-Si	3,299
H-CH	4,384
H-CH ₂	4,818
H-CH ₃	4,514
H-C ₂ H ₅	4,254
H-OH	5,166
O=CO	5,513
CH ₃ O-OCH ₃	1,563

Plasma pode ser definido como gás ionizado, ou seja, uma mistura de partículas carregadas positiva ou negativamente, partículas neutras e átomos, que se movimentam aleatoriamente em um sistema onde a soma total das cargas é zero. Com este método é possível a ionização do gás que resulta, entre outros efeitos, numa descarga luminosa (PAN, 1999; DURRANT, 1998).

Para obtenção de plasma, são utilizadas descargas elétricas obtidas nas mais diversas formas (DENES, 2004), tais como: corrente contínua (DC), corrente pulsada (sinal de onda quadrada, com tempos de potencial alto e baixo controlados) e corrente alternada (AC) em diversas faixas de frequência (audiofrequência/kHz, radiofrequência/MHz, microondas) ou modulada. É também muito comum o uso de energia na forma magnética obtida por indução, isto é, uma fonte de tensão AC fornece energia a indutores especialmente construídos para este fim e a ionização é obtida pela transferência desta energia magnética às moléculas do gás de processo. Assim, é possível a obtenção de plasmas com diversas características, tanto em baixa (ordem de mTorr) quanto alta pressão (atmosférica).

Controlando-se alguns parâmetros de processo, pode-se mudar (e muito) as características dos materiais obtidos por plasma. Os principais parâmetros que alteram estas características podem ser agrupados em:

- Inerentes ao processo: pressão de operação, mistura gasosa, potência fornecida, posicionamento do substrato, temperatura do substrato, duração da descarga;
- Não inerentes ao processo: geometria do reator, tipo de fonte de energia (DC positiva, DC negativa, AC em radiofrequência, AC em audiofrequência, etc.), temperatura do porta substrato e condições elétricas dos eletrodos do reator de plasma.

Independente da composição da mistura dos gases, a transferência de energia para os átomos e moléculas é feita por choques de elétrons livres acelerados pelo campo elétrico criado pela aplicação do potencial (LIEBERMAN, 2005; NOGUEIRA, 2000). A colisão inelástica dos elétrons acelerados com átomos ou moléculas do gás cria espécies altamente reativas, tais como partículas ionizadas, radicais livres ou moléculas em estados metaestáveis. Algumas das reações possíveis em plasma são:

- Excitação da espécie: $e^- + A \rightarrow A^* + e^-$;
- Dissociação (geração de radicais livres): $e^- + A_2 \rightarrow A + A + e^-$;
- Ionização: $e^- + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e^-$; $e^- + A_2 \rightarrow A^+ + A^- + e^-$; etc.
- Ruptura de ligações: $e^- + A_2 \rightarrow A^* + A^* + e^-$;

onde, e^- é um elétron livre, A é espécie neutra, A^* é espécie excitada, A_2 é um composto, A^+ e A^- são átomos ionizados e A_2^+ é uma molécula ionizada.

Observe-se que o plasma aqui considerado é aquele útil para processos CVD (*Chemical Vapor Deposition* – Deposição Química em Fase Vapor), que apresenta uma característica de baixa

densidade, ou seja, o número de partículas carregadas é muito menor que o de partículas neutras, com temperaturas eletrônicas muito maiores que as temperaturas iônicas (GERSTENBERG, 1990). Esta densidade pode variar de 10^8 cm^{-3} a 10^{13} cm^{-3} , dependendo do equipamento utilizado (LIEBERMAN, 2005; BUNSHAH, 1994). Assim, técnicas que utilizam plasma são muito versáteis, pois pequenas variações nos parâmetros de processo resultam em grande variabilidade nos materiais produzidos.

Entre as diversas fontes para obtenção de plasma, é comum o uso de fonte tipo DC que, segundo TAO^a (1996), resulta em mecanismos de deposição vantajosos, uma vez que privilegiam que a formação do material ocorra na superfície do eletrodo (catodo) ou muito próximo a ele, o que permite grande variedade nos filmes obtidos, que vão desde polímeros lineares até os de alto teor de ligações cruzadas (*cross link*) (YASUDA^a, 1985; SMITH^b, 1995, MIYAMA 1998). Plasmas do tipo DC, no entanto, apresentam desvantagem de alto bombardeio iônico e remoção de material por espirramento (*sputtering*), ocorrência que CHO^d (1989) conseguiu reduzir significativamente utilizando metano. Como há constante bombardeamento do catodo durante o processo, os filmes diferem significativamente dos obtidos em frequências maiores, na ordem de MHz ou kHz, uma vez que o processo é controlado pelas condições da região catódica e a taxa de deposição, por sua vez, depende da massa do monômero e da densidade de corrente, gerando, a partir de metano e butano, materiais com elevado índice de refração. Em frequências maiores, a taxa de deposição sofre influência da energia fornecida para quebra das ligações do monômero e do seu fluxo em massa. Em termos de estrutura, filmes obtidos a partir de plasmas DC se assemelham mais aos filmes obtidos em plasmas com frequências da ordem de kHz que aos obtidos com radiofrequência.

Quanto ao bombardeamento, BIEDERMAN (2002) considera três hipóteses, que são bombardeamento de baixa, média e alta energia. Assim, o bombardeamento afeta o resultado dos filmes obtidos por plasma da seguinte forma: quando de alta energia, o bombardeamento produz filmes duros que são úteis na proteção superficial; em média energia, o bombardeamento resulta em filmes com baixo índice de refração; e em baixa energia, são obtidos filmes úteis na modificação ou proteção superficial. Alguns dos efeitos gerados pelo bombardeamento são:

- dissociação de moléculas adsorvidas,
- criação de sítios ativos,
- remoção por espirramento (*sputtering*) de espécies adsorvidas superficialmente, etc.

2.2.1 Filmes finos adsorventes

Filmes adsorventes também são muito utilizados para o desenvolvimento de sensores, principalmente para redução do limite de detecção de dispositivos baseados em cristais piezelétricos de quartzo (ÁVILA, 2008; YING, 2008), quimiorresistores (HO, 2001), SAW (*Surface Acoustic Waves*) (ARSHAK, 2004; CAPONE, 2003) e outros, e também para desenvolvimento de unidades para pré-concentração (ALFEELI, 2008), que por sua vez contribuem para o desenvolvimento de dispositivos μ TAS (*micro Total Analysis Systems*) (SILVA^c, 2006). Materiais adsorventes ou modificação superficial de partículas para alteração desta propriedade também são muito comuns em dispositivos MEMS, isto porque muitos dos dispositivos desenvolvidos necessitam utilizar fenômenos de adsorção para operação (GRAYSON, 2004; WEIGL, 2003; VERPOORTE, 2003; LICHTENBERG, 2002). Alguns esforços foram feitos para a produção de filmes adsorventes por plasma, como o trabalho de KUROSAWA (1990), que polimerizou o reagente ftalocianina de cobre para detecção de compostos orgânicos com duplas ligações conjugadas, ou o estudo de MAGGIONI (2005) que, com o mesmo propósito, sugeriu o uso de dessorção por plasma. Já NASCIMENTO FILHO^b (2003), além de filmes polares e adsorventes, obteve uma membrana seletiva para compostos orgânicos.

Para a fabricação de sensores, outra tendência é o uso de partículas (YAMAZOE, 2005), com diâmetros que variam de nanômetros a poucos micrômetros e que podem ou não apresentar propriedades de adsorção. Por exemplo, partículas de ouro foram utilizadas para melhorar a resposta elétrica de sensores baseados em SnO_2 (MONTMEAT, 2003) e nanopartículas mostraram-se vitais na área biológica (VASEASHTA, 2005; WANG^b, 2008). Partículas também são utilizadas para o desenvolvimento dos chamados Microssistemas de Análise Total (μ TAS), para pré-tratamento de amostras, como material de empacotamento em micro-pré-concentradores (KIM, 2003) ou micro-colunas de micro-cromatógrafos (SAITO, 2003), entre outros. Apesar de em menor grau, partículas podem ser superficialmente tratadas para modificação das propriedades de adsorção, podendo inclusive ser recobertas para alteração das propriedades de adsorção.

Dentre os materiais obtidos por plasma com propriedades adsorventes, destacam-se os obtidos a partir de organo-silanos e a partir de orgânicos oxigenados e/ou fluorados, que são expostos a seguir.

2.2.2 Filmes finos a partir de organo-silanos

Apesar do grande número de novos materiais adsorventes criados nas últimas décadas, os esforços para o desenvolvimento de tais materiais por plasma não têm sido maior principalmente porque grande parte das aplicações requeria outras propriedades, como proteção de superfícies ou repelência, e não propriamente adsorção.

Os organo-silanos são um exemplo da pouca utilização de processos por plasma para produção de filmes adsorventes. Os organo-silanos apresentam relativa facilidade de polimerização por plasma (D'AGOSTINO^a, 1990) e, deste modo, muitos filmes finos a partir desses reagentes foram obtidos nos últimos anos. Dentre estes, pode-se destacar os obtidos a partir do reagente hexametildissilazana (HMDS) e os obtidos a partir de tetraetilortossilicato (TEOS), uma vez que são reagentes muito utilizados em processos de microeletrônica.

Por outro lado, por via úmida se utilizam dos mesmos reagentes para obtenção de materiais adsorventes, consagrados como fase estacionária para cromatografia (SMITH^a, 1982; FOLLWEILER, 1984). Contudo, não se verificam grande número de tentativas para desenvolvimento de filmes semelhantes pelo uso da polimerização por plasma (MELLO^b, 2002b). Assim, no grupo em que este trabalho encontra-se inserido, alguns filmes finos adsorventes foram desenvolvidos (CARVALHO^b, 2006; PEDRAG, 2004; TAN^b, 2001; SILVA^j, 2003; CARVALHO^j, 2005; CARVALHO^c, 2006) e foram usados para modificar a superfície de microestruturas, alterando, deste modo, sua função e/ou performance (CARVALHO^l, 2005). Muitos destes filmes são obtidos a partir de organo-silanos e têm composição semelhante aos materiais utilizados em colunas cromatográficas.

O reagente TEOS possui um grande número de aplicações, sendo a obtenção de óxido de silício uma das mais comuns. Conforme mostrado por OHLSON et. al. (2008), o óxido de silício é um material duro, transparente e com alta constante dielétrica, assim, muito útil como camada de proteção ou substrato. TEOS é um dos reagentes mais utilizados para produção de óxido de silício via sol-gel, principalmente pelo seu baixo custo, baixa temperatura de processamento e grande variedade de propriedades dos materiais produzidos simplesmente alterando-se a composição da solução (NWAOGU, 2011), sendo esta a via utilizada para a produção de dispositivos microfluídicos, como apontado na revisão feita por WONG (2009). Por exemplo, nanopartículas foram criadas sobre uma superfície a base de silicone, eventualmente com posterior uso de plasma para evitar variações no tamanho do dispositivo. Até mesmo vidro borossilicato foi construído em

microcanais usando tal tecnologia (WONG, 2009). Nanopartículas de óxido de silício foram criadas por processo semelhante sobre Nafion® (JAGUR-GRODZINKI, 2007) ou PEEK (poli-éter-éter-cetona) (PEIGHAMBARDOUST, 2010; ROWSHANZAMIR, 2010) para a produção de células de combustível.

Apesar da produção de óxido de silício pela via úmida ser a rota mais comum, deposição por via seca, principalmente utilizando-se plasma, é também muito importante (CHO^a, 2010). Pela via úmida é possível a obtenção de materiais puros ou altamente heterogêneos, a partir de reagentes orgânicos até inorgânicos. Por via seca, nas últimas décadas, a deposição por plasma de TEOS com a adição de grande quantidade de oxigênio e altas temperaturas foi realizada de forma a produzir filmes de óxido de silício que possuíssem estruturas semelhantes àqueles obtidos por oxidação térmica (MERCHE, 2012). PAPPAS (2011) considera que o filme fino mais depositado a pressão atmosférica é o óxido de silício devido às suas numerosas aplicações, tais como, barreira contra gases, uso em dispositivos semicondutores e ópticos além de utilização em materiais biomédicos. A manutenção ou não dos radicais carbônicos é muito dependente do equipamento e geometrias utilizados, com a concentração de carbono podendo variar de próximo a zero até 20% em massa, mas constantes dielétricas comparáveis às obtidas com óxido térmico só são encontradas em filmes cujos substratos foram aquecidos acima de 350°C, temperatura onde a formação de radicais Si-OH é igualmente diminuída. Recentemente, deposição por plasma de TEOS a temperatura ambiente têm chamado atenção, principalmente pela possibilidade de seu uso em dispositivos eletrônicos flexíveis e biosensores, sendo a única faixa de temperatura possível para uso nestes substratos, normalmente polímeros orgânicos (COYLE, 2011). Por outro lado, a polimerização de TEOS sem a presença de oxigênio leva à obtenção de materiais hidrofóbicos, com estrutura semelhante a silicone, e que pode ser modificado com uso de radiação ultravioleta (CARVALHO¹, 2005).

Filmes finos a base de TEOS também são sensíveis à presença de água (CARVALHO¹, 2005) e já foram anteriormente utilizados para fabricação de sensores de umidade. GUERMAT (2010) reportou em seu trabalho uma resposta elétrica interessante quando a umidade relativa do ar era variada desde 10 a 95% e também uma baixa histerese. Como estes filmes podem reagir superficialmente na presença de água (CARVALHO¹, 2005), podem-se criar nanoporos que, de acordo com GUERMAT (2010), podem ser requeridos para a obtenção de uma boa resposta a umidade. Ainda como sensor de umidade, outros usos do filme de TEOS foram listados no relatório técnico de ANSARI (2006). Neste caso, o filme produzido é sempre um compósito, com polímeros orgânicos ou com TiO₂, mas a produção é por via úmida. A resposta para medida de umidade

costuma ser precisa, mas corresponde a uma faixa estreita se comparada à obtida por GUEMART (2010).

Com o uso plasma, por sua vez, a deposição de TEOS – mesmo com a presença de oxigênio em grande proporção – tende a produzir filmes com alta concentração de radicais carbônicos, como já detectado em 1996 por IRIYAMA (1996) quando utilizou o reagente para criar uma camada de proteção em grãos de alumínio. Esse resultado se repetiu uma década depois quando LIN^a (2006) tentou proteger a superfície de aço inoxidável pela polimerização por plasma de TEOS seguida de pintura. Nesse caso o filme de TEOS foi útil para promover a adesão da tinta. Resultados semelhantes foram encontrados por CARDOSO (1997) quando utilizou a mistura TEOS+O₂ para a produção de óxido de silício para uso em microeletrônica. Neste caso, o uso de TEOS requer o bombardeamento iônico do substrato e alta temperatura para a remoção dos radicais carbônicos, o que inviabiliza seu uso na produção de transistores (SILVA^h, 1997; SILVAⁱ, 2001). Observe-se que bombardeamento iônico para obtenção de reações íon/molécula pode ser conseguido com o equipamento utilizado neste trabalho (LIMA^f, 2009), muito embora este reagente ainda não tenha sido utilizado nesta câmara. Outra forma de obter reações íon/molécula é admitir gases inertes na câmara de reações juntamente com os reagentes de processo (FRIEDRICH, 2011). Apesar do filme de óxido de silício obtido com TEOS apresentar impurezas, CHO^a (2010) considerou tal possibilidade como uma vantagem para a produção de filmes *ultralow-k*, ou mesmo para uso em sistemas ópticos (CHO^b, 2008). RIMUZA (1999) considerou, utilizando-se plasma em pressão atmosférica e 300°C, as propriedades de filmes de TEOS interessantes para uso em MEMS, pois, a despeito das propriedades elétricas de óxido de silício obtido por TEOS não serem adequadas a circuitos integrados, radicais carbônicos presentes no filme podem funcionar como lubrificantes.

Outra característica importante da deposição por plasma de TEOS é a possibilidade de formação de particulados. Em pressão atmosférica, uma descarga com o gás hélio e adição de TEOS por *spray* leva à formação de filmes homogêneos e não rugosos, mas filmes rugosos e formação de particulados já começa a ocorrer com a adição de apenas 1% de oxigênio (TWOMEY, 2009). CARVALHO^l (2005) verificou que filmes de TEOS depositados à temperatura ambiente apresentam a possibilidade de hidrólise por exposição à água ou à radiação ultravioleta (CARVALHOⁿ, 2009). Além disso, o filme funcionou como fase estacionária em micro pré-colunas cromatográficas para retenção de VOCs, o que é consistente com as medidas de BOUGHAROUAT (2012), que indicaram que o filme tem sensibilidade para VOCs apenas quando o contaminante está na faixa de 1mbar.

Contudo, o mesmo trabalho viu vantagens na boa linearidade obtida para a medida na faixa de 1 mbar – 10 mbar.

De modo geral, D'AGOSTINO^b (2005) descreve o modelo de deposição como segue. O filme obtido pela polimerização de TEOS não tem composição uniforme, na sua superfície a composição é de 22:54:29 para C:Si:O respectivamente, o que corresponde a uma mistura de polimerização de TEOS e sílica, em camadas inferiores a quantidade de carbono decai para 4,13% enquanto a relação O:Si é de 58:38, isto é, SiO_x, SiC e resíduos orgânicos estão presentes.

Outro organo-silano muito comum para obtenção de filmes adsorventes é o hexametildissilazana (HMDS). Este reagente tem como característica ser um modificador de superfície (GERSTENBERG, 1990; LAMENDOLA, 1998; PARK, 1990; NOVOTNY, 1989). Dentre as propriedades mais utilizadas deste material está seu caráter hidrofóbico, que favorece a proteção de superfícies (MEX, 1998; FRANCKE, 1997), e as propriedades ópticas dos filmes produzidos (SILVA^l, 2003; LEE^d, 2001; JOHNSON, 2001). Para proteção de superfícies, normalmente deseja-se filmes com pouca presença de radicais carbônicos, fator responsável pelo caráter hidrofóbico (D'AGOSTINO^a, 1990; LIM, 2005; OHGISHI, 2003). No entanto, em filmes adsorventes, hidrofóbicos ou resistentes à radiação ultravioleta, a presença de radicais carbônicos é altamente desejável (SILVA^j, 2003; TAN^b, 2001; PEREIRA, 2000).

Pelo controle das condições de processo, é possível a obtenção de filmes de HMDS aderentes a uma série de materiais, como papel, alumina, polipropileno ou silício (NOGUEIRA, 2000), e que se apresentam adsorventes a compostos orgânicos polares a apolares, mas não são oleofóbicos. Também é possível posterior tratamento em ácidos e bases fortes, para modificar sua resistência à corrosão e torná-los mais hidrofílicos (TAN^a, 1999; PEREIRA, 2000). A resistência à água de filmes a base de HMDS também os torna muito interessantes para proteção de superfícies, pois quando utilizados para proteger um material supercondutor, mantiveram suas propriedades mesmo quando submersos por mais de 48 horas (XINYU, 1997).

A composição química dos filmes é influenciada principalmente pela temperatura e potência da descarga. O aumento da temperatura provoca aumento do caráter inorgânico dos filmes, pois ocorre diminuição da concentração de ligações Si – H e também ocorre aumento da decomposição dos grupos metila, o que favorece a ocorrência de ligações cruzadas entre os átomos de silício e radicais hidrogenados (NOGUEIRA, 2000). O aumento da potência da descarga igualmente provoca remoção mais acentuada dos componentes orgânicos e hidrogênio.

As propriedades de adsorção de reagentes orgânicos nos filmes a base de HMDS mostraram que estes são úteis para o desenvolvimento de sensores. Testes em sensores baseados em microbalança de quartzo (SILVA¹, 2003) e no interferômetro March-Zehnder (SIARKOWSKI^a, 2006; SIARKOWSKI^b, 2012) mostraram que estes filmes podem ser utilizados para diminuição do limite de detecção de VOCs e ainda podem ser utilizados como camadas promotoras aderência (NOGUEIRA, 2000). Quando obtido em reator capacitivo de eletrodos externos e em 13,56 MHz, os filmes apresentam pouca resistência mecânica e facilidade de adesão a polímeros orgânicos (CARVALHO^b, 2006). Estas propriedades são semelhantes às do filme obtido utilizando-se hexametil-disiloxano (HMDSO), que foi utilizado para adesão de camadas de polimetil-metacrilato (PMMA – acrílico) na produção de dispositivos MEMS (HIRATSUKA, 2004). Este último foi obtido em frequência de 10 MHz e acoplamento indutivo, mas os eletrodos também são externos (NAKANISHI, 1996).

Muito embora os filmes a base de HMDS sejam mais facilmente obtidos em baixa frequência, filmes obtidos a 13,56 MHz também podem apresentar algumas das características descritas anteriormente. Nessa frequência, é possível obter misturas de polímero de HMDS com outros reagentes, tais como tetraetoxi-silana (TEOS) e n-hexano (CARVALHO^b, 2006).

LIMA^f (2009) desenvolveu e caracterizou um equipamento de plasma para deposição de filmes finos cuja principal característica é a obtenção de filmes heterogêneos, com presença de *clusters*. Com este equipamento foi possível obter filmes a base de HMDS e inclusive variar propriedades como índice de refração ou perfil em topografia, principalmente com alterações no modo de admissão de reagentes e localização do substrato. Este equipamento, que será utilizado neste trabalho, foi construído de modo a otimizar a deposição de materiais que requerem reações do tipo íon/molécula, contudo, muitas hipóteses não foram ainda averiguadas.

2.2.3 Polimerização por plasma de compostos orgânicos oxigenados

É possível, com o uso de plasma, a obtenção de filmes orgânicos em larga faixa de polaridade. Especial destaque é dado aos obtidos a partir de reagentes orgânicos oxigenados, pois a partir destes reagentes é possível produzir filmes adsorventes e hidrofílicos. A capacidade de adsorção de água é devida principalmente à eletronegatividade do átomo oxigênio, o que confere aos materiais a propriedade de interagir com compostos polares, criando de pontes de hidrogênio. LIMA produziu, usando plasma capacitivo e fonte de frequência de 40 kHz, filmes hidrofílicos e altamente

adsorventes de VOC's (LIMA^a, 2004; LIMA^b, 2005), sem, no entanto, apresentar resistência a variação de pH (LIMA^c, 2007). Estes materiais foram obtidos utilizando-se éter etílico, acetato de etila e acetato de metila, reagentes que possuem radicais carbônicos de cadeia curta unidos pelo heteroátomo oxigênio. Utilizando-se 2-propanol, NASCIMENTO FILHO^b (2003) obteve filmes mais polares que os obtidos a base de éteres e ésteres, com formação de nano-ilhas. A formação de ilhas de deposição também foi observada em filmes obtidos a partir de acetaldeído (LIMA^c, 2007), que se apresentaram menos polares que os obtidos a partir do 2-propanol, mas não foram observadas nos filmes obtidos com éteres e ésteres, o que indica que a estrutura química e a polaridade do reagente base são primordiais para a formação destas ilhas. Portanto, com esta técnica é possível obter facilmente e a baixo custo um material com dimensões nanométricas. Uma alternativa ainda não testada é o recobrimento desta ilha por outros filmes finos, o que poderia criar um efeito de repelência por rugosidade (*lotus effect*) (NAKAJIMA, 2000; QINGJUN, 2006).

2.2.4 Polimerização por plasma de compostos orgânicos fluorados

Filmes poliméricos polares podem ser obtidos com uso de reagentes oxigenados, mas também a partir de reagentes fluorados (Patent Number: 6403744, 2002; BILLERBECK, 2002; MILLARD, 1976; ZHUANG, 2005). Polímeros fluorados normalmente são hidro-oleofóbicos (PHANI, 2006), são resistentes à corrosão e temperatura, mas não são adsorventes, e já foram utilizados nas mais diversas aplicações tecnológicas, tais como microeletrônica (GURUVENKET, 2008), biomateriais, têxtil, empacotamento, e outras, principalmente como protetor de superfície (FRACASSI, 1999). Também foram utilizados filmes finos fluorados como material de baixa constante dielétrica (ENDO, 1999; HAN^b, 1998), bem como retardante de fogo (ERRIFAI, 2004), membrana seletiva (OH, 1995; GÖRBIG, 1998) e materiais ópticos com baixo índice de refração (TULLIS, 2004).

Filmes finos a base de tetrafluoretileno foram depositados utilizando-se reator com campo magnético e frequência da fonte de 10 kHz (SATO^a, 1989). Os filmes apresentaram cadeia longa e poucas ligações cruzadas quando a potência era mantida baixa, por volta de 10 W. Quanto à posição, os filmes obtidos próximos ao toróide (anel luminoso gerado pela aplicação do campo magnético) apresentaram maior presença de CF₃ que os filmes que foram obtidos em outras partes do reator, e a quantidade de carbono detectada nos filmes também foi menor. Quando utilizado plasma DC, observou-se que ocorria quimiossorção de compostos fluorados na superfície de um substrato de

alumínio, mesmo em alto vácuo (YASUDA^c, 2001). A análise da polimerização sequencial dos reagentes utilizados, hexafluoretileno e trimetil-silano, mostraram que ocorre a incorporação de flúor nos filmes e também problemas de adesão do filme de trimetil-silano, fato que não foi observado quando este reagente é utilizado previamente.

A sensibilidade de filmes orgânicos a óleos poderia ser controlada com o uso de filmes fluorados. Entretanto, as condições necessárias para deposição de filmes fluorados, que são geralmente obtidos em altas potências e baixas pressões (FAVIA, 1998), são diferentes das utilizadas para obtenção de filmes a base de reagentes orgânicos ou organo-silanos. No caso destes últimos, o mecanismo de polimerização é normalmente por reações íon/molécula (JIAO, 2005; CALE, 1992; REN^b, 2003, XAVIER, 2002), com pouca energia, enquanto os fluorados requerem maior energia.

Com uso de plasma pulsado, é possível, controlando a duração do pulso, manter ou não a função química de moléculas de compostos fluorados (HAN^a, 2000). É também possível obter plasmas com baixa energia, e, com isso, a produção de espécies neutras é maior quando comparada à produção de íons, o que ajuda a preservar a estrutura da molécula (BAUER, 2005). No entanto, algumas modificações foram feitas, como o uso de ativação térmica, para aumentar a taxa de deposição (LIMB, 1999). Em plasmas com frequência na faixa de RF, a polimerização de compostos fluorados é mais rápida que a de hidrocarbonetos (KUROSAWA, 2000), provavelmente devido aos mecanismos baseados em radicais livres. Contudo, com poucas exceções (ALCOTT, 2004), não foram encontradas muitas referências onde reações íon-molécula são exploradas para formação de filmes.

Quanto ao impacto ambiental, para os compostos fluorados normalmente utilizados em plasma, FRACASSI (1999) determinou que a contribuição para o aquecimento global é mínima, contudo, algumas moléculas, como por exemplo o anidrido trifluoroacético, podem gerar grandes quantidades de CF₄ e C₂F₆, gases responsáveis por grande impacto ambiental.

Outro reagente utilizado para polimerização por plasma é o metil-nonafluoro(iso)butil-éter. Com este reagente produzem-se filmes que são permeáveis a compostos orgânicos, resistentes a ambientes agressivos e são, também, oleofóbicos (LIMA^f, 2009). Além disso, estes filmes apresentam uma superfície pouco rugosa, provavelmente devido à deposição por radicais livres. Este resultado é distinto do normalmente obtido com TEOS. Devido à boa capacidade de cobertura de degrau, os filmes de TEOS podem ser depositados em um grande número de topografias distintas, como as apresentadas em microdispositivos, onde é grande a presença de trilhas de alumínio, muito

comuns em sensores. A co-deposição de HFE e TEOS não foi ainda avaliada, contudo, deve apresentar vantagens, já que aliando-se as propriedades dos dois materiais distintos pode-se beneficiar tanto a adsorção, principalmente de água, quanto a resistência dos filmes contra ataque por ácidos ou bases,.

2.2.5 Obtenção de materiais compósitos

Materiais compósitos são muito utilizados em produtos com alto valor agregado principalmente devido à variação das propriedades químicas, físicas e elétricas, obtidas essencialmente alterando-se os materiais dispersos na matriz e suas dimensões (CAMARGO, 2009; HUSSAIN, 2006). São, portanto, muito utilizados no setor eletroeletrônico, e em especial em dispositivos MEMS (KO, 2007). Porém, enquanto os compostos orgânicos são comumente utilizados para produção de partes e peças por usinagem (CAMARGO, 2009), os compósitos são mais facilmente utilizados no desenvolvimento de sensores, por exemplo, como camada sensível ao que se quer detectar ou para retenção de algum interferente. Com isso, é possível produzir uma enorme gama de “materiais sensores” – ou seja, materiais de algum modo sensível a um grupo de substâncias – a partir de compósitos, especialmente de materiais orgânicos, e usando para tal tanto produção por via úmida quanto por via seca (HUSSAIN, 2006; BAI, 2007).

Quando aos processos úmidos, a síntese por sol-gel é bastante comum para obtenção de compostos tão diversos como nanocompósitos com propriedades úteis para detecção de diferentes substâncias (SU, 2006) ou materiais extremamente porosos, porém igualmente sensíveis a determinados compostos, como por exemplo, água (YADAV, 2010). Com a Química do silício e síntese por sol-gel, é possível fabricar materiais porosos e com sítios ativos, úteis na fabricação de microdispositivos (ZHANG, 2008), como sensores de umidade, uma vez que a tecnologia é compatível com os processos em Microeletrônica (WALCARIUS, 2009).

Apesar da importância tecnológica, poucos esforços são encontrados na obtenção de materiais compósitos por via seca. Quanto à deposição é vantajoso o uso de plasma principalmente porque os filmes podem apresentar características únicas e a interação e/ou modificação do substrato é pequena (BOON, 2007). Utilizando-se (TEOS), é possível obter materiais porosos e, em muitos casos, com propriedades superiores às dos materiais obtidos por sol-gel, tais como menor diâmetro de poro, manutenção dos radicais carbônicos, obtenção de filmes finos ou camadas extremamente finas, da ordem de nanômetros (LIMA^g, 2009), que não é facilmente conseguido por via úmida. Isto

torna tais filmes úteis na área de MEMS e/ou sensores, principalmente os utilizados para controle de emissão de compostos orgânicos voláteis (HUSSAIN, 2006). Além disso, o filme a base de TEOS apresenta boa aderência tanto em silício como em substratos orgânicos. Por estas propriedades únicas, LI^b (2006) sugeriu a produção em duas etapas de sílica porosa útil na detecção de umidade: produção do filme por via úmida e reação na superfície dos poros com plasma de oxigênio.

É também muito comum o uso de partículas, com diâmetros variando desde nanômetros a alguns micrômetros, para o desenvolvimento de sensores (YAMAZOE, 2005; HUANG, 2003; PEREZ, 2003; SHCHUKIN, 2004; SHI, 2004, YANG, 2007). Estas partículas podem ser tratadas em plasma para ter suas propriedades superficiais modificadas ou mesmo serem utilizadas para formar materiais compósitos (KERSTEN, 2001), sendo que, neste último aspecto, podem ser tanto inseridas na região do plasma quanto serem produzidas durante o processo (DENES, 2004). Para inserção das partículas no plasma, normalmente é necessário um leito fluidizado (HANABUSA, 1997) e a fonte de potência usualmente tem frequência na faixa de RF, tanto para acoplamento indutivo (HAIBER, 2003) quanto capacitivo (BRUSER, 2004). Porém, em geral o acoplamento é feito com eletrodos externos, em pressões altas, ou mesmo atmosférica (TENDERO, 2006; OGAWA, 2001; SAWADA, 1997). Quanto à produção de partículas durante o processo, é necessária reação simultânea de diferentes reagentes, e nestas condições a possibilidade de formação de compósito é bem pequena. Neste aspecto, novos processos vêm sendo propostos, como atomização de solução na região de plasma (ROSS, 2006), ou coleta das partículas após a região do plasma (BUBERT, 2003).

Para o desenvolvimento de sensores, as partículas podem ser tanto inorgânicas como orgânicas. Dentre as inúmeras possibilidades, destacam-se os polissacarídeos, como amido e celulose. O amido, por exemplo, pode ser empacotado (plastificado) para a produção de filmes transparentes com alta condutividade iônica (REGIANI, 2000; DRAGUNSKI, 2002; LOPES, 2005), o que torna tais filmes promissores no desenvolvimento de sensores biológicos e de umidade (ADHIKARI, 2004). Compósitos com partículas de amido também apresentaram boa resposta elétrica na detecção de VOCs (LIMAⁿ, 2012). A celulose, quando modificada pela polimerização por plasma de HMDS, pode atuar como uma membrana seletiva para compostos orgânicos (SILVA^j, 2003; TAN^b, 2001). Outras aplicações vão desde fabricação de cosméticos até células de combustível ou transporte de medicamentos (GAO, 2009; HONG, 2011; CIRIMINNA, 2011). Por fim, compostos orgânicos, inclusive amido, podem ser utilizados na produção de carbono ativado, largamente utilizado como fase estacionária em cromatografia.

Assim, materiais heterogêneos podem apresentar propriedades distintas dos materiais “puros” e, de certa forma, abranger propriedades de ambos os materiais. A possibilidade de obtenção de filmes finos heterogêneos será avaliada neste trabalho, de forma a obter um filme adsorvente para água e VOCs, útil para a aplicação em sensores ou estruturas miniaturizadas.

2.2.6 Modos de Deposição

Para permitir a obtenção de filmes finos com características diferentes, principalmente em polimerização por plasma, novos métodos foram desenvolvidos. CHO^c (1986), por exemplo, mantinha potência de plasma baixa durante intervalos de tempo (15 a 120 segundos) para permitir difusão dos reagentes em amostras porosas de poliuretano e posterior reação, o que permitiu alteração na permeação de água. CARVALHO^j (2005) confinou o reagente TEOS na câmara de processo, com pressão controlada e sem fluxo de reagente, para modificar a sua polimerização. Com isto, conseguiu aumentar o tempo de residência das espécies ativas responsáveis pela formação do material, com o conseqüente aumento da taxa de deposição, pois havia maior possibilidade destas espécies reagirem. Por outro lado, havia constante alteração na superfície do filme, principalmente devido a fenômenos secundários ao plasma, como a degaseificação. Assim, substratos com alta taxa de degaseificação, como sementes, foram recobertas por material que auxiliava na germinação e protegia da exposição à umidade (CARVALHO^m, 2006), mas que não era possível de ser obtido pelo modo convencional de deposição (com fluxo constante de reagente).

A idéia de câmara fechada também foi explorada por YASUDA^e (2004) para avaliar as espécies ativas que se formavam em plasma DC, utilizando-se trimetil-silano (TMS) como reagente. Assim, verificou-se que em plasmas que poderiam resultar em polimerização as espécies ativas encontravam-se muito próximas do catodo, o que era evidenciado por uma luminosidade intensa nesta região (*catode glow*), e estes componentes responsáveis pela formação dos filmes eram gerados pelo choque de elétrons de baixa energia com as moléculas do reagente.

SILVA^j (2003), para promover a deposição de duas camadas distintas, de forma que não houvesse uma interface bem definida e assim promover boa aderência entre elas, desenvolveu a técnica de *intermixing*, que era obtida inserindo-se inicialmente o reagente que formará a camada inferior, e durante alguns instantes é feita a inserção dos dois reagentes até que a admissão do primeiro é encerrada. Com isto, filmes aparentemente incompatíveis são obtidos juntos, pois as espécies ativas dos dois reagentes podem interagir durante alguns instantes.

A deposição em duas camadas bem distintas é muito usual para diversas aplicações, principalmente em microeletrônica. No entanto, quando filmes poliméricos não são aderentes, obtém-se uma deposição descontínua do filme superior em relação ao inferior. NASCIMENTO FILHO^b (2003) obteve, sobre um filme a base de hexametildissilazana (HMDS), uma camada descontínua na forma de nano-ilhas, com dimensões variando desde nanômetros até alguns micrometros, utilizando-se o 2-propanol como reagente da camada superior.

Também foi testada a possibilidade de deposição de filmes em reatores com um terceiro eletrodo, que também é outro ponto de inserção de reagentes. No caso, uma tubulação de aço inoxidável na forma de anel, com diâmetro de 0,25 polegada e orifícios de 1 mm de diâmetro homogeneamente distribuídos foi utilizada como terceiro eletrodo, sendo ainda possível aplicação de potencial elétrico, ser mantido aterrado ou flutuante. Nesta configuração, com fonte de 40 kHz, foi possível verificar que propriedades dos filmes poderiam ser completamente alteradas (NASCIMENTO FILHO^b, 2003), uma vez que é possível obter espécies neutras do reagente e espécies ativas do plasma muito próximas da superfície. No entanto, o uso de terceiro eletrodo causou significativas alterações nas condições do plasma, distorção da região de plasma, com diminuição da área útil para obtenção de filmes e grande aumento na ocorrência de plasmóides. Ainda assim, é possível aumento das reações íon/molécula com o uso deste sistema que, aliado a fonte de baixa frequência, permite moderada quebra das moléculas, alta taxa de deposição e grande diversidade de materiais poliméricos obtidos (YASUDA^a, 1985).

2.2.7 O Plasma DC e uso de campo magnético

Embora não tão comum quanto plasmas de alta frequência, o uso de plasmas DC têm aumentado nos últimos anos (NEMA, 2004). Por apresentar características distintas dos outros tipos de plasmas, serão apresentados os principais motivos seu uso na obtenção de materiais poliméricos.

A Figura 2.1 apresenta de forma esquemática as principais regiões observadas em plasmas do tipo DC. As regiões de plasma DC são separadas em três grupos distintos, chamadas de região anódica (que contém as regiões de luminescência anódica e espaço escuro anódico), coluna de plasma (que contém as regiões de luminescência negativa, espaço escuro de Faraday e coluna positiva) e catódica (que contém as regiões de região escura de Aston - *Aston Dark Space*, bainha de luminescência catódica e espaço escuro catódico). Destas, as regiões de luminescência negativa, na

coluna de plasma, e espaço escuro catódico são consideradas fundamentais para a existência de plasma.

Em reatores do tipo DC, a variação de potencial ocorre principalmente entre o anodo e o catodo, ou mais propriamente, entre as regiões anódica e catódica. Na coluna positiva são gerados parte dos elétrons secundários responsáveis pela ionização do gás. Na região catódica, os íons são acelerados e colidem com o eletrodo, o que gera remoção por *sputtering* e mais elétrons secundários (LEVATON, 2004).

As regiões que compõe o plasma podem ser melhor visualizadas (estar melhor delineadas) de acordo com a pressão, e estarem próximas ou não dos eletrodos, porém, para deposição de filmes finos, as regiões importantes para ionização devem estar muito próximas do substrato, que em geral está sobre o catodo (TAO^a, 1996). Também é possível, em plasmas DC, variar a localização das regiões de plasma, o que pode também alterar as regiões de maior ionização (bainha catódica), o que permite que a deposição ocorra também acima do catodo, mas com o inconveniente de aumento da temperatura do substrato (MOROSOFF, 1978).

Figura 2.1: Diagrama das principais regiões em plasmas DC e as características mais importantes para o processo de deposição (LIMA^f, 2009).

O uso de campo magnético é bastante comum principalmente para auxiliar a definir as regiões de grande ionização. Por exemplo, SATO^b (1989), com uso de campo magnético, pôde reduzir a tensão de *breakdown* (tensão necessária para iniciar o plasma) em pressões altas (maiores que 100 mTorr). Quando em pressões baixas pôde-se obter, além da menor tensão, plasmas mais

estáveis e confinados. Além disso, moléculas pequenas, em geral, exigem maior tensão para iniciar o plasma, o que torna recomendado uso de campo magnético. Com o uso de campo magnético é possível um aumento da taxa de deposição, pois se evita perda dos elétrons responsáveis pela ionização (MOROSOFF, 1978), aumentando-se com isto a probabilidade de ocorrência de colisões entre elétrons e moléculas, favorecendo a formação de espécies ativas. O uso de campo magnético é mais comum no anodo, pois torna o plasma mais estável entre 10^{-3} Torr a 1 Torr (TAO^a, 1996). A região de luminescência negativa se aproxima do catodo, e a temperatura eletrônica é maior no centro dos ímãs. TAO^b (2002) observa que a remoção por bombardeamento é menor quando do uso de vapores orgânicos, e que, com o uso de trimetil-silano (TMS), as taxas de deposição foram relativamente maiores que quando utilizado plasma em alta frequência, com índices de refração dos filmes obtidos também maiores.

Também é possível confinar o plasma em uma região de interesse. Isto pode ser feito tanto com o próprio campo magnético quanto com um material isolante, como o realizado ZHAO^b (2000), que utilizou um tubo de vidro e verificou que a distância entre a borda e o catodo afeta o plasma (luminescência negativa).

As configurações, tanto da fonte de plasma, quanto características dimensionais da câmara, eletrodos, materiais de isolamento internos (para confinar o plasma), uso de campo magnético e pontos de admissão de reagentes podem privilegiar ou mesmo evitar a formação de filmes finos e suas propriedades. Este trabalho optou pela utilização de um reator de plasma tipo *anode magnetron torch* e a utilização de reagentes distintos, admitidos durante o processo de deposição em distâncias diferentes em relação ao porta-substratos, de forma a obter materiais com estruturas semelhantes a óxido de silício mas com relativamente grande quantidade de espécies orgânicas ou mesmo fluoradas, de forma que estes possam ser utilizados no desenvolvimento de sensores de umidade ou VOCs ou serem utilizados em estruturas miniaturizadas para formação de misturadores passivos, utilizando-se para tal, deposição a partir do reagente TEOS ou TEOS e HFE por co-deposição.

2.3 Microestruturas, MEMS e μ TAS

É notória a grande evolução das áreas de Engenharia Química, Química e Biologia com a miniaturização no sentido geral. A miniaturização levou a um rápido desenvolvimento de estruturas MEMS, onde sensores, atuadores e sistemas eletrônicos foram simultaneamente produzidos e integrados (PETERSEN, 1995). Em Engenharia Química, a criação de menores equipamentos para

controle, como válvulas, permitiu o desenvolvimento de reatores mais eficientes. Na área Química, foi possível o desenvolvimento do μ TAS, que trouxe benefícios tanto para a preparativa quanto a analítica, pois com sistemas miniaturizados e integrados é possível manipulação de amostras em volumes muito pequenos (ROOIJ, 2003; HANRAHAN, 2004; SILVA^m, 2006). A redução do volume das amostras induz, por consequência, a produção de sensores e detectores cada vez mais eficientes, e também induz ao desenvolvimento de dispositivos para pré-tratamento de amostras (LICHTENBERG, 2002; OGREN, 2003). Sistemas miniaturizados, por utilizarem menos recursos tanto na produção quanto na utilização, também contribuem para o desenvolvimento de tecnologias limpas, uma vez que a redução das dimensões também ajuda a reduzir o consumo de reagentes, e alguns destes ainda são ambientalmente incorretos (MAIDER, 1999; SHADMAN, 2000; SILVA^m, 2006).

Estruturas miniaturizadas, micro ou meso estruturas, já foram desenvolvidas para uma série de aplicações, como separação ou remoção de compostos químicos, medidas eletroquímicas, catálise e remoção de microorganismos em amostras complexas (SILVA^m, 2006). Dentre estas, um bom exemplo são as estruturas de pré-concentração para testes de explosivos, drogas e VOC's desenvolvido pela Sandia Lab. – EUA, no intuito de obter um sistema completo de análise (SAND2001-1997, 2001; LINDNER, 2001; PARMETER^b, 2000; PARMETER^a, 2001). Alguns sistemas foram miniaturizados e projetados para serem integrados a outros, como cromatógrafos a gás (MITRA^a, 1996; MITRA^b, 1996; FENG, 1998; MITRA^c, 1998; GUO, 2000; MITRA^e, 2003) ou líquido (MITRA^d, 2000). Matrizes de eletrodos, úteis para a investigação de sistemas químicos, bioquímicos ou mesmo a avaliação de novos materiais também foram desenvolvidas, (DARIO, 2000; FEENEY, 2000; KALLIO, 2004; HANEIN, 2002; DEVIN, 2000; XIA, 2000; CANSELL, 2003), uma vez que medidas eletroquímicas são fundamentais nestes casos.

Filmes nanoestruturados ou com existência de *clusters* foram utilizados para catálise, e a similaridade com processos de microeletrônica é uma grande vantagem (DANIEL, 2004; BRAVO, 2004; GÖRKE, 2005). Assim, filmes porosos obtidos a partir de organo-silanos (HATTON, 2005) ou a partir de metais (BRAUNSTEIN, 2000), filmes nanoestruturados (SCHMID, 1999), ou mesmo metais depositados sobre óxido (FU, 2005) já foram testados, sendo os nanoestruturados, até o momento, os mais promissores. Outro fator a ser comentado é que muitas estruturas usadas na retenção e/ou pré-concentração requerem filmes adsorventes (SILVA^l, 2003), e muitos destes são obtidos por polimerização por plasma (SILVA^m, 2006).

Um dos métodos muito utilizados para o desenvolvimento de estruturas miniaturizadas é a redução escalonada de estruturas macroscópicas utilizadas em plantas químicas. (NASCIMENTO FILHO^d, 2006; CARVALHO^a, 2005; LIMA^b, 2005; SIMÕES, 2006; SILVA^e, 2010). As estruturas em questão, cuja parte responsável pela atuação em geral é formada por um microcanal ou uma constricção, apresentam algumas vantagens, como uso de ferramentas comuns de usinagem para fabricação e uso de materiais poliméricos de baixo custo e fácil obtenção, como acrílico. Estas estruturas podem ser desmontadas com facilidade e, por geralmente serem fabricadas em material transparente, podem ser avaliadas por microscopia óptica. A facilidade de obtenção também permite uso em ensino de operações unitárias (STROEBE, 2001; FELDER^b, 2000; FELDER^a, 2004; SILVA^g, 2010), mesmo porque o uso em educação não requer, na maioria dos casos, uso de laboratórios e materiais muito custosos (WILLIAMS^b, 2002; WILLIAMS^a, 2003), nem reagentes com alta toxicidade. Outra vantagem no desenvolvimento destas estruturas é a sinergia entre simulação e prototipagem (DAHLM, 2002), o que permite que modelos desenvolvidos em microcomputador sejam rapidamente produzidos e testados. Neste aspecto, o uso de detectores e sistemas de fluxo de baixo custo têm especial importância para testes, tanto de microestruturas quanto de novos materiais, como as técnicas de microbalança de quartzo ou detectores baseados em óxido de estanho, que serão melhor descritos a seguir.

Uma especial atenção deve ser dada aos dispositivos miniaturizados para mistura. Na área de Engenharia Química, capacidade de realizar misturas eficientes é uma das mais importantes operações unitárias e a necessidade de miniaturização é atualmente um grande desafio (MANSUR, 2008, HESSEL, 2005). Isto ocorre porque em dimensões reduzidas a mistura é muito dependente de efeitos de advecção. Em geral esses efeitos são conseguidos projetando-se dispositivos onde o fluxo muda abruptamente de direção, por exemplo, pela existência de uma trincheira (*trench*), o que requer, portanto, formação de dispositivos tridimensionais. Desta forma, as dificuldades já aparecem durante o projeto, já que são necessários desenhos intrincados, o que gera, por consequência, um processo de produção muito complexo. Uma forma de simplificar o processo de mistura é modificando a seletividade de superfícies hidrofílicas ou hidrofóbicas em regiões específicas. Com isto, um fluido que passa num canal com diferentes regiões pode sofrer mistura (SWICKRATHA, 2009) ou segregar do fluxo (YAMASAKI, 2010), de modo a tornar possível a formação de gotas com duas fases imiscíveis, tudo isto dependendo do correto desenho destas áreas hidrofílicas ou hidrofóbicas. Uma forma simples de alterar a energia de superfície é com a deposição por plasma de filmes finos (DESMET, 2009). Alguns dispositivos tridimensionais podem ser modificados ou até

melhorados com o uso de pequenas superfícies hidrofílicas ou hidrofóbicas. Um grande exemplo são microcanais tridimensionais, que são úteis na produção de colunas em microssistemas cromatográficos. As condições da superfície podem ser modificadas para obtenção de várias propriedades úteis em sistemas *spray* ou microrreatores (LIMA^b, 2005; LIMA^h, 2009; SILVAⁿ, 2010). Assim, uma superfície modificada pode apresentar uma série de novas propriedades, como biocompatibilidade, resistência a ambientes agressivos, adsorção seletiva de alguns materiais, etc.

A miniaturização também é um dos temas mais importantes no desenvolvimento de sensores e que estabelece novos parâmetros para o desenvolvimento de novos materiais. Assim, uma etapa crítica, especialmente na detecção em fase líquida, é obter uma camada sensível que seja igualmente resistente a condições ambientais adversas, como na presença de ácido, e seletiva a uma grande variedade de componentes. Neste contexto, são bons exemplos a língua eletrônica e biossensores (GHASEMI-VARNAMKHASTI^a, 2011; GHASEMI-VARNAMKHASTI^b, 2010) juntamente com os sistemas de cromatografia e pré-concentração (PIJOLAT, 2007). A biocompatibilidade é também requisito obrigatório para uma série de outros dispositivos, como aqueles utilizados para manipulação de células (NI, 2009). Devido às pequenas dimensões, estas superfícies são geralmente obtidas por processos de deposição plasma. Porém, não é comum a adição de micro ou nanopartículas para aumento da área superficial e, por consequência, da eficiência.

2.4 Técnicas de caracterização de filmes finos

Além da técnica de microbalança de quartzo, outras técnicas são requeridas para caracterização de filmes, finos ou espessos, principalmente para obtenção de informações químico-estruturais dos materiais. Assim, uma breve descrição de outras técnicas utilizadas é apresentada a seguir. Em alguns casos foi necessário desenvolver uma metodologia própria para aplicação de algumas técnicas e estas serão apresentadas posteriormente.

2.4.1 A microbalança de quartzo (*Quartz Crystal Microbalance* – QCM)

A Microbalança de Quartzo é uma técnica muito versátil para análise de filmes finos e também de novas estruturas. A técnica baseia-se na variação da frequência de um circuito oscilador, que ocorre quando um cristal piezelétrico de quartzo é submetido a um potencial elétrico alternado (VARELA, 2000).

O cristal, cortado em finas lâminas e com cada uma das superfícies recobertas por um material condutor, apresenta uma frequência de vibração natural e, ao ser estimulado pelo potencial elétrico oscilante, ajustará a frequência da oscilação à sua frequência de vibração. Esta frequência pode ser alterada mediante alteração nas condições elétricas do circuito, mas também por alterações mecânicas do cristal. Quando ocorre alteração da massa total do cristal, quando, por exemplo, algum material é posto em contato com a sua superfície, ocorrerá queda na frequência de oscilação do circuito (controlada pelo cristal), e, medindo-se a variação em frequência, obtém-se o valor da massa aderida à superfície, que será, segundo Sauerbrey, proporcional à constante do sistema, ou:

$$\Delta m = -K \cdot \Delta f \quad (1),$$

onde, Δf é a variação de frequência de ressonância em Hz, e K é a constante de proporcionalidade. Sendo A a área piezeletricamente ativa, f_0 a frequência original do cristal, μ_c a massa reduzida e ρ_c a densidade do fluido que passa pelo cristal, a constante K pode ser obtida pela expressão (2):

$$K = \frac{A \sqrt{\mu_c \rho_c}}{2 f_0^2} \quad (2).$$

As expressões demonstram, portanto, que a adição de massa corresponde a uma queda na frequência de oscilação, e a remoção, aumento na frequência.

O que torna a técnica de microbalança de quartzo útil para análise de materiais sensores ou seletivos é a possibilidade de detecção de reagentes na faixa de nanogramas. No entanto, ela não é eficaz para detecção de grandes massas, pois a variação de frequência recomendada é inferior a 2% do nominal do cristal. Também é possível detecção em fase gasosa ou líquida, o que torna a técnica bastante interessante para testes de adsorção de filmes finos. Em fase líquida, apenas é necessária maior atenção a variações na viscosidade do meio ou nas propriedades viscoelásticas do material depositado, pois estas podem dificultar a obtenção das medidas.

Quanto à aplicação para testes de estruturas, é necessária a construção de um sistema de injeção em fluxo, ou seja, é necessário utilizar a técnica como um equipamento FIA (*Fluid Injection Analysis*) (LI^a, 2009). Assim, é comum que os cristais utilizados para detecção sejam recobertos por materiais já conhecidos, para melhorar o limite de detecção ou tornar a microbalança de quartzo seletiva ou específica a determinada classe de compostos. Também é necessária especial atenção ao

sistema de admissão e coleta dos dados, geralmente feitos ao longo do tempo (SANTOS^a, 2006). Quanto ao local onde é posicionado o cristal, deve-se evitar que ele seja comprimido, e a cela deve ter geometria tal que não haja vazamentos nem volumes mortos, e neste quesito, simulação pode ser requerida.

Quanto à miniaturização e/ou integração com MEMS, a técnica de microbalança de quartzo já foi profundamente estudada. A miniaturização da câmara onde o cristal se encontra é maior a cada desenvolvimento, tanto na indústria como na pesquisa acadêmica, o que atende as necessidades da área de sensores e/ou MEMS. O grande interesse pelo uso da técnica de QCM para desenvolvimento de sensores aumentou significativamente o número de publicações, que, segundo VASHIST (2011), foi aproximadamente 4000 na primeira década desse século. Assim, a técnica de QCM é utilizada para detectar desde VOCs e umidade no ar até glucose em sistemas médicos ou bactérias em um fluido. A área de biosensores, por sua vez, é altamente dependente da técnica (COOPER, 2007).

QCM miniaturizados utilizam fluxos menores que 1 μ L/min e são úteis para avaliação de mecanismos celulares (OHLSSON, 2010). A miniaturização também trouxe maior estabilidade ao sinal e melhor resolução, permitindo que vários cristais fossem usados como detectores em um único sistema FIA (TUANTRANONT, 2011).

2.4.2 Medidas de ângulo de contato

Quando dois materiais ou mais entram em contato, o ângulo formado pela interação destes materiais, denominado ângulo de contato, traz informações necessárias ao entendimento de uma série de fenômenos. Esses ângulos estão não só relacionados às propriedades superficiais do material como também ligados a características químicas ou estruturais desse material. Assim, propriedades como físico-químicas das superfícies e condições das interfaces, estudos da tensão superficial além da isoterma de adsorção podem ser avaliados pela técnica de ângulo de contato, isto sem considera o uso em conjunto com a aplicação de modelos, como por exemplo o modelo de Langmuir para adsorção de um reagente sobre um sólido (ADAMSON, 1997; SHAW, 1975; ATKINS, 2006; SHOEMAKER, 1981). O estudo das interfaces, por sua vez, é fundamental não só para Engenharias como também para a física, a química e a biologia (RABOCKAI, 1979) e devido à importância, é inclusive pertencente à ementa de cursos de física dedicados às áreas biológicas, e ensinado em conjunto com outras propriedades mecânicas das superfícies (COELHO, 2002; DUNCAN, 1968; HUGHES, 1968; ABEQ, 2010). A técnica de ângulo de contato é também muito

utilizada para avaliação das características de adsorção de filmes (BRUSCHI, 2009) e do comportamento de fluidos em pequenas dimensões (SILVA^b, 2007).

Apesar da similaridade das técnicas de ângulo de contato, os equipamentos utilizados podem variar enormemente entre si, principalmente de acordo com a amostra sob análise. Assim, é comum o desenvolvimento de equipamentos específicos, como por exemplo, para análise do ângulo que bolhas de ar formam com o material sólido que está sofrendo flotação dentro de um líquido (SILVA^b, 2007), ou a medida de molhabilidade de elastômeros sobre gesso, para uso odontológico (PLESE, 2003) ou de eletrodos de células a combustível (PIRES, 2009), e, para cada caso, o tamanho da gota também pode variar. Assim, no primeiro caso a bolha é formada pelo processo de agitação, no segundo depende de destreza manual enquanto no terceiro há a preocupação de mantê-la entre 2 µL e 4 µL e precisão e exatidão melhor que 1%, para medida de ângulo de recuo e avanço, respectivamente.

No presente trabalho, um equipamento para análise do ângulo de contato formado por soluções aquosas de diversos reagentes orgânicos e inorgânicos sobre a superfície de filmes obtidos por polimerização por plasma foi desenvolvido e testado, conforme será descrito posteriormente.

2.4.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A técnica de XPS (*X-ray-photoelectron spectroscopy*) é muito interessante para estudo da composição química e estrutura de superfícies. Esta se baseia no efeito fotoelétrico, fenômeno primeiramente estudado por Einstein no início do século XX, e que consiste na emissão de elétrons de uma superfície quando irradiada por fótons, e que pode ser descrita pela equação (3).

$$E_k = E_b - h\nu \quad (3)$$

onde, E_k é a energia cinética dos elétrons removidos, E_b é a energia de ligação dos elétrons ao material, h é a constante de Planck e ν é a energia (em frequência) dos fótons incidentes. Assim, é possível, sabendo a energia fornecida (isto é, a frequência da luz incidente) e a energia resultante nos elétrons removidos, calcular a energia necessária para removê-los do átomo. Como a energia para remover o elétron depende da camada atômica a qual o elétron pertence, e esta energia varia conforme o material (átomos), é possível identificar a qual átomo este elétron pertenceu.

Esta é uma técnica qualitativa e quantitativa. Assim é possível identificar os átomos que compõem o material e também estabelecer as proporções desses átomos na amostra. Além disso, como a energia com que o elétron encontra-se ligado ao átomo é influenciada pelo ambiente químico ao seu redor, é também possível determinar a estrutura química do material. Outro fator a se considerar na análise de superfícies é que, como os elétrons removidos têm um caminho a percorrer, não há presença de elétrons de camadas mais profundas do material, pois estes não são capazes de vencer estas distâncias. Como resultado, apenas uma camada de até aproximadamente 5 nm de profundidade é possível de ser analisada, e por se utilizar fótons de raios X, pode ser considerada uma técnica não destrutiva e, portanto, muito útil para caracterização de polímeros orgânicos (BRIGGS, 1983).

2.4.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman

Para análise de materiais orgânicos, no estado líquido, sólido ou pó, estas duas técnicas apresentam características muito interessantes. Primeiramente porque são complementares, ou seja, as informações obtidas com uma delas não podem ser obtidas com a outra. Também porque as informações obtidas destas duas técnicas são referentes apenas aos modos de vibração das ligações químicas dos materiais estudados, e também dependem do ambiente na qual as ligações se inserem. Assim, não apenas as ligações, como também toda a estrutura do material pode ser avaliado com o uso destas duas técnicas.

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é baseada na interação de um feixe de luz na faixa do infravermelho profundo ao próximo com as ligações polares que compõe o material. As ligações polares que compõe o material tendem a absorver parte da radiação incidida, mas apenas de determinados comprimentos de onda, e estes são também dependentes da estrutura do restante do material. Assim, quando mais “cristalino” o material (isto é, com um arranjo atômico mais uniforme em composição e ligações químicas), mais bem definidos são os espectros. A definição da composição do material é feita observando-se quais comprimentos de onda foram absorvidos e quais não foram, o que exige, portanto, que além de ligações polares de interesse, o material possua um “corpo” suficiente para que a absorção seja passível de medição.

Já a técnica de Espectroscopia Raman apresenta como principal característica a capacidade de análise de ligações apolares. Nesta técnica, um *laser* com frequência conhecida é incidido sobre a amostra, excitando os modos vibracionais da amostra e, quando essa energia é emitida, parte dela é mantida nesses modos de vibração, ou seja, a frequência da luz emitida é menor do que a incidente. A técnica depende da polarizabilidade do composto, ou seja, as ligações apolares do material são as mais adequadas para absorver a energia. Uma grande vantagem desta técnica é o fato de que, por se tratar de um *laser*, é possível que uma área muito pequena do material seja analisada, o que torna esta técnica bastante útil para materiais heterogêneos, como compósitos. Assim como em Espectroscopia de Infravermelho, quanto mais homogêneo e bem estruturado é o material analisado, mais bem definidos são os picos obtidos.

2.4.5 Elipsometria

Para avaliação das propriedades ópticas de filmes, uma das técnicas mais interessantes é a elipsometria. Esta consiste num feixe de luz polarizada que é incidido sobre uma superfície polida e, se esta é recoberta por uma camada fina de material, as propriedades ópticas, como índice de refração, podem ser obtidas. Para tanto, é necessária informação sobre a espessura da camada (aproximada), e em geral, os resultados obtidos são bem coerentes e, inclusive, são afetados pela composição e estrutura química desta camada.

Uma vez que materiais polimerizados por plasma já foram utilizados no desenvolvimento de sensores ópticos (SIARKOWSKI^a, 2006; SIARKOWSKI^b, 2007), a técnica de elipsometria é muito interessante para avaliar filmes que serão utilizados como camadas sensíveis e/ou seletivas em sensores ópticos, criando-se assim uma etapa prévia de seleção, como será explicado posteriormente.

2.4.6 Sistema com Sensor de Óxido de Estanho

Para análise de filmes a serem aplicados em microestruturas ou testes de novos modelos é necessário uso de sistemas de apoio para detecção. Assim, sensores pequenos, ou arranjos de sensores, são bastante utilizados para análise qualitativa ou semi-quantitativa, como o nariz (RÖCK, 2008) e a língua eletrônicos (CIOSEK, 2007), e muitas vezes em equipamentos portáteis. Para

análises gasosas é muito comum o uso de um sensor de óxido de estanho e esses sensores já foram usados na detecção de VOCs (PASINI, 2004).

Este sensor apresenta baixo custo e alta sensibilidade a gases combustíveis, além de longa durabilidade. A sua seletividade a diversos vapores, no entanto, é baixa, e também pode ocorrer envelhecimento ou envenenamento. Além disso, sua sensibilidade pode ser afetada pela presença de água. Ainda assim, este tipo de sensor é um dos mais utilizados no nariz eletrônico, principalmente o TGS 2620 (Figaro, Japão) (BHATTACHARYA, 2008; FUCHS, 2008) e já foi utilizado inclusive para avaliação da catálise em microcanais (CARVALHO^f, 2008).

2.4.7 Sistema óptico baseado em interferômetro Mach-Zehnder

Dentre os sensores ópticos possíveis de se construir, os sensores baseados no interferômetro March-Zehnder apresentam bom conjunto de propriedades, como por exemplo, baixo limite de detecção (SIARKOWSKI^a, 2006; SIARKOWSKI^b, 2007). Como a construção do sensor exige que o índice de refração do filme que funciona como elemento sensor seja bem controlado, a técnica de elipsometria funciona como etapa de triagem.

Uma plataforma interferométrica de Mach-Zehnder (MZI) é uma bem sucedida estrutura para fabricação de sensores ópticos. Estas estruturas, que são guias de ondas formadas sobre silício utilizando-se processos de Microeletrônica, apresentam como principal característica uma grande sensibilidade a pequenas variações do analito (REN^a, 2001; SHIPPER, 1997^a; SHIPPER, 1997^b). Outra propriedade interessante é que, muito frequentemente, a aplicação deste sensor para detecção química pode ser ajustada ou mesmo completamente modificada apenas substituindo-se o material adsorvente utilizado, pois a interação com o reagente a ser detectado é feita de forma mais direta com esta camada (SIARKOWSKI^b, 2007).

A operação consiste em incidir um feixe de *laser* por uma das entradas do guia de onda. Esse feixe, ao percorrer a guia, é dividido em dois, um que passa por uma região protegida e outro que efetivamente fica exposto ao reagente a ser medido. A intensidade na luz que sai do interferômetro é dependente da diferença de fase da luz que chega à saída do MZI depois de atravessar toda a sua extensão. Se o filme que está sobre a área ativa do dispositivo tiver suas propriedades ópticas, como índice de refração, alteradas, ocorrerá alteração na velocidade da luz que percorre o braço de medição do MZI, causando defasagem e, por consequência, diminuição na intensidade.

Resultados prévios (SIARKOWSKI^a, 2006; SIARKOWSKI^b, 2007) mostraram uma grande possibilidade de uso de dispositivos interferométricos baseados em Mach-Zehnder para testes de adsorção de filmes finos, ou mesmo para o desenvolvimento de sensores para VOCs. Este dispositivo será utilizado neste trabalho em conjunto com medidas de elipsometria para avaliação da sensibilidade de filmes de TEOS ou HFE/TEOS co-depositados a reagentes orgânicos (VOCs).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este Capítulo descreve, além da metodologia utilizada, os principais materiais e procedimentos para obtenção e testes de novos materiais poliméricos, bem como procedimentos de caracterização, tanto de materiais como de estruturas.

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 Reagentes e substratos

Para obtenção dos filmes finos, foram utilizados reagentes que são compostos orgânicos fluorados (metil-nonafluoro(iso)butil-éter – HFE 7100®, 3M, EUA) e organo-silanos (hexametildissilazana - HMDS, Hoechst, EUA, e tetraetilortossilicato – TEOS, Merck, EUA), todos grau industrial. Algumas informações técnicas dos reagentes utilizados são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: características físico-químicas dos reagentes utilizados para produção de filmes finos.

Reagente	Característica			
	Densidade (g/mL)	Pressão de vapor (mmHg)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Metil-nonafluoro(iso)butil-éter - HFE	1,5	202	-135	61
Tetraetilortossilicato - TEOS	0,92	2	~ -80	165
Hexametildissilazana - HMDS	0,77	20	125	125

Como substrato para as deposições, foram utilizados diversos materiais. O material e as principais razões para seu uso são apresentados a seguir:

- Lâminas de silício, tipo P, orientação <100>, resistividade de 10-20 $\Omega \cdot \text{cm}$ (Silicon Sense, EUA), com uma face polida: foram utilizadas para caracterização de praticamente todos os filmes obtidos neste trabalho. As análises dos filmes feitas sobre silício foram: verificação da obtenção de filmes, obtenção da espessura, avaliação da composição química (por FTIR, Microscopia Raman e XPS), medição do índice de refração, ângulo de contato, testes de corrosão por ácidos e bases, medidas de corrente ou capacitância e avaliação do aspecto da superfície por microscopia óptica ou eletrônica de varredura – MEV (heterogeneidade, formação de *clusters*);

- Cristais piezelétricos de quartzo, com frequência de 7 MHz (Hosonic, Brasil): foram recobertos com os filmes obtidos nas melhores condições para avaliar as características de adsorção de água ou outros reagentes orgânicos (VOCs);
- Eletrodos interdigitados de alumínio: foram construídos sobre lâminas de vidro para microscopia e posteriormente recobertos com filmes a base de TEOS ou HFE/TEOS nas melhores condições de deposição. Os eletrodos foram usados com o intuito de avaliar a resposta elétrica destes filmes a variações de umidade do ar ou adição de VOCs. O processo de construção é melhor descrito mais adiante;
- Microcanais 3D: microcanais foram construídos por usinagem em acrílico e recobertos com filmes finos, como proposto por LIMA^a (2004). No entanto, estes microcanais, após devidamente protegidos, foram expostos à radiação ultravioleta de forma que fossem criadas regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, que posteriormente foram utilizadas para proporcionar mistura de fluidos. A descrição dos aspectos construtivos destes dispositivos é feita mais adiante;
- Interferômetros tipo Mach-Zehnder: construídos sobre silício, esta estrutura já havia mostrado resultados interessantes quando utilizada para medição de VOCs ou água. Assim, estes dispositivos foram recobertos com filmes a base de HFE/TEOS nas melhores condições observadas, também para verificar a sensibilidade dos filmes a VOCs ou umidade, mas agora pela via óptica. O processo de fabricação deste dispositivo é apresentado resumidamente mais adiante;
- Eletrodos para testes em eletroquímica: algumas amostras de filmes foram depositadas sobre eletrodos para medição em eletroquímica, fabricados em silício. O intuito foi o de verificar a capacidade de resistência do filme após longos períodos submersos, e avaliar a possibilidade de permeação de íons da solução aquosa através do filme.

Para teste de adsorção do filme a diversos compostos, foram utilizados água destilada e reagentes orgânicos com polaridades diferentes (2-propanol, acetona, n-hexano e dodecano, Dinâmica, Brasil), e água DI para preparo de soluções aquosas com estes reagentes. Também se utilizou hidróxido de sódio, ácido clorídrico ou nítrico para preparo de soluções aquosas para testes de corrosão (Casa Americana, Brasil). Todos os reagentes são grau P.A.

Para testes de mistura em fase líquida foram utilizados hidrocarbonetos parafínicos com viscosidades distintas (vaselina líquida e óleo mineral) tingidos com corante negro de Sião, todos grau USP (Casa Americana, Brasil).

3.1.2 Equipamento de plasma para deposição dos filmes (LIMA^f, 2009)

Um equipamento foi planejado e construído especialmente para a deposição de filmes finos compósitos por polimerização por plasma. Trata-se de um equipamento de plasma DC com eletrodos internos e paralelos. Uma descrição sucinta deste equipamento é feita a seguir.

O anodo tem diâmetro de 80 mm e está posicionado na parte de cima da câmara. Internamente possui uma pequena câmara por onde passa o reagente da admissão central (ou principal), que chega à câmara por pequenos furos, que formam um chuveiro. O catodo (porta-amostras) é refrigerado e possui diâmetro de 210 mm, o que resulta numa relação em área de cerca de 7:1 em comparação ao anodo, adequado para formação de filmes poliméricos devido à baixa concentração de linhas de campo elétrico na amostra. A distância entre eles, mantida neste trabalho em 10 mm, pode ser ajustada. A fonte de plasma é do tipo DC e pode ser variada desde aproximadamente 20 V até 2000 V. Quando da ocorrência de plasma, este é confinado por uma barreira de vidro borossilicato. Uma segunda peça de vidro de diâmetro maior forma uma pequena câmara por onde se distribui o reagente da admissão lateral (ou auxiliar), e este reagente flui por furos em uma peça metálica em forma de anel, num ponto mais próximo à amostra que a admissão principal. Este anel é chamado neste trabalho de terceiro eletrodo, pois pode ser polarizado. A admissão de regentes é feita por um conjunto de válvulas-agulha na parte superior do reator, e, no caso deste trabalho, não foi usado gás de arraste. Utiliza-se também um conjunto de ímãs permanentes no anodo, para melhorar o confinamento do plasma. Quanto ao sistema de bombeamento, este é feito com bomba turbomolecular e mecânica, e o controle é feito manualmente por um conjunto de válvulas. A medição durante o processo é feita com auxílio de um medidor tipo Pirani, enquanto a pressão-base é obtida com uso de um catodo quente, sendo a pressão de processo ajustada com uma válvula-borboleta.

Somente para informação, os valores típicos da pressão de processo, no caso deste trabalho, foram de 20 a 200 mTorr, e as tensões ficaram normalmente entre 350 e 500 V. O tempo de processo foi padronizado em 15 minutos, mas alterações de até 5 minutos foram utilizadas e não apresentaram grandes variações nas espessuras medidas.

A Figura 3.1.A mostra um esquema do conjunto do eletrodo superior, isto é, anodo, isolamento elétrico, anel e barreiras de Pyrex (conjuntos que formam as duas admissões de reagentes, central e lateral) e a Figura 3.1.B, uma imagem da secção transversal da câmara de plasma simulando-se um fluxo de reagentes sendo admitidos na proporção de 1:1 (mais informações são apresentadas no Anexo I).

Figura 3.1: A) detalhes do eletrodo superior (anodo) do reator de plasma e dos sistemas de admissão principal e auxiliar; B) Desenho esquemático detalhando a geometria da câmara de plasma e dos eletrodos. A simulação foi feita para inserção de 50% do reagente via sistema principal e 50% via auxiliar (de acordo com LIMA^f, 2009).

3.1.3 Análises das características físicas e físico-químicas dos filmes

A caracterização dos filmes foi realizada com auxílio de diversas técnicas. Assim, os equipamentos utilizados e as respectivas análises são listados a seguir.

Como características físicas, foram analisados o aspecto superficial dos filmes, espessura e topografia. O aspecto superficial foi avaliado por microscopia óptica (Olympus – Eng. de Materiais/EPUSP). A topografia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura – MEV (Phillips XL-30 – Eng. de Materiais/EPUSP). Por microscopia eletrônica também foi avaliada a formação de micro ou nanoestruturas nos filmes e a formação de compósitos, esta última com microscopia óptica como técnica auxiliar. A formação de partículas ou *clusters* no filme foi avaliada com o auxílio de *software* para análise de imagens (ImageJ versão 1.44 – National Institute of Health/EUA, de domínio público), que permitiu avaliar numericamente a formação de materiais compósitos. A espessura dos filmes foi medida por perfilometria (Dektak 3030 – Eng.

Elétrica/EPUSP) e a taxa de deposição foi obtida pela razão da espessura pelo tempo de duração da descarga de plasma durante o processo de deposição. Medidas de elipsometria foram também executadas para avaliar índice de refração e as propriedades ópticas dos filmes para diversos comprimentos de onda do espectro visível (Auto EL NIR 3, Rudolph Research Inc., EUA), no presente caso utilizaram-se dois comprimentos de onda (632,8 e 830,0 nm).

3.1.4 Análises da estrutura e composição química dos filmes

As características químicas dos filmes obtidos foram avaliadas por três técnicas principais, que foram Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das espécies polares presentes nos filmes (Nicolet Magna IR 560 ESP –Facultad de Estudios Generales/UPR, Porto Rico), Espectroscopia Raman para a avaliação das ligações apolares (Renishaw System 3000 – IQUSP) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) para a avaliação da proporção atômica e das ligações na superfície (PHI 5600 Multisystem, mono Al source, pass energy of 23,50 eV para cada pico selecionado – Facultad de Estudios Generales/UPR, Porto Rico). Para a análise dos dados obtidos por XPS, foram efetuadas deconvoluções utilizando-se o programa MultiPak V6.0A, da Physical Electronics, e o banco de dados de XPS da NIST, 20 v.3.5 foi usado como referência para a obtenção das funcionalidades químicas a partir das suas energias de vibração.

3.1.5 Análise de adsorção

Medidas de ângulo de contato com água ou soluções aquosas de reagentes orgânicos já dão um indicativo da capacidade de adsorção dos filmes. Filmes mais promissores, selecionados também por outros critérios, como taxa de deposição, foram produzidos utilizando-se cristais piezelétricos de quartzo como substrato. Estes cristais, quando utilizado em um arranjo denominado de microbalança de quartzo (*quartz crystal microbalance* – QCM), permitem avaliar não apenas a adsorção, mas também a ocorrência de permeação, ou mesmo retenção, do reagente no filme. Utilizando-se água, por exemplo, pode-se avaliar se o filme é hidrofóbico ou organofílico quando se utilizam reagentes orgânicos.

As medidas de adsorção de água ou VOCs foram realizadas em duas etapas. Na primeira, uma amostra de filme fino depositada sobre um cristal piezelétrico é confinada em uma câmara de 0,5 L. Diversas injeções controladas de vapores de reagentes orgânicos em larga faixa de polaridade

(2-propanol, etanol, n-hexano e acetona) são inseridas na câmara. A variação na frequência do cristal é monitorada com frequencímetro (Instrutherm FD-900, Brasil), com uma resolução mínima de 1 Hz. Para avaliação da adsorção de água e umidade, o cristal é confinado num frasco contendo água e a temperatura da câmara é variada de 20 a 75°C. Um fluxo de nitrogênio era utilizado nos dois casos para remover os reagentes do filme a cada ciclo de medidas. A vantagem deste arranjo é a rapidez na medição e grande controle da quantidade de reagente inserido na câmara. Utilizou-se para estas medidas seringa de injeção de insulina com volume total de 0,5 mL.

Na segunda etapa de medição, os cristais piezelétricos recobertos com amostras de filmes foram postos em uma câmara de simulação climática (Espec SU-241, Japão), que foi programada em ciclos de umidade e temperatura. Para testes de umidade, os valores utilizados foram de 20% até 85%, sempre em patamares com duração de 10 minutos até duas horas, e a temperatura mantida em 30°C. Para teste de adsorção de água com temperatura variável, os valores variaram desde 20°C até 45°C, em patamares de 10 a 45 minutos, e umidade relativa mantida em 50%. A vantagem deste teste, que durou desde algumas horas até um dia inteiro, é que o comportamento do filme pode ser avaliado não apenas no primeiro contato com a umidade (pois pode haver reação química do filme recém-produzido com a água), mas também nos ciclos de umidade ou temperatura subsequentes. Assim, o comportamento dos filmes pode ser analisado tanto com o aumento da umidade ou da temperatura, mas também na diminuição, ou seja, se houve alteração na composição, retenção de água, a ocorrência de histerese, etc. pode ser observada.

3.1.6 Outros procedimentos

Neste trabalho, duas estratégias distintas foram aplicadas para obtenção de superfícies heterogêneas: a) co-deposição com os reagentes TEOS e HFE simultaneamente ou; b) deposição de filmes utilizando-se apenas TEOS e posterior irradiação dos filmes. Assim, os filmes obtidos foram submetidos à radiação eletromagnética e feixe de elétrons. Para exposição à radiação ultravioleta (UVA e UVC, com fontes de luz de 1,8 W/m² e 10 W/m² de intensidade, respectivamente), as amostras foram posicionadas a 10 cm da fonte de luz. Para essa exposição, as amostras foram mecanicamente mascaradas com um aparato metálico (de aço inoxidável, com orifícios de 1 mm de diâmetro, afastados a uma distância de 4 mm entre eles). A exposição à radiação beta foi feita com um feixe de elétrons de 2 MeV, de 10 nA a 100 nA de corrente, com tempo de exposição variando desde poucos segundos até 2 minutos, e a área exposta foi por volta de 1 cm².

3.2 Avaliação da produção de dispositivos

Como discutido na introdução deste trabalho, os filmes foram utilizados na produção de estruturas miniaturizadas e outros dispositivos descritos a seguir com o intuito de produzir misturadores passivos e verificar a possibilidade de produção de sensores de umidade ou VOCs.

3.2.1 Estruturas miniaturizadas

Foram construídas estruturas planares e tridimensionais. As estruturas planares, na forma de cavidades seladas, baseiam-se no trabalho de JESUS (2012) e tem como objetivo a criação de um padrão para comparação com as estruturas desenvolvidas neste trabalho, estas tridimensionais.

Previamente à usinagem e montagem as estruturas foram simuladas utilizando o programa FEMLAB 3.2 b e um microcomputador Intel Core2Duo 2.6 GHZ, com 4 GB de memória RAM, e a análise foi em duas dimensões. Os misturadores otimizados foram produzidos com filmes de 20 nm e testados com relação à capacidade de realizar misturas.

As estruturas tridimensionais construídas são formadas por duas partes usinadas em acrílico, uma com canais e outra com função de invólucro. As superfícies internas destas estruturas podem ser modificadas pela deposição de filmes finos, exposição a radiações diversas (por exemplo, ultravioleta), ou reagentes químicos. Assim, dependendo da função desejada pode-se, utilizando-se o mesmo *setup*, tanto obter estruturas que retenham determinados compostos, quanto que façam separação, etc.

Os microcanais construídos possuem 100 μm de largura, 40 μm de profundidade e um comprimento de 73 cm, uma área interna de 1.4 cm^2 e um volume de $1,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ o que resulta em uma reação área/volume de 1300 m^2/m^3 aproximadamente. Neste trabalho, estas estruturas foram utilizadas para testes de mistura ou formação de *spray*. Para testes de *spray*, estas estruturas são modificadas por adição de um segundo canal e uso de fluido gasoso (ar ou nitrogênio). A Figura 3.2.A apresenta um desenho esquemático das partes que compõe o microcanal tridimensional e a Figura 3.4.B o detalhe da estrutura para testes de *spray* (SILVA^g, 2010). Uma terceira estrutura tridimensional, com dimensões semelhantes à estrutura da Figura 3.2.A, mas sem a última etapa de usinagem para formação do microcanal, foi também usinada e testada. Essa estrutura tem como objetivo verificar o comportamento fluídico de misturas em fase líquida, mas em dimensões maiores

que as encontradas em microcanais. As cavidades seladas apresentam 100 μm de espessura e 25 mm de diâmetro. A Figura 3.3 apresenta esquema tanto a estrutura sem canal como da cavidade selada. Essas estruturas, devido à planicidade, apresentam como vantagem não existir fenômenos de advecção.

Figura 3.2: Diagrama esquemático (A) do microcanal tridimensional usinado em acrílico e (B) da estrutura para testes de spray.

Figura 3.3: Diagrama esquemático (A) da estrutura tridimensional sem canal, no detalhe indicando-se a ação da radiação ultravioleta e (B) cavidade selada de acrílico.

Testes destas estruturas como misturadores passivos foram feitos em duas condições: com o filme fino original ou após exposição à radiação ultravioleta. Para realizar a exposição, as estruturas foram mecanicamente mascaradas de forma que a superfície apresentasse regiões com caráter hidrofílico/hidrofóbico diferentes, de forma a simular misturadores passivos. A hipótese testada nesse caso é que a exposição a radiação ultravioleta aumenta a hidrofilicidade, mas preservando a oleofobicidade das superfícies. A Figura 3.4.A apresenta um esquema das máscaras mecânicas utilizadas para expor os microcanais tridimensionais e a Figura 3.4.B a utilizada para expor as superfícies planares da cavidade selada. São quatro aberturas para passagem da luz na máscara 3D e o tamanho da passagem de luz é de aproximadamente 0,5 mm, enquanto que a máscara para a cavidade planar é uma grade com furos de aproximadamente $(0,25 \times 0,25) \text{ mm}^2$.

Figura 3.4: Diagrama esquemático das máscaras mecânicas utilizadas para exposição das (A) estruturas tridimensionais ou (B) da cavidade selada à radiação ultravioleta.

Por fim, para inserção de reagentes em fase gasosa ou líquida, seguiu-se o estabelecido por SILVA^g (2010) para fase líquida ou por CARVALHO^d (2008) para fase gasosa, utilizando-se água destilada ou nitrogênio como fluidos. As medidas em fase gasosa foram realizadas com fluxo de 5 sccm. A ocorrência de mistura ou retenção de reagentes foi monitorada com o uso de um sistema de detecção baseada em sensores de óxido de estanho (TGS, Figaro, Japão). Em fase líquida, utilizaram-se traçadores para avaliar o comportamento do fluido. Estes traçadores foram utilizados em pequenas gotas (até 1,0 μL) de uma solução de azul de metileno em solução aquosa a 1% em massa, ou óleo mineral com viscosidade de 43 cSt (Casa Americana, Brasil) tingidos com negro de Sudão B. Assim, tanto a hidrofobicidade quanto a oleofobicidade puderam ser testados. A vazão de água variou de 1 a 10 mL/min.

3.2.2 Análise da sensibilidade elétrica com a umidade ou presença de VOCs

Também foram feitas medidas elétricas para avaliar se os filmes apresentam sensibilidade a VOCs ou umidade em três etapas, que são avaliação da capacitância utilizando-se um analisador de espectros (Agilent 4155c - Lab. de Análise de Materiais/FATEC-SP), ou avaliação da corrente que passa pelos filmes depositados sobre estruturas interdigitadas de alumínio (Keithley 6487, EUA) ou em lâminas de silício (HP 4145b, EUA). O objetivo da primeira etapa foi verificar se ocorreria alguma alteração na constante dielétrica dos filmes depositados sobre silício com a exposição a diversas injeções controladas de reagentes orgânicos ou água, sendo esta apenas uma análise qualitativa. A segunda etapa serviu para avaliar se seria possível alterar a resistência/resistividade dos filmes com alteração da umidade do ar ou temperatura a que as estruturas/filmes foram expostos, sendo que esta medida já permite uma semi-avaliação quantitativa, uma vez que os experimentos foram realizados em câmara climática, com umidade e temperatura controlados, durante intervalos regulares de tempo. Enquanto a primeira medida permite prever provável comportamento dos filmes se usados no desenvolvimento de sensores do tipo resistivo, a última avalia o uso em sensores do tipo capacitivo.

3.2.3 Interferômetro Mach-Zehnder

A construção dos filmes em um interferômetro Mach-Zehnder – MZI permite estimar as dificuldades e/ou vantagens dos filmes para uso em dispositivos óticos. Assim, algumas amostras foram depositadas sobre interferômetros Mach-Zehnder – MZI – para avaliação da sensibilidade dos filmes quando expostos a VOCs ou umidade do ar. Na prática, neste dispositivo o que é monitorado é o índice de refração dos materiais que estão depositados sobre a região ativa, que é uma janela que expõe os dois braços do guia de onda ao ambiente. Se o filme apresentar alguma alteração de índice de refração durante a exposição ao reagente, esta alteração vai afetar a luz que passa pelo braço exposto (o outro braço é protegido da exposição). Se a interação é suficientemente alta, a alteração num dos braços provoca defasagem da luz que passa nos braços, e a intensidade da luz que sai do MZI diminui. Esta intensidade é medida por um fotodetector na saída do dispositivo.

Os testes utilizaram o interferômetro de Mach-Zehnder e arranjo experimental desenvolvido do SIARKOWSKI^b (2007). As figuras 3.5.A e 3.5.C apresentam o desenho esquemático da vista de

cima e em corte mostrando a parte ativa, respectivamente, do dispositivo interferométrico. As dimensões desse dispositivo são: entrada e saída do interferômetro de 8mm; divisor e acoplador de 19,5 mm; braço de referência e de medição de 5 mm de comprimento; área ativa de 5 por 0,68 mm; largura do guia de onda de 4 μ m; ângulo de abertura de 1,2°. O filme de nitreto de silício é 2 nm mais espesso no guia de onda, justamente para permitir o guiamento. Para realizar medições de adsorção, além do arranjo experimental montado SIARKOWSKI^b (2007), foi necessário um sistema de injeção de gases ou vapores, formado por válvulas, tubulação e um “dedo-frio”, onde são postos os reagentes (Figura 3.5.B). O gás carregador pode ser ar atmosférico, mas N₂ permite uma faixa maior de valores de umidade relativa. A medição é realizada expondo-se o MZI recoberto com o filme a ser estudado aos vapores de reagentes durante um determinado período de tempo, e a intensidade da luz que passa pelo interferômetro é constantemente monitorada. No caso deste trabalho, utilizou-se fonte de luz *laser* com comprimento de onda de 632.8 nm (HeNe laser, 2.5 mW).

Figura 3.5: Desenho esquemático do arranjo com interferômetro de Mach-Zehnder utilizado para testes de adsorção de filmes finos: (A) vista superior do interferômetro; (B) sistema de injeção de gases e vapores para testes; (C) esquema das diferentes camadas e espessuras que compõe o interferômetro.

3.2.4 Outros dispositivos

Testes de eletroquímica (Autolab PGSTAT302N, Metrohm, EUA), quanto à tensão em função do tempo, também foram realizados para avaliar a resistência e a do filme quando exposto a longos períodos de tempo em soro fisiológico (NaCl 0,9% em massa) e também a possibilidade de permeação por íons. Os testes utilizaram o arranjo experimental construído e testado por Fernando Luis de Almeida em sua dissertação de mestrado.

3.3 Metodologia

A Figura 3.6 sumaria as etapas realizadas neste trabalho. Estas etapas são descritas mais detalhadamente a seguir.

Conforme os objetivos gerais deste trabalho, este pode ser dividido duas grandes áreas principais: produção de filmes finos heterogêneos e modificação das desuniformidades e testes de aplicações destes filmes para medição de VOCs ou umidade. Estas duas grandes etapas são melhor descritas como segue.

A etapa de produção dos filmes se inicia com a definição da janela de processo para cada reagente utilizado, HFE e TEOS, e da mistura destes. Esta janela é útil apenas para guiar a etapa de obtenção de amostras de filmes, ou seja, são apenas possíveis pontos a serem explorados para obtenção de filmes finos. Os primeiros filmes obtidos são sobre silício, uma vez que este substrato é o mais versátil para avaliar novos materiais devido ao vasto conhecimento das suas propriedades e da quantidade de equipamentos especialmente desenvolvidos para silício. A avaliação da obtenção de filmes heterogêneos é feita em paralelo, e a possibilidade de modificação das desuniformidades foi realizada após etapa de seleção prévia.

Figura 3.6: Fluxograma mostrando as principais etapas realizadas neste trabalho.

A etapa de caracterização dos filmes obtidos é realizada em praticamente todas as amostras, onde são avaliados: o aspecto visual, espessura, índice de refração, condições da superfície (homogeneidade da superfície, formação de *clusters*, distribuição e tamanho das desuniformidades), ângulo de contato com água e soluções aquosas, estrutura química dos filmes e das desuniformidades. Desta forma, esta caracterização visa obtenção das condições de processo que das melhores amostras, que posteriormente serão reproduzidas para realização de testes das aplicações. Optou-se por considerar as melhores amostras aquelas que:

- Apresentassem maior espessura, isto é, alta taxa de deposição;

- Apresentassem maior quantidade de *clusters* de carbono, silicone e ambos ou filmes uniformes (sem desuniformidades visíveis ao microscópio óptico), de forma que fosse possível avaliar a influência destas desuniformidades nas propriedades nos filmes;
- Apresentassem melhores propensões para adsorção de água ou reagentes orgânicos, utilizando-se os valores de ângulo de contato como referência.
- Fossem mais fáceis de reproduzir.

Desta forma, apenas uma parte das amostras produzidas foram testadas quanto às aplicações possíveis ou reproduzidas para isto.

Os testes de aplicação podem ser agrupados em seis categorias distintas: corrosão por ácidos e bases; proteção contra radiação (feixe de elétrons ou UVC); testes de mistura/retenção em microcanais ou cavidades; testes de adsorção em microbalança de quartzo; testes de sensibilidade elétrica, e; testes de sensibilidade em dispositivo óptico. Assim foram depositadas amostras de filmes finos sobre diversos substratos, cujos objetivos foram:

- Avaliação da resistência ou corrosão por ácidos e bases: neste caso, o uso em eletrodos para eletroquímica pode ser privilegiado, uma vez que filmes resistentes podem proteger eletrodos de referência de ambientes agressivos ao passo que filmes que não resistem aos ataques por ácidos ou bases eventualmente podem apresentar outra característica importante, como por exemplo, a capacidade de serem membranas seletivas para alguns íons;
- Avaliação da resistência à radiação UVC ou feixe de elétrons: os resultados indicam se os filmes podem ser modificados pela radiação e, caso positivo, serem utilizados para produção de superfícies com diferentes regiões hidrofílicas/hidrofóbicas ou senão, serem usados para proteger dispositivos de intempéries;
- Testes de misturas em Microcanais tridimensionais ou cavidades seladas: são úteis para avaliar a possibilidade de obtenção de misturadores passivos. Neste caso, os filmes depositados também devem ser expostos à radiação UVC para formação de regiões com diferentes características de adsorção, conforme apresentado no item 3.2.1. Em caso negativo, é necessário estudar novas alternativas. Para os testes em fase gasosa, a ocorrência de mistura foi verificada com medições em sensor de óxido de estanho;
- Adsorção em microbalança de quartzo: estes testes, realizados em fase gasosa e em diversas etapas já explicadas no item 3.1.5, são utilizados para avaliar a possibilidade de uso de filmes a

base de TEOS ou HFE/TEOS em sensores. Caso a adsorção seja nula, novas configurações devem ser tentadas;

- Avaliação da sensibilidade elétrica: foram medidas a capacitância e a corrente em função da tensão dos filmes sobre lâminas de silício e a corrente em função do tempo dos filmes em estrutura interdigitada de alumínio para análise da sensibilidade com a exposição a VOCs ou umidade;
- Avaliação da sensibilidade óptica: interferômetros de Mach-Zehnder e arranjo óptico foram utilizados para análise da sensibilidade dos filmes na presença de VOCs ou umidade.

É importante também observar que o motivo para a produção de filmes compósitos, ou seja, com heterogeneidades, deve-se à observação de LIMA^h (2009) de que estes aumentam a retenção de VOCs quando usados em microcanais; portanto, é uma hipótese razoável esperar que o aumento das desuniformidades em tais filmes também favoreça a melhoria no limite de detecção (nos sensores) ou aumento da capacidade de retenção (no caso de estruturas). Para a formação de superfícies heterogêneas, duas estratégias distintas foram aplicadas, uma em uma única etapa, a co-deposição com os reagentes TEOS e HFE simultaneamente, outra em duas etapas, depositando-se filmes apenas a partir de TEOS e posteriormente irradiando-os com radiação eletromagnética ou feixe de elétrons. A primeira é mais adequada para a produção de filmes úteis para o desenvolvimento de sensores – uma vez que tais heterogeneidades serão pequenas, da ordem de micrometros, enquanto a segunda estratégia é mais adequada nos microcanais tridimensionais.

Foi necessário, para análise das características de adsorção dos filmes, arranjo experimental para medição de ângulo de contato. A descrição do equipamento construído é apresentada no item 4.1. O protótipo desenvolvido deveria ser capaz de medição de ângulos variando desde muito baixos, por volta de 15° até altos, acima, de 120°.

4. OBTENÇÃO DE FILMES FINOS E FILMES COMPÓSITOS – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este Capítulo apresenta os principais resultados obtidos na deposição de filmes finos à base de reagentes orgânicos (HFE) e de organo-silanos (TEOS), caracterização das amostras e avaliação da formação e homogeneidade de compósitos. Assim, esse é dividido em estudo de filmes obtidos com um único reagente e filmes obtidos com mistura de dois reagentes, este último chamado de co-deposição ou *intermixing*. Eventualmente hexametildissilazana (HMDS) foi utilizado como “padrão”, pois é um reagente de fácil polimerização por plasma. Ressalte-se que LIMA^f (2009) desenvolveu estudos prévios com alguns desses reagentes, especificamente HMDS e HFE, contudo, a abordagem foi diferente da proposta nesse trabalho, o que motivou a avaliação das condições de deposição de cada reagente separadamente e, posteriormente, a mistura destes.

Neste equipamento, os filmes são produzidos com dois sistemas de admissão de gases diferentes, Assim sendo, nesse reator com um único mesmo reagente três configurações são possíveis:

- O fluxo de reagente é feito unicamente pela admissão principal do reator de plasma, o que faz com que o reagente necessariamente atravessasse toda a região do plasma;
- O fluxo de reagente é feito unicamente pela admissão auxiliar do reator de plasma, isto é, a entrada de reagente é feita mais próxima da amostra e, com isto, o reagente admitido não passa por regiões mais energéticas do plasma;
- O fluxo de reagente é admitido na câmara de reação pelas duas entradas possíveis, com proporções variáveis, e, com isto, pode-se variar a parcela de reagente que sofrerá maior taxa de ionização e a parcela que será, por consequência, atingida por estas espécies anteriormente ionizadas para formar os precursores dos filmes.

Cada uma destas configurações privilegia alguma propriedade específica dos filmes produzidos e, sendo assim, uma grande variedade de condições são possíveis e foram testadas.

Quanto às taxas de deposição, estas foram consideradas adequadas quando igual ou acima de 10 nm/min, pois, nestas condições, um filme fino pode ser produzido em menos de 10 minutos, ou seja, sem que ocorra grande bombardeamento da superfície e, também, que não corra aumento significativo na temperatura do substrato (pois, muito embora o eletrodo seja refrigerado, pode

ocorrer aquecimentos localizados, por exemplo, em um dispositivo miniaturizado, pela topografia irregular da estrutura).

Considera-se “plasma estável” aquele que não apresenta plasmóides claramente visíveis na coluna de plasma, pois isto pode levar a arcos-voltaicos entre os eletrodos. A pressão na câmara influencia a tensão necessária para obtenção de plasma estável e também determina o livre caminho médio que as espécies ionizadas (aceleradas pelo potencial do catodo) percorrerão antes de outro choque. A tensão de plasma, por sua vez, influencia na quantidade de energia transferida ao gás de processo e, por consequência, a energia com que será bombardeada a superfície. Tensões muito baixas não geram plasma e muito altas, além do bombardeamento, podem produzir arcos-voltaicos, e não há controle sobre o processo. Quanto ao bombardeamento da superfície, este produz efeitos importantes ao mecanismo de deposição, a saber:

- Criação de defeitos na superfície (sítios ativos): são pontos na superfície que, após atingidos por um íon acelerado pelo potencial, tornam-se locais suscetíveis a receber as espécies que, após ligação química, formarão o material depositado;
- Transferência de energia para espécies adsorvidas na superfície: os precursores que formarão o filme podem anteriormente adsorver na superfície, sem ainda se ligar por reação química. Com o bombardeio, pode ser transferida a esta espécie e/ou à superfície a energia necessária para criação do sítio ativo e ligação química;
- Remoção de espécies anteriormente adsorvidas: nem todas as espécies adsorvidas na superfície são advindas do reagente-base para formação dos filmes. Assim, o bombardeio pode contribuir na remoção de espécies anteriormente adsorvidas e que não farão parte do filme a ser obtido;
- Remoção de componentes que compõe o substrato (espirramento ou *sputtering*): se a energia do bombardeio é muito alta, pode ocorrer remoção de componentes da superfície. Se feito de forma controlada, o que não é trivial, pode permitir que o filme a ser depositado apresente grande quantidade de sítios ativos, mas se não há controle, pode haver a não formação do filme, ou melhor, qualquer monocamada depositada é imediatamente removida pelo próprio bombardeio. Para privilegiar a formação do filme e evitar a sua remoção por bombardeio, a tensão de plasma neste trabalho raramente excedeu 600 V.

4.1 Equipamento para medição de ângulo de contato – goniômetro

O ângulo obtido no contato de material líquido sobre uma superfície sólida traz informações importantes para a compreensão de algumas características desta superfície e principalmente da composição do material. Assim, fenômenos físico-químicos como a capacidade de adsorção de água ou sua repulsão (caráter hidrofílico e hidrofóbico, respectivamente), interação com reagentes orgânicos (caráter organofílico) e repulsão de hidrocarbonetos de grande massa molecular (caráter oleofóbico) podem ser avaliados medindo-se o ângulo que diversas substâncias formam nas superfícies estudadas. Portanto, um protótipo de equipamento para medição de ângulos de contato – goniômetro – foi proposto e testado como segue.

Para a construção deste protótipo foi considerada a possibilidade de adaptação de equipamentos convencionais na sua construção, isto é, já presentes em diversos laboratórios de análises químicas ou físicas e também equipamentos de uso doméstico. Assim, optou-se por fazer uma adaptação mecânica de microscópio óptico com um projeto específico, que será descrito a seguir. O uso de microscópio óptico permite uma boa visualização da gota produzida e as imagens são captadas por câmera digital convencional. Desse modo, além da possibilidade de arquivar as imagens obtidas, a análise das gotas é feita diretamente no microcomputador, utilizando-se para isto qualquer *software* que produza gráficos vetoriais, ou seja, *software* para desenho de projetos mecânicos (ou outros). O uso da imagem e do *software* também permite grande precisão, uma vez que num goniômetro convencional, a gota que fica exposta ao ambiente rapidamente evapora podendo tornar a medida errônea. Ademais, em grande parte dos goniômetros convencionais a medida é feita de forma manual, isto é, o operador precisa ajustar, além do foco, a posição da gota, o eixo de referência (base da gota com a superfície sólida) e o eixo de medida (superfície da gota exposta ao ar), operação que neste protótipo é realizada com uso dos recursos computacionais (como tratamento da imagem, ampliação digital, etc.).

Como parte óptica, utilizou-se um modelo antigo de microscópio da Heerbrugg (M5-21963, Suíça). Esse sistema, cuja foto encontra-se na Figura 4.1, tem ampliação de 60 até 500 vezes e posicionamento da objetiva normal ao porta-amostras. A amostra neste sistema é iluminada externamente e por transmitância, ou seja, a luz incide em um espelho e é espalhada pelo porta-amostras, que é translúcido e removível (ver Figura 4.1.A). A iluminação pode ser natural ou artificial, e neste último caso é necessário inserir a fonte de luz e alterar a posição do espelho (ver Figura 4.1.B). Apesar de bastante versátil, não é possível, nesta configuração, avaliar a gota em

perfil, necessário para determinar o ângulo formado com a superfície. Portanto, para determinar o ângulo de contato, algumas alterações foram feitas, como segue.

Figura 4.1: A) Foto do microscópio óptico utilizado, e; B) porta para iluminação artificial e detalhe do porta-amostra.

Inicialmente foi considerada a possibilidade de se utilizar o espelho de ajuste da iluminação externa para focalizar a imagem da amostra, com a remoção do porta-amostras. Assim, o porta-amostras foi retirado e um conjunto formado por iluminação e apoio para amostra foi adicionado, tornando-se um compartimento para testes de filmes, conforme apresentado na Figura 4.2. Nesse caso, a iluminação foi feita com lanterna, com lâmpada de LED, diâmetro da lente de 15 mm (mini lanterna de 1 LED de alta intensidade, com tamanho total de 9,5 cm por 2 cm, Luxeon, Philips Co., EUA), suportada mecanicamente. O uso da lanterna com lâmpada de LED apresenta algumas vantagens, como alta intensidade luminosa, pouco aquecimento, pequena dimensão e grande mobilidade do arranjo. As distâncias entre iluminação, apoio de amostra e espelho foram determinadas experimentalmente. Também se pode notar que o arranjo é portátil e facilmente desmontável. A gota foi fotografada usando câmera digital (Sony Co., modelo DSC-W35) e as

imagens do ângulo de contato foram analisadas usando o programa de desenho Solid Edge®, versão 11 (Siemens, Alemanha).

Figura 4.2: Foto da modificação do microscópio e novo arranjo para medidas. Detalhe das seringas utilizadas.

A Figura 4.3 apresenta gotas obtidas com o arranjo descrito e filmes a base de HFE®. Pode-se dizer, portanto, que o conjunto é útil para medida do ângulo de uma gota numa superfície, como pode ser observado com a boa resolução das imagens mostradas na Figura 4.3. Além disso, a faixa de medida pôde se estender de ângulos baixo até aproximadamente 120°, como abordado na metodologia.

Figura 4.3: Gotas obtidas com o arranjo esquematizado na Figura 4.2 e filmes a base de HFE (aumento de 120X).

Para a avaliação do protótipo foram usados os mesmo reagentes que devem ser utilizados nos testes dos filmes obtidos neste trabalho: água destilada e compostos orgânicos em larga faixa de polaridade (2-propanol, acetona, n-hexano e dodecano) além de soluções aquosas destes reagentes orgânicos. O seu desempenho foi verificado como descrito a seguir.

Avaliação do desempenho do equipamento desenvolvido

A avaliação do desempenho do protótipo construído foi feita por comparação com equipamento comercial (Ramé Hart, EUA) e com microseringa para cromatografia (Hamilton Co., EUA). O conjunto comercial é de operação totalmente manual, sendo o goniômetro dotado de lentes de aumento, apoio para a amostra com altura regulável e o ângulo medido está entre 0° e 120°, com 1° de resolução mínima, e a microseringa tem volume total de 10 μL e resolução de 100 nL. A seringa de insulina tem volume total de 0,3 mL e resolução de 5 μL e foi utilizada para produzir gotas de água destilada ou soluções aquosas de 2-propanol para comparação com os valores obtidos no conjunto comercial. As medidas em cada equipamento tiveram um intervalo de tempo médio de cerca de 2 meses, e não foi feita menção a um possível envelhecimento dos filmes neste período.

Para validar os resultados obtidos com o protótipo de goniômetro, testes do desempenho foram sistematicamente executados, e as condições são resumidas na Tabela 4.1. Para tanto, amostras (em número maior que 50) e metodologias conhecidas foram usadas em diversas condições e os resultados, sumariados na Tabela 4.2, comparados com equipamento comercial. Amostras de filmes finos a base de hexametildissilazana – HMDS depositados sobre silício também foram produzidas no mesmo equipamento de deposição por plasma usado para esse trabalho (LIMA^f, 2009). Estes filmes permitem obter alto ângulo de contato com água e grande variação neste ângulo com o uso de soluções de compostos orgânicos. Ressalte-se, contudo, que no equipamento comercial a gota de teste foi obtida com microseringa de cromatografia, em volumes de 8 μL ,

enquanto no presente teste do protótipo, as gotas tinham volumes de 10 μL e foram obtidas em seringa para insulina.

É importante observar que uma variação de 5° (variação de 5% a 10% em relação ao esperado) na medida não é incomum, mesmo usando equipamento comercial, porque a operação é manual, e, no caso do equipamento comercial, o valor do ângulo é determinado apenas visualmente e durante a medida. Neste contexto, duas em cinco amostras apresentaram variações percentuais maiores que 10%. Considerando-se o desvio-padrão amostral como referência da dispersão, observa-se que, na média, foi de 5,2% do valor obtido em sistema comercial, o que indica que os resultados obtidos se encontram distribuídos de forma aceitável para este tipo de medida. Quanto à parcela sistemática, observa-se que os valores obtidos no equipamento desenvolvido apresentam-se na média 7% abaixo dos equivalentes obtidos em sistema comercial e apenas uma das amostras analisadas apresentava valor 2,7% maior que o valor de referência, enquanto que o maior desvio observado para todas as amostras foi de 14,6% menor que o valor de referência.

Os resultados apresentados mostraram que o equipamento desenvolvido para medição de ângulo de contato pode ser utilizado para avaliar filmes finos depositados por plasma. Este sistema se mostrou reproduzível e os desvios observados são aceitáveis para esta técnica.

Tabela 4.1: Parâmetros considerados no teste do equipamento proposto e conjunto de dados gerados.

Condições de teste n°	Operador	Tipo de seringa	Volume da seringa (μL)	Equipamentos utilizados
1 (padrão)	Treinado	Comercial	8	Comercial
2	Não treinado	Comercial	8	Comercial
3	Treinado	Comercial	8	Desenvolvido
4	Treinado	Didática	10	Desenvolvido
5*	Treinado	Didática	10	Desenvolvido

* segunda medida, com intervalo de seis meses em relação à primeira.

Tabela 4.2: Comparações entre os valores de ângulo de contato com água destilada obtidos de filmes finos.

Ângulo de contato obtido com o sistema:		Filmes a base de	Condição de teste	Variação apresentada em relação ao equipamento comercial [padrão] (%)
Comercial (°)	Desenvolvido (°)			
90,5	79,0	HFE	2	14,0
99,5	80,0	HFE	2	22,0
112,0	93,0	HFE	2	19,0
90,5	61,0	HFE	3	39,0
99,5	95,5	HFE	3	4,0
112,0	101,3	HFE	3	10,0
90,5	89,1	HFE	4	1,6
99,5	94,8	HFE	4	5,0
112,0	96,3	HFE	4	15,0
56,0	78,0	TEOS	2	33,0
75,0	74,0	TEOS	2	1,3
78,0	77,0	TEOS	2	1,3
85,8	59,0	TEOS	2	37,0
97,5	87,0	TEOS	2	11,0
99,0	89,0	TEOS	2	11,0
101,5	95,0	TEOS	2	7,0
103,0	91,0	TEOS	2	12,0
103,5	72,0	TEOS	2	36,0
89,5	93,0	TEOS	2	4,0
56,0	57,0	TEOS	3	1,7
75,0	77,3	TEOS	3	3,0
78,0	91,7	TEOS	3	16,0
85,8	85,2	TEOS	3	0,6
97,5	98,4	TEOS	3	0,9
99,0	103,8	TEOS	3	5,0
101,5	98,3	TEOS	3	3,0
103,0	100,4	TEOS	3	3,0
103,5	89,5	TEOS	3	15,0
89,5	93,8	TEOS	3	5,0
56,0	62,7	TEOS	4	11,0
75,0	78,9	TEOS	4	5,0
78,0	99,3	TEOS	4	24,0
85,8	79,4	TEOS	4	8,0
97,5	101,6	TEOS	4	4,0
99,0	97,2	TEOS	4	1,9
101,5	98,5	TEOS	4	3,0
103,0	108,2	TEOS	4	5,0
103,5	97,2	TEOS	4	6,0
89,5	96,3	TEOS	4	7,0
88,9	84,6	HMDS	5	5,0
92,4	86,2	HMDS	5	7,0
91,2	93,7	HMDS	5	3,0
92,6	79,1	HMDS	5	16,0
103,3	91,8	HMDS	5	12,0

4.2 Filmes obtidos com um único reagente

Conforme descrito no Capítulo 3. (Materiais e métodos), dois reagentes distintos foram utilizados na obtenção de filmes finos orgânicos: tetraetilortossilicato (TEOS) e metilnonafluoro(iso)butil-éter (HFE), portanto, inicialmente foram avaliadas as deposições com os reagentes HFE e TEOS separadamente.

4.2.1 HFE como único reagente e avaliação da reprodutibilidade

A seguir são mostrados os principais resultados obtidos na deposição de filmes a partir de HFE como único reagente, com o principal intuito de avaliar a janela de processo e a reprodutibilidade do reator de plasma, além de compreender melhor as propriedades do filme em função dos parâmetros de deposição. Ressalta-se que, para este tipo de reator, o melhor controle do plasma é obtido quando o catodo está na condição aterrado e o terceiro eletrodo na condição flutuante porque a parte da coluna de plasma que forma espécies ionizadas se aproxima do catodo, o que aumenta o bombardeamento e facilita a deposição. No entanto, os eletrodos foram também colocados em outras condições elétricas, justamente para estudo das propriedades dos materiais (filmes) obtidos. Os resultados produzidos foram comparados com os obtidos por LIMA^g (2009) e são discutidos a seguir.

Janela de processo, parâmetros de deposição e características físicas dos filmes obtidos a partir de HFE

É possível obtenção de plasma estável com o reagente HFE numa faixa de pressão de 50 a 100 mTorr, e tensões de 440 V a 640 V, dependendo das condições elétricas dos eletrodos. Em geral, processos com eletrodos mantidos flutuantes ocorrem a tensões mais altas, enquanto apenas um deles aterrado já permite a diminuição da tensão.

A Tabela 4.3 sumaria um subconjunto com os principais parâmetros de processo e algumas propriedades físicas de filmes a base de HFE obtidos por plasma, e a Figura 4.4 correlaciona estes parâmetros graficamente. Verificou-se que boa parte das condições de processo selecionadas, cerca de 50%, não resultou em formação de filmes (ou filmes com espessura significativa, isto é, acima de 50 nm), o que é um indicativo de que o processo de deposição de HFE, mesmo em reator dedicado, não é trivial e é muito dependente dos parâmetros de processo. A condição elétrica dos eletrodos é

fundamental para determinar a formação de filme. A condição de catodo flutuante e terceiro eletrodo aterrado dificulta a obtenção de plasma estável, e, por conseguinte, não houve a formação de filmes. Pelo mesmo motivo, quando catodo e terceiro eletrodo permaneceram flutuantes, foi obtida apenas uma condição com formação de filme. Portanto, a condição de catodo aterrado é essencial para a formação de filmes; isto porque plasmas do tipo DC apresentam zonas bem determinadas onde diferentes fenômenos físico-químicos ocorrem. Assim, quando o catodo é mantido aterrado a região denominada luminescência negativa (*negative glow*) se aproxima do catodo e pode favorecer dois fenômenos distintos: a formação de espécies ativas (a maioria neutra) e também o bombardeamento iônico, este último aumenta reações do tipo íon/molécula na superfície da amostra, e, portanto, aumenta a taxa de deposição quando o seu mecanismo é dependente destas reações. Como a deposição com reagentes fluorados é altamente dependente de espécies neutras, o primeiro fenômeno é o mais relevante para esse reagente. Dada à alta reatividade das espécies ativas com presença do átomo de flúor, é também provável que o afastamento da luminescência negativa (exemplo: condição de eletrodos flutuantes ou catodo flutuante) favoreça reações em fase gasosa em detrimento de reações em superfície, ou seja, é provável que os radicais formados nestas condições não atinjam a superfície da amostra.

A Figura 4.4 apresenta a variação da taxa de deposição em função das condições de processo, (A) tensão de plasma, (B) pressão na câmara e (C) proporção de reagente inserida pela admissão principal, para condições elétricas dos eletrodos onde filmes foram obtidos. A comparação das figuras 4.4.a-c indica que na condição de eletrodos aterrados a janela de processo é menor, isto é, para os três parâmetros considerados é menor a faixa onde se tem plasma estável/formação de filme. Nesse equipamento a principal diferença entre eletrodos aterrados ou catodo aterrado mas terceiro eletrodo flutuante é que na primeira condição ocorre maior bombardeamento da superfície. Portanto, o maior bombardeamento dificulta obter filmes em potência alta (Figura 4.4.A); o aumento da pressão (Figura 4.4.B) favorece a formação de espécies ativas, mas estas podem estar sendo removidas porque a obtenção do plasma nessas condições exige maior tensão. A admissão pelo sistema auxiliar favorece a adsorção do reagente na superfície em detrimento da reação para formação de espécies ativas na coluna de plasma (Figura 4.4.C), assim, um bom compromisso entre espécies ativas e reagente adsorvido é obtido quando a admissão é feita pelos dois sistemas e na proporção de 50%:50%. Isto sugere que o mecanismo de deposição é: o reagente inserido na admissão central sofre choques com elétrons acelerados e ioniza-se; os íons são acelerados e atingem moléculas neutras que estão sendo inseridas pela admissão auxiliar, tornando-as espécies

ativas; estas chegam à superfície da amostra e são adsorvidas; os íons formados também bombardeiam a superfície e fornecem parte da energia necessária para formação do filme. Por este motivo, observa-se que quando todo o reagente é admitido seja pela admissão principal, seja pela auxiliar, o resultado é mais reprodutível, ou seja, menores variações na taxa de deposição são observadas.

É relevante observar que a condição de eletrodos flutuantes, que não são adequadas para obtenção de filmes a base de HFE, foi utilizada por LIMA^g (2009) para filmes a base de HMDS e, neste caso, foi possível obter, provavelmente devido a intenso bombardeamento, um material de estrutura extremamente porosa mas inviável devido à difícil reprodução dos filmes; assim, organo-silanos cuja deposição dependem de reações íon/molécula são favorecidos em condições distintas das aqui obtidas, o que corrobora a modelo qualitativo aqui descrito.

Tabela 4.3: Parâmetros de deposição e características físicas de filmes finos obtidos a partir de HFE como único reagente.

Amostra de nº.	Parâmetros de deposição				Características físicas	
	Tensão de plasma (V)	Pressão de processo (mTorr)	Parcela na admissão central	Condição elétrica catodo-anel	Taxa de deposição (nm/min)	Índice de refração
39	570	85	50%	ate-flut	10,0	1,572
40	560	90	100%	flut-flut	0	—
41	580	90	0%	flut-flut	0	—
42	460	85	50%	flut-ate	0	—
43	530	85	50%	ate-ate	26,0	1,580
44	610	85	50%	flut-flut	0	—
45	475	85	100%	ate-ate	0	—
46	445	85	100%	ate-flut	7,0	1,464
47	525	85	0%	ate-flut	6,0	1,495
48	450	50	0%	ate-ate	16,0	1,485
49	690	60	0%	flut-ate	0	—
63	560	100	0%	ate-flut	6,7	1,469
64	520	100	50%	ate-flut	2,0	1,469
77	620	85	100%	flut-ate	0	—
78	500	150	35%	ate-flut	0	—
79	495	100	50%	ate-flut	0	—
80	~500	200	25%	ate-ate	0	—
81	540	100	50%	ate-flut	20,0	1,476
82	577	200	20%	ate-flut	0	—
88	450	40	100%	ate-ate	0	—
89	460	70	50%	ate-ate	0	—
92	505	100	100%	ate-flut	5,8	1,505
93	455	100	100%	ate-flut	0	—
94	500	85	100%	ate-flut	0	—
95	475	85	100%	ate-flut	0	—
96	470	80	100%	ate-flut	0	—
97	530	100	100%	ate-flut	2,7	E
108	640	80	0%	ate-flut	15,5	1,899
109	530	100	0%	ate-flut	0	—
112	540	80	0%	ate-flut	3,8	1,312

Figura 4.4: Taxa de deposição de filmes de HFE em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo, e; C) parcela de reagente inserido pela admissão principal.

A Figura 4.5 apresenta o índice de refração das amostras (também constante da Tabela 4.3) com espessura suficiente para a medida em função dos parâmetros de processo. Os valores observados são relativamente próximos, variando entre 1,45 e 1,50, o que é um indicativo de que estes materiais são muito próximos opticamente entre si, e, provavelmente, quimicamente também. O valor alto para filmes produzidos com eletrodos flutuantes é consistente com a existência de desuniformidades, ou *clusters* (verificados por microscopia óptica), este resultado é coerente com a dificuldade de reprodutibilidade na produção de filmes.

Figura 4.5: Índice de refração obtido para filmes de HFE em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo, e; C) parcela de reagente inserido pela admissão principal.

Medidas de ângulo de contato foram efetuadas utilizando-se água e reagentes orgânicos com polaridades variadas e soluções aquosas destes. A Tabela 4.4 apresenta os principais resultados para água e soluções aquosas. Observa-se que as superfícies são hidrofóbicas, mas as características de adsorção são diferentes devido a diferenças nas condições de processo. A Figura 4.6 apresenta os

valores de ângulo de contato para água observados em função da (A) tensão de plasma, (B) da pressão de processo e da (C) proporção de reagente inserido via admissão principal.

Tabela 4.4: Ângulo de contato para água e soluções aquosas de reagentes orgânicos de filmes obtidos a partir de HFE.

Amostra nº	Condições de processo				Índice de refração	Ângulo de contato (°)			
	Tensão de plasma (V)	Potencial do catodo (V)	Pressão de processo (mTorr)	Parcela na admissão central		Água DI	2-propanol 30% vol.	2-propanol 50% vol.	Acetona 50% vol.
39	570	Ate-Flut	85	49	1,572	89	33	9	
40	560	Flut-Flut	90	100		82	50		
41	580	Flut-Flut	90	0		60			
42	460	Flut-Ate	85	49		97			33
43	530	Ate-Ate	85	49	1,580	96	52	21	62
44	610	Flut-Flut	85	49		49			
45	475	Ate-Ate	85	100		99			
46	445	Ate-Flut	85	100	1,464	90	39	36	46
47	525	Ate-Flut	85	0	1,495	99	50	31	56
48	450	Ate-Ate	50	0	1,485	107	49	28	53
49	690	Flut-Ate	60	0		82			
63	560	Ate-Flut	100	0	1,469	104		38	47
64	520	Ate-Flut	100	50	1,469	110		39	47
78	500	Ate-Flut	150	67		86			
79	495	Ate-Flut	100	50		95			
80		Ate-Ate	200	25		81		35	66
81	540	Ate-Flut	100	50	1,476	95		36	54
82	577	Ate-Flut	200	20		95			
92	505	Ate-Flut	100	100	1,505	86			
94	500	Ate-Flut	85	100		93			
97	530	Ate-Flut	100	100	E	62			
108	640	Flut-Flut	80	0	1,899	88			
109	530	Ate-Flut	100	0		83			
112	540	Ate-Flut	80	0	1,312	129			

E – erro na leitura, provavelmente por haver grande heterogeneidade na superfície.

Figura 4.6: Ângulo de contato de filmes de HFE para água em função: A) tensão de plasma; B) pressão de processo, e; C) parcela de reagente inserido pela admissão principal.

Observa-se que o ângulo de contato com água DI, de modo geral, não varia significativamente com os parâmetros de processo, pode-se dizer que os filmes são hidrofóbicos, com valores partindo desde 80 até 110°, o que é consistente com a existência de flúor no filme. Os

menores valores de ângulos foram observados nas amostras obtidas na condição de catodo e terceiro eletrodo flutuantes, porém não foi observada alguma dependência dos valores obtidos com os parâmetros de processo utilizados. Na condição de eletrodos flutuantes pode ter ocorrido uma modificação no mecanismo de deposição, com radicais oxigenados advindos do reagente sendo mantidos no filme. Filmes finos obtidos com reagentes oxigenados já apresentaram valores próximos a 50-60° (LIMA^b, 2005; LIMA^c, 2007). Cabe ressaltar que os valores de ângulo de contato podem ser muito dependentes de outras condições da superfície, tais como rugosidade, existência de partículas ou aspectos químicos, que serão discutidos mais adiante.

A sensibilidade a reagentes orgânicos foi avaliada com soluções aquosas de reagentes orgânicos polares (2-propanol e acetona) em proporções diversas. A Tabela 4.4 sumaria os principais resultados obtidos em função dos parâmetros de processo e as figuras 4.7.A e 4.7.B apresentam valores dos ângulos de contato obtidos em função da concentração do reagente (em % vol.), respectivamente, para soluções aquosas de 2-propanol e de acetona.

Figura 4.7: Ângulo de contato para soluções aquosas de: A) 2-propanol e; B) acetona.

O ângulo de contato é um bom indicativo da afinidade de uma superfície a determinado reagente, e este é um indicativo de que esta superfície é sensível a este tipo de reagente, e, portanto, útil em sistemas para detecção ou retenção. Apesar de pequenas diferenças, observa-se que, de maneira geral, todos os filmes apresentaram variação similar entre os ângulos obtidos com água DI pura e com soluções de reagentes orgânicos. Os valores de ângulo de contato de filmes finos obtidos a partir de reagentes orgânicos polares (LIMA^c, 2007) – 2-propanol, acetaldeído, acetatos de metila e etila éter etílico – são por volta de 65° para água DI, menores que os observados nos filmes a base de HFE. No entanto, com uso de soluções aquosas de 2-propanol e acetona, o comportamento dos

filmes e os resultados aproximam-se, já que os ângulos obtidos ficaram em torno de 40° e 60° para soluções 50% vol. de 2-propanol e acetona, respectivamente, para os filmes obtidos a partir de reagentes orgânicos polares, o que demonstra o caráter hidrofóbico e organofílico dos filmes obtidos a partir de HFE.

Novamente ressalta-se que o ângulo de contato é muito dependente de outras propriedades da superfície, e estas serão melhor discutidas posteriormente.

Caracterização química dos filmes obtidos a partir de HFE e análise da formação de compósitos

Os filmes obtidos a partir de HFE foram caracterizados, com relação às propriedades químicas, por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Espectroscopia por Fotoelétrons de raios X (XPS) e por Microscopia Raman, para análise da composição do corpo do filme. Durante o processamento dos filmes, pode ocorrer a formação de pequenas desuniformidades, ou *clusters*, que têm composição química e outras propriedades distintas do filme e estão dispersas pelo corpo deste. Dependendo dos parâmetros de processo, ocorrerá desde a formação de filmes aparentemente homogêneos até filmes com grande densidade destas desuniformidades (materiais compósitos). Este item apresenta as principais características químicas dos filmes obtidos e avalia se ocorreu a formação filmes com características de materiais compósitos.

Os resultados das amostras obtidas com o melhor conjunto de parâmetros são sumariados na Tabela 4.5. e a Figura 4.8. apresenta um espectro de Infravermelho típico de filmes obtidos a partir de HFE.

Espectroscopia de Infravermelho mostrou que os filmes obtidos a partir de HFE apresentam bandas associadas a uma matriz orgânica polimérica, como CH₃ (2950 cm⁻¹), e bandas na região de 1700 cm⁻¹. A banda associada a espécies fluoradas com espécies oxigenadas ao seu redor (3500cm⁻¹) é melhor observada na amostra nº 108; além disso, há o surgimento da banda em 1612 cm⁻¹, que também é um indicativo de manutenção de oxigênio da molécula, ou oxidação uma vez que a tensão para obtenção desta amostra foi alta (640 V) e pode favorecer a reação com o oxigênio residual presente na câmara. Nem a banda em 3500 cm⁻¹ nem a banda em 1612 cm⁻¹ foi observada em amostras obtidas em tensões mais baixas (amostra nº 43), o que é consistente com os valores mais baixos de ângulo de contato para água na amostra nº 108. Também foi observada, nas duas

amostras, a banda em 1050 cm^{-1} , que provavelmente é o *stretching* da ligação CF e o detalhe da Figura 4.8. apresenta comparação das bandas 2930 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} dessas duas amostras.

Análises por Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X – XPS – da amostra nº 43 mostrou a existência de átomos de carbono (C1s), oxigênio (O1s) e flúor (F1s), com proporções atômicas de aproximadamente 53%, 11% e 35%, respectivamente, bem como traços de nitrogênio advindo do gás residual e silício, provavelmente proveniente de material removido por bombardeamento do substrato durante a deposição. Pela deconvolução da banda C1s, situada entre 296 e 282 eV, relativa às espécies carbônicas, observou-se a prevalência da ligação CH_n em 284,6 eV, e, em ordem de intensidade, bandas em 285,9 eV (carbono na forma de grafite, C – Si ou C – OH), 287,2 eV (O – C – Si ou C = O), 288,6 eV (COO ou COF_2), 293,6 eV, 291,7 eV e 290,2 eV. O alto deslocamento químico observado nesses picos indica que o filme possui grande quantidade de radicais oxigenados, dada a grande parcela atômica de oxigênio na superfície, além de fluorados. A Figura 4.8.A apresenta o espectro obtido por XPS da amostra nº 43 e Figura 4.9.B, a deconvolução da banda C1s.

Tabela 4.5: Principais bandas encontradas por FTIR em filmes finos a base de HFE.

Bandas por FTIR		Amostra nº	
		43	108
3500 cm^{-1}	Máximo do pico	–	3462,0
	Intensidade relativa (%)	0	113
2930 cm^{-1}	Máximo do pico	2925,856	2927,8
	Intensidade relativa (%)	101	105
2850 cm^{-1}	Máximo do pico	2854,494	2854,5
	Intensidade relativa (%)	63	80
1740 cm^{-1}	Máximo do pico	–	1743,6
	Intensidade relativa (%)	0	92
1640 cm^{-1}	Máximo do pico	1652,906	–
	Intensidade relativa (%)	55	0
1250 cm^{-1}	Máximo do pico	–	1228,6
	Intensidade relativa (%)	0	81
1160 cm^{-1}	Máximo do pico	–	1163,0
	Intensidade relativa (%)	0	79
1050 cm^{-1}	Máximo do pico	1039,576	1049,2
	Intensidade relativa (%)	100	100

Figura 4.8: Espectro típico de FTIR de amostras obtidas a partir de HFE com diferentes parâmetros de processo (amostra nº 43: eletrodos aterrados, 530 V, 85 mTorr, 50% pela admissão principal; amostra nº 108: eletrodos flutuantes, 640 V, 80 mTorr, 100% pela admissão auxiliar) e detalhe da região entre 1700 e 900 cm^{-1} .

Figura 4.9: A) Espectro típico de XPS de amostras obtidas a partir de HFE (amostra nº 43) e; B) deconvolução da banda C1s do carbono.

Análises por Microscopia Raman indicam que o filme possui desuniformidade em grandes quantidades, uma vez que as bandas são bastante largas e/ou a linha de base apresenta curvatura expressiva. Além disso, cada uma dessas desuniformidades apresenta composição distinta entre si e da fase em que está imersa e a Figura 4.10.A apresenta um espectro típico por Microscopia Raman de três desuniformidades distintas observadas na superfície com o microscópio óptico acoplado ao Raman. Assim, pontos que são observados escuros ou negros ao microscópio óptico são compostos principalmente por carbono na forma de grafite, caracterizado pela banda dupla que aparece entre

1350 e 1590 cm^{-1} (MATRAJT, 2004; FERRARI, 2001). Análises de Microscopia Raman dos aqui denominados como pontos claros (para facilitar a identificação nas fotos por microscopia óptica) é difícil, provavelmente por conterem ligações polares, ou seja, provavelmente são *clusters* de compostos orgânicos fluorados. Quanto ao corpo do filme, a Microscopia Raman corrobora os resultados obtidos por outras técnicas, o que comprova o caráter orgânico dos filmes obtidos (radicais CH_n).

Quanto aos nódulos de grafite, mostrados de forma detalhada na Figura 4.10.B, é importante observar que a relação entre as intensidades das bandas D (“*disordered mode*”, variando entre 1300 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}) e G (“*graphite mode*”, próximo a 1600 cm^{-1}) é distinta da obtida na produção de grafite por plasma ou por fotólise de compostos orgânicos, pois neste caso tende a ocorrer uma predominância da banda em 1600 cm^{-1} ou maior alargamento das duas bandas, respectivamente. A predominância da banda no processo por plasma não se deve apenas à presença de anéis aromáticos bem organizados mas também à existência de compostos olefínicos (DARTOIS, 2005). Portanto, muito embora a banda próxima a 1600 cm^{-1} pode também corresponder a OH, o filme deve apresentar duas fases distintas: grafite e anéis aromáticos desordenados, estes, presentes em proporção da ordem de 0.5:1, respectivamente. A vantagem da existência de nódulos com material altamente desorganizado é a possibilidade de adsorção e/ou catálise (SERP, 2003).

Figura 4.10: A) Espectro de Microscopia Raman típico de amostras obtidas a partir de HFE (amostra nº 43) e; B) detalhe da região entre 1350 e 1650 cm^{-1} com a banda dupla do grafite.

Para avaliar a quantidade de desuniformidades produzidas, utilizou-se microscopia óptica de software ImageJ. A Tabela 4.6 sumaria os principais resultados obtidos na formação de filmes finos compósitos em relação aos principais parâmetros de processo. Como comparação, são apresentados os valores taxa de deposição, índice de refração e ângulo de contato obtidos.

Tabela 4.6: parâmetros de deposição e principais características de filmes obtidos a partir de HFE.

Amostra nº	Condições de processo					Ângulo de contato c/ água DI (°)	Taxa de deposição (nm/min)	Clusters de grafite		Nódulos orgânicos	
	Tensão de plasma (V)	Índice de refração	Pressão de processo (mTorr)	Parcela na admissão central	Condição elétrica do catodo-anel			Tamanho médio (μm^2)	Densidade (mm^{-2})	Tamanho médio (μm^2)	Densidade (mm^{-2})
39	570	1,572	85	50	Ate-Flut	89,05	10,0	0,57	5150	0,43	97950
43	530	1,58	85	50	Ate-Ate	96,3	26,0	0,91	57950	—	0
46	445	1,464	85	100	Ate-Flut	89,9	7,0	—	0	—	0
47	525	1,495	85	0	Ate-Flut	99,55	6,0	—	0	—	0
48	450	1,485	50	0	Ate-Ate	107,45	16,0	—	0	—	0
63	560	1,469	100	0	Ate-Flut	104,1	6,7	—	0	—	0
64	520	1,469	100	50	Ate-Flut	109,6	2,0	—	0	—	0
79	495	—	100	50	Ate-Flut	95,55	<1,0	0,23	20530	—	0
81	540	1,476	100	50	Ate-Flut	95,5	20,0	—	0	—	0
92	505	1,505	100	100	Ate-Flut	85,5	5,8	0,19	3860	0,24	6740
94	455	—	100	100	Ate-Flut	~	<1,0	0,61	12950	—	0
97	530	—	100	100	Ate-Flut	62,5	2,7	0,15	53480	1,86	80
108	640	1,899	80	0	Flut-Flut	87,5	15,5	1,03	23940	0,13	25830
109	530	—	100	0	Ate-Flut	83	<1,0	1,95	680	—	0
112	540	1,312	80	0	Ate-Flut	128,5	3,8	0,34	9920	—	0

Assim, os filmes produzidos são compósitos, provavelmente formados por um filme orgânico fluorado com partículas de grafite, ou nódulos de compostos orgânicos, no seu corpo. Observa-se que praticamente metade dos filmes obtidos apresentou a formação partículas de grafite, e uma pequena parte destas, apenas formação de partículas orgânicas. Apenas uma pequena parte destes filmes apresentou-se aparentemente homogêneo, i.e., semelhante ao obtido por LIMA^f (2009). A Figura 4.11 apresenta imagens por microscopia óptica de filmes obtidos a partir de HFE com *clusters* de: compostos orgânicos (Figura 4.11.A), grafite (Figura 4.11.B) ou ambos (Figura 4.11.C).

Figura 4.11: Imagens por microscopia óptica de filmes finos compósitos obtidos a partir da polimerização por plasma de HFE, onde observam-se: A) nódulos orgânicos (amostra nº 39); B) somente clusters de grafite (amostra nº 43), ou; C) ambas partículas (amostra nº 108), com detalhe da imagem obtida por MEV.

A Figura 4.12 analisa os compósitos formados, isto é, o tamanho médio (Figura 4.12.A) e densidade (Figura 4.12.B) de *clusters* de grafite, em função da tensão de plasma, pressão de processo e proporção de HFE inserido pela admissão principal, e a Figura 4.13 apresenta as mesmas correlações para filmes com partículas orgânicas.

Com relação aos *clusters* de grafite, observa-se que não há dependência clara da distribuição e do tamanho com as condições de processo. No entanto, verifica-se uma tendência para a maior formação das desuniformidades ou para um maior diâmetro de partículas com a combinação dos parâmetros de processo. Assim, para alta taxa de deposição obtida com eletrodos aterrado/flutuante a 540 V, que é de 20 nm/min (Tabela 4.6) há grande formação de particulados, e com diâmetro grande (Figuras 4.12 e 4.13, tensão de plasma). Situação semelhante observa-se para a condição

aterrado/aterrado, com 26 nm/min. Isto é consistente com adsorção em superfície e reação rápida, o que favorece a formação de filmes com muitos defeitos (*clusters*, partículas orgânicas) ou, caso o bombardeamento forneça energia suficiente, grafite.

A obtenção de partículas orgânicas é menos comum que de grafite. A formação destas partículas mostra-se altamente dependente do anel estar na condição flutuante, e o tamanho médio mostra-se independente dos parâmetros de processo. A densidade destas partículas, contudo, depende da combinação de baixa pressão e alta tensão de plasma, e também da inserção de reagente pela admissão auxiliar quando o eletrodo catodo está flutuante. Para catodo e terceiro eletrodo flutuantes, a alta tensão necessária para obtenção de plasma resulta em partículas com grandes dimensões e em grande concentração. Essas condições, como comentado anteriormente, corresponde à região do plasma de luminescência negativa mais próxima do substrato.

Figura 4.12: A) Tamanho médio e B) densidade de clusters de grafite em filmes finos obtidos a partir de HFE em função da tensão de plasma, pressão de processo e parcela de reagente inserida pela admissão principal.

Figura 4.13: A) Tamanho médio e B) densidade de partículas orgânicas em filmes finos obtidos a partir de HFE em função da tensão de plasma, pressão de processo e parcela de reagente inserida pela admissão principal.

O valor de ângulo de contato é dependente das condições da superfície, principalmente composição e rugosidade. A dependência dos valores de ângulo de contato com água DI com as partículas observadas nos filmes é apresentada na Figura 4.14 em função do tamanho médio destas partículas (Figura 4.14.A) ou da sua densidade (Figura 4.14.B). A combinação que resultou em menores ângulos de contato para água foi para amostra com partículas de grafite em grande concentração juntamente com grandes partículas orgânicas, mesmo que em baixa concentração (amostra nº 97). O comportamento oposto é observado na amostra (amostra nº 112) na qual não há partículas orgânicas e a concentração e tamanho das partículas de grafite é relativamente pequena, o que sugere que a superfície é o principal fator a influenciar a adsorção, não a rugosidade. Isto é consistente com o pequeno diâmetro das partículas e sua dispersão aparentemente homogênea por toda a amostra.

Figura 4.14: Ângulo de contato para água DI de filmes finos compósitos obtidos a partir de HFE em função do: A) tamanho médio e B) densidade de desuniformidades de carbono ou orgânicas.

Conclusão parcial

Os resultados obtidos após uma melhor exploração da deposição por plasma de filmes finos a base de HFE podem ser sumariados como segue:

- Devido às características do reator, o filme apresenta desuniformidades na formação, o que pode ser notado por microscopia óptica. Resultado semelhante foi explorado por LIMA^d (2008), em filmes depositados por *intermixing* ou dupla camada, para permitir proteção superficial e adsorção simultaneamente;
- Em termos de composição química, não se notou variação significativa nos espectros obtidos por espectroscopia de infravermelho ou XPS, contudo, por microscopia Raman observa-se que o filme apresenta pequenos *clusters* – formados por carbono e/ou compostos orgânicos.

Diante destas características foi interesse desse trabalho avaliar a possibilidade de aumento dos clusters por exposição do filme a radiação.

4.2.2 TEOS como único reagente

Neste item será avaliada a polimerização por plasma utilizando-se o TEOS como único reagente. O reagente foi admitido pelas duas admissões disponíveis no equipamento, e a deposição foi estudada de forma similar à do reagente HFE. Os resultados são como segue.

Filmes obtidos a partir do reagente TEOS

A deposição de filmes finos a partir de TEOS foi feita de forma semelhante ao executado com o reagente HFE, ou seja, duas condições elétricas de cada eletrodo (aterrado e flutuante), tempo de processo por volta de 15 minutos e distância entre os eletrodos de 20 mm. O mecanismo de polimerização por plasma de TEOS é baseado principalmente na adsorção de espécies neutras na superfície do substrato e subsequente reação íon/molécula com espécies ativas (principalmente íons) originadas o plasma e que bombardeiam a superfície (CARVALHO^l, 2005). Na câmara de plasma, pode-se conseguir aumento das reações íon/molécula controlando-se as condições elétricas dos eletrodos (LIMA^m, 2010; SILVA^f, 2010), o que também resulta em grandes variações na taxa de deposição. Assim, uma grande variedade de condições elétricas possíveis foi testada. Apesar disso, ressalta-se que taxas de deposição altas (acima de 10 nm/min) são recomendáveis pois, como já observado anteriormente, nestas condições um filme fino pode ser produzido em menos de 10 minutos sem grande aumento na temperatura das camadas inferiores num dispositivo miniaturizado. Os filmes também foram caracterizados como no item anterior, e a Tabela 4.7 sumaria os principais resultados obtidos. Inicialmente verifica-se que uma parcela de cerca de 50% das tentativas não resultou em filmes com espessuras consideráveis. Nas condições de eletrodos flutuantes ou catodo flutuante e anel aterrado não ocorreu formação de plasma estável e apenas uma amostra foi obtida na primeira, ainda assim com espessura praticamente nula.

Para eletrodos aterrados, a região de plasma se aproxima da superfície do substrato e a taxa de deposição aumenta, especialmente se o reagente é admitido mais próximo da superfície do substrato (amostra nº 1). Se o terceiro eletrodo está flutuante, a taxa de deposição pode diminuir devido ao bombardeamento se a proporção na admissão é feita para proporcionar aumento da adsorção, isto é, com admissão pelo sistema auxiliar (amostra nº 7 e nº 8, respectivamente). Apenas para comparação, a amostra nº 54 foi obtida utilizando-se uma mistura dos reagentes HFE e TEOS.

As moléculas de HFE adsorvem com facilidade na superfície do silício e podem reagir com espécies neutras, que estão em maior concentração e, assim, a taxa de deposição pode aumentar grandemente.

Tabela 4.7: Parâmetros de processo, taxa de deposição e índice de refração de filmes finos obtidos com o reagente TEOS como único reagente

Amostra nº	Parâmetros de deposição				Características físicas	
	Tensão de plasma (V)	Pressão de processo (mTorr)	Parcela na admissão principal	Condição elétrica do catodo-anel	Taxa de deposição (nm/min)	Índice de refração
1	465	100	0%	ate-flut	12,8	1,490
3	470	60	35%	ate-ate	18,2	1,340
5	470	50	0%	ate-ate	5,8	1,523
6	650	50	0%	flut-flut	0	1,438
7	460	60	50%	ate-flut	10,0	1,483
8	470	60	35%	ate-flut	22,7	1,533
10	400	30	100%	ate-ate	0	1,548
11	440	70	40%	ate-ate	4,5	1,470
13	510	130	50%	ate-flut	3,2	1,522
54	510	130	50%	ate-flut	64	3.110
65	386	40	100%	ate-ate	0	—
66	440	120	50%	ate-flut	0	—
68	350	10	100%	ate-ate	0	—
69	450	60	50%	ate-ate	0	—
70	450	100	50%	ate-flut	0	—
71	450	60	0%	ate-flut	0	—
72	460	60	100%	ate-flut	0	—
73	410	30	100%	ate-flut	0	—
74	370	30	50%	ate-ate	0	—
75	370	20	100%	ate-ate	0	—
76	398	40	100%	ate-flut	0	—
83	520	200	0%	ate-ate	33,3	1,709
86	530	450	0%	ate-flut	25,0	1,515

A Figura 4.15 apresenta a taxa de deposição em função dos parâmetros de processo, (A) tensão, (B) pressão e (C) proporção de TEOS inserida pela admissão principal. Pode-se observar pela Tabela 4.7 que as respectivas taxas de deposição variam muito, mas é visível que a quantidade de reagente na câmara de processo influencia a deposição, pois se verifica que em pressões muito baixas, abaixo de 50 mTorr, praticamente não se obteve filmes. Quando os filmes são produzidos com terceiro eletrodo na condição aterrado, há maior dispersão tanto em relação à taxa de deposição quanto ao índice de refração, o que indica que os filmes obtidos nesta condição provavelmente possuem maior variação na composição entre si que os obtidos com anel na condição flutuante.

Observa-se que, para ambas as condições elétricas do terceiro eletrodo (aterrado ou flutuante), a taxa de deposição é muito dependente da proporção de reagente inserida pela admissão auxiliar, e, a formação de filmes quase não ocorreu quando o TEOS foi inserido apenas pela

admissão principal. Isto pode ser explicado pela grande facilidade de adsorção que este reagente e outros organo-silanos apresentam em diversos materiais, desde metais, seus óxidos, e o substrato de silício (LIMA^h, 2009; TEDDER, 1991; BONZEL, 1997). Assim, os mecanismos de adsorção/dessorção são primordiais para a obtenção de filmes finos por plasma (BOGART, 1998; DESHMUKH, 1995). Outro fator a ser considerado é que a deposição é muito dependente do bombardeamento iônico (DESHMUKH, 1995; VAN DE VEM, 1990), ou seja, é muito favorecida por reações íon/molécula. Assim, com catodo aterrado (principalmente as amostras nº 1, 83 e 86, não importando muito neste caso a condição elétrica do terceiro eletrodo), maiores taxas de deposição são obtidas com admissão de reagente próxima à posição do substrato (pouco ou nenhum reagente sendo inserido pela admissão principal, mais distante), o que privilegiaria a adsorção. Além disso, no plasma DC, com o catodo aterrado, a região de luminescência negativa se aproxima, privilegiando a deposição por reação íon/molécula e, como a deposição de TEOS é muito dependente destas reações, as taxas de deposição dos filmes são maiores nesse caso. Nas condições de catodo flutuante, com terceiro eletrodo aterrado ou flutuante, dificilmente é possível deposição, não importando quais os valores de pressão e tensão, como já foi mencionado. O único filme obtido (com reagente injetado pela admissão auxiliar, pressão de 50 mTorr, tensão de 670 V e eletrodos flutuantes), apresentou taxa de deposição muito baixa, muito menor que 0,1 nm/min. Nesta condição (catodo flutuante), foi observado um aumento na ocorrência de plasmóides, provavelmente porque nesta configuração ocorre menor confinamento do plasma entre eletrodos, uma vez que o aterramento encontra-se nas paredes da câmara. O plasma ficou instável inclusive quando o anel se encontrava aterrado, neste caso porque provavelmente este eletrodo se encontra muito mais próximo do anodo que as paredes da câmara e, como sempre, com a ocorrência de plasmóides, o resultado dificilmente pode ser reproduzido (BOON, 2007).

Figura 4.15: Taxa de deposição em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo e; C) porcentagem de TEOS inserido pela admissão principal.

Figura 4.16: Índice de refração em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo e; C) porcentagem de TEOS inserido pela admissão principal.

O índice de refração dos filmes produzidos por plasma, mostrados na Figura 4.16, é altamente dependente das condições de deposição devido ao bombardeamento e às altas taxas de deposição, que levam a má formação dos filmes. Assim, as amostras obtidas com baixa taxa de deposição (amostra nº 11) apresentam índice de refração muito próximo ao valor 1,45, similar ao do óxido de silício. Índices de refração altos nestes filmes geralmente indicam grande quantidade de carbono (CARVALHO¹, 2005), o que é consistente com o resultado obtido para a amostra n.54, onde um composto orgânico foi adicionado intencionalmente. Como a maioria das amostras apresenta valores acima de 1,45 há uma boa indicação de que radicais carbônicos da molécula de TEOS provavelmente prevalecem em quase todas as amostras.

A sensibilidade a reagentes orgânicos foi avaliada com soluções aquosas de reagentes orgânicos polares (2-propanol e acetona) em proporções diversas ou solução saturada de reagentes apolares (n-hexano ou dodecano), e a Tabela 4.8 sumaria os principais parâmetros de processo e resultados. As figuras 4.17.A e 4.17.B apresentam em função da concentração (em %vol.) os ângulos de contato obtidos, respectivamente, para soluções aquosas de 2-propanol e de acetona. Com este teste, espera-se observar o comportamento dos filmes com diferentes concentrações de reagentes. Assim, quanto maiores as variações do ângulo dependendo da concentração, maior a tendência desta superfície apresentar boa sensibilidade a este reagente quando aplicada como camada sensível em dispositivos de detecção.

Tabela 4.8: Ângulo de contato para água e soluções aquosas de reagentes orgânicos de filmes obtidos a partir de TEOS.

Amostra nº	Condições de processo				Índice de refração	Ângulo de contato (°)					
	Tensão de plasma (V)	Condição elétrica do catodo-anel	Pressão de processo (mTorr)	Parcela na admissão central		Água DI	2-propanol 30% vol.	2-propanol 50% vol.	Acetona 10% vol.	Acetona 50% vol.	Dodecano (saturado)
1	465	Ate-Flut	100	0	1,490	77,3			85,2		81,0
3	470	Ate-Ate	60	33	1,340	100,4					
5	470	Ate-Ate	50	0	1,523	89,45	62,4	68,7		68,2	
6	650	Flut-Flut	50	0	1,438	91,7					
7	460	Ate-Flut	60	50	1,483	56,95	54,8	55,9		54,9	
8	470	Ate-Flut	60	33	1,533	98,3					
10	400	Ate-Ate	30	100	1,548	103,8					
11	440	Ate-Ate	70	43	1,470	85,2					
13	510	Ate-Flut	130	50	1,522	98,35					
83	520	Ate-Ate	200	0	1,709	60,4	57,9	54,3	92,4	69,5	100,6
86	530	Ate-Flut	450	0	1,515	93,8	51,2	39,5		77,5	

Figura 4.17: Ângulo de contato para soluções aquosas de: A) 2-propanol, e; B) acetona.

As medidas de ângulo de contato revelam para várias amostras (~50%) que a superfície é hidrofóbica, o que é consistente com a presença de radicais carbônicos, muito embora ângulos menores que 80° também sejam observados, muito provavelmente devido à presença de OH (advindo da oxidação da molécula de TEOS). Isto decorre, provavelmente, do bombardeamento na superfície, como pode ser observado nas amostras de no. 83 e 86, onde a principal diferença é a pressão de processo, com a maior pressão diminuindo o bombardeamento e aumentando o ângulo com água. A tendência de ângulo alto com solução de dodecano, reagente apolar, também é indicativo de presença de OH na superfície. Por fim, a variação do ângulo com a adição de compostos polares à água, como 2-propanol, é menor que os encontrados para o reagente HFE.

É importante observar que esse ângulo não é dependente do número de irregularidades encontradas na superfície. Um exemplo é novamente a amostra nº 83, que apresenta uma superfície altamente heterogênea (essa amostra será comentada posteriormente, com imagens de microscopia

óptica), provavelmente devido à grande adsorção de TEOS e a alta taxa de deposição, mas um baixo ângulo.

A Figura 4.18 apresenta, em função (A) da tensão de plasma, (B) da pressão de processo e (C) da proporção de TEOS inserida pela admissão principal, o ângulo de contato obtido para água DI. Observa-se que os valores apresentam uma tendência de diminuição para a condição de eletrodos aterrados em função da tensão e pressão, mas não da admissão pelo sistema principal. Provavelmente o bombardeamento predomina na definição da condição da superfície, não a adsorção do reagente.

Figura 4.18: Ângulo de contato com água DI em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo e; C) porcentagem de TEOS inserido pela admissão principal.

Caracterização química dos filmes obtidos a partir de TEOS e avaliação da formação de filmes compósitos

Para análise de FTIR (Figura 4.19, Tabela 4.9), todos os espectros mostraram picos entre $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ e centrados próximo de 1100 cm^{-1} , devido à presença da ligação SiOSi; $1300-1400\text{ cm}^{-1}$, devido à presença de carbono, principalmente na forma de grafite; $1750-1600\text{ cm}^{-1}$, devido à presença de radicais OH; e aproximadamente 2950 cm^{-1} , devido às espécies CH_n . Estes resultados de FTIR diferem dos obtidos anteriormente utilizando-se câmaras de plasma convencionais (CARVALHO¹, 2005) na região de Si-O-Si. A Tabela 4.9 mostra as principais bandas obtidas e as respectivas intensidades relativas. A ausência de picos bem resolvidos na região de $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ correspondente a Si-O-Si é uma característica de silicone (ALDRICH, 1999), indicando que os filmes são amorfos e mal formados. A grande quantidade de carbono é um indicativo da adsorção de moléculas de TEOS durante a deposição e reação subsequente.

Tabela 4.9: Espécies químicas observadas por FTIR .

Amostra nº	Espécies químicas									
	CH _n - 2930 cm ⁻¹		CH _n - 2850 cm ⁻¹		OH - 1740 cm ⁻¹		OH, grafite, - 1640 cm ⁻¹		Si-O-Si - 1050 cm ⁻¹	
	Máximo do pico	Intensidade relativa (%)	Máximo do pico	Intensidade relativa (%)	Máximo do pico	Intensidade relativa (%)	Máximo do pico	Intensidade relativa (%)	Máximo do pico	Intensidade relativa (%)
1	2920,1	100	2852,6	70	1733,9	94	1651,0	68	1062,7	116
3	2922,0	100	2856,4	63	1747,4	77	1647,1	61	1045,4	152
8	2922,0	100	2848,7	59	1749,3	64	1652,9	63	1062,7	129
11	2929,7	100	2854,5	63	1751,3	65	1652,9	74	1020,3	78
13	2920,1	100	2856,4	69	—	—	1624,0	51	1028,0	99
83	2922,0	100	2852,6	58	1749,3	48	1618,2	64	1055,0	190

* Quando não indicado = Sempre no limite de detecção da técnica, provavelmente pela baixa espessura.

Figura 4.19: Espectros de Infravermelho de filmes obtidos a partir de TEOS com eletrodos aterrados (amostra n°3) ou catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante (amostra n°8).

Assim, as análises de espectroscopia de infravermelho mostram que a polimerização por plasma de TEOS produz filmes com estrutura semelhante à do silicone, ou seja, forma-se esqueleto do polímero através de ligações Si-O-Si, mas radicais orgânicos são preservados. Esses radicais podem ser removidos por radiação ultravioleta (CARVALHO¹, 2005) ou, dependendo do bombardeamento iônico durante a deposição por plasma, ser transformados em *clusters* de grafite (ARCHARD, 2010). A espécie Si-O-Si, presente no filme, pode ser detectada por espectroscopia de infravermelho através de duas bandas, denominadas modos TO (*transverse optical phonon*) e LO (*longitudinal optical phonon*) e encontradas na região de 1000 a 1200 cm⁻¹. A forma obtida para estas bandas difere significativamente dependendo do modo de produção do polímero. Assim, cerâmicas obtidas por processo sol-gel apresentam, antes do processo térmico, Si-OH na região de

950 cm^{-1} e, esta banda migra para regiões de maior número de onda devido à condensação do radical silanol, ou seja, remoção desse SiOH pela formação de Si-O-Si. As bandas na região de 1000 a 1200 cm^{-1} não apresentam resolução mesmo após aquecimento, devido à pouca cristalinidade do material (SILVAⁱ, 2001). Quando os picos dessas bandas migram para valores mais altos de número de onda, isto é um indicativo de maior densificação do filme (LENZA^a, 2002). Outros compostos de silicone, tais como óleo de silicone, também apresentam pouca ou nenhuma resolução entre as bandas nessa região (LENZA^b, 2001). Para filmes obtidos por processos térmicos a área das duas bandas depende de inúmeros fatores, entre eles a estequiometria do filme (ALDRICH, 1999). Por fim, valores baixos para o pico das bandas ao redor de 1600 cm^{-1} (por exemplo, amostra nº 13) também podem indicar a existência de compostos olefínicos ou grafite enquanto os maiores podem ser indicativos de OH.

O carbono pode ser melhor avaliado com espectroscopia Raman e a revisão de LOBO (2005) indica o uso da técnica para avaliar o caráter amorfo ou cristalino de *clusters* de grafite. Assim, a microscopia Raman indicou no filme, em regiões que são observadas como pontos escuros por microscopia óptica, a existência de bandas na região de 1300-1600 cm^{-1} e a Figura 4.20.A-D apresenta resultados típicos. Para amostra nº 13 (Figura 4.20.A) foi possível observar nessa região duas bandas largas, conjugadas e sem nenhuma prevalência na intensidade para qualquer uma, e cuja forma assemelha-se à observada em polimerização por plasma de compostos orgânicos (DARTOIS, 2005), o que é indicativo de carbono amorfo (QUEENEY, 2000). Para amostra nº 1 (Figura 4.20.B), no entanto, verificou-se apenas a existência de um pico em 1420 cm^{-1} (Figura 4.20.C) e não as bandas conjugadas, o que indica em tese a presença do radical CH_2 . Na amostra nº 7, além das bandas relativas ao grafite, observaram-se também picos na região de 1500 cm^{-1} que podem estar relacionados ou à formação de silicone (LENZA^b, 2001) – que são de difícil detecção por Raman, ou à oxidação de radicais orgânicos, pois resultado semelhante é obtido com fotólise de compostos orgânicos (DARTOIS, 2005).

Figura 4.20: Espectro Raman típico de filmes obtidos a partir de TEOS: (A) amostra n°13 (510 V, 130 mTorr, 50% em cada admissão, catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante e detalhe da região entre 1200 e 1700 cm^{-1}); (B) Amostra n° 1 (465 V, 100 mTorr, 100% pela admissão auxiliar, catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante) e; (C) detalhe da região entre 1200 e 1700 cm^{-1} da amostra n° 7 (460 V, 60 mTorr, 50% em cada admissão, catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante).

A variação no comportamento da estrutura química dos filmes, de acordo com a espectroscopia de infravermelho em função da condição elétrica da câmara é pequena. A Figura 4.21 apresenta detalhe da região entre 1250 e 950 cm^{-1} para três condições elétricas nas quais foram obtidos filmes finos. É possível observar, para a amostra n° 6 (650 V, 50 mTorr, 100% pela admissão auxiliar, catodo e terceiro eletrodo flutuantes), separação parcial das bandas entre 1000 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} e a maior intensidade relativa da segunda, além da banda a 950 cm^{-1} (SiOH) no limite de detecção (isto é, apenas ligeiramente maior que o ruído). Esta última banda é mais facilmente obtida em plasmas com alto fluxo de íons, portanto, provavelmente devido ao bombardeamento iônico, não só a deposição do filme fica favorecida como também a oxidação dos

radicais carbônicos. Além disso, apesar do formato dessas bandas assemelhar-se ao de óxidos obtidos termicamente, a largura é sensivelmente maior, iniciando-se, por exemplo, anteriormente a 1100 cm^{-1} , o que indica ambiente químico heterogêneo ao redor dos átomos responsáveis pela vibração. Desse modo, esse espectro assemelha-se ao obtido em equipamentos para deposição química a vapor enriquecida por plasma (PECVD) quando o bombardeamento iônico é privilegiado (ARCHARD, 2010), ou seja, provavelmente o filme apresenta defeitos na sua estrutura, o que pode, neste caso, dever-se à existência de *clusters*. As outras duas condições, pela sua maior semelhança com compostos de silicone, em especial o observado na amostra nº 7 (460 V, 60 mTorr, 50% em cada admissão, catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante), sugerem a existência de radicais carbônicos não oxidados, ou seja, possível formação de *clusters* de silicone. Tais clusters, contudo, não são facilmente observáveis por espectroscopia Raman.

Figura 4.21: Comparação das bandas observadas por Infravermelho de filmes a base de TEOS na região entre 1250 e 950 cm^{-1} (amostra nº 3: 47 V, 60 mTorr, 33% na admissão principal, catodo e terceiro eletrodo aterrados; amostra nº 6: 650 V, 50 mTorr, 100% pela admissão auxiliar, catodo e terceiro eletrodo flutuantes; amostra nº 7: 460 V, 60 mTorr, 50% em cada admissão, catodo aterrado e anel flutuante).

Para melhor entendimento das características da superfície, as amostras foram analisadas por XPS. A Figura 4.22.A apresenta espectros típicos obtidos por essa técnica. A Tabela 4.10 resume os resultados de composição atômica na superfície. Em geral, os resultados obtidos são concordantes com o observado por FTIR, que indica que o corpo dos filmes apresenta características semelhantes às da superfície. Por exemplo, para a amostra nº 83, que apresenta a maior proporção relativa entre as bandas CH_n e OH , a proporção atômica entre os elementos C e O é também a maior observada. A partir da composição atômica, pode-se observar que os filmes produzidos em menor velocidade

(taxa de deposição) apresentam grandes quantidades de silício e oxigênio, ou seja, é favorecida a oxidação da molécula de TEOS. Estes filmes apresentaram menores ângulos de contato com água, provavelmente pelo bombardeamento, que reduz a taxa deposição e favorece a produção de OH. As amostras nº 11 e nº 1 mostraram, por FTIR, bandas de OH mais intensas, por XPS, maiores quantidades de Si e O, e menores valores de ângulo de contato. A partir destes resultados, verifica-se uma presença maior da ligação Si-OH residual na superfície, o que é concordante com a oxidação da molécula de TEOS. Ressalte-se que esta oxidação está ocorrendo à temperatura ambiente.

Tabela 4.10: Porcentagem elementar obtida por XPS

amostra nº	% atômica na superfície			
	C	N	O	Si
3	65,5	1,3	24,1	9,1
11	44,3	1,1	34,8	19,8
83	85,7	0,4	12,5	1,4
8	67,2	-	23,2	9,6
1	52,4	1,0	32,7	13,8
13	61,1	1,9	26,5	10,5
54	83,1	1,8	13,1	2,0

A Tabela 4.11 sumaria a deconvolução do pico por XPS C1s, e a Figura 4.22.B, a deconvolução da banda do carbono obtida da amostra nº 8. Uma vez que materiais obtidos por polimerização por plasma não apresentam uma estrutura ordenada em relação à composição da molécula, não é possível determinar com precisão quais picos correspondem a cada grupo funcional. Assim, a deconvolução é feita considerando picos que correspondem a quatro grupos de funções orgânicas. Para comparação, os resultados da amostra nº 54 são também apresentados e a composição obtida para esta indicou a presença de radicais fluorados e baixa quantidade de grupos com silício, ou seja, filme a base de HFE está se formando mais facilmente que a base de TEOS. Contudo, para esta amostra, o pico relativo ao carbono foi similar aos observados nas amostras obtidas utilizando-se apenas TEOS como reagente no plasma, portanto, a interação entre os filmes na câmara deve ocorrer de modo complexo, ou seja, não deve existir apenas uma deposição concomitante. Para facilitar a visualização destes comportamentos, as figuras 4.23 e 4.24 apresentam a variação da quantidade de oxigênio e carbono em função dos parâmetros de processo. Nesses gráficos fica evidente a importância da admissão central para a oxidação da molécula do reagente, ou seja, corrobora a existência de reações íon/molécula.

Tabela 4.11: Resultados obtidos por XPS da deconvolução do pico C1s: posição do pico e respectiva porcentagem atômica.

amostra nº	CH _n		Cgrafite, C-Si C-OH		O-C-Si, C=O		C-OO	
	(eV)	%	(eV)	%	(eV)	%	(eV)	%
3	284,5	20,6	285,9	37,4	287,8	4,8	289,4	2,7
11	284,5	24,1	285,5	15,1	287,2	3,2	288,9	1,9
83	284,5	32,5	285,7	46,8	287,7	2,7	289,2	3,7
8	284,5	47,7	285,5	15,4	287,2	1,7	288,5	2,3
1	284,5	31,9	285,6	12,4	287,0	5,7	288,5	2,4
13	284,5	44,6	285,7	8,6	287,4	4,0	288,6	3,9
54	284,5	41,4	285,7	32,6	287,1	4,8	288,8	4,3

Figura 4.22: (A) Espectros por XPS de filmes obtidos a partir de TEOS e; (B) deconvolução da banda C1s (amostra n° 8).

A análise do ângulo de contato em função da composição da superfície da amostra (Tabela 4.12) indica que para amostras contendo silício há uma tendência de ângulos menores quando a concentração de oxigênio aumenta. O mesmo parece ocorrer com carbono, muito embora a tendência não seja tão clara. Esses resultados são consistentes com compostos orgânicos oxigenados presentes na superfície. Além disso, filmes obtidos com eletrodos aterrados e terceiro eletrodo flutuante apresentam ângulos de contato para água, em média, menores que os obtidos com terceiro eletrodo aterrado, o que provavelmente ocorre devido ao baixo número de *clusters* de carbono observados na primeira condição. Assim, devido à característica altamente inorgânica e apolar dos *clusters* de carbono, provavelmente ocorre menor adsorção superficial de água.

Tabela 4.12: Ângulo de contato em função da composição da superfície da amostra.

Amostra nº	Condições de processo				Ângulo de contato (°)	Composição atômica da superfície por XPS (%)				
	Tensão de plasma (V)	Condição elétrica do catodo-anel	Pressão de processo (mTorr)	Parcela na admissão central (%)		C(1s)	N(1s)	O(1s)	Si(2p)	Cu(2p)
1	465	Ate-Flut	100	0	77,3	52,43	1,03	32,73	13,81	—
3	470	Ate-Ate	60	33	100,4	64,61	1,26	23,75	8,94	1,44
8	470	Ate-Flut	60	33	98,3	66,32	—	22,92	9,46	1,3
11	440	Ate-Ate	70	43	85,2	44,34	1,06	34,81	19,79	—
13	510	Ate-Flut	130	50	98,35	59,96	1,82	26,06	10,32	1,84
83	520	Ate-Ate	200	0	60,4	84	0,37	12,21	1,38	2,03

Figura 4.23: Concentração de átomos de carbono obtida por XPS da superfície de filmes de TEOS em função da: A) Tensão de plasma; B) pressão de processo; e C) parcela de reagente inserido pela admissão principal.

Figura 4.24: Concentração de átomos de oxigênio carbono obtida por XPS da superfície de filmes de TEOS em função da: A) Tensão de plasma; B) pressão de processo; e C) parcela de reagente inserido pela admissão principal.

Quanto à avaliação da formação de filmes compósitos, análises por microscopia óptica encontrou desuniformidades (*clusters*) em todas as condições. Nessas imagens, mostradas na Figura 4.25.A-D – juntamente com as obtidas por microscopia eletrônica de varredura, MEV – os pontos

escurecidos correspondem a nódulos de grafite, determinados por microscopia Raman. A Tabela 4.13 sumaria os resultados obtidos após a análise com *software* ImageJ. Na faixa de amplificação utilizada na microscopia óptica é possível perceber que os *clusters* são homogeneamente distribuídos nos filmes, mas a quantidade é bem distinta. Além disso, o tamanho médio destes, melhor observado por MEV, é também bastante dependente das condições de plasma. A diferença de coloração nas figuras obtidas por microscopia óptica e as diferenças nos respectivos espectros de infravermelho são coerentes com a existência de dois tipos de *clusters*, a coloração mais escura indicando carbono amorfo e a região mais clara, *clusters* de silicone. O bombardeamento iônico favorecendo a formação de *clusters* de carbono já foi observado anteriormente (ARCHARD, 2010), e pode explicar o maior número encontrado para a amostra nº 3 (Figura 4.25.A) e, também, para a amostra nº 6 (Figura 4.25.C), uma vez que plasmóides ocorrem mais facilmente se há maior densidade de cargas. Apesar da microscopia eletrônica de varredura apresentar algumas irregularidades posicionadas acima do filme (ver Figura 4.25.C), a maior parte apresenta-se integrada a este e não depende de uma condição distinta do substrato, por exemplo, defeitos devido a riscos (ver Figura 4.25.D). Portanto, essa formação de *clusters* não deve ocorrer por formação de particulados no meio do plasma, e, sim, por reação em superfície.

Tabela 4.13: Parâmetros de deposição, tamanho médio e densidade de clusters de silicone ou grafite de filmes finos obtidos a partir da polimerização por plasma de TEOS.

Amostra nº	Condições de processo					Clusters de grafite		Clusters de silicone	
	Tensão de plasma (V)	Pressão de processo (mTorr)	Condição elétrica do catodo-anel	Parcela na admissão central (%)	Ângulo de contato (°)	Tamanho médio (μm^2)	Densidade (mm^2)	Tamanho médio (μm^2)	Densidade (mm^2)
1	465	100	Ate-Flut	0	77,3	0,13	758	0,237	5379
3	470	60	Ate-Ate	33	100,4	0,689	78106	0,178	57955
5	470	50	Ate-Ate	0	89,45	0,534	12424	0,159	7879
6	650	50	Flut-Flut	0	91,7	0,505	49394	0,266	3258
7	460	60	Ate-Flut	50	56,95	0,288	4924	0,228	4697
8	470	60	Ate-Flut	33	98,3	0,919	13333	—	0
10	400	30	Ate-Ate	100	103,8	0,796	46136	0,136	12273
11	440	70	Ate-Ate	43	85,2	0,375	14091	0,245	4015
13	510	130	Ate-Flut	50	98,35	0,326	22727	0,248	28561
83	520	200	Ate-Ate	0	60,4	1,183	101894	0,422	38258
86	530	450	Ate-Flut	0	93,8	0,609	19318	—	0

Figura 4.25: Imagens por microscopias óptica e eletrônica de varredura da superfície de filmes finos a base de TEOS obtidos por plasma: (A) amostra nº 3; (B) amostra nº 8, e; (C) amostra nº 6 (D) amostra nº 13. (continua na próxima página)

Figura 4.25: Imagens por microscopias óptica e eletrônica de varredura da superfície de filmes finos a base de TEOS obtidos por plasma: (A) amostra nº 3; (B) amostra nº 8, e; (C) amostra nº 6 (D) amostra nº 13.

A Figura 4.26.A relaciona o tamanho médio e a densidade de *clusters* de grafite com as condições elétricas dos eletrodos e tensão. Há uma tendência de maior número de *clusters* e, igualmente, *clusters* maiores quando há um aumento da tensão – o que significa maior bombardeamento – e da pressão – o que facilita a adsorção das moléculas em superfície.

Tendência semelhante é observada para os *clusters* de silicone (Figura 4.27); por outro lado, não há uma clara tendência quanto ao número total de *clusters*, o que provavelmente decorre do modo de deposição nesse equipamento, que favorece a formação dessas desuniformidades (LIMA^g, 2009).

Figura 4.26: A) Tamanho médio e B) densidade de clusters de grafite em filmes finos obtidos a partir de TEOS em função da tensão de plasma, pressão de processo e parcela de reagente inserida pela admissão principal.

Figura 4.27: A) Tamanho médio e B) densidade de clusters de silicone em filmes finos obtidos a partir de TEOS em função da tensão de plasma, pressão de processo e parcela de reagente inserida pela admissão principal.

A capacidade de adsorção dos filmes foi avaliada para uma série de compostos orgânicos (acetona, 2-propanol, n-hexano, n-dodecano) e água. Todas as amostras estudadas apresentaram molhabilidade para estes reagentes, ou seja, os filmes são organofílicos, mas esta característica diminui quanto maior a concentração de *clusters* no filme. A Figura 4.25 mostra os resultados típicos de filmes com baixa e alta concentração de *clusters* quando expostos a soluções aquosas saturada de n-hexano e aquosa de acetona com 10% em vol., com o filme fluorado como referência. Como a figura aponta, ângulos de contato menores são obtidos se a densidade de desuniformidades é maior, sendo então a adsorção favorecida pela presença das partículas. Mesmo assim, a condição da superfície também é relevante, pois a adsorção em filme fluorado foi levemente menor.

Acetona			
n-dodecano			
	A	B	C

Figura 4.28: Imagens gotas de soluções aquosas de reagentes orgânicos sobre a superfície de filmes a base de TEOS com: (A) pouca quantidade de clusters (amostra nº 1); (B) grande quantidade de clusters (amostra nº 83), ou; (C) filme fluorado (amostra nº 54).

4.2.3 Conclusão parcial

Os resultados obtidos para a deposição por plasma de filmes finos a base de TEOS indicam esse filme como provável candidato para a produção de filme adsorvente em microestruturas ou mesmo em sensores.

4.3 Produção de filmes finos compósitos pelo uso de dois reagentes

A produção de filmes finos com características de compósito foi também testada com a inserção de dois reagentes com composição química diferente na câmara de processo, cada um inserido individualmente em cada sistema de admissão disponível. Os dois reagentes utilizados nesta

etapa foram o tetraetilortossilicato (TEOS) e o metil-nonafluoro(iso)butil-éter (HFE). Duas configurações são possíveis neste caso: o HFE sendo admitido na câmara de reação via admissão principal e o TEOS via sistema auxiliar e vice-versa, num processo também conhecido por *intermixing*. No entanto, a configuração mais adequada para a produção de filmes compósitos com estes reagentes (como determinada anteriormente neste trabalho) é: inserção do HFE pela admissão principal, para permitir a criação de espécies ativas por plasma deste reagente e; inserção de TEOS via sistema auxiliar, para permitir adsorção no substrato (pela inserção muito próxima à amostra) e reação íon-molécula. Foi esta a configuração explorada neste trabalho e os resultados são como segue.

4.3.1 Obtenção e caracterização física dos filmes obtidos com HFE via admissão principal e TEOS, via admissão auxiliar

Apesar da grande variedade de configurações diferentes, optou-se por fixar a proporção dos reagentes numa faixa entre 25% e 75% para cada reagente. Essa faixa mostrou-se, em testes prévios, indicada para garantir que o filme produzido possuirá composição química advinda de cada um dos reagentes. Outros parâmetros importantes foram o tempo de processo, que foi fixado em 15 minutos, e a distância entre o anodo e o catodo, mantida em 20 mm. A Tabela 4.14 sumaria os parâmetros de processo (tensão, condição elétrica dos eletrodos, pressão na câmara e proporção de reagentes) e as principais características físicas (taxa de deposição e índice de refração) dos filmes compósitos obtidos. A princípio, os resultados de taxa de deposição e índice de refração variaram bastante, provavelmente por diferença na composição dos filmes.

Tabela 4.14: Principais parâmetros de processo e resultados de filmes finos compósitos obtidos por intermixing dos reagentes HFE via admissão principal e TEOS via admissão auxiliar.

Amostra nº	Condições de processo				Características da amostra	
	Tensão de plasma (V)	Condição elétrica do catodo-anel	Pressão de processo (mTorr)	Parcela de HFE na câmara (%)	Taxa de deposição (nm/min)	Índice de refração
18	490	Ate-Flut	125	60	0	1,51
19	450	Ate-Ate	100	25	39,2	
20	550	Ate-Ate	90	67	25,3	1,395
21	450	Ate-Ate	70	50	–	–
22	480	Ate-Ate	80	25	18,8	1,566
23	450	Ate-Ate	90	33	32,5	1,582
24	480	Ate-Ate	165	42	0	1,297
25	430	Ate-Flut	130	50	17,1	1,465
26	465	Ate-Flut	125	64	8,1	1,473
27	465	Ate-Flut	125	64	8,1	1,468
28	480	Ate-Flut	105	76	7,9	1,475
29	480	Ate-Flut	105	76	7,9	1,466
30	480	Ate-Ate	115	74	7,1	1,56
31	460	Ate-Flut	78	49	5,8	1,468
32	460	Ate-Flut	45	56	4,2	1,468
33	500	Ate-Flut	60	33	12,8	1,477
34	580	Ate-Flut	45	67	8,1	1,472
35	570	Ate-Flut	75	67	5,4	1,474
36	450	Ate-Ate	100	35	13,5	–
37	470	Ate-Ate	85	71	31,7	2,561
38	510	Ate-Ate	150	33	54	1,692
50	432	Ate-Ate	70	50	3,8	1,488
51	500	Ate-Flut	300	33	0	1,519
52	490	Ate-Flut	120	33	25,7	1,688
53	490	Ate-Flut	120	33	25,7	1,688
54	510	Ate-Flut	130	23	63,7	3,11
55	500	Ate-Ate	150	75	0	–
56	505	Ate-Ate	130	77	0	1,502
57	510	Ate-Flut	130	77	0	–
58	455	Ate-Flut	130	77	0	1,51
59	555	Ate-Flut	100	35	0	1,421
60	555	Ate-Flut	80	75	0	1,493
61	500	Ate-Flut	140	50	0	1,483
62	500	Ate-Flut	80	75	32,4	2,431
67	500	Ate-Ate	180	50	0	–
85	565	Ate-Ate	200	50	0	–
87	555	Ate-Flut	300	33	8,7	1,489
98	500	Ate-Flut	120	25	8,7	1,429

A taxa de deposição em função dos parâmetros de processo, tensão de plasma, pressão de processo e proporção dos reagentes é mostrada na Figura 4.29. A deposição não foi possível na condição de catodo flutuante, não importando a condição elétrica do terceiro eletrodo. De modo geral, plasmas com potência e pressão de processo maiores resultam em taxas de deposição maiores que 6 nm/min. É possível inicialmente observar que a taxa de deposição varia fortemente provavelmente em consequência da complexidade inserida, pois os reagentes têm mecanismos de deposição distintos. A deposição de filmes com catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante só foi possível numa faixa estreita entre 460 e 520 V, provavelmente pela diferença na tensão necessária para obtenção de plasma para cada reagente. Na condição de catodo e terceiro eletrodo aterrados verifica-se maior dispersão de valores. Além disso, taxas de deposição maiores são obtidas em menores valores de pressão, principalmente abaixo de 160 mTorr para catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante e 180 mTorr para ambos eletrodos aterrados; esses resultados indicam que bombardeamento é importante para a formação do filme.

Quando se observa a influência da composição do gás de processo, as maiores taxas são obtidas quando há prevalência de um dos reagentes, ou TEOS ou HFE, na câmara, provavelmente, como já observado, devido aos diferentes mecanismos de deposição de cada reagente atuando em cada situação. Assim, a proporção idêntica de reagentes não conferiu boas taxas de deposição, pois há dois mecanismos de deposição diferentes atuando ao mesmo tempo, sem que um deles predomine sobre o outro.

Figura 4.29: Taxa de deposição de filmes compósitos obtidos a partir de HFE e TEOS em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo e; C) porcentagem de HFE na câmara, inserido pela admissão principal.

Os valores de índice de refração dos filmes obtidos e que possuíam espessura considerável (com taxa de deposição acima de 3 nm/min) são apresentados em função da tensão de plasma,

pressão na câmara e composição do gás de processo na Figura 4.30. A maioria dos filmes apresentou índices de refração variaram de 1,5 até 1,7, o que pode ser devido à presença de radicais carbônicos; além disso, há uma grande proporção com índice próximo a 1,45, característico de óxido de silício.

Observa-se que a maior dependência é com relação à composição do gás de processo (Figura 4.30.C), pois ocorre grande aumento dos valores de índice de refração quando a proporção de HFE é grande, provavelmente devido a maior quantidade de clusters nestes filmes.

Figura 4.30: Índice de refração de filmes compósitos obtidos a partir de HFE e TEOS em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo e; C) porcentagem de HFE na câmara, inserido pela admissão principal.

Medidas de ângulos de contato com água deionizada foram realizadas para avaliação das características de adsorção (hidrofobicidade) dos filmes obtidos. A Tabela 4.15 apresenta os resultados obtidos para água pura e também para soluções aquosas de reagentes orgânicos polares ou apolares, em várias concentrações. Inicialmente, os resultados de ângulo de contato com água DI em função da tensão de plasma, pressão e proporção de HFE no gás de processo são apresentados na Figura 4.31. Apesar da disparidade dos valores, observa-se que os ângulos resultantes das amostras obtidas com catodo e terceiro eletrodo aterrados são sistematicamente maiores, um indicativo de maior quantidade de radicais carbônicos e/ou flúor na superfície. No entanto, não se observou dependência dos valores de ângulo de contato com os outros parâmetros de processo, o que indica que as características de adsorção destes filmes dependem de outros fatores, como composição da superfície ou a presença de partículas.

Tabela 4.15: Principais parâmetros de processo e resultados de ângulo de contato para água DI e soluções aquosas de 2-propanol e acetona e solução saturada de n-hexano ou dodecano obtidos de filmes finos compósitos produzidos a partir da mistura de HFE e TEOS.

Amostra nº	Parâmetros de processo				Ângulo de contato com água DI (°)	Ângulo de contato com soluções aquosas (°)				
	Tensão de plasma (V)	Condição elétrica do catodo-anel	Pressão de processo (mTorr)	Parcela de HFE na câmara (%)		2-propanol 30% vol.	2-propanol 50% vol.	Acetona 10% vol.	Acetona 50% vol.	n-dodecano (saturada.)
19	450	ate-ate	100	25,0	100,3	43,6				
20	550	ate-ate	90	66,7	106,55	61,7	42,1		76,0	
22	480	ate-ate	80	25,0	114,65	71,1	44,8		65,9	
23	450	ate-ate	90	33,3	100,65	55,8	41,4		81,1	
24	480	ate-ate	165	42,4	97,5	48,5	42,3		66,9	
25	430	ate-flut	130	50,0	75,65	56,1	39,6		60,3	
26	465	ate-flut	125	64,0	67,1	41,7	28,2		50,5	
27	465	ate-flut	125	64,0	67,1					
28	480	ate-flut	105	76,2	51,05		32,8			
29	480	ate-flut	105	76,2	51,05					
30	480	ate-ate	115	73,9	103,05					
31	460	ate-flut	78	48,7	54,15	46,6	33,8		59,2	
32	460	ate-flut	45	55,6	52,65	54,9	39,9		66,2	
33	500	ate-flut	60	33,3	76,35	43,8	35,0		79,6	
34	580	ate-flut	45	66,7	64,1	47,3	40,6		79,8	
35	570	ate-flut	75	66,7	85,05	55,7	39,5		78,6	
36	450	ate-ate	100	35,0	108,65	58,0	43,4		67,3	
37	470	ate-ate	85	70,6	105,95					
38	510	ate-ate	150	33,3	104,8					
50	432	ate-ate	70	50,0	101,2	52,4	40,5			
51	500	ate-flut	300	33,3	92,5	56,8	38,8		64,1	
52	490	ate-flut	120	33,3	106,0		45,3			
53	490	ate-flut	120	33,3	106,0	57,8			74,0	
54	510	ate-flut	130	23,1	106,0			101,6		109,2
55	500	ate-ate	150	75,3	72,3					
56	505	ate-ate	130	76,9	90,15	52,3	39,8			
57	510	ate-flut	130	76,9	81,45					
58	455	ate-flut	130	76,9	99,7					
59	555	ate-flut	100	35,0	95,5					
60	555	ate-flut	80	75,0	65,75				69,4	
61	500	ate-flut	140	50,0	102,3	74,8	34,6		52,8	
62	500	ate-flut	80	75,0	102,85					
85	565	ate-ate	200	50,0	91,45					
87	555	ate-flut	300	33,3	91,3	52,4	37,1		63,7	
98	500	ate-flut	120	25,0	29					

Figura 4.31: Ângulo de contato para água DI de filmes compósitos obtidos a partir de HFE e TEOS em função da: A) tensão de plasma; B) pressão de processo e; C) porcentagem de HFE na câmara, inserido pela admissão principal.

A sensibilidade a reagentes orgânicos pode ser avaliada com soluções aquosas de reagentes orgânicos polares (2-propanol, figuras 4.32.A e 4.32.B e acetona, figuras 4.33.A e 4.33.B) em proporções diversas.

Figura 4.32: Ângulo de contato em função da concentração em volume de soluções aquosas de 2-propanol para filmes compósitos obtidos a partir de HFE e TEOS, com catodo aterrado e terceiro eletrodo: A) aterrado, e; B) flutuante.

Para 2-propanol, figuras 4.32.A e 4.32.B, observa-se o mesmo comportamento para a condição de catodo aterrado e anel flutuante ou aterrado, contudo, há maior dispersão de valores se o terceiro eletrodo encontra-se flutuante. Este comportamento ocorreu porque provavelmente as amostras obtidas com eletrodos aterrados têm as superfícies, pelo aspecto químico, mais semelhante. Análise semelhante pode ser feita com solução aquosa de acetona (figuras 4.33.A e 4.33.B).

Figura 4.33: Ângulo de contato em função da concentração em volume de soluções aquosas de acetona para filmes compósitos obtidos a partir de HFE e TEOS, com catodo aterrado e anel: A) aterrado, e; B) flutuante.

4.3.2 Avaliação da formação de compósitos em filmes finos obtidos com a mistura dos reagentes TEOS e HFE e caracterização da estrutura química

Espectros típicos por Espectroscopia de Infravermelho encontram-se na Figura 4.34. As análises desses espectros mostraram a existência de bandas relativas à ligação Si-O-Si (entre 1200 e 1000 cm^{-1} , com pico centrado em 1100 cm^{-1}), cuja forma indica um material com característica de silicone, porém mal formado (ALDRICH, 1999); 1400 a 1300 cm^{-1} , devido à existência de carbono, que provavelmente está na formada de grafite, conforme revelado por Microscopia Raman e bandas de OH (1750 cm^{-1}) e CH_n (2950 cm^{-1}). Também se detectou a existência de bandas bem definidas em 3230 cm^{-1} , 1745 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , que são provavelmente devido a espécies CF rodeadas por espécies oxigenadas e o radical OH. A banda com pico por volta de 1100 cm^{-1} pode também tratar-se de espécies Si-O-Si porque há um grande alargamento das bandas com pico em 1000 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} , ou seja, o ambiente químico é bem heterogêneo.

A Figura 4.35 apresenta espectros de infravermelho em duas regiões (1700-900 cm^{-1} e 3000-2800 cm^{-1}) de diversas amostras obtidas a partir de HFE e TEOS, onde as principais diferenças, além da composição da mistura de reagentes, são a tensão e a pressão de processo, para duas condições elétricas dos eletrodos (catodo aterrado e terceiro eletrodo aterrado ou flutuante). No entanto, não se observam diferenças significativas quanto à forma das bandas ou posição do pico,

em especial da banda 1200-1000 cm^{-1} , mas apenas variação na intensidade relativa destas (Tabela 4.16 e Figura 4.35); portanto, o corpo dos filmes é quimicamente semelhante e houve incorporação de HFE e TEOS em toda a faixa de concentração estudada.

Figura 4.34: Espectros de FTIR de amostras obtidas com os reagentes TEOS e HFE e: (A) catodo e terceiro eletrodo aterrados e; (B) catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante.

Figura 4.35: Espectros de FTIR normalizados de amostras obtidas com os reagentes TEOS e HFE, com: (A) catodo e terceiro eletrodo aterrados e; (B) catodo aterrado e terceiro eletrodo flutuante.

Tabela 4.16: Principais espécies químicas observadas por FTIR em filmes obtidos com HFE e TEOS.

Amostra nº	Espécies químicas									
	CH _n 2930 cm ⁻¹		OH 1740 cm ⁻¹		OH, grafite 1640 cm ⁻¹		1370 cm ⁻¹		Si-O-Si 1050 cm ⁻¹	
	Máximo do pico	Intensidade relativa (%)	Máximo do pico	Intensidade relativa (%)	Máximo do pico	Intensidade relativa (%)	Máximo do pico	Intensidade relativa (%)	Máximo do pico	Intensidade relativa (%)
19	2920,1	100,0	1745,5	68,5	1618,2	73,2		0,0	1055,0	150,8
98	2927,8	100,0	1726,2	90,3	1610,5	104,9		0,0	1020,3	96,4
30	2927,8	100,0	1741,6	91,6	1647,1	95,4		0,0	1028,0	133,2
38	2918,1	100,0	1751,3	51,9	1654,8	81,2	1377,1	44,4	1051,1	105,9
52	2923,9	100,0	1751,3	51,2	1624,0	73,4	1375,2	49,4	1055,0	162,4
50	2925,9	100,0	1749,3	61,7	1645,2	57,7		0,0	1055,0	127,2
37	2927,8	100,0	1745,5	60,8	1654,8	62,7	1377,1	38,2	1029,9	117,8
87	2923,9	100,0	1749,3	54,4	1647,1	46,4		0,0	1045,4	90,8
54	2925,9	100,0	1741,6	56,0	1641,3	108,2	1379,0	68,1	1058,9	224,5
31	2923,9	100,0	1757,1	57,1	1652,9	57,5	1373,2	51,3	1033,8	102,9
26	2920,1	100,0	1743,6	98,1	1633,6	93,0		0,0	1024,1	142,5
62	2929,7	100,0	1745,5	72,8	1652,9	69,0	1363,6	54,0	1045,4	150,2

Analises de XPS indicam uma alta concentração de radicais carbônicos em todas as amostras e a Tabela 4.17 mostra os resultados típicos. Nitrogênio aparece nos filmes provavelmente pela presença de gás residual na câmara de plasma. Por outro lado, mesmo filmes que foram produzidos com alta concentração de HFE admitida na câmara apresentam na superfície porcentagem de flúor muito baixa. Esta depleção desse elemento químico provavelmente deve-se à menor adsorção do reagente na superfície aliada ao bombardeamento desta.

A deconvolução do pico C1s do espectro de XPS obtido sugere a existência de grupos fluorados e também carboxilas, bem como a ligação Si-O-Si e esta informação é consistente com os resultados obtidos por FTIR.

Tabela 4.17: Principais espécies químicas observadas por XPS em filmes obtidos com HFE e TEOS.

Amostra nº	Composição atômica da superfície (%)					
	C	N	O	Si	Cu	Fe
19	50,5	1,1	30,7	17,0	0,6	—
30	45,9	3,9	34,1	14,1	1,0	1,0
31	39,3	0,9	38,0	21,9	—	—
36	52,5	2,4	30,8	14,4	—	—
37	65,6	2,6	21,9	8,3	1,6	—
38	62,3	3,9	23,6	8,6	1,6	—
50	57,5	0,9	29,6	10,4	1,6	—
53	74,4	2,1	17,1	4,4	2,0	—
54	81,7	1,7	12,9	2,0	1,7	—
62	72,7	2,7	18,1	4,5	2,0	—
87	68,3	2,8	20,4	7,0	1,5	—

A avaliação da porcentagem de C (Figura 4.36), O (Figura 4.37) ou Si (Figura 4.38) em função das condições de processo não indicaram nenhuma tendência. Por outro lado, quanto ao ângulo de contato com água (Figura 4.39), a condição elétrica aterrado-flutuante diminui o ângulo pelo aumento da quantidade de oxigênio e de silício presente na superfície. Isto é um indicativo da oxidação da molécula de TEOS, gerando SiOH, o que permite formação de pontes de hidrogênio com a água.

Figura 4.36: Concentração de átomos de carbono obtida por XPS da superfície de filmes de TEOS em função da: A) Tensão de plasma; B) pressão de processo; e C) parcela de HFE inserida na câmara.

Figura 4.37: Concentração de átomos de oxigênio carbono obtida por XPS da superfície de filmes de TEOS em função da: A) Tensão de plasma; B) pressão de processo; e C) parcela de HFE inserida na câmara.

Figura 4.38: Concentração de átomos de silício obtida por XPS da superfície de filmes de TEOS em função da: A) Tensão de plasma; B) pressão de processo; e C) parcela de HFE inserida na câmara.

Figura 4.39: Ângulo de contato com água DI em função da concentração atômica de: A) carbono; B) oxigênio, e; C) silício na superfície de filmes compósitos produzidos a partir de HFE e TEOS.

A avaliação da formação de compósitos foi feita por microscopia óptica. A Figura 4.40 mostra imagens retiradas de quatro amostras com características distintas, todas elas obtidas com os

reagentes TEOS e HFE por *intermixing*, e a Tabela 4.18 sumaria os resultados obtidos. Observa-se que tanto é possível a obtenção de amostras “lisas” (tamanho de *clusters* não identificado com a ampliação máxima utilizada, mostrado na Figura 4.40.A) até filmes com várias fases visíveis, como apenas *clusters* de grafite (Figura 4.40.C); silicone (Figura 4.40.D) ou ambos (Figura 4.40.B). No entanto, apesar de os valores obtidos para densidade ou tamanho médio dos *clusters* variarem grandemente, a deposição utilizando-se HFE e TEOS mostrou tendência de obtenção de superfícies mais lisas (observação por microscopia eletrônica de varredura) quando comparadas com os obtidos apenas com TEOS (abordado anteriormente). Para os materiais compósitos obtidos com *clusters*, estes apresentaram tamanhos médios de 0,6 μm e densidade de 40.000 *clusters*/ mm^2 .

Tabela 4.18: Principais características dos filmes compósitos obtidos a partir de HFE e TEOS por intermixing.

Amostra nº	Clusters de grafite		Clusters de silicone	
	Tamanho médio (μm^2)	Partículas/ mm^2	Tamanho médio (μm^2)	Partículas/ mm^2
19	1,0	60227	0,6	1742
20	0,7	153182	0,4	65076
22	1,2	41742	0,7	379
23	0,5	51818	—	0
24	0,8	89318	0,3	23333
25	0,5	12803	0,5	9470
26	0,2	6818	1,4	2955
28	0,4	4697	0,4	1970
30	0,3	42197	2,1	21364
31	0,3	1818	0,3	227
32	0,3	3788	0,3	530
33	0,2	682	0,2	5909
34	1,0	1061	0,4	4318
35	0,0	17045	0,4	6894
36	0,6	128182	0,6	12121
37	0,8	40530	0,4	4697
38	0,7	48864	—	0
50	0,4	22197	0,3	101136
51	0,1	47955	0,4	4394
52	0,5	36970	—	0
53	0,7	49242	—	0
54	1,1	46136	0,4	379
55	—	0	—	0
56	0,7	48409	0,3	1818
58	1,0	37197	—	0
59	0,3	1061	—	0
61	0,3	13030	—	0
62	0,8	45758	—	0
85	0,4	21970	—	0
98	—	0	0,5	44394

Figura 4.40: Imagens por Microscopia Óptica (detalhe por Eletrônica de Varredura) da superfície de quatro amostras obtidas a partir da mistura de TEOS e HFE, onde se observa: (A) superfície sem clusters visíveis por microscopia óptica (amostra nº 31); (B) com alta concentração de partículas de grafite (amostra nº 61); (C) partículas de silicone (amostra nº 98), ou; (D) ou ambos os materiais (amostra nº 30).

Não se observou dependência do ângulo de contato com água para o número ou tamanho destas desuniformidades (Figura 4.41), o que indica que a composição de superfície mais que sua provável rugosidade é que define a hidrofobicidade. Do mesmo modo, não se verificou uma clara

dependência de nenhum dos *clusters* (a base de grafite, Figura 4.42, ou silicone, Figura 4.43) com os parâmetros de processo.

Figura 4.41: Ângulo de contato para água DI de filmes finos compósitos obtidos a partir de TEOS em função do: A) Tamanho médio e B) densidade de desuniformidades de carbono ou silicone.

Figura 4.42: A) Tamanho médio e B) densidade de clusters de grafite em filmes finos obtidos a partir de HFE e TEOS em função da tensão de plasma, pressão de processo e parcela de reagente inserida pela admissão principal.

Figura 4.43: A) Tamanho médio e B) densidade de pontos brancos em filmes finos obtidos a partir de HFE e TEOS em função da tensão de plasma, pressão de processo e parcela de HFE na câmara de processo.

Análises por Microscopia Raman confirmaram a existência de diversas fases nos filmes, como carbono na forma de grafite ou silicone, em uma matriz orgânica. A Figura 4.44 apresenta os espectros típicos de filmes obtidos a partir da mistura de HFE e TEOS e os pontos na superfície que foram analisados.

Figura 4.44: (A) Espectros por Microscopia Raman da amostra nº 22 obtida a partir de HFE e TEOS e (B) imagens por microscopia óptica dos pontos analisados.

4.3.3 Conclusão parcial

Os resultados obtidos nesse item ampliam o possível uso destes filmes porque permitem obter uma gama maior de variação: desde filmes “lisos” até com alta concentração de *clusters* e, também, é possível a variação da composição química destes *clusters*, existindo maior quantidade de compostos a base de silicone ou de grafite.

4.4 Conclusões

Esse capítulo apresentou um modo simples de obter compósito a partir da deposição por plasma e um único reagente. Os *clusters* obtidos, que apresentam dimensões entre 1 μm e 5 μm , provavelmente são compostos a base de silicone e/ou compostos de carbono, como indicado por

infravermelho e Raman, respectivamente. Fibras e/ou nanofibras de carbono (LEE^b, 2007) são bastante utilizadas no desenvolvimento de sensores baseados em adsorção, como os utilizados para análise de compostos orgânicos voláteis, devido à grande área superficial e boa capacidade de adsorção. Portanto, a existência de *clusters* de carbono de pequena dimensão, ou seja, com boa relação área/volume, em um filme fino indica que este provavelmente pode ser útil no desenvolvimento de sensores. É importante salientar que se encontrou uma forma útil para obtenção em uma única etapa de processo de filmes com partículas. Os baixos ângulos de contato obtidos utilizando-se compostos polares e apolares em solução aquosa e filmes com irregularidades mostram que este filme pode ser útil para desenvolvimento de sensores e/ou microestruturas.

5. APLICAÇÕES DOS FILMES DE TEOS E HFE/TEOS PRODUZIDOS

Este Capítulo trata da aplicação dos filmes produzidos. Filmes finos compósitos têm uma série de aplicações, que vão de camadas sensíveis ou seletivas para sensores a camadas de proteção de superfícies, entre outras.

Portanto, este Capítulo descreve uma série de testes com o objetivo de avaliar potenciais aplicações dos filmes finos compósitos desenvolvidos. Os resultados são apresentados na seguinte ordem: inicialmente apresenta-se a caracterização de filmes finos que foram expostos – à radiação ultravioleta ou feixe de elétrons – caracterização do comportamento dos filmes e testes em sistemas miniaturizados ou para reconhecimento das características elétricas.

5.1 Modificação dos filmes pelo uso de radiação

Como foi apresentado neste trabalho, filmes finos com regiões com propriedades diferentes são possíveis de serem obtidos, ou pela adição de dois reagentes ao processo ou pela alteração das condições de deposição. O tamanho dessas desuniformidades é variado, mas, como determinado por microscopia de elétrons secundários, pode ser inferior a um micron, ou, como também visto por microscopia óptica, atingir 6 μm ou mais. Além disso, é bem provável que existam pequenas desuniformidades, não notadas mesmo com o uso de microscopia de elétrons secundários. Isto decorre das características de deposição nesse equipamento de plasma, que favorece a formação de pequenos *clusters* (LIMA^f, 2009). Portanto, como o filme formado, apesar de ser contínuo, pode ser descrito como uma série de aglomerados, é também provável que a quantidade de *clusters* formados possa ser aumentada após a deposição, por exposição à radiação (NAKAYA, 2011) e que tais *clusters* tenham tamanho reduzido quando se usa feixe de elétrons (SRIVASTAVA, 2008) ou radiação ultravioleta, uma vez que os filmes produzidos utilizam reagentes orgânicos (CARICATO, 2011), ou organo-silanos, que também são sensíveis a essa radiação (CARVALHOⁿ, 2009). Assim, estudou-se neste trabalho duas formas distintas de causar modificações nos filmes finos obtidos, com o uso de radiação ultravioleta, na faixa de UVC, ou com uso de feixe de elétrons com energia por volta de 2 MeV. É importante salientar que testes extensivos (e similares aos descritos a seguir para a radiação UVC) foram efetuados com UVA, mas não se observou variação significativa nos filmes, motivo pelo qual não são aqui descritos.

5.1.1 Modificação dos filmes obtidos pelo uso de radiação ultravioleta

Radiação ultravioleta já é largamente utilizada na fabricação de dispositivos microeletrônicos em VLSI (*Very Large Scale Integration* – Integração em Grande Escala), principalmente pela facilidade de manipulação das máscaras fotossensíveis, ou fotorresistes, necessárias para produção de estruturas em escala micro ou até nanométrica. Uma das principais vantagens é a boa resolução para esta escala de integração, que permite o uso de máscaras ópticas com bastante controle, o que aumenta muito a capacidade produtiva. Outra justificativa é com relação à degradação que pode ocorrer em materiais expostos a estas condições de radiação, como por exemplo, os que permanecem longos períodos expostos à luz solar. Assim, foram estudados os efeitos da radiação ultravioleta, em especial na faixa de UVC, nos filmes finos obtidos.

Os filmes finos podem apresentar alterações significativas de suas características quando expostos a radiação UVC, desde alterações na capacidade de adsorção, espessura, dureza, composição ou ocorrer a formação/deformação de partículas. Os filmes, obtidos a partir de HFE, TEOS ou misturas destes, foram expostos por períodos diferentes à radiação UVC, e analisados física e quimicamente. O período de exposição variou entre 6 e 24 horas, dependendo do tipo de amostra, e utilizou-se uma máscara mecânica, composta por rede metálica com orifícios de 1mm de diâmetro espaçados entre si também por 1mm. A Tabela 5.1 apresenta os filmes estudados, isto é, composição, condições de processo para obtenção, tempo de exposição à radiação, bem como as principais características antes da exposição à radiação. A título de comparação, também são apresentadas amostras obtidas utilizando-se o reagente HMDS puro ou com os reagentes HFE ou TEOS, pois filmes a base de HMDS apresentam grande facilidade de adsorção de compostos orgânicos.

Tabela 5.1: Parâmetros utilizados na deposição de filmes finos que foram expostos à radiação UVC.

Amostra nº	Reagentes e proporção na mistura		Condições de processo			Taxa de deposição (nm/min)	Tempo de exposição a UVC
	Admissão principal	Admissão auxiliar	Tensão de plasma (V)	Condição elétrica do catodo-anel	Pressão de processo (mTorr)		
2	—	TEOS 100%	465	Ate-Flut	100	12,8	6 h
4	TEOS 34%	TEOS 66%	470	Ate-Ate	60	18,2	6 h
9	TEOS 34%	TEOS 66%	470	Ate-Flut	60	22,7	6 h
12	TEOS 43%	TEOS 57%	440	Ate-Ate	70	4,5	6 h
14	TEOS 50%	TEOS 50%	510	Ate-Flut	130	3,2	6 h
84	—	TEOS 100%	520	Ate-Ate	200	33,3	6 h
120	HFE 25%	TEOS 75%	500	Ate-Flut	120	8,7	24 h
122	HFE 25%	TEOS 75%	500	Ate-Flu	120	9,3	24 h
123	HMDS 34%	TEOS 66%	480	Ate-Flut	90	5,3	6 h
124	HFE 50%	TEOS 50%	460	Ate-Flut	78	5,8	12 h
125	HFE 34%	TEOS 66%	555	Ate-Flut	300	8,7	12 h
126	HFE 50%	TEOS 50%	432	Ate-Ate	70	3,8	12 h
127	—	HFE 100%	640	Flut-Flut	80	15,5	13 h
128	HMDS 100%	—	470	Ate-Flut	100	25,4	7 h
129	HMDS 50%	HFE 50%	530	Ate-Flut	100	16,3	12 h
130	—	100% HFE	525	Ate-Flut	85	6,0	12 h

A Figura 5.1 apresenta imagens obtidas por microscopia óptica das estruturas formadas em amostras expostas a radiação UVC. Pode-se observar que a exposição à radiação UVC alterou os filmes a base de TEOS (figuras 5.1.A e 5.1.B, com exposição utilizando máscara mecânica), evidenciada pela variação na cor nas regiões expostas. A alteração na coloração pode ser resultado de dois efeitos: o primeiro é aumento do número de ligações cruzadas (*cross-links*) com a exposição à radiação, com alteração na composição do filme, ou, reação com remoção de material pela evaporação de subprodutos voláteis. O efeito mais provável é a alteração na espessura inicial do filme, pois já foi sugerido em estudos anteriores – e será abordado posteriormente – que os filmes obtidos a partir de TEOS possuíam baixa resistência à radiação UVC quando comparados a filmes obtidos com outros organosilanos, como hexametildissilazana (CARVALHOⁿ, 2009^b). Amostras que possuem TEOS na composição são, portanto, mais sensíveis à exposição a UVC, principalmente aquelas compostas unicamente por este reagente. Neste trabalho não se observou variação para filmes obtidos com HFE, o que é consistente com as propriedades de proteção de superfície apresentadas pelos filmes perfluorados quando expostos a ácidos ou bases (LIMA^d, 2008). Os filmes obtidos a partir da mistura dos reagentes TEOS e HMDS apresentou comportamento semelhante, mas não os obtidos com TEOS e HFE, que apresentam um comportamento intermediário, isto é, o tempo mínimo de exposição que causa alterações significativas nos filmes foi maior, provavelmente

porque a capacidade de resistência do HFE conferiu maior proteção aos filmes. As alterações na estrutura química serão mais bem avaliadas por espectroscopias de Infravermelho e Fotoelétrons por Raios-X, como comentado posteriormente.

Figura 5.1: Imagens das estruturas obtidas em filmes finos com a exposição por radiação ultravioleta.

A Tabela 5.2 compara imagens obtidas por microscopia óptica ou eletrônica de varredura das regiões expostas, não expostas e interface (exposta/não-exposta) de diversas amostras. É possível observar que ocorre alteração na coloração observada nos filmes, o que evidencia provável alteração na espessura, o que é corroborado pelos dados da Tabela 5.3, explicada posteriormente. Por outro lado, como apresentado na Tabela 5.2 – e Figura 5.2 – onde se encontra a comparação entre os padrões de distribuição de partículas e a dimensão média destas nos filmes antes e após a exposição à radiação UVC, de modo geral, não se observou uma tendência clara de variação destes parâmetros, mesmo com o uso de microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 5.2: Comparação das imagens obtidas por microscopia óptica ou eletrônica de varredura de amostras de filmes finos obtidos a partir de diversos reagentes (ou misturas de reagentes) e expostos à radiação UVC.

Número e descrição da amostra	Antes da exposição a UVC	Após exposição a UVC
Nº 4 TEOS puro Original nº 3 Exposição: 6h		
Nº 126 HFE - TEOS Original nº 50 Exposição: 12h		
Nº 31 HFE - TEOS Original nº124 Exposição: 12h		
Nº 108 HFE puro Original nº127 Exposição: 13h		
Nº 99 HMDS puro Original nº127 Exposição: 7h		

Os pontos pretos observados são compostos de grafite, e a sua formação depende de inúmeros fatores, tais como ausência de oxigênio durante a exposição à radiação. Por outro lado, os clusters que possuem uma estrutura similar a “silicone” podem ser oxidados pelo uso de radiação ultravioleta, o mesmo ocorrendo para compostos orgânicos. Contudo, mesmo ocorrendo a oxidação (ver análises por XPS) não resultou em perda significativa destes clusters, ou seja, provavelmente a reação ocorreu em todo o corpo do filme, e não preferencialmente dos clusters.

Tabela 5.3: Comparação entre o tamanho médio ou densidade de filmes antes e após expostos à radiação UVC.

Amostra nº	Partículas de grafite				Partículas de silicone			
	Antes da exposição		Após exposição		Antes da exposição		Após exposição	
	Tamanho médio (µm ²)	Partículas/mm ²	Tamanho médio (µm ²)	Partículas/mm ²	Tamanho médio (µm ²)	Partículas/mm ²	Tamanho médio (µm ²)	Partículas/mm ²
2	0,13	758	0,237	5379	0,113	379	0,234	1439
4	0,689	78106	0,178	57955	0,549	126591	1,073	32348
9	0,919	13333	—	—	0,842	10076	2,853	76
12	0,375	14091	0,245	4015	0,18	4545	0,629	8788
14	0,326	22727	0,248	28561	0,198	21061	0,308	37273
84	1,183	101894	0,422	38258	0,602	60455	—	—
120	—	—	—	—	—	—	—	—
122	—	—	—	—	0,125	4621	0,209	54091
123	—	—	—	—	0,204	33712	0,698	11591
124	0,324	1818	0,268	227	—	—	—	—
125	—	—	—	—	—	—	—	—
126	0,394	22197	0,271	101136	—	—	—	—
127	1,025	23939	0,134	25833	—	—	—	—
128	0,648	38258	—	—	0,416	47803	—	—
129	0,475	10758	—	—	0,467	11212	0,209	10303

Figura 5.2 Comparação entre o tamanho médio e quantidade de clusters (área de $0,013 \text{ mm}^2$) nos filmes antes e após exposição à radiação UVC, de acordo com a Tabela 5.3.

A Tabela 5.4 compara os valores de ângulo de contato para água DI, índice de refração e espessura obtidos antes e depois da exposição dos filmes à radiação UVC. A exposição destes filmes à radiação UVC não resultou em grande alteração do índice de refração e ângulo de contato, portanto a superfície provavelmente não sofreu variação significativa na composição química e a estrutura do filme provavelmente sofreu poucas alterações. A variação na espessura, embora presente, também é pequena.

Tabela 5.4: Comparação entre os valores de ângulo de contato, índice de refração e espessura do filme das amostras antes e após expostas à radiação UVC.

Amostra nº	Ângulo de contato com água DI		Índice de refração		Espessura do filme	
	Região não-exposta a UVC	Região exposta a UVC	Região não-exposta a UVC	Região exposta a UVC	Região não-exposta a UVC	Região exposta a UVC
2	85,8	81,3	1,490			
4	85,8	86,5	1,340			
9	91,9	87,4	1,533			
12	86,1	81,6	1,470			
14	98,8	98	1,522			
84	98,8	102,6	1,709			
120		33,0	1,429	1,453		
121		69,0	1,436	1,473		
122		33,0	1,429	1,700		
123		69,0	1,436	1,440		
124	54,15		1,468		787	740,0
125	91,3		1,489	E	1310	1670,0
126			1,488			
127	88		1,899			
128	97		1,622	1,899	3362	3280
129	69		2,103	E	1868	1850
130	99,55		1,495	1,602		

E – erro de leitura do elipsômetro, provavelmente pela heterogeneidade da superfície

Análise por espectroscopia de infravermelho (técnica de corpo, não de superfície) não apresentou variação significativa na composição dos filmes. A Figura 5.3 mostra os espectros obtidos nas regiões de 3000 a 2800 cm^{-1} e 1700 a 900 cm^{-1} das amostras com alterações mais significativas. Exposição à radiação ultravioleta causou alterações muito pequenas nos espectros FTIR e apenas as amostras nº 122 e 125 mostraram alterações na banda com máximo em 1100 cm^{-1} em relação à amostra original (sem exposição), indicando alteração estrutural. Nestas condições, principalmente as espécies Si-O-Si foram afetadas e a banda em 1200 cm^{-1} foi revelada, assim, provavelmente radicais carbônicos ligados à cadeia (Si-O-Si) são oxidados e removidos do filme, restando SiOH, que é de difícil detecção pois são encontrados em 940 cm^{-1} .

Figura 5.3: Análise por espectroscopia de infravermelho dos filmes com alterações mais significativas nas regiões de bandas características antes e após exposição a UVC. (continua na próxima página)

Figura 5.3: Análise por espectroscopia de infravermelho dos filmes com alterações mais significativas nas regiões de bandas características antes e após exposição a UVC.

Análises por XPS (técnica de superfície) mostraram que houve alteração significativa na composição química das amostras que foram expostas à radiação UVC e a Tabela 5.5 apresenta resultados típicos. Após exposição à radiação UVC, nas amostras com grande densidade de clusters (amostra nº. 83), ocorre redução de oxigênio, mas não de carbono, e observa-se aumento na quantidade de nitrogênio, isto é, a reação com o nitrogênio atmosférico e também as ligações cruzadas são favorecidas. O oposto ocorre com as amostras com baixa concentração de *clusters* (amostra nº 3), o que indica que ocorre oxidação dos radicais orgânicos – com oxigênio e nitrogênio atmosférico. Nestas condições, a formação de SiOH é possível e as análises de FTIR apontam para esta possibilidade. Neste caso a presença dos clusters foi provavelmente útil para permitir a adsorção de gases da atmosfera e favorecer algumas reações preferencialmente.

A análise da resistência a ácidos e bases desses filmes não apresentou variação significativa quando comparada aos resultados obtidos para filmes não expostos, o que é coerente com a pouca modificação da composição do corpo do filme, observada por análise FTIR.

Tabela 5.5 resultados típicos obtidos por XPS para a composição química das amostras que foram expostas ou não à radiação UVC.

Amostra nº	Característica	Composição atômica (%)				
		C	N	O	Si	F
1	Sem exposição	52,43	1,03	32,73	13,81	—
2	nº 1 exposta	51,85	1,47	32,24	14,44	—
3	Sem exposição	64,61	1,26	23,75	8,94	—
4	nº 3 exposta	50,87	1,72	30,17	16,63	—
8	Sem exposição	66,32	0,00	22,92	9,46	—
9	nº 8 exposta	50,42	0,84	32,30	15,74	—
11	Sem exposição	44,34	1,06	34,81	19,79	—
12	nº 11 exposta	43,23	1,16	35,13	20,48	—
13	Sem exposição	59,96	1,82	26,06	10,32	—
14	nº 13 exposta	64,19	1,76	22,84	9,72	—
83	Sem exposição	84,00	0,37	12,21	1,38	—
84	nº 83 exposta	82,66	13,21	2,16	1,96	—

A avaliação da alteração na capacidade de adsorção de compostos orgânicos, água e compostos polares e compostos apolares, incluindo óleos, foi feita com amostras dos filmes à base de TEOS, pois neste caso a mudança de caráter hidrofílico, pela formação de SIOH, pode ser útil no desenvolvimento de misturadores. Amostras destes filmes foram mecanicamente mascaradas e posteriormente expostas à radiação UVA e UVC durante um período de 6 horas. O diâmetro da área exposta é de 1 mm, para ser compatível com o proposto para misturadores passivos (descritos posteriormente). O procedimento consiste em colocar pequenas gotas de misturas na superfície dos filmes – evitando-se a área exposta à radiação ultravioleta - e observar o comportamento do fluido. As misturas de óleo e água permitem pouco tempo de observação (menor que 1 minuto) antes de ocorrer a separação dos componentes, contudo, o mesmo não ocorre com reagentes polares como 2-propanol, o que permite a filmagem desse comportamento em microscópio.

A Figura 5.4 apresenta medidas que foram feitas colocando-se pequenas gotas de misturas 1:1 vol. de água e 2-propanol na superfície dos filmes e observando-se seu comportamento. Medidas de ângulo de contato com estes reagentes também foram efetuadas. As alterações são pequenas para a água, como pode ser observado na medida de ângulo de contato (Figura 5.4.A), onde apenas um dos lados da gota está sobre uma região exposta. Este comportamento leva a crer que o mecanismo de adsorção preferencial ocorre em maior escala com o álcool, o que pode permitir o desenvolvimento de misturadores (ver Figura 5.4.B). Por outro lado, na Figura 5.4.C é possível observar que a evaporação em regiões expostas não é semelhante à evaporação em regiões não

expostas. Esse também é o comportamento observado para compostos apolares (com adsorção preferencial da água na região exposta, mais hidrofílica) e de óleos em mistura com água (a filmagem, porém, sem utilização de uma cavidade selada é mais difícil, e o uso da cavidade dificulta a inserção da mistura e a focalização desta, ou seja, a observação é apenas visual).

Figura 5.4: (A) medida de ângulo de contato com água DI na região de interface exposta/não exposta a radiação UVC (lado esquerdo exposto); (B) gota de solução aquosa de 2-propanol (1:1 vol.) sobre a superfície, indicando adsorção preferencial após 10 s de interação, e; (C) aspecto final após evaporação total da solução.

Conclusão parcial

A exposição destes filmes à radiação UVC não resultou em grande alteração do índice de refração. Para filmes a base de TEOS, é claramente visível que a exposição à radiação ultravioleta altera a aparência dos filmes, mesmo a olho nu, porém, sem alterações significativas na distribuição dos clusters, observados por microscopia óptica. Assim, as principais alterações induzidas pelo uso da radiação parece ser a oxidação de radicais orgânicos, não a formação de novos clusters, o que é consistente com as análises de XPS e FTIR.

O filme compósito é significativamente mais resistente à radiação UVC - e à exposição a soluções básicas (como comentado posteriormente) - que os filmes derivados apenas de TEOS. O compósito proposto é ambientalmente correto e pode ser utilizado como camada de proteção. Sua aplicação em sensores, de umidade e VOCs, além de estruturas miniaturizadas é possível, e, portanto, é do interesse deste trabalho.

5.1.2 Modificação dos filmes obtidos com uso de radiação beta

A resistência à radiação beta (feixe de elétrons, 2 MeV, de 10 nA a 100 nA) foi testada não só por ser ambiente de operação possível para sensores que desempenham funções especiais, tais como os para uso médico, como também é uma possível rota de produção de reações, o que pode tornar os filmes mais seletivos, sensíveis, etc. (CARNELL, 1961; SCHMIDT, 2005; MEADOWS, 1996). Esses testes foram efetuados em filmes a base de HFE, ou seja, aqueles que não apresentam variações com o uso de radiação UVC, porque se testou a hipótese de que reações de eliminação poderiam ocorrer se a carga (no caso elétron) fosse direcionada diretamente à molécula e em vácuo (JOSE, 1976). As condições de teste são apresentadas na Tabela 5.6., que, novamente, apresenta – apenas para comparação – dados obtidos com outros filmes, a base de HMDS.

Tabela 5.6: Parâmetros de deposição das amostras de filmes finos e de irradiação à radiação beta.

Amostr a nº	Dados da amostra						Parâmetros de irradiação com elétrons			
	Nº da amostr a original	Proporção de reagente na admissão:		Tensão de plasma (V)	Condição elétrica do catodo- anel	Pressão total de processo (mTorr)	Características		Corrente do feixe (nA)	Tempo de exposição (s)
		Principal	Auxiliar				Espessura (nm)	Índice de refração		
100	99	100% HMDS	—	470	ate-flut	100	381,5	1,500	10	60
101	99	100% HMDS	—	470	ate-flut	100	381,5	1,685	100	60
115	113	75% HMDS	25% HFE	510	ate-flut	100	330	1,382	11	60
116	113	75% HMDS	25% HFE	510	ate-flut	100	330	1,965	100	60
117	39	50% HFE	50% HFE	570	ate-flut	85	150	1,502	100	60
118	43	50% HFE	50% HFE	530	ate-ate	85	390	1,407	12	60
119	114	100% HMDS	—	490	ate-flut	100	180	1,455	3	10

A Tabela 5.7, por sua vez, apresenta as principais características físicas das amostras, antes e após a exposição, novamente comparando com filmes a base de HMDS (obtidos em outro trabalho – JESUS, 2012).

Tabela 5.7: Principais características físicas das amostras, antes e após a exposição à radiação beta

Amostra nº	Índice de refração		Clusters de grafite				Clusters de silicone			
	Antes da irradiação	Após irradiação	Tamanho médio (μm^2)		Densidade (mm^{-2})		Tamanho médio (μm^2)		Densidade (mm^{-2})	
			Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
118	1,580	1,407	—	—	—	—	—	—	—	—
100	1,622	1,500	0,648	0,324	38258	10985	0	0	0	0
101	1,622	1,685	0,648	0,333	38258	26288	0	0,404	0	2652
115	1,311	1,382	0,378	0,43	4394	4773	0	0	0	0
116	1,311	1,965	0,378	—	4394	—	—	—	—	—

O feixe de elétrons não propiciou a formação de *clusters* na amostra com filme a base de HFE (amostra nº 118). Apenas para comparação, para filmes a base de HMDS, os *clusters* diminuem de tamanho e densidade, mesmo quando as amostras apresentam *intermixing* com filme a base de HFE. Além disso, a alteração no índice de refração de 1,4 para 1,68 ocorre nas amostras de HMDS, e nas co-depositadas, de 1,4 para 1,89; mas não nas amostras dos filmes de HFE.

A pouca interação dos filmes a base de HFE com a radiação beta pode também ser notada através da espectroscopia de infravermelho, como apresentado na Figura 5.5. Nestes espectros não se consegue observar variação significativa devido à exposição à radiação.

Figura 5.5: Principais bandas de infravermelho de filmes finos expostos à radiação beta.

5.1.3 Conclusão parcial

Portanto, a exposição de filmes a base de HFE à radiação beta não resultou em grande alteração destes, o que os indica para uso como proteção de superfície, mas não para melhoria da formação de regiões para reação em filmes como os a base de TEOS.

5.2 Aplicação na formação de misturadores estáticos

5.2.1 Testes em misturadores planares

Misturadores passivos foram simulados considerando a produção de cavidades seladas descritas em outros trabalhos (JESUS, 2012; LIMA^f, 2009; CARVALHO^d, 2008). Nestes trabalhos ficou clara a necessidade da melhor compreensão do uso de cristais piezelétricos como detectores em cavidades seladas.

Os cristais são normalmente comercializados em caixas metálicas que acompanham o formato do arranjo cristal+conexão. O uso dessas caixas não é recomendável porque, entre outras coisas, o fluxo não se distribui homogeneamente. Assim, em geral, essas cavidades apresentam entradas e saídas posicionadas no mesmo plano e perpendicular ao cristal. Esse arranjo cria problemas com a linha de base e, também, pode levar ao aparecimento de caminhos preferenciais, o que dificulta a remoção do reagente após a medida, ou seja, inviabiliza a medida em fluxo contínuo (CARVALHO^d, 2008). Portanto, é importante criar modos simples de favorecer a mistura sobre sua superfície.

A modificação desta cavidade por exposição à UVC é similar ao misturador descrito por SWICKRATHA (2009). Para produção destas cavidades, as superfícies internas são recobertas por filmes compósitos de TEOS ou HFE/TEOS e posteriormente mecanicamente mascaradas para exposição à radiação, conforme descrito no Capítulo 3. Esta exposição à radiação UVC foi feita por pelo menos 12 horas. Assim, algumas áreas expostas da superfície tornam-se hidrofílicas enquanto outras permanecem hidro e oleofóbicas. Esta situação pode ser simulada em Femlab® considerando apenas a existência de regiões hidrofílicas/hidrofóbicas (SANTOS^b, 2007), e os resultados típicos quando a estrutura é percorrida por um fluxo de nitrogênio de 5 sccm ou 5 mL/min de água são apresentados na Figura 5.6.A e na Figura 5.6.B, respectivamente. Como é possível observar nas duas figuras, a simples inserção de regiões com diferentes características de molhabilidade é capaz de alterar as condições de vorticidade (gradiente de cores nas figuras) do fluido que passa na estrutura, seja com água ou N₂ como fluido, sem que se observem grandes alterações na velocidade (linhas vermelhas) do fluido na estrutura. Assim, os resultados mostram que boa parte do fluido percorre a estrutura sem grandes alterações enquanto que, em algumas áreas, as condições da superfície irão induzir alterações entre as camadas do fluido, o que pode favorecer a mistura.

Quando se utiliza óleo mineral (vazão menor que 0,1 mL/min e corante negro de Sudão como traçador) e água (5 mL/min) os resultados apresentam boa concordância com o observado nas

simulações, pois é possível observar na Figura 5.7 que o óleo muda constantemente seu caminho original, provavelmente pela existência de áreas hidrofílicas e oleofóbicas (detalhe na Figura 5.7) que favorecem a mistura. Muito embora resultado semelhante seja obtido utilizando-se filme a base de TEOS ou TEOS\HFE, a vantagem do último é o uso da cavidade várias vezes (10 ou mais) para a mistura, provavelmente devido ao caráter hidrofóbico do filme de HFE.

Resultado semelhante é obtido com a adição de água/2-propanol (veja os detalhes nas figuras 5.4.B e 5.4.C), devido à maior afinidade do 2-propanol pelas regiões expostas a UVC. Assim, se a cavidade é aberta e a mistura deixada evaporando o 2-propanol preferencialmente se mantém na superfície após 3 minutos. O mesmo comportamento não se repete nas superfícies que não foram expostas a UVC, porém, para esse tipo de mistura (composto solúvel em água) as amostras com grande quantidade de clusters favorecem mais a mistura quando comparadas às amostras com pequena quantidade de clusters, o que indica que duas formas de obtenção de misturadores passivos são possíveis: um baseado principalmente em grandes áreas hidrofílicas e hidrofóbicas\oleofóbicas e outro baseado em grande quantidade de *clusters*.

Figura 5.6: Simulação em Femlab 3.2 da vorticidade (gradiente de cores) e velocidade (linhas vermelhas) dentro de cavidades seladas com superfícies hidrofílicas/hidrofóbicas quando percorridas com (A) 5 sccm de nitrogênio ou (B) 5 mL/min de água.

Figura 5.7: Imagem obtida com uso de microscopia óptica de uma cavidade selada com regiões hidrofílicas/oleofóbicas quando percorrida por um fluxo de água e óleo, mostrando um caminho preferencial para o óleo (5mL/min de água).

5.2.2 Testes em misturadores tridimensionais

Quando estruturas miniaturizadas tridimensionais são expostas à radiação UVC, agora utilizando a máscara mecânica apresentada no item 3.1.8, quatro regiões hidrofílicas/hidrofóbicas de aproximadamente 0,5 mm de largura e diametralmente opostas são criadas. Esta estrutura, quando utilizada da mesma forma que uma cavidade selada, revela caminhos preferenciais, onde óleo mineral é repelido das regiões hidrofílicas, e a Figura 5.8 mostra uma simulação da velocidade e vorticidade de um fluido em uma cavidade selada tridimensional sem modificação da superfície (Figura 5.8.A) ou modificada para obtenção de regiões hidrofílicas e hidrofóbicas (Figura 5.8.B). A Figura 5.9 apresenta a formação desses caminhos em diversos tipos de estruturas. Quando uma cavidade selada tridimensional é percorrida por um fluxo de água e óleo mineral é possível observar que o óleo (tingido)/tende a percorrer um caminho menos hidrofílico (Figura 5.9.A-B). Quando um microcanal sem modificação é percorrido pelo mesmo fluido (Figura 5.9.C), não é possível observar formação de mistura e o óleo flui de modo contínuo pelo canal. Por outro lado, o uso da máscara permite a formação de pequenas gotas (com volume estimado de 1 a 2 μL , no detalhe) que fluem pelo canal, permitindo a mistura (Figura 5.8.D). Novamente neste experimento, o óleo mineral é

repelido das regiões hidrofílicas, como é possível observar na Figura 5.9.E após longa utilização da estrutura.

Figura 5.8: Simulação da velocidade e vorticidade de um fluído em uma cavidade selada tridimensional: (A) sem modificação da superfície; (B) superfície modificada para obtenção de regiões hidrofílicas e hidrofóbicas.

Figura 5.9: Fotografias da interação de água e óleo mineral com a superfície de estruturas tridimensionais: (A) e (B) sem canal e caminho preferencial da água; (C) microcanal canal longo e oleofóbico (sem exposição) ou (D-E) com regiões hidrofílicas/hidrofóbicas.

Em fase gasosa, uma quantidade controlada de dois vapores orgânicos foi inserida simultaneamente num fluxo de nitrogênio que passa por um canal recoberto com filme a base de HFE/TEOS modificado ou não para obtenção de regiões hidrofílicas/hidrofóbicas. Os reagentes, 2-propanol e n-hexano foram inseridos em proporções de 1:9, 1:1 e 9:1, e a saída da estrutura foi monitorada com um sistema de medição e VOCs baseado em sensor de óxido de estanho – TGS – conforme descrito no item 3.1.8, e mostrado na Figura 5.10. Assim, foi possível na saída do canal observar que os picos de 2-propanol e n-hexano são detectados aproximadamente separados quando são utilizados canais sem exposição, mas o mesmo não ocorre com o uso de canais expostos à radiação UVC, o que indica que a ocorrência de áreas distintas no interior da estrutura facilita a mistura dos reagentes.

Figura 5.10: Medida de intensidade da concentração de 2-propanol/n-hexano na saída de um canal modificado ou não por radiação UVC.

Foram feitas simulações em Femlab®, mostradas na Figura 5.11 para explicar os resultados obtidos. De forma similar ao observado nas cavidades seladas, superfícies hidrofílicas/hidrofóbicas induzem a alterações no perfil de velocidade e vorticidade no interior dos canais com a passagem do fluido. Assim, a mistura é privilegiada quando o caminho é estreito e o tempo de residência é curto. Em fase líquida, a tendência para dispersão do fluido pode ser visto quando uma gota de 1 μ L é colocada sobre a superfície modificada por UVC é observada com microscópio óptico. A gota, mostrada na Figura 5.12, mantém um perfil assimétrico sobre a superfície da estrutura modificada por UVC, provavelmente devido à existência de uma superfície com características de molhabilidade distintas.

Figura 5.11: Simulação da passagem de fluídos num microcanal 3D: vorticidade (A) e velocidade (B) em fase líquida; vorticidade (C) e velocidade (D) em fase gasosa.

Figura 5.12: Imagem por microscopia óptica de uma gota de água sobre uma estrutura modificada com a exposição à UVC para obtenção de regiões hidrofílicas/hidrofóbicas.

Uma vez que microcanais modificados por radiação UVC mostraram a possibilidade de realizar mistura, foram feitos testes utilizando-se estas estruturas modificadas em conjunto com estruturas para formação de *spray*. Para comparação, também foram utilizados microcanais sem exposição, e o comportamento típico é mostrado na Figura 5.13. Nestas imagens é possível observar diferentes comportamentos dependendo do uso dado ao microcanal. Assim, quando o óleo sai da estrutura parcialmente misturado, as gotas formadas são menores nas estruturas modificadas com UVC que quando utilizada estrutura sem exposição. Somente para critério de visualização, A Figura 5.14 mostra as gotas ejetadas coletadas em uma superfície de papel a uma distância de 10 cm da saída.

Figura 5.13: Zona de interação em estrutura spray quando o microcanal foi exposto (A) ou não (B) a radiação UVC.

Figura 5.14: Gotas de água + óleo mineral coletadas em papel após interação em estrutura spray quando o microcanal foi não-exposto (A) ou exposto (B) a radiação UVC.

5.2.3 Conclusão parcial

A mistura conseguida em canais modificados é de grande valia para a produção de *sprays* em tamanho miniaturizado. Tais *sprays*, semelhantes aos propostos por SILVA^e (2010), têm a vantagem de manipular compostos mais viscosos que a água e em pequena dimensão, ou seja, são úteis no desenvolvimento de microrreatores para a área de cosmética e medicina, onde a dificuldade de mistura devido às grandes diferenças nas quantidades a serem manipuladas é constante (SILVA^g, (2010).

5.3 Proteção de superfícies contra ataques por soluções ácidas ou alcalinas

A capacidade de resistir a ataques químicos por soluções de ácidos ou bases dos filmes finos compósitos foi avaliada. É interessante avaliar esta capacidade de resistência dos filmes (LIMA^m, 2010) principalmente porque muitos dispositivos, como sensores ou mesmo misturadores passivos, normalmente operam em ambientes agressivos, quando utilizados para pré-tratamento em análises

químicas ou mesmo em microrreatores. Para tanto, os filmes obtidos foram expostos a soluções de ácidos ou bases fortes, com molaridades variando desde 0,1 a 1 molar. Uma vez que os filmes mostrem resistência ao ataque por ácidos ou bases, uma das suas possíveis aplicações seria na proteção de superfícies em dispositivos miniaturizados. A avaliação dos resultados obtidos foi feita por análises de Microscopia Óptica.

Amostras de filmes finos obtidos a partir de HFE, TEOS e misturas, com pouca ou muita concentração de partículas, foram selecionadas e tiveram a superfície exposta a soluções ácidas (HNO_3 , 1M) ou básicas (NaOH , 1M) durante cerca de 5 minutos. São avaliados o comportamento da solução durante o contato com a superfície, o aspecto superficial após a remoção (secagem) da solução, após enxágue com água deionizada e após secagem final com jato de argônio. A Tabela 5.8 apresenta os principais resultados para todos os filmes e soluções, obtidos com auxílio de microscópio óptico. De maneira geral, os filmes a base de HFE são resistentes a soluções ácidas e básicas (LIMA^m, 2010). Por outro lado, solução básica facilmente destrói os filmes obtidos a partir de TEOS e também os obtidos com TEOS e HFE, muito embora com velocidade menor, o que aponta para a existência de reações nucleofílicas nos átomos de silício, como também ocorre com filmes obtidos por via úmida. Os filmes obtidos com TEOS e TEOS/HFE e com baixa densidade de clusters são resistentes a soluções ácidas, mas os com alta densidade de clusters sofrem inchamento, provavelmente pela permeação da solução e adsorção nos poros do grafite.

Tabela 5.8: Testes de resistência a ácidos e bases de filmes a base de TEOS e mistura de HFE e TEOS, com ou sem exposição à radiação UVC.

Tipo de amostra	Tempo de ataque com solução química	Solução aquosa de HNO ₃ (1M)		Solução aquosa de NaOH (1M)	
		Filmes com poucos <i>clusters</i>	Filmes com muitos <i>clusters</i>	Filmes com poucos <i>clusters</i>	Filmes com muitos <i>clusters</i>
		Amostra nº 1	Amostra nº 83	Amostra nº 1	Amostra nº 83
A base de TEOS	Início				
	5 minutos				
	Enxágue com água				
	Após secagem com argônio				
		Amostra nº 31	Amostra nº 19	Amostra nº 31	Amostra nº 19
A base de HFE e TEOS	Início				
	5 minutos				
	Enxágue com água				
	Após secagem com argônio				

5.5. Teste de detecção de VOCs e umidade

Testes da capacidade dos filmes de TEOS com ou sem a adição de HFE para detecção de VOCs ou umidade foram realizados. Para isto, foram depositados filmes finos de TEOS ou HFE/TEOS por *intermixing* sobre três substratos distintos: estruturas interdigitadas de alumínio, cristais piezelétricos de quartzo ou lâminas de silício. Os testes foram então realizados da seguinte forma:

- Os cristais piezelétricos de quartzo foram conectados a um circuito oscilador ligado a um frequencímetro (1 Hz em 10 MHz de resolução). Os cristais depositados foram então expostos a uma atmosfera com quantidade controlada de reagentes orgânicos (n-hexano, acetona, 2-propanol) ou água em dois arranjos distintos: o primeiro arranjo (SILVA^a, 2012) é para medidas quantitativas de VOCs e pequena – da ordem de ppm – de água, mas semi-quantitativas para análise de umidade. Para medidas de VOCs e água, os reagentes eram inseridos em uma câmara em temperatura ambiente com auxílio de uma seringa, em volumes pequenos e controlados, e a variação observada em frequência pela Microbalança de Quartzo monitorada pelo frequencímetro. A medida de umidade é obtida simplesmente inserindo-se o cristal piezelétrico de quartzo em uma câmara que possui pequena quantidade de água, que pode ser rapidamente aquecida. A vantagem desse arranjo, quanto à medida de umidade é a rapidez com que a água é admitida na região do cristal; por outro lado, como não é possível controlar a temperatura da água que atinge a superfície do filme, fenômenos secundários – como por exemplo, comportamento visco-elástico – são privilegiados. No segundo arranjo adaptou-se uma câmara climática para a inserção do circuito oscilador (protegido da umidade) e cristais piezelétricos de quartzo. A variação da umidade relativa ou da temperatura nessa câmara é feita por programação; portanto, para medidas de umidade ou temperatura, rampas variando desde baixos até altos valores (da umidade do ar – de 20 até 100% de umidade relativa do ar, ou da temperatura - 20 a 45°C) foram produzidas utilizando-se o próprio sistema de controle do equipamento;
- Estruturas interdigitadas foram recobertas por filmes finos a base de TEOS ou HFE/TEOS e expostas a umidade, utilizando a mesma câmara climática adaptada para os testes de Microbalança de Quartzo. Assim, as medidas, sempre que possível, utilizaram os dois conjuntos – Microbalança e estruturas interdigitadas – simultaneamente, para permitir comparação. Variações nas propriedades elétricas dos filmes foram avaliadas com uso de picoamperímetro

para uma tensão constante de 5 V. Estes testes são preliminares e visam apenas verificar se a resistividade do material é alterada com variação da umidade relativa ou temperatura de uma câmara climática.

- As lâminas de silício foram expostas a reagentes orgânicos ou água em pequenas quantidades. Os testes em lâminas de silício foram feitos em duas etapas: avaliação da capacitância dos filmes ou da resistividade. No primeiro caso, a capacitância foi monitorada utilizando-se um analisador de impedância com ou sem adição de reagentes em fase gasosa, num arranjo preliminar que visa apenas verificar se é possível uso de filmes de TEOS ou HFE/TEOS, na detecção de VOCs ou umidade nessa configuração. Os filmes mais promissores foram avaliados em equipamento para análise de componentes semicondutores, e monitorou-se a variação em corrente para um potencial elétrico (variando desde -5 a 5 V). O objetivo desta etapa é de avaliar o desempenho dos filmes simulando seu uso em dispositivos para detecção baseados na tecnologia do silício;
- Testes em sensor ótico (arranjo interferométrico): os filmes mais promissores são depositados em interferômetros tipo Mach-Zehnder funcionalizados para detecção de VOCs, seguindo arranjo previamente testado (SIARKOWSKI^b, 2007), com o intuito de avaliar a capacidade de detecção de VOCs e água neste tipo de arranjo.
- Por fim, testes qualitativos, para uso em sensores eletroquímicos, são providenciados.

Os resultados são como segue.

5.3.1 Testes de adsorção em Microbalança de Quartzo

A utilização de microbalança de quartzo permite avaliar a adsorção de reagentes na superfície do filme *in situ*, isto é, apenas avaliando-se as alterações de massa aderida no cristal piezelétrico de quartzo e imediatamente no instante da interação. Esta técnica, devido à alta sensibilidade a variações de massa, permite não apenas atestar a adsorção como também avaliar a dinâmica do processo, permeação, retenção ou alteração estrutural (variação da frequência devido a efeito não-gravimétrico no filme).

Como mencionado, dois procedimentos distintos para avaliar a adsorção por microbalança foram utilizados, e são mostrados a seguir. A medida quantitativa de umidade foi efetuada em câmara climática, mas um primeiro *setup* com injeção controlada de vapores permitiu avaliar não apenas a interação com água como também testar a adsorção de VOCs.

Testes por injeção controlada de reagentes: medição de VOCs e de água

Com injeção controlada de reagentes é possível testar a adsorção de VOCs e de água na faixa de ppm ou menor, analisar a dinâmica do processo, os limites de detecção, etc. Os reagentes são em larga faixa de polaridade e são injetados na forma de vapor. Quando, contudo, o limite de detecção é da ordem de – ou excede a faixa de - dezena de ppm, a adição pode ocorrer em líquido e, nesse caso, a evaporação da amostra na câmara de análise pode tornar o equilíbrio mais demorado, mas, de modo geral, não exige mais do que um a dois minutos para a estabilização.

Medindo-se um cristal sem filme, como mostrado na Figura 5.15, é possível observar que a interação para reagentes orgânicos é praticamente nula, à exceção de acetona, mas a variação em frequência é ainda muito baixa (Figura 5.15.C). Quando se mediu umidade, contudo, observaram-se variações grandes quando a água estava a 50°C ou mais. Uma variação nesta magnitude pode ser realmente ocasionada por influência da temperatura e por condensação de líquido na superfície, o que provocaria grande aumento na massa do cristal mas não devido a adsorção (ver Figura 5.15.F). Quando a água é injetada com seringa, observa-se que praticamente não ocorreu alteração na frequência, o que reforça estas hipóteses. Contudo, como o sistema rapidamente retorna ao patamar original quando a exposição ao vapor de água é removida, o fator preponderante deve ser a temperatura. Assim, a medida de umidade é semi-quantitativa, ou seja, só indica comportamento, devido à temperatura variar no cristal, mas a avaliação de pequenas quantidades de água pode ser considerada quantitativa, bem como a análise da VOCs.

Figura 5.15: Medidas em fase gasosa de adsorção em microbalança de quartzo para cristal sem filme: testes com injeção de (A) n-hexano, (B) 2-propanol; (C) acetona; (D) água e detalhe da região (E); (F) frasco de água a diversas temperaturas e detalhe da região (G). (continua na próxima página)

Figura 5.15: Medidas em fase gasosa de adsorção em microbalança de quartzo para cristal sem filme: testes com injeção de (A) *n*-hexano, (B) 2-propanol; (C) acetona; (D) água e detalhe da região (E); (F) frasco de água a diversas temperaturas e detalhe da região (G).

A Figura 5.16 mostra gráficos da variação de frequência em função do tempo para cristais piezelétricos de quartzo recobertos por filmes de TEOS e expostos a VOCs. Nesse caso é possível observar que o limite de detecção é da ordem de centena de ppm para acetona e menor sensibilidade para 2-propanol, ou seja, valores superiores ao dos sensores baseados em óxido de estanho, que atingem valores na faixa de ppb. Contudo, o resultado também é de melhor limite de detecção do que o medido por BOUGHAROUAT (2012), que indicou o uso do filme para VOCs apenas quando o contaminante está acima de 1mbar, isto é, da ordem de 1000 ppm. Quanto à saturação (no presente caso em 6000 ppm para acetona), o filme de TEOS sob teste também apresentou limite inferior ao encontrado anteriormente pelo mesmo autor. A diminuição do limite de detecção muito provavelmente deve-se à existência dos clusters de grafite, que favorecem a adsorção, de acordo com as medidas de ângulo de contacto.

Figura 5.16: Medidas de adsorção em microbalança de quartzo para filme obtido a partir de TEOS em fase gasosa: (A) testes com injeção de n-hexano ou 2-propanol; (B) testes injeção de acetona

Para a adsorção de água, o filme apresentou boa sensibilidade apenas na faixa de 10^3 ppm (limite de detecção em 100 ppm, aproximadamente, Figura 5.17.B - detalhe) com a vantagem de que o sistema é reproduzível. A admissão de grandes quantidades de água, por sua vez, apresenta valores maiores que os obtidos com o cristal sem filme, o que indica o uso de filme de TEOS para medida de umidade. A adsorção de água, porém, pode ser tão grande que deixa de ser apenas gravimétrica. O efeito não-gravimétrico é percebido em cristais de quartzo quando a variação de frequência é muito significativa, o que somente pode ser devido a alguma modificação físico-química do filme, por exemplo, módulo de elasticidade.

Figura 5.17: Medidas de adsorção em microbalança de quartzo para cristal com filme a base de TEOS e testes com injeção de (A) água e detalhe A (B) ou (C) frasco de água a diversas temperaturas.

A Figura 5.18 mostra o mesmo ensaio, agora utilizando-se um cristal recoberto por filme de HFE/TEOS. Pode-se notar um comportamento muito semelhante ao do filme de TEOS apenas para adsorção de reagentes orgânicos (Figura 5.18.A-C), e uma grande variação de frequência para adsorção de água (Figura 5.18.D-F). O limite de detecção, contudo, aumenta ligeiramente, provavelmente devido à existência do filme a base de HFE na superfície, que dificulta a adsorção, mesmo com a existência de *clusters* no corpo do filme. Novamente observa-se o comportamento não gravimétrico da medida de adsorção, provavelmente por alteração de alguma propriedade do filme com a umidade. Essa característica estrutural provavelmente também é a responsável pela maior variação em Hertz na amostra de HFE/TEOS que a de TEOS apenas (respectivamente 5500 Hz e 3000 Hz aproximadamente).

Figura 5.18: Medidas de adsorção em microbalança de quartzo para filme obtido a partir de HFE/TEOS em fase gasosa: (A) testes com injeção de n-hexano ou 2-propanol; (B) testes injeção de acetona; (C) (E) testes com injeção de água e detalhe B(D).

Testes de medição de umidade relativa

Os resultados obtidos em equipamento semi-quantitativo indicaram que filmes a base de TEOS e HFE/TEOS são úteis para avaliação de umidade relativa. Assim, este item apresenta os resultados de testes de medição de umidade utilizando-se microbalança de quartzo como elemento sensor e câmara climática com controle da temperatura e da umidade relativa do ar. Adicionalmente, utilizou-se a mesma estrutura e metodologia para avaliar o comportamento de filmes de TEOS ou HFE/TEOS que foram modificados pela exposição à radiação ultravioleta.

Nestes testes, há uma variação cíclica da umidade (“passos”). Assim, estes passos foram ajustados de forma que a medição fosse cíclica, isto é, ao término de um ciclo imediatamente é iniciado outro. Desta forma, não apenas uma vasta gama de valores de umidade relativa foi testada (variando de 20 a 85%), mas também é possível estudar alterações nos filmes após a primeira exposição à umidade, onde é esperado que ocorram reações de eliminação de radicais orgânicos. Também é possível avaliar o comportamento dos filmes no sentido crescente, isto é, começando com valores baixos até os altos, e decrescente, o que permite a compreensão de inúmeros parâmetros, como reação química, retenção ou histerese após vários ciclos.

A Figura 5.19 mostra a variação da frequência em função do tempo para cristais piezelétricos de quartzo com ou sem filmes a base de TEOS ou HFE/TEOS, com tempo de 2 horas em cada patamar de umidade e o ciclo iniciando-se em 25%. É possível observar que: a variação em frequência com filmes é compatível com a rampa de umidade utilizada; muito embora a variação em frequência seja pequena quando comparada com as obtidas em temperatura variável (arranjo anterior), o comportamento se repete, como os filmes de HFE/TEOS apresentando maior variação, ou seja, as medidas reforçam o caráter semi-quantitativo daquele arranjo anterior; a ordem de grandeza da variação em frequência sugere que a interação está sendo gravimétrica, ou seja, alterações visco-elásticas não estão sendo visíveis. Quando observadas medidas em cristal limpo (Figura 5.19.B) nota-se que o perfil não acompanha a rampa de umidade na câmara, o que demonstra que o uso de filme fino aumenta a interação com a umidade. Quando se comparam as curvas obtidas em cristais com filmes, observa-se que nenhum dos filmes retorna ao patamar inicial de frequência (Figura 5.19.A), o que sugere reação do filme com a água e retenção no caso do filme de TEOS ou remoção de componentes, no caso do filme de HFE/TEOS. Contudo, o filme HFE/TEOS é o que mais se aproxima do valor inicial (menor histerese), ou seja, o filme de HFE facilita a remoção de água e, no ponto de maior presença de água (85%) “protege” o filme de TEOS de reação. No conjunto, esse

filme apresenta melhores propriedades. Além disso, este filme apresenta valores melhores que os obtidos por GUERMAT (2010), que não obteve valores adequados de medida em umidade relativa menor que 40%, mesmo que utilizando eletrodo interdigitado.

Figura 5.19: Medidas de umidade em microbalança de quartzo em fase gasosa: (A) comparação entre filmes de TEOS e HFE/TEOS; (B) cristal sem filme.

Para se comprovar a existência de reação do filme de TEOS com alta umidade relativa, uma amostra foi testada em câmara climática seguindo o mesmo procedimento realizado nos testes de adsorção anteriores, mas a câmara foi ajustada para o valor extremo de umidade, e mantida por algumas horas. A Figura 5.20 mostra o resultado obtido neste teste com cristal de quartzo, onde observa-se que para este valor de umidade relativa (85% ou mais) o filme fino de TEOS não apresenta comportamento estável e reproduzível. Além disso, as variações em frequência ficaram tão altas quanto as obtidas no arranjo anterior, ou seja, efeitos estruturais estão sendo observados no filme. O valor é consistente com o obtido por GUERMAT (2010), que sugeriu a incapacidade de uso desses filmes finos a base de TEOS acima de 90% de umidade relativa. Observe-se que o valor de umidade relativa foi variado bruscamente – como ocorria com o arranjo anterior – e o filme acompanhou tal mudança por longa faixa (ver detalhe na Figura 5.20.B) de umidade. Além disso, as variações bruscas tendem a diminuir após cerca de 2 horas, ou seja, o filme deve ter sido condicionado, o que é consistente com o encontrado por CARVALHO¹ (2005), que observou que filmes finos de TEOS tendem a reagir por cerca de um hora quando mergulhados em água.

Figura 5.20: (A) Teste de adsorção a 100% de umidade relativa de uma microbalança de quartzo recoberta com filme fino a base de TEOS e (B) detalhe do início do processo.

Foram feitos testes de medição de umidade com o ciclo iniciando em valores altos 50(%) e menor tempo em cada patamar (20 minutos) e a Figura 5.21 mostra resultados típicos. Pode-se observar que, quando se inicia num valor alto de umidade, o filme de TEOS tem dificuldade em realizar a medição no sentido de diminuição da umidade, pois a molécula de água adsorve fortemente – por pontes de hidrogênio - aos radicais SiOH do filme de TEOS. Assim, a existência de *clusters* um filme hidrofóbico (HFE) facilitam a saída dessa molécula do corpo do filme, ou seja, criam caminhos mais rápidos de saída. Além disso, a provável mudança estrutural do filme cria uma variação mais alta na frequência entre os patamares de medida (até 80 Hz para HFE e até 40 Hz para TEOS, respectivamente).

Figura 5.21: Medidas de umidade em microbalança de quartzo em fase gasosa: comparação entre filmes de TEOS e HFE/TEOS.

Quando se comparam filmes expostos à radiação UVC com aqueles sem exposição, os comportamentos dos filmes tornam-se diferentes. A Figura 5.22 mostra a comparação dos filmes de TEOS expostos ou não à radiação, e a Figura 5.23, a respectiva comparação entre filmes de HFE/TEOS com ou sem exposição. Os filmes obtidos a partir de TEOS após exposição apresentam comportamento semelhante aos filmes de HFE/TEOS sem exposição: respostas mais rápidas a variações de umidade do ar; menor tempo para estabilizar a frequência e respostas mais lineares. Por outro lado, a sensibilidade diminui, isto é, a variação em frequência é menor (máximos de -120 Hz e -60 Hz, para TEOS e TEOS exposto a UVC, respectivamente).

A exposição à radiação UVC provoca várias alterações nos filmes a base de TEOS (CARVALHO¹, 2005). Assim, inicialmente o filme perde radicais orgânicos, e se torna hidrofílico pela formação de SiOH. Pela continuidade da exposição, o filme perde radicais OH, por formação de água, através de reação de *crosslink*. No presente caso, provavelmente foi possível obter a reação de *crosslink* porque o filme é formado por *clusters* e alterou-se a intensidade de adsorção. Assim, a interação com água diminui de intensidade, evidenciado pelo menor valor de frequência entre pontos extremos da curva. O carácter hidrofóbico do filme também aumentou, o que dificulta a permeação da molécula de água, e torna a adsorção e dessorção mais rápidas. Consequentemente, a interação com a umidade é menor.

Figura 5.22: Comparação entre as respostas a umidade de filmes de TEOS expostos ou não à radiação UVC.

Os filmes a base de HFE/TEOS também diminuem a máxima variação da frequência, provavelmente pelos mesmos mecanismos que ocorrem com o filme de TEOS; porém, também

perdem linearidade na resposta, provavelmente por mudança estrutural no filme já que os *clusters* de HFE tendem a não reagir sob a influência da radiação UVC.

Figura 5.23: Comparação entre as respostas a umidade de filmes de HFE/TEOS expostos (A) ou não à radiação UVC (B).

É possível comparar a histerese/limite de detecção e a sensibilidade de cada filme testado em microbalança de quartzo em função da umidade, como é possível observar na Figura 5.24 para os filmes de TEOS (Figura 5.24.A-B) ou filme de HFE/TEOS (Figura 5.24.C-D) com ou sem exposição à radiação UVC. Nos gráficos apresentados na Figura 5.24 é mostrada a resposta em variação de frequência para alguns pontos inscritos numa faixa de 20 a 85% de umidade, e o caminho percorrido no sentido crescente (umidades relativas menores para maiores) e no sentido decrescente (umidades relativas maiores para menores).

Assim, pode-se concluir que o filme de TEOS puro apresenta maior sensibilidade para faixa de umidade maiores que 70%, provavelmente pela forte interação dos radicais SiOH com a molécula de água, que gera – segundo o modelo de Langmuir - várias camadas de moléculas de água adsorvidas, o que foi verificado por LI^b (2006). Contudo, devido à possibilidade de ocorrer reação química, é maior a histerese. No entanto, a exposição a UVC resolve parcialmente esse problema da histerese (diminui a afinidade da superfície à água, conforme exposto anteriormente), mas provoca perda de sensibilidade para umidades acima de 70%.

Figura 5.24: Comparação entre a variação em frequência e a sensibilidade em função da umidade na câmara climática para filmes com ou sem exposição a UVC: (A,B) filme de TEOS; (C,D) filme de HFE/TEOS.

Quando se analisam as curvas para filmes de HFE/TEOS, observa-se um comportamento bem linear do filme sem exposição até 70% de umidade, mas a exposição a UVC prejudicou a sensibilidade embora tenha permitido melhoria da histerese para cerca de 50% de umidade.

Portanto, é possível escolher um conjunto de filme/exposição para cada faixa de umidade de interesse. É possível, uma vez que o equipamento de plasma permite a produção de compósitos e a exposição a UVC é simples, a fabricação de um único dispositivo, com o uso de máscaras mecânicas, que atenda a todas as opções mostradas na Figura 5.24.

Foi avaliada a influência da temperatura na medição da umidade relativa. Cristais piezelétricos de quartzo com ou sem filmes foram submetidos a ciclos de temperatura partindo de 20°C até 45°C, e a umidade foi mantida em 50%. A Figura 5.25 sumaria os resultados obtidos para filmes de TEOS e HFE/TEOS com ou sem exposição à radiação UVC e cristais sem filme.

Tanto o comportamento do cristal como da adsorção é dependente da temperatura, em geral como temperaturas maiores facilitando a remoção do material adsorvido. Como o comportamento é aproximadamente o mesmo em todos os cristais, a maior influência está sendo a temperatura (como é possível observar com o cristal sem filme), ou seja, provavelmente dispositivos que utilizem filmes de TEOS ou TEOS/HFE poderão funcionar em temperaturas mais altas que a ambiente, muito deva se utilizar algum sistema de compensação nas medidas.

Aparentemente, o intervalo de temperatura entre 25°C e 35°C não afeta significativamente filmes a base de TEOS, provavelmente porque a adsorção baseia-se em pontes de hidrogênio, isto é, são ligações com grande interação. A possibilidade do filme de HFE/TEOS diminuir a adsorção em faixas altas de temperatura é compatível com variações no caráter estrutural do filme, como comentado anteriormente.

Figura 5.25: Avaliação da adsorção de água em filmes finos expostos ou não à radiação UVC em função da temperatura: (A) filme de TEOS; (B) filme de HFE/TEOS; (C) cristal sem filme.

A Figura 5.26 apresenta o comportamento da frequência em função da temperatura na câmara, e também a sensibilidade para temperatura. De forma análoga ao observado nas curvas (Δ Frequência x umidade), as amostras que apresentaram comportamento mais linear e menor histerese foram as amostras de TEOS modificado por radiação UVC e HFE/TEOS sem tratamento, muito provavelmente porque a estrutura química destes reagentes não tende a sofrer grandes alterações nessa faixa de temperatura.

Figura 5.26: Comparações entre curvas frequência por temperatura e variação em função da temperatura de diversas configurações de microbalanças de quartzo expostas ou não a UVC: (A) comportamento e (B) sensibilidade de filmes de TEOS; (C) comportamento e (D) sensibilidade de filmes de HFE.

5.3.2 Conclusão parcial

Testes de adsorção realizados por injeção de reagentes mostraram-se muito úteis para avaliar a afinidade da superfície a VOCs. Quanto à umidade, testes em microbalança de quartzo mostraram dois efeitos que foram preliminarmente investigados, quanto à possibilidade de alteração físico-química dos filmes quando expostos à água ou a ocorrência de condensação na superfície, o que ocasionaria maior variação de frequência.

Amostras de filmes de TEOS e HFE/TEOS mostraram-se reproduzíveis quanto ao comportamento da adsorção quando utilizadas para medir umidade com ou sem variação de temperatura. Os filmes de TEOS apresentam reação com água nos primeiros ciclos, sendo que as amostras tratadas com UVC são menos suscetíveis a reagir ou reter água, assim como as amostras de TEOS co-depositadas com HFE. Estas amostras apresentaram menor sensibilidade quando comparadas com os filmes de TEOS sem tratamento, mas a linearidade e a baixa histerese são favoráveis à produção de sensores mais confiáveis.

5.3.3 Testes de umidade em estruturas interdigitadas

Os bons resultados obtidos com cristais piezelétricos de quartzo sugerem o uso dos filmes para desenvolvimento de sensores. Portanto, foram projetadas e construídas estruturas interdigitadas para testes de sensibilidade elétrica a umidade. Estas estruturas foram construídas por evaporação de alumínio sobre uma superfície de vidro, utilizando-se máscara mecânica com desenho específico. São ao todo 20 eletrodos, espaçados entre si de 200 μm . A espessura do alumínio é de 16 μm , cerca de 10 vezes mais espesso que a espessura média dos filmes produzidos. A Figura 5.27 mostra uma imagem da superfície do alumínio e um detalhe da distância entre os eletrodos.

Figura 5.27: Imagens por microscopia óptica das estruturas interdigitadas de alumínio sobre vidro produzidas para testes de sensibilidade dos filmes a umidade.

São necessárias duas etapas de evaporação para formar a estrutura, uma para criar os eletrodos e uma segunda etapa para fazer contato elétrico entre eles sem, no entanto, que seja necessário realizar qualquer processo de corrosão e sem realizar fotogravação.

Filmes de TEOS ou HFE/TEOS foram depositados sobre estas estruturas de forma que os canais entre os “dedos” metálicos fossem totalmente recobertos. As estruturas foram testadas em câmara climática para avaliar:

- A sensibilidade elétrica dos filmes em função da concentração de água (medida como umidade relativa, em %): assim, as curvas de corrente para uma tensão constante de 5V foram obtidas com picoamperímetro;
- A variação em função da temperatura das propriedades elétricas para um valor controlado de umidade relativa, aqui mantida em 50%, o que permite avaliar não apenas a sensibilidade do filme, mas as características de adsorção de água destes filmes.

Testes de umidade em estrutura interdigitada

Os testes de umidade em estrutura interdigitada e o auxílio de uma câmara climática são compostos de até nove passos de variação de umidade em função do tempo. Para os testes, a tensão aplicada foi mantida em 5 V por ser compatível com a maioria dos circuitos integrados comerciais, e a temperatura foi mantida em 30°C. A medida tanto foi iniciada em valores baixos de umidade (por

volta de 20%) como em valores altos (50%), para observar o impacto na adsorção. As curvas foram suavizadas pelo método de Savitzky-Golay de 2ª ordem polinomial para minimizar o ruído e facilitar a visualização do comportamento.

A Figura 5.28 mostra um grupo de medidas de corrente em função do tempo de um filme de TEOS (Figura 5.28.A) e HFE/TEOS (Figura 5.28.B), com a rampa de umidade começando em 25% até 85%. A rampa teórica é representada pela linha tracejada nos gráficos. Observa-se que a corrente em ambos os casos é muito baixa (da ordem de centenas de picoampères), o que evidencia que ambos os filmes são isolantes.

Figura 5.28: Medidas de corrente para diversos valores de umidade relativa obtidas de filmes finos depositados sobre estruturas interdigitadas: (A) filmes de TEOS sem exposição a UVC; (B) filme de HFE/TEOS sem exposição a UVC.

Observa-se que para o primeiro ciclo de medidas a corrente no filme de TEOS acompanha a curva de umidade. O mesmo comportamento não é observado para o filme de HFE/TEOS. O mais provável é que o filme de TEOS, no primeiro ciclo de medidas de umidade, ainda não está totalmente condicionado, isto é, a adição de vapor de água causa alteração da estrutura molecular da superfície do filme, o que resulta em alteração da corrente que passa pelo filme. A resposta a umidade diminui depois do primeiro ciclo muito provavelmente porque a estrutura química estabilizou após o primeiro ciclo, e o filme perde sensibilidade à água por saturação (uma vez que a umidade atingiu 85%, suficiente para causar reações irreversíveis no filme). Por fim, não se observa o mesmo comportamento nos filmes HFE/TEOS provavelmente devido à composição da superfície,

que é mais hidrofóbica porém possui muitos defeitos, o que facilita a adsorção e a reação com água. Este comportamento também está de acordo com a resposta observada em QCM.

Um segundo grupo de medidas de corrente é mostrado na Figura 5.29. Neste caso, a medida foi iniciada em valores mais altos (50%) de umidade relativa indo até valores mais baixos (20%). Novamente observa-se que ocorre rápida saturação do filme de TEOS com a umidade, mesmo com a medida iniciando com valores altos de umidade, uma vez que a partir do segundo ciclo não mais se observa que a curva suavizada acompanha a rampa de referência de umidade. Para a amostra de HFE/TEOS, o mesmo comportamento anterior é observado, isto é, a curva de corrente não acompanha a umidade na câmara.

Figura 5.29: Medidas de corrente para diversos valores de temperatura obtidas de filmes finos depositados sobre estruturas interdigitadas: (A) filmes de TEOS sem exposição a UVC; (B) filme de HFE/TEOS sem exposição a UVC.

Testes de filmes de TEOS ou HFE/TEOS em temperatura variável

Medidas de corrente mostraram que filmes de TEOS provavelmente saturam mesmo em baixa umidade relativa. Portanto, faz-se necessário avaliar se este efeito é mantido com o aumento da temperatura. A Figura 5.30 mostra a variação da corrente com o aumento/diminuição da temperatura para filme de TEOS (Figura 5.30.A) e HFE/TEOS (Figura 5.30.B), ambos sem exposição a UVC e umidade relativa de 50%. Para comparação, estrutura sem filme também foi medida (Figura 5.30.C). Nos dois filmes a corrente permanece na faixa de centenas de picoampères. Contudo, é possível observar que o filme de TEOS sofre alteração após 10 horas de exposição, com

possibilidade de se repetir a condição a 20 horas de exposição. Provavelmente ocorreram reações nas regiões mais profundas do filme, que adsorveram fortemente a água e aumentaram a corrente, provavelmente de modo irreversível, uma vez que o efeito inverso não é observado a baixas temperaturas. Já nos filmes de HFE/TEOS, este comportamento também ocorre no primeiro ciclo, muito provavelmente pela hidrólise de nódulos de TEOS presentes no filme, mas uma vez que estes já foram afetados, o processo cessa e não se observam mais alterações na corrente com o tempo.

Figura 5.30: Medidas de corrente para diversos valores de umidade relativa obtidas de filmes finos depositados sobre estruturas interdigitadas: (A) filmes de TEOS sem exposição a UVC; (B) filme de HFE/TEOS sem exposição a UVC. Para comparação, a curva obtida para estrutura interdigitada sem filme também é mostrada(C).

5.3.4 Conclusão parcial

Os filmes de TEOS e HFE/TEOS não apresentaram variações de corrente reprodutíveis com a umidade para produção de sensores resistivos. No entanto, os resultados sugerem que os filmes são afetados pela presença de umidade e, muito provavelmente, apresentam sensibilidade a algum tipo de estímulo físico-químico que possa ser medido para formação de detectores de umidade. Assim, testes de pequena quantidade de água ou VOCs com outras técnicas/arranjos experimentais ainda se fazem importantes para avaliar essa possibilidade.

5.3.5 Testes de medição de VOCs e umidade de filmes depositados sobre silício

Os filmes mais promissores foram depositados sobre silício e testados de duas formas distintas:

- Testes preliminares foram executados utilizando-se arranjo proposto por (LIMA¹, 2009). O arranjo experimental consta praticamente apenas de um analisador de sinais, de filmes depositados sobre pequenos substratos de silício com área de (2 cm x 2 cm) e um aspersor de ar atmosférico contaminado com VOCs. O objetivo da medida é puramente qualitativo e tem a função de avaliar quais filmes apresentam variações na curva capacitância *versus* tensão (CV) quando expostos a reagentes.
- Medidas de corrente elétrica em função da quantidade de reagente: utilizou-se equipamento para análise de propriedades elétricas de dispositivos, de onde se obtém a curva I-V com ou sem adição de reagentes, diretamente de uma lâmina de silício depositada com o material a ser estudado. Este teste tem caráter apenas qualitativo e visa apenas mostrar quais possíveis amostras podem ser reproduzidas para obtenção de sensores;

Os resultados são como segue.

Medidas de capacitância por tensão em silício

As análises foram feitas em filmes de TEOS ou HFE/TEOS depositados sobre lâminas de silício. A medida consiste de: a) um período inicial de “branco”, onde são testados os contatos e a possibilidade de medições consecutivas; b) injeções sucessivas de VOCs, com polaridades diversas,

sempre realizadas em períodos constantes de tempo para avaliar a saturação e sensibilidade da superfície; c) preferencialmente são utilizados reagentes em larga faixa de polaridade com o intuito de testar também a seletividade da camada. As curvas foram obtidas a uma frequência de 100 kHz e os resultados típicos são apresentados na Figura 5.31.

De modo geral, o filme apresentou leve alteração da capacitância com a inserção de 2-propanol, o que é consistente com a existência de radicais OH no corpo do filme, como determinado por FTIR (Figura 5.31.A) e corroborado pelo comportamento em QCM. O mesmo comportamento, contudo, não foi observado com exposição a n-hexano (Figura 5.31.B), provavelmente pela baixa afinidade. Para água, não se observou modificação, o que pode decorrer da baixa quantidade existente no fluxo de ar proporcionado pelo arranjo experimental.

Figura 5.31: Curva de capacitância em função da tensão para três injeções consecutivas de reagentes em filmes de HFE/TEOS sobre silício: (A) a exposição a 2-propanol; (B) exposição a n-hexano.

Medidas de corrente por tensão em silício

Neste caso monitora-se diretamente a corrente que passa pelos contatos metálicos para testes de semicondutores. O *setup* consiste de um sistema para análise de componentes semicondutores, e arranjo experimental para inserção controlada de vapores. Um fluxo de nitrogênio faz o carregamento do vapor saturado para a superfície a ser testada, e o tempo de exposição determina a quantidade de reagente inserido, num arranjo muito semelhante ao utilizado em outros experimentos neste trabalho.

A Figura 5.32 mostra os resultados típicos de medição de corrente por tensão, obtida durante 2 segundos. As amostras testadas, depositadas sobre silício a partir de TEOS ou HFE/TEOS apresentaram sempre correntes muito baixas, na ordem de nanoampéres. Contudo, apesar de pequenas, foi possível observar alterações nas correntes durante a exposição aos reagentes. As maiores interações foram para filmes de TEOS expostos a vapor de água, onde apenas alguns instantes de exposição são suficientes para alterar totalmente o padrão de correntes (Figura 5.32.B). O comportamento dos filmes com a inserção de reagentes e medição da corrente é sumariado na Tabela 5.9. Para o filme de HFE/TEOS, alterações na corrente somente eram causadas após longos períodos de interação.

Figura 5.32: Curvas de corrente por tensão obtidas de uma amostra de filme sobre silício: (A) TEOS após 1 segundo de interação com água; (B) HFE/TEOS após 15 segundos de interação.

Tabela 5.9: Tempo médio necessário para causar o dobro da corrente com a exposição a VOCs e água.

Tipo de filme	Tempo de interação com o reagente (s)			
	n-hexano	acetona	2-propanol	Água
TEOS	10	3	3	<1
HFE/TEOS	10	Baixa sensibilidade	10	10

5.3.6 Medidas de VOCs e umidade em arranjo interferométrico¹

Testes anteriores (SIARKOWSKI^b, 2007), realizados com dispositivos interferométricos do tipo Mach-Zehnder, mostraram a possibilidade de uso deste tipo de técnica para medição da adsorção de compostos voláteis ou mesmo água utilizando compostos a base de HMDS. Este arranjo foi novamente utilizado para testes de filmes obtidos a partir de TEOS ou HFE/TEOS. Inicialmente o arranjo foi testado com filmes a base de HMDS, sendo que estes possuem índice de refração próximo dos filmes desenvolvidos neste trabalho, ou seja, foram escolhidos filmes com índice de refração adequado. Os testes realizados anteriormente, cabe mencionar, mostraram que este arranjo foi adequado para medições de concentrações de reagentes na ordem de ppm, o que seria suficiente para avaliar a adsorção de VOCs ou mesmo água nos filmes a serem testados.

No entanto, não foi possível a obtenção de resultados úteis para avaliação dos filmes, uma vez que a luz não percorreu o caminho óptico correspondente, isto é, não houve guiamento. O mais provável é que os filmes, que possuem *clusters* de carbono ou e silicone, apresentam índice de refração não constante localmente, tornando-os inadequados para uso desta técnica, uma vez que, com as alteração do índice de refração do meio que o *laser* está ultrapassando, ocorra a dispersão deste e, por consequência, não sobra uma quantidade apreciável de luz na saída do interferômetro.

5.4 Testes dos filmes em eletrodos para eletroquímica²

Testes dos filmes em eletrodos para eletroquímica foram realizados. Estes testes têm caráter apenas qualitativo e visaram avaliar a possibilidade de utilização destes filmes na construção de eletrodos para eletroquímica. Duas possibilidades foram consideradas: aplicação em eletrodos de referência ou eletrodos de trabalho. Para a primeira hipótese, o mais comum é que o material que recobre o eletrodo de referência seja uma barreira para íons, principalmente Cl^- , de forma a proteger o eletrodo de variações nas concentrações de alguns elementos químicos durante a medição. Para a segunda hipótese, a idéia é que o material que recobre o eletrodo de trabalho seja como uma membrana que seleciona íons de interesse para medição, e barre a passagem de outros interferentes.

Eletrodos produzidos em silício e recobertos com ouro foram protegidos por amostras de filmes de TEOS ou TEOS co-depositados com HFE. Os testes consistiram em manter os eletrodos recobertos por filmes finos de HFE/TEOS ou TEOS somente em uma solução de soro fisiológico e

---

¹ Experimentos desenvolvidos em conjunto com A. L. SIARKOWSKI

² Experimentos desenvolvidos em conjunto com F. L. ALMEIDA

monitorar o potencial destes eletrodos juntamente com um eletrodo de referência comercial. Além disso, dois outros eletrodos, formados por polimetilmetacrilato (PMMA) e poliuretano (PU), foram igualmente medidos, para fornecer comparação. Os eletrodos ficaram imersos, portanto, numa solução a 0,9% em massa de cloreto de sódio durante um longo período de tempo (acima de dez dias), tempo longo o suficiente para que, não apenas a solução entrasse em equilíbrio térmico e de concentração como também todo o aparato experimental e, no caso dos filmes depositados, que o tempo fosse o necessário para criar condicionamento e prevenir qualquer alteração durante o processo de medição.

Após um período de condicionamento de 10 dias, os eletrodos foram montados no arranjo para realização dos testes e a Figura 5.33 mostra os resultados obtidos. No primeiro gráfico, Figura 5.33.A, foi realizado um teste de alguns minutos somente para avaliar as ligações elétricas e a ocorrência de perturbações, como ruído de linha. A seta na Figura 5.33.A indica um ponto provável de perturbação, mas que não está relacionado com o comportamento dos eletrodos. A Figura 5.33.B mostra o mesmo teste realizado por um período de algumas horas e, novamente, não se observam alterações nas condições dos eletrodos. Os mesmos testes foram efetuados, agora por um período de dois dias, e são mostrados na Figura 5.33.C. Aqui observa-se que, dos quatro eletrodos recobertos por filmes, três mantiveram praticamente o mesmo potencial por um período de 50 horas, enquanto que um deles apresentou comportamento distinto. Esse filme é o de menor espessura e maior quantidade de cluster, portanto, o referido filme provavelmente está se comportando como um eletrodo de trabalho e permitindo a passagem de íons. Ressalta-se, contudo, que não houve grandes alterações no potencial dos eletrodos, o que evidencia a capacidade dos filmes de, tanto resistir a longos períodos de tempo submersos em solução com íons, quanto a capacidade de manter o eletrodo de referência isolado dos íons da solução aquosa. Assim, de forma preliminar é possível dizer que os filmes podem ser utilizados como camadas de proteção em eletrodos de referência, haja visto que a amostra que recobria o eletrodo que apresentou alteração no potencial é a de menor espessura entre as utilizadas.

Figura 5.33: Testes de proteção de eletrodos em eletroquímica: (A) medida durante 5 minutos; (B) medida durante 4 horas; (C) medida durante 50 horas.

5.5 Conclusão

Este capítulo apresentou os resultados da obtenção e caracterização de filmes finos adsorventes e com desuniformidades. Os resultados obtidos indicam um comportamento sensível dos filmes a alterações de umidade, bem como a possibilidade de produção de misturadores passivos e da proteção de superfícies além do uso em eletroquímica.

6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho propôs, e produziu, uma série de filmes – e respectivos dispositivos para testá-los, que apresentaram importantes características e usos, como será brevemente resumido a seguir. É interessante enfatizar que este trabalho criou um protótipo de baixo custo para medida de ângulo de contato. O arranjo construído utiliza sistema óptico sem interferir significativamente na configuração deste, ou seja, o sistema pode ser rapidamente revertido para observação de amostras. O desempenho obtido é compatível com resultados observados em equipamento comercial, mesmo se o volume da gota for deliberadamente alto. Por fim, o sistema é adequado para a medida tanto de ângulos baixos como altos, próximos a 90°. Uma possível melhoria para essa idéia é a produção de arranjo menor, no intuito de garantir a portabilidade. Nesse aspecto, o uso de um microscópio digital portátil, mesmo com pequena magnificação, como 200X ou menos, pode ser uma boa relação custo/benefício.

Filmes com desuniformidades, isto é compósitos, foram obtidos, mesmo com o uso de um único reagente, no presente caso TEOS, e em uma única etapa, ou seja, podem ser facilmente produzidos. Além disso, essas desuniformidades, denominadas *clusters*, podem variar de dimensão, indo de centenas de nm a poucas micra, o que pode mudar sensivelmente as propriedades do filme. Por fim, filmes sem qualquer desuniformidade aparente também foram obtidos. Uma hipótese a ser ainda testada nesse caso, é a possibilidade de que tais filmes apresentam *clusters* muito pequenos em sua estrutura. Nesse caso, o uso de imagens Raman (*Raman imaging*) pode ser de grande ajuda.

O uso de HFE® durante o processo juntamente com TEOS foi útil para obtenção de filmes mais resistentes a ácidos e bases e, também, à exposição a hidrocarbonetos parafínicos ou mesmo óleos. Essa resistência favorece o uso de tais filmes na produção de estruturas miniaturizadas para a mistura, mas pode ter ser útil em outros sistemas, tais como eletrodos para eletroquímica.

Um segundo modo de produzir desuniformidades, este em duas etapas, é pela exposição à radiação. Neste aspecto constatou-se a boa proteção de filmes a base de HFE para exposição a feixe de elétrons, propriedade que pode ser utilizada no desenvolvimento de sensores para ambiente agressivo. O uso de radiação ultravioleta para a produção de padrões, mesmo que em estruturas tridimensionais, não apresentou dificuldades, e permitiu a obtenção de sistema de mistura – eficiente quando usado na forma de *spray* – para sistema óleo/água. A abordagem da criação de regiões com diferentes hidrofiliicidade/hidrofobicidade é bastante nova e precisa ser melhor explorada. Assim,

um próximo desenvolvimento que é bastante desejável é a produção de conjunto dessas estruturas miniaturizadas, acoplando mais de uma função em um único bloco.

Os *clusters* obtidos nesses filmes – que estão na maioria das vezes na forma de grafite ou carbono amorfo – correspondem a uma fase adsortiva importante para a detecção de água ou VOCs. Assim, foi possível obter comportamento reprodutível (utilizando-se cristais piezelétricos de quartzo) para medida de umidade em faixas que pesquisas anteriores (GUERMAT, 2010) indicavam como inadequada para uso de filme a base de TEOS. A diminuição do limite de detecção, contudo, é acompanhada de uma rápida saturação quando eletrodos interdigitados são utilizados, portanto, um trabalho futuro importante é verificar a possibilidade de produção desses eletrodos em condições distintas e testá-los novamente; provavelmente eletrodos menores e com melhor controle de exposição possam melhorar a medida. As medidas com VOCs, por sua vez, indicam um filme ligeiramente mais sensível a tais compostos que o obtido por BOUGHAROUAT (2012). Portanto, um trabalho futuro importante é a obtenção destes filmes em dupla camada e sobre dispositivo interferométrico, como proposto por SIARKOWSKI^b (2007), mesmo porque resultados preliminares obtidos sobre silício mostraram boa mudança das propriedades elétricas quando da exposição a tais reagentes. A dupla camada, nesse caso, tem a vantagem de preservar o índice de refração necessário para ocorrer guiamento em uma camada muito fina seguida por outra camada sensora. Os filmes também poderiam ser testados em eletrodos para eletroquímica que, devido à boa cobertura de degrau obtidas nas amostras de teste, podem inclusive ser miniaturizados, por exemplo, em sistemas microTAS. Observe-se que tais filmes provavelmente podem ser úteis tanto para a proteção de eletrodos de referência como para produção de eletrodos de trabalho.

O uso diversificado apresentado por tais filmes, de proteção de superfícies até camada sensora, é de grande valia, pois diminui etapas de produção, tanto para obtenção de estruturas miniaturizadas como sensores. Ressalta-se, por fim, que os filmes finos obtidos são ambientalmente compatíveis.

PUBLICAÇÕES

As seguintes publicações foram obtidas:

- Composite thin film obtained using tetraethoxysilane and aimed to VOCs detection, HERNANDEZ, L.F.; LIMA, R.R.; PECORARO. E.; ROSIM-FACHINI, E.; SILVA, M.L.P., Materials Science Forum, no prelo.
- Production and Characterization of Composite Material Useful as a Protective Barrier in Electronic Applications, HERNANDEZ, L.F.; LIMA, R.R.; PECORARO. E.; ROSIM-FACHINI, E.; SILVA, M.L.P., Materials Science Forum, no prelo.
- Composite Material Sensitive to Volatile Organic Compounds, HERNANDEZ, L.F.; LIMA, R.R.; PECORARO. E.; ROSIM-FACHINI, E.; SILVA, M.L.P., Materials Science Forum, no prelo.
- Tetraethylortossilicate plasma thin film with hydrophilic and hydrophobic characteristics: use on passive mixers, HERNANDEZ, L.F.; LIMA, R.R.; PECORARO. E.; ROSIM-FACHINI, E.; SILVA, M.L.P.; Materials Science Forum Vols. 730-732, pg. 245-250, 2013.
DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.245.
- Sensing based on Mach-Zehnder interferometer and hydrophobic thin films used on volatile organic compounds detection, SIARKOWSKI, A.L.; HERNANDEZ, L.F.; BORGES, B-H.V.; MORIMOTO, N.I.; Opt. Eng. 51(5), 054401 (2012). doi:10.1117/1.OE.51.5.054401.
- Adsorbent Composites Used on Mixing in Miniaturized Structures, HERNANDEZ, L.F.; LEITE. A.R.; LIMA, R.R; FACHINI, E.R.; SILVA, M.L.P., IB12-38, Ibersensor 2012, Porto Rico, 16-19 de Outubro, 2012.
- Small and Simple Devices to Increase Mixing on Detector Surfaces, HERNANDEZ, L.F.; JESUS, A.A.; LIMA, R.R; FACHINI, E.R.; SILVA, M.L.P., IB12-39, Ibersensor 2012, Porto Rico, 16-19 de Outubro, 2012.
- Mixing on Miniaturized Structures Favored by Surfaces Changes, PINTO, L.FL, HERNANDEZ, L.F., LIMA, R.R., SILVA, M.L.P., Cbravic 2012 107192, CD-ROM, 2012.
- Adsorbent Composites Used on Mixing in Miniaturized Structures, HERNANDEZ, L.F.; LEITE. A.R.; LIMA, R.R; FACHINI, E.R.; SILVA, M.L.P., 14th IMCS, pg. 1652-1655, 2012.
DOI 10.5162/IMCS2012/P2.8.3.

- Small and Simple Devices for Increase Mixing on Detector Surfaces, HERNANDEZ, L.F.; JESUS. A.A.; LIMA, R.R.; FACHINI, E.R.; SILVA, M.L.P., 14th IMCS, pg. 1699-1702, 2012. DOI 10.5162/IMCS2012/P2.9.2.
- Adsorbent Composites Used on Mixing in Miniaturized Structures, HERNANDEZ, L.F.; LEITE. A.R.; LIMA, R.R.; FACHINI, E.R.; SILVA, M.L.P., Anais do 14th IMCS, P2.8.3, Nuremberg, Alemanha, 20-23 de Maio, 2012.
- Small and Simple Devices for Increase Mixing on Detector Surfaces, JESUS. A.A.; HERNANDEZ, L.F.; LIMA, R.R.; FACHINI, E.R.; SILVA, M.L.P., Anais do 14th IMCS, P2.9.2, Nuremberg, Alemanha, 20-23 de Maio, 2012.
- Tetraethylortossilicate plasma thin film with hydrophilic and hydrophobic characteristics: use on passive mixers, HERNANDEZ, L.F.; LIMA, R.R.; PECORARO. E.; ROSIM-FACHINI, E.; SILVA, M.L.P., VI International Materials Symposium MATERIAIS 2011 (XV meeting of SPM – Sociedade Portuguesa de Materiais), Guimarães, Portugal, 18-20 de Abril 2011.
- Composite thin film obtained using tetraethoxysilane and aimed do VOCs detection, HERNANDEZ, L.F.; LIMA, R.R.; PECORARO. E.; ROSIM-FACHINI, E.; SILVA, M.L.P., VI International Materials Symposium MATERIAIS 2011 (XV meeting of SPM – Sociedade Portuguesa de Materiais), Guimarães, Portugal, 18-20 de Abril 2011.
- Fluorinated silicon oxide composite materials useful for harsh environments, HERNANDEZ, L.F.; JESUS, A.A.; LEITE, A.R.; LIMA, R.R.; ROSIM-FACHINI, E.; SILVA, M.L.P., X Encontro da SBPMat, Gramado, 2011.
- Obtenção de compósitos a partir de um único reagente e utilizando deposição por plasma, HERNANDEZ, L.F.; MORAIS, D.; LIMA, R.R.; SILVA, M.L.P., Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, BT-32, São Paulo, 2011.
- Equipamento Didático para Medida de Ângulo de Contato: Avaliação de Desempenho; HERNANDEZ, L.F.; PICHI JR., W.; LIMA, R.R.; SILVA, M.L.P., V Workshop de Pós-Graduação e Pesquisa do Centro Paula Souza, São Paulo, 2010.
- Produção de compósitos a partir de um único reagente e deposição por plasma, GERBOVIC, Y.; HERNANDEZ, L.F.; LIMA, R.R.; SILVA, M.L.P., Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, BT-29, São Paulo, 2010.
- Sugestões para a Correlação Entre Simulação e Experimentação no Ensino em Área Tecnológica, W. PICHI JR., L.F. HERNANDEZ, R.R. LIMA, M.L.P. SILVA, V Workshop de Pós-Graduação e Pesquisa do Centro Paula Souza, São Paulo, 2010.

- Corrosion resistant and adsorbent plasma polymerized thin film, LIMA, R.R., HERNANDEZ, L.F., CARVALHO, R.A.M., SILVA, M.L.P., Sensors and Actuators B 141, P. 349–360, 2009.
- Desenvolvimento de equipamento de análise de baixo custo visando aplicação em pesquisa básica ou ensino, HERNANDEZ, L.F., MENEZES, G.R., SILVA, M.L.P., IV Workshop de Pós-Graduação e Pesquisa do Centro Paula Souza, São Paulo, 2009.
- Plasma polymerized acetaldehyde thin films for retention of volatile organic compounds, HERNANDEZ, L.F.; LIMA, R.R.; CARVALHO, A.T.; DEMARQUETTE, N.R.; SILVA, M.L.P.; Quim. Nova, Vol. 31, No. 6, 1410-1416, 2008.
- Selection of Particles from Gaseous and Liquid Fluids in a Single Miniaturized Structure, SILVA, L.M., HERNANDEZ, L.F., CARVALHO, A.T., SIMÕES, E.W., SILVA, M.L.P., 12th IMCS, Ohio, Estados Unidos, ACMP 6, CD ROM, 2008.
- Corrosion Resistant and Adsorbent Plasma Polymerized Thin, LIMA, R.R., HERNANDEZ, L.F., CARVALHO, R.A.M., SILVA, M.L.P., 12th IMCS, Ohio, Estados Unidos, ESMT 51: CD ROM, 2008.
- Cellulose Surface Modified for Sample Pretreatment, CARVALHO, R.A.M., SILVA, L.M., LIMA, R.R., HERNANDEZ, L.F., SILVA, M.L.P., 12th IMCS, Ohio, Estados Unidos, SHSS 22: CD ROM, 2008.
- A Simple Device for Initial Separation of Organic Compounds, HERNANDEZ, L.F.; SILVA, L.M., CARVALHO, R.A.M., SIMÕES, E.W., SILVA, M.L.P.; 12th IMCS, Ohio, Estados Unidos, ACMP 5, CD ROM, 2008.

7. REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A.W.; GAST, A.P., Physical chemistry of surfaces, New York: Wiley, 6th ed., 1997.
- ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. Prog. Polym. Sci., vol. 29, p. 699-766, 2004.
- ALCOTT, G.R., Plasma Deposition Of Nanocomposite Thin Films: Process Concept And Realization. Thesis - Eindhoven, Technische Universiteit Eindhoven, 2004.
- ALDRICH, D.S.; SMITH, M.A.; Pharmaceutical Applications of Infrared Microspectroscopy, Appli. Spect. Rev. 34, p. 275-327, 1999.
- ALFEELI, B.; CHO, D.; ASHRAF-KHORASSANI, M.; TAYLOR, L. T.; AGAH, M., MEMS-based multi-inlet/outlet preconcentrator coated by inkjet printing of polymer adsorbents. Sensors and Actuators B, Chemical, 2008, DOI:10.1016/j.snb.2008.01.063.
- AMPUERO, S.; BOSSET, J. O.; The electronic nose applied to dairy products: a review. Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 94, nº 1, p. 1-12, 2003.
- ANSARI, F.; SZARY, P.J., Fiber Optic Relative Humidity Sensor, FINAL REPORT number RH-RU4474 to U.S. Department of Transportation Federal Highway Administration, , 94 pag. May 2006.
- ARCHARD, D.; GILES, K.; PRICE, A.; BURGESS, S.; BUCHANAN, K.; Low Temperature PECVD of Dielectric Films for TSV Applications, Electronic Components and Technology Conference (ECTC), Proceedings 60th, p.764-768, Las Vegas, NV, EUA, 2010.
- ARSHAK, K.; MOORE, E.; LYONS, G. M.; HARRIS, J.; CLIFFORD, S., A review of gas sensors employed in electronic nose applications. Sensor Review, Vol. 24, nº 2, p. 181–198, 2004.
- ATKINS, P.W., Physical Chemistry, Oxford: Oxford Univ. Press. 8th ed., 2006.
- ÁVILA, M.; ZOUGAGH, M.; RÍOS, Á.; ESCARPA, A., Molecularly imprinted polymers for selective piezoelectric sensing of small molecules. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, Vol. 27, nº 1, p. 54-65, 2008.
- BAI, H.; SHI, G., Gas Sensors Based on Conducting Polymers, Sensors 2007, v.7, p. 267-307, 2007.
- BAUER, M.; SCHWARZ-SELINGER, T.; KANG, H.; KEUDELL, A. V., Plasma Sources Sci. Technol. Vol. 14, p. 543–548, 2005.
- BEDMAR, A. P. Isótopos en Hidrologia, Ed. Allambra, Barcelona, 326 p., 1972.
- BERMAN, A. Total pressure measurements in vacuum technology, Academic Press Inc. Ltd., London, 1985.

BESSER, R. S.; OUYANG, X.; FORT, J.; SURANGALIKAR, H. Microdevice-Based System for Rapid Catalyst Development. *Microreaction Technology, IMRET V: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology*, Strasbourg, France, Springer-Verlag: Berlin, p. 499-507, 2001.

BHATTACHARYA, N.; TUDU, B.; JANA, A.; GHOSH, D.; BANDHOPADHYAYA, R.; SAHA, A. B. Illumination heating and physical raking for increasing sensitivity of electronic nose measurements with black tea. *Sens. Act. B: Chem.*, vol. 131, n° 1, p. 37-42, 2008.

BIEDERMAN, H.; SLAVÍNSKÁ, D. Plasma polymer films and their future prospects. *Surface And Coatings Technology*, vol. 125, n° 1-3, p. 371-376, 2000.

BILLERBECK, E. N.; HATIOGEN, M. O.; RECKLINGHAUSEN, B. S.; FREIBURG, A. G.; KITZINGEN, K. R.; HEILSBROON, G. S. Process For Molding Hydrophobic Polymers To Produce Surfaces With Stable Water- And Oil-Repellent Properties. United States Patent Number: US 2002/0084553.

BLANCO-LOPEZ, M. C.; LOBO-CASTANON, M. J.; MIRANDA-ORDIERES, A. J.; TUNON-BLANCO, P. Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, vol. 23, n° 1, p. 36-48, 2004.

BOON, K.; TEO, XH., *Silicon-Based Low-Dimensional Nanomaterials and Nanodevices*, Sun Chem. Rev., v.107, 5, p.1454–1532, 2007.

BOGART, K.H.A.; RAMIREZ, S.K.; GONZALES, L.A.; BOGART, G.R.; FISHER, E.R.; Deposition of SiO₂ films from novel alkoxysilane/O₂ plasmas, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v.16, i.6, p. 3175-3184, 1998.

BONZEL, H.P.; PIRUG, G.; VERHASSELT, J.; Low temperature growth of SiO₂ films on Si(100) using a hot molecular beam of tetraethoxysilane, *Chemical Physics Letters*, v.271, i.1-3, p.113-117, 1997.

BOUGHAROUAT, A.; BELLEL, A.; SAHLI, S.; SEGUI, Y.; RAYNAUD, P.; Plasma polymerization of TEOS for QCM-based VOC vapor sensing, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 56, p. 24017p1- 24017p4, 2011, DOI: 10.1051/epjap/2011110144

BRAUNSTEIN, P, KORMANN, H.P.; MEYER-ZAIKA, W.; PUGIN, R.; SCHMID, G., *Chemistry-A European Journal*, vol. 6, n° 24, p. 4637-4646, 2000.

BRAVO, J.; KARIM, A.; CONANT, T.; LOPEZ, G. P.; DATYE, A. Wall coating of a CuO/ZnO/Al₂O₃ methanol steam reforming catalyst for micro-channel reformers. *Chem. Eng. J.*, Vol. 101, No. 1-3, p. 113-121, 2004.

BRIGGS, D.; SEAH, M. P. *Practical surface analysis: by auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. Chichester; New York : Wiley, pag. 533, 1983.

BRUNER JR., W. F.; BATZER, T. H. *Practical vacuum techniques*, Reinhold Publishing Corporation – Chapman & Hall, Ltd., London, 1965.

BRUSER, V.; HEINTZE, M.; BRANDL, W.; MARGINEAN, G.; BUBERT, H. Surface modification of carbon nanofibres in low temperature plasmas. *Diamond and Related Materials*, vol. 13, nº 4-8, p. 1177-1181, 2004.

BRUSCHI, L.; MISTURA, G., Adsorption Within and On Regularly Patterned Substrates, *J Low Temp Phys*, v. 157, p. 206–220., 2009.

BUBERT, H.; HAIBER, S.; BRANDL, W.; MARGINEAN, G.; HEINTZE, M.; BRUSER, V. Characterization of the uppermost layer of plasma-treated carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, vol. 12, nº 3-7, p. 811-815, 2003.

CALE, T. S.; RAUPP, G. B.; GANDY, T. H., J. Ballistic transport-reaction prediction of film conformality in tetraethoxysilane O₂ plasma enhanced deposition of silicon dioxide. *Vac Sci Technol. A*, vol. 10, nº 4, p. 1128, 1992.

CAMARGO, P.H.C.; SATYANARAYANA, K.G.; WYPYCH, F., Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities, *Mat. Res.*, v.12, n.1, p. 1-39, 2009.

CANSELL, F.; AYMONIER, C.; LOPPINET-SERANI, A. Review on materials science and supercritical fluids. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, vol. 7, nº 4-5, p. 331-340, 2003.

CAPONE, S.; FORLEO, A.; FRANCIOSO, L.; RELLA, R.; SICILIANO, P.; SPADAVECCHIA, J.; PRESICCE, D. S.; TAURINO, A. M. Solid State Gas Sensors: State of the Art and Future Activies. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 5, nº 5, p. 1335-1348, 2003.

CARDOSO, A.R, Avaliação das Características Elétricas de Filmes de SiO₂ Obtidos por Deposição Química a Vapor Enriquecida por Plasma, a partir de Fonte Orgânica TEOS, tese, EPUSP, 1997.

CARICATO, A.P; LUCHES, A., Applications of the matrix-assisted pulsed laser evaporation method for the deposition of organic, biological and nanoparticle thin films: a review, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 105, n. 3, p. 565-582, 2011, DOI: 10.1007/s00339-011-6600-0, 2011

CARNELL, P.H.; CASSIDY, H.G., The preparation of membrances, *Journal of Polymer Science*, vol. 55, i. 161, p. 233–249, 1961.

CARVALHO^a, A.T.; SILVA, M.L.P.; NASCIMENTO FILHO, A.P.; JESUS, D.P.; SANTOS, S.G. Sensors And Actuators B-Chemical, vol. 108, p. 947–954, 2005.

CARVALHO^b, A.T.; CARVALHO, R.A.M.; SILVA, M.L.P.; DEMARQUETTE, N. R. Hydrophobic Plasma Polymerized Hexamethyldisilazane Thin Films: Characterization and Uses, *Materials Research*, vol. 9, nº 1, p. 9-13, 2006.

CARVALHO^c, A.T.; NASCIMENTO FILHO, A.P.; SILVA, L.M.; SILVA, M.L.P.; MADALENO, J. C.; PEREIRA, L. *Materials Science Forum*, vol. 514-516, p. 12328-1332, 2006.

CARVALHO^d, A. T. Reatores miniaturizados para pré-tratamento de amostras para remoção de compostos orgânicos voláteis. Tese, EPUSP, 2008.

CARVALHO^e, A.T.; LIMA, R.R.; SILVA, L.M.; SILVA, M.L.P. Nanostructured copper thin film used for catalysis. *Sensors and Actuators B*, vol. 130, p. 141–149, 2008.

CARVALHO^f, A.T.; SIMÕES, E.W.; LIMA, R.R.; SILVA, L.M.; SILVA, M.L.P. Three-dimensional Microchannels as a Simple Microreactor. 12th IMCS, Ohio, USA, jul. 2008.

CARVALHO^g, A.T.; SIMÕES, E.W.; SILVA, M.L.P. Microreatores para avaliação de adsorção: simulação, fabricação e testes, *Boletim Técnico da FATEC-SP*, BT/ 24, p. 28 a 32, 2008.

CARVALHO^h, A.T.; LIMA, R.R.; SILVA, L.M.; SIMÕES, E.W.; SILVA, M.L.P. Three-dimensional Microchannels as a Simple Microreactor. *Sens. Act. B, Chem*, v. 137 , 1, p. 393-402, 2009.

CARVALHOⁱ, R.A.M., Obtenção de filme poroso, útil na determinação de umidade e proteção contra radiação ultravioleta, *Dissertação de mestrado*, EPUSP, 2004.

CARVALHO^j, R.A.M.; CARVALHO, A.T., SILVA, M.L.P., DEMARQUETTE, N.R., ASSIS, O.B.G; SILVA, M.L.P., *Química Nova*, vol. 28, nº 6, p. 1006-1009, 2005.

CARVALHO^l, R.A.M.; LIMA, R.R.; NASCIMENTO FILHO, A.P.; DEMARQUETTE, N.R.; SILVA, M.L.P. Plasma polymerized TEOS films for nanochannels formation and sensor development. *Sensors and Actuators B – Chem*, vol. 108, p. 955–963, 2005.

CARVALHO^m, R.A.M.; CARVALHO, A.T.; SILVA, M. L.P.; DEMARQUETTE, N.R. Production of selective membranes using plasma deposited nanochanneled thin films, *Materials Research*, vol.9, nº 4, São Carlos, 2006.

CARVALHOⁿ, R.A.M. Uso De Filmes Obtidos Pela Polimerização Por Plasma De Tetraetilortossilicato Na Fabricação De Dispositivos Miniaturizados. Tese de doutorado, EPUSP, 2009.

CARVALHO^o, R.A.M.; BERALDO, F.P.; SANTOS, L.C.; SILVA, M.L.P., TEOS plasma polymerized thin films as a stationary phase in micro precolumns used for retention of organic and inorganic compounds, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 28, n. 3-4, 65-72, 2009.

CHANG, J.P., *Che Division Of American Society For Engineering Education*, Winter, p. 1-.6, 2002.

CHAPMAN, B. N. Glow discharge processes, A Willey-Interscience publication, p. 406, 1980.

CHARPENTIER, J.C., *Modern Chemical Engineering in the Framework of Globalization, Sustainability, and Technical Innovation*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, p. 3465-3485, 2007.

CHIN, Y.; HU, J.; CAO, C.; GAO, Y.; WANG, Y. Preparation of a novel structured catalyst based on aligned carbon nanotube arrays for a microchannel Fischer-Tropsch synthesis reactor, *Catalysis Today*, Vol. 110, No. 1-2, p. 47-52, 2005.

CHO^a, S.J.; LEE, S.; JUNG, D; BOO, J., A study of the characteristics of organic-inorganic hybrid plasma polymer thin films by co-deposition of toluene and TEOS, *Surface Review and Letters*, Vol. 17, No. 3, 353–358, 2010.

CHO^b, S.J.; BAE, I.S.; JEONG, H.D.; BOO J.H., A study on electrical and mechanical properties of hybridpolymer thin films by a controlled TEOS bubbling ratio, *Appl Surf Sci*, 254, 7817-7820, 2008.

CHO^c, D.L.; YASUDA, H., Influence of geometric factors of the substrate on hydrophilic surface modification of polyurethane sponges by plasma treatment, *J. Vac. Sci. Technolo. A*, vol. 4, n° 5, p. 2307-2313, 1986.

CHO^d, D.L.; YEH, Y. S.; YASUDA, H., Plasmas polymerization by magnetron glow discharge. III. Effect of magnetic field sputtering characteristics of electrode materials, *J Vac. Sci. Technol. A*, vol. 7, n° 5, p. 2960-2965, 1989.

CIOSEK, P.; WROBLEWSKI, W. Sensor arrays for liquid sensing – electronic tongue systems. *Analyst*, vol. 132, n° 10, p. 963–978, 2007.

COELHO, L.F.S., Uniformidade e Diversidade no Ensino da Física Básica: os Cursos de Física para Biologia, Desenho Industrial e Farmácia, *Rev. Bras. Ensino Fís.*, v. 24, n. 1, 2002.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, Inc., London, 2^a edição, 1975.

Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition - Compendium Method TO-15 - Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). EPA/625/R-96/010b, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA, 1999.

COOPER, M.A.; SINGLETON, V.T.; A survey of the 2001 to 2005 quartz crystal microbalance biosensor literature: applications of acoustic physics to the analysis of biomolecular interactions , *J. Mol. Recognit.*; 20: 154–184, 2007.

CUI, D.; GAO, H.; Advance and prospect of bionanomaterials. *Biotechnology Progress*, vol. 19, n° 3, p. 683-692, 2003.

DARTOIS, E.; MUÑOZ-CARO, G. M.; DEBOFFLE, D.; MONTAGNAC, G.; d'HENDECOURT, L.; Ultraviolet photoproduction of ISM dust: Laboratory characterisation and astrophysical relevance, *A&A - Interstellar and circumstellar matter*, vol. 432, p. 895-908, DOI: 10.1051/0004-6361:20042094, 2005.

D'AGOSTINO^a, R. *Plasma Deposition, Treatment, And Etching Of Polymers*. Boston: Academic Press, 528, 1990.

- D'AGOSTINO^b, R., Plasma process and polymer, Willey-vch, 518 páginas, 2005.
- DAHM, K. D., HESKETH, R. P., SAVELSKI, M. J., Che Division Of American Society For Engineering Education, Winter, p. 192-198, 2002.
- DANIEL, M.C.; ASTRUC, D., Chem. Rev., vol. 104, p. 293, 2004.
- DARIO, P.; CARROZZA, M. C.; BENVENUTO, A.; MENCIASSI, A. J. Micromech. Microeng., vol. 10, p. 235-244, 2000.
- DE LA IGLESIA, O.; SEBASTIÁN, V.; MALLAD, R.; NIKOLAIDIS, G.; CORONAS, J.; KOLB, G.; ZAPF, R.; SSEL, V.; SANTAMARIA, J. Preparation of Pt/ZSM-5 films on stainless steel microreactors, Catalysis Today, Vol. 125, nº 1-2, p. 2-10, 2007.
- DENES, F. S.; MANOLACHE, S. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. Prog. Polym. Sci., vol. 29, nº 8, p. 815-885, 2004.
- DESHMUNK, S.C.; AYDIL, E.S.; Investigation of SiO₂ plasma enhanced chemical vapor deposition through tetraethoxysilane using attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, v13, i.5, p.2355-2367, 1995
- DESMET, T.; MORENT, R.; GEYTER, N.D.; LEYS, C.; SCHACHT, E.; DUBRUEL, P.; Nonthermal Plasma Technology as a Versatile Strategy for Polymeric Biomaterials Surface Modification: A Review, Biomacromolecules 10, p. 2351-2378, 2009.
- DEVIN, Y.; MCALLISTER, V.; - ALLEN, M. G.; PRAUSNITZ, M, R., Annual Review Of Biomedical Engineering, vol. 2, p. 289-313, 2000.
- DRAGUNSKI, D.; PAWLICKA, A. Starch Based Solid Polymeric Electrolytes. Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 374, p. 561-568, 2002.
- DRUYVESTEYN, M. J.; PENNING, F. M. The mechanism of electrical discharges in gases of low pressure, Reviews of Modern Physics, vol. 12, nº 2, p. 97-174, 1940.
- DUNCAN, G.; Physics for biologists, Oxford: Blackwell Scientific, 1968.
- DURRANT, S. F., MORAES, M. A. B., PECVD of Amorphous Hydrogenated Oxygenated Nitrogenated Carbon Films, Journal of Polymer Science, vol. 36, 1881-1888, 1998.
- Editorial. The microchannel revolution. Focus on Catalysts, Vol. 2005, No. 2, p. 1-2, 2005.
- ELORZA, A.Z.; Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation Cormack PAG. Journal Of Chromatography B-Analytical Technologies In The Biomedical And Life Sciences, vol. 804, nº 1, p. 173-182, 2004.
- ENDO, K.; SHINODA, K.; TATSUMI, T. Plasma deposition of low-dielectric-constant fluorinated amorphous carbon. J. Appl. Phys., vol. 86, nº 5, p. 2739-2745, 1999.

ERRIFAI, I.; JAMA, C.; LE BRAS, M.; DELOBEL, R.; GENGEMBRE, L.; MAZZAH, A. Elaboration of a fire retardant coating for polyamide-6 using cold plasma polymerization of a fluorinated acrylate. *Surface and Coatings Technology*, vol. 180-181, p. 297-301, 2004.

FAVIA, P.; D'AGOSTINO, R., *Surf. Coatings Technol.* Vol. 98, p. 1102, 1998.

FEENEY, R.; KOUNAVES, S. P. *Electroanalysis*, vol. 12, n° 9, p. 677-684, 2000.

FELDER^a, R. M.; BRENT, R., *Journal of Engineering Education*, vol. 93, n° 4, p. 279–291, 2004.

FELDER^b, R. M.; WOODS, D. R.; STICE, J. E.; RUGARCIA, A., *Chem. Engr. Education*, vol. 34, n° 1, p. 26–39, 2000.

FENG, C. H.; MITRA, S Two-stage microtrap as an injection device for continuous on-line gas chromatographic monitoring. *Journal of Chromatography A*, vol. 805, n° 1-2, p. 169-176, 1998.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J., Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon, *PHYSICAL REVIEW B*, VOLUME 64, 075414, DOI: 10.1103/PhysRevB.64.075414, 2001.

FOLLWEILER, J. M.; SHERMA, J. *CRC handbook of chromatography: pesticides and related organic chemicals*. Boca Raton, Fla. : CRC Press, vol. 183, 1984.

FRACASSI, F.; D'AGOSTINO, R. Contribution to Global Warming of Plasma Polymerization and Treatment Processes Fed with Fluorinated Compounds, *Plasmas and Polymers*, vol. 4, n° 2-3, p. 147-158, 1999.

FRANCKE, C.; MEX, L.; KRAMER, A.; MEYER, B.; MULLER, J. S. Large area flux transformers and passivation for flip-chip magnetometers, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 7, n° 2, p. 2768-2771, 1997.

FRIEDRICH, J., Mechanisms of Plasma Polymerization – Reviewed from a Chemical Point of View, *Plasma Process. Polym.* 8, 783–802, 2011.

FU, Q.; WAGNER, T.; *Surface Science*, vol. 574, n° 2-3, p. L29-L34, 2005.

FUCHS, S.; STROBEL, P.; SIADAT, M.; LUMBRERAS, M. Evaluation of unpleasant odor with a portable electronic nose. *Mat. Sci. Eng. C*, vol. 28, n° 5-6, p. 949-953, 2008.

GALEAZZO, E; PERES, H. E. M.; SANTOS, G, PEIXOTO, N.; RAMIREZ-FERNANDEZ, J. Gas sensitive porous silicon devices: responses to organic vapors. *Sensor Actuat B-Chem*, vol. 93, n° 1-3, p. 384, 2003.

GARCÍA-SERNA, J.; PÉREZ-BARRIGÓN, L.; COCERO, M. J. New trends for design towards sustainability in chemical engineering: Green engineering, *Chemical Engineering Journal*, vol. 133, n° 1-3, p. 7-30, 2007.

- GAUDRY, M.; Rectificadores, tiristores y triacs, Biblioteca Tecnica Philips, Madrid, 1976.
- GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 11, nº 2, p. 47-55, 2004.
- GENGENBACH, T. R.; GRIESSER, H.J. Compositional Changes in Plasma-deposited Fluorocarbon Films during Ageing. *Surface and Interface Analysis*, vol. 26, p. 498-511, 1998.
- GENNISSEN, P. T. J.; DEMUNTER, D.; KUHL, M. Porous silicon as a sacrificial material Bell TE. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 6, nº 4, p. 361-369, 1996.
- GERSTENBERG, K. W. *Colloid & Pol. Sci.*, vol. 268, nº 4, 345 p., 1990.
- GHASEMI-VARNAMKHASTI^a, M.; MOHTASEBI, S.S.; RODRIGUEZ-MÉNTEZ, M.L.; SIADAT, M.; AHMADI, H.; RAZAVI, S.H.; Electronic and bioelectronic tongues, two promising analytical tools for the quality evaluation of non alcoholic beer, *Trends in Food Science & Technology*, vol. 22, i. 5, p. 245-248, doi:10.1016/j.tifs.2011.01.003, 2011.
- GHASEMI-VARNAMKHASTI^b, M.; MOHTASEBI, S.S.; SIADAT, M.; Biomimetic-based odor and taste sensing systems to food quality and safety characterization: An overview on basic principles and recent achievements, *J. Food Engineering* 100,p. 377-387, 2010.
- GOMES, R. M. Eletrônica linear : Diodos sólidos e fonte de alimentação : Teoria desenvolvimento e análise de circuitos, Office Book Editora, Rio de Janeiro, 2005.
- GONZÁLEZ-LUNA, R.; RODRIGO, M. T.; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ-DUART, J. M. Deposition of silicon oxinitride films from hexamethyldisilazane (HMDS) by PECVD, *Thin Solid Films*, vol. 317, nº 1-2, p. 347-350, 1998.
- GÖRBIG, O.; NEHLSSEN, S.; MÜLLER, J. Hydrophobic properties of plasma polymerized thin film gas selective membranes. *Journal of Membrane Science*, vol. 138, nº 1, p. 115-121, 1998.
- GÖRKE, O.; PFEIFER, P.; SCHUBERT, K. Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor. *Catalysis Today*, vol. 110, nº. 1-2, p. 132-139, 2005.
- GRATE, J. W.; NELSON, D. A., Sorptive polymeric materials and photopatterned films for gas phase chemical microsensors. *Proceedings of the IEEE*, vol. 91, nº 6, p. 881-889, 2003.
- GRAYSON, A. C. R.; SHAWGO, R. S.; JOHNSON, A. M.; FLYNN, N. T.; LI, Y.; CIMA, M. J.; LANGER, R. A BioMEMS Review: MEMS Technology for Physiologically Integrated Devices *Proceedings Of The IEEE*, vol. 92, nº 1, p. 6-21, 2004.
- GREENBERG, A. E.; CLESCERI, L. S.; EATON, A. D. Standard methods for examination of water and wastewater. APHA - American Public Health Association, ed. 20, Washington, 1998.
- GROB, R. L. Modern practice of gas chromatography, 4th Ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 1036 p., 2004.

GUEMART N.; BELLEL, A.; SAHLI, S.; SEGUI, Y.; RAYNAUD, P.; Electrical and structural characterisation of plasma-polymerized TEOS thin films as humidity sensors M. J. Condensed Matter, v. 12, n. 3 pag 208-212, 2010.

GUINESI, L. S.; RÓZ, A. L.; CORRADINI, E.; HENRIQUE, L.; MATTOSO, C.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. Thermochimica Acta, vol. 447, n° 2, p.190-196, 2006.

GUO, X. M., MITRA, S. On-line membrane extraction liquid chromatography for monitoring semi-volatile organics in aqueous matrices. J. Chromatography A, vol. 904, n° 2, p. 1189-196, 2000.

GURUVENKET, S.; IYER, G. R. S.; IYER, L.; MORGEN, P.; MORGEN, N. B.; RAO, G. M. Fluorination of polymethylmethacrylate with tetrafluoroethane using DC glow discharge plasma. Applied Surface Science, vol. 254, n° 18, p. 5722-5726, 2008.

HAIBER, S.; AI, X.; BUBERT, H.; HEINTZE, M.; BRÜSER, V.; BRANDL, W.; MARGINEAN, G. Analysis of functional groups on the surface of plasma-treated carbon nanofibers. Anal Bioanal Chem., vol. 375, p. 875-883, 2003.

HAN^a, L.M.; TIMMONS, R B.; LEE, W.W., Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics And Nanometer Structures, vol. 18, n° 2, p. 799-804, 2000.

HAN^b, L.M.; TIMMONS, R.B.; LEE, W.W.; CHEN, Y.; HU, Z. Pulsed plasma polymerization of pentafluorostyrene: Synthesis of low dielectric constant films. Journal of Applied Physics, vol. 84, n° 1, p. 439-444, 1998.

HANABUSA, T.; UEMIYA, S.; KOJIMA, T. Surface modification of particles in a plasma jet fluidized bed reactor. Surf. Coat. Technol., vol. 88, p. 226-231, 1997.

HANEIN, Y.; BÖHRINGER K.F.; WYETH R.C., Willows Sensors Update, vol. 10, n° 1, p. 47 – 75, 2002.

HANESIAN, D.; PERNA A. J., International Conference On Engineering Education, August 6 – 10, Oslo, Norway, Session 6D3-1 - 6D3-5, 2001.

HANRAHAN, G; PATIL, D. G.; WANG, J., Journal Of Environmental Monitoring, vol. 6, n° 8, p. 657 – 664, 2004 .

HASEBE, S., S. Hasebe, Design and operation of micro-chemical plants, Comp. & Chem. Eng., vol. 29, i. 1, p. 57-64, 2004.

HATTON, B.; LANDSKRON, K.; WHITNALL, W, PEROVIC, D.;OZIN, G.A., Accounts Of Chemical Research, vol. 38, n° 4, p. 305-312, 2005.

HEGEMANN, D.; HOSSAIN, M. M.; KÖRNER, E.; BALAZS, D. J., Plasma Processes And Polymers, Vol. 4, n° 3, p. 229-238, 2007.

HENTZE, H. P.; ANTONIETTI, M. Template synthesis of porous organic polymers, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, vol. 5, n° 4, p. 343-353, 2001.

HESEL, V.; LÖWE, H.; SCHÖNFELD, F.; Micromixers—a review on passive and active mixing principles, *Chem. Eng. Sci.* 60. p. 2479-2501, 2005.

HIRATSUKA, A.; MUGURUMA, H.; LEE, K. H.; KARUBE, I. Organic plasma process for simple and substrate-independent surface modification of polymeric BioMEMS devices. *Biosensors and Bioelectronics*, vol.19, n° 12, p. 1667-1672, 2004.

HO^a, C.K.; LINDGREN, E.R.; RAWLINSON, K.S.; MCGRATH, L.K.; WRIGHT, J.L. Development of a surface acoustic wave sensor for in-situ monitoring of volatile organic compounds. *SENSORS*, vol. 3, n° 7, p. 236-247, 2003.

HO^b, C. K.; LOHRSTORFER, C. F. In situ monitoring of vapor phase TCE using a chemiresistor microchemical sensor. *Ground Water Monitoring and Remediation*, vol. 23, n° 4, p. 85-90, 2003.

HO^c, C. K.; WRIGHT, J.; MCGRATH, L. K.; LINDGREN, E. R. K.; RAWLINSON, S.; LOHRSTORFER, C. F. Field Demonstrations of Chemiresistor and Surface Acoustic Wave Microchemical Sensors. Nevada Test Site, SAND REPORT, SAND2003-0799, Printed March 2003.

HO^d, C. K.; ITAMURA, M. T.; KELLEY, M. J.; HUGHES, R. C. Review of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants. SAND2001-0643, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 2001.

HO^e, C.K.; HUGHES, R.C. In-situ chemiresistor sensor package for real-time detection of volatile organic compounds in soil and groundwater. *SENSORS*, vol. 2, n° 1, p. 23-34, 2002.

HOICHE, D.; RAPIN, G.; SCHAAF, P. FEM simulation of the laser plasma interaction during laser nitriding of titanium. *Applied Surface Science*, vol. 254, p. 888–892, 2007.

HUANG, Z.-M.; ZHANG, Y.-Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA S. A review on polymer nano.bers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, vol. 63, p. 2223–2253, 2003.

HUGHES, D.O., LATHAM, J.L.; *Physics for chemists and biologists*, London: Butterworths, 1968.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E.; Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *J. Composite Materials*, v.40, n.17, 2006.

IEIRI, M.Y.; MATSUI, E.Y.; FERREIRA, E.S.; SILVA, L.M.; LIMA, R.R.; SILVA, M.L.P., Electrical characterization of adsorbent films for VOC's detection, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 28, n. 1-2, p. 7-13, 2009.

IGARASHI, A., Catalytic reaction engineering toward Green chemical processes, *J. of Chemical Engineering of Japan*, vol. 38, i. 10, p. 779–784, 2005.

- IRIYAMA, Y.; IHARA, T.; KIBOKU, M.; Plasma polymerization of tetraethoxysilane on aluminum granules for corrosion protection, *Thin Solid Films*, v. 287, Issues 1-2, p. 169-173, 1996,
- JAGUR-GRODZINSKI, J.; Polymeric materials for fuel cells: concise review of recent studies *Polym. Adv. Technol.* 18: p.785–799, 2007.)
- JENSEN, K. F. Microreaction engineering: is small better? *Chem. Eng. Science*, vol. 56, p. 293-303, 2001.
- JIAO, C. Q.; DEJOSEPH JR., C. A.; GARSCADDEN, A. Ion chemistries in hexamethyldisiloxane. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 23, nº 5, p. 1295-1304, 2005.
- JOHNSON, E. M.; CLARSON, S. J.; JIANG, H.; SU, W.; GRANT, J. T.; BUNNING, T. J. Plasma polymerized hexamethyldisiloxane (HMDS) barrier layers, *Polymer*. Vol. 42, nº 16, p. 7215-7219, 2001.
- JOSE, S. M.; Mecanismos de reações íon- molécula em fase gasosa, Tese, IQUSP, 119 pag., 1976.
- JESUS, A. A., Obtenção de filmes finos compósitos úteis na determinação de compostos orgânicos voláteis, Qualificação de mestrado, EPUSP, 2012.
- JUMA, C.; YEE-CHEONG, D. I. L. Interim Report of Task Force 10 on Science, Technology and Innovation, Millennium Project commissioned by the United Nations Secretary-General and Supported by the United Nations Development Group, 180 p., 2004.
- KA EW TATIP, K.; TAN RATTANAKUL, V. Preparation of cassava starch grafted with polystyrene by suspension polymerization. *Carbohydrate Polymers*, vol. 73, nº 4, p. 647-655, 2008.
- KALLIO, P.; KUNCOVA J., Microfluidics, Technology Review nº 158, National Technology Agency, Helsinki, Germany, 36 p, 2004.
- KAMP, L.P.; MONTGOMERY, D.C., Toroidal flows in resistive magnetohydrodynamic steady states. *Physics of Plasmas*, vol. 10, nº 1, p. 157-167, 2003.
- KASAP, S.O., Principles of electrical engineering materials and devices, McGraw-Hill Education, 2000.
- KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, vol. 56, p. 159-172, 2000.
- KERSTEN, H.; DEUTSCH, H.; STOFFELS, E.; STOFFELS, W. W.; KROESEN, G. M. W.; HIPPLER, R. Micro-Disperse Particles in Plasmas: From Disturbing Side Effects to New Applications. *Contributions to Plasma Physics*, vol. 41, nº 6, p. 598-609, 2001.
- KIM, M.; MITRA, S. A microfabricated microconcentrator for sensors and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, vol. 996, nº 1-2, p. 1-11, 2003.

KO, W.H.; Trends and frontiers of MEMS, Sensors and Actuators A: Physical, v.136, i.1, p. 62-67, 2007.

KORETSKY, M. D., CHANG, C., KIMURA, S., ROCHEFORT S., SHANER, C., Proceedings Of The 2003 American Society For Engineering Education Annual Conference & Exposition, CD ROM, Session 1313, 2003.

KORZEC, D.; TARNEV, KH.; SCHAFFERT, V.; ENGEMANN, J. Free-standing microwave excited plasma beam. Plasma Sources Sci. Technol., vol. 12, p. 523–532, 2003.

KUROSAWA, S.; HIROKAWA, T.; KASHIMA, K.; AIZAWA, H.; HAN, D. S.; YOSHIMI, Y.; OKADA, Y.; YASE, K.; MIYAKE, J.; YOSHIMOTO, M.; HILBORN, J. Detection of deposition rate of plasma-polymerized films by quartz crystal microbalance. Thin Solid Films, vol. 374, n° 2, p. 262-267, 2000.

KUROSAWA, S.; KAMO, N.; MATSUI D.; KOBATAKE, Y. Gas sorption to plasma-polymerized copper phthalocyanine film formed on a piezoelectric Crystal. Anal. Chem., vol. 62, p. 353-359, 1990.

LAHLOU, H., SANCHEZ, J.-B.; VILANOVA, . BERGER, F.; CORREIG, X.; FIERRO, V.; CELZARD; Towards a GC-based microsystem for benzene and 1,3-butadiene detection: Pre-concentrator characterization, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 156, 2, Pag. 680–688, 2011

LAMENDOLA, R.; D'AGOSTINO, R., Pure & Appl. Chem., vol. 70, n° 6, 1203 p., 1998.

LARRONDO, L.; ST. JOHN MANLEY, R., Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, vol. 19, p. 909, 1981.

LEE^a, I.; D. GRAVES, B.; LIEBERMAN, M. A. Modeling electromagnetic effects in capacitive discharges. Plasma Sources Sci. Technol., vol. 17, p. 015018, 2008, DOI:10.1088/0963-0252/17/1/015018.

LEE^b, K. J.; YOON, S. H.; JANG, J. Carbon Nanofibers: A Novel Nanofiller for Nanofluid Applications. Small, vol. 3, n° 7, p. 1209-1213, 2007.

LEE^c, J. H.; JEONG, C.H.; KIM, H.B.; LIM, J.T.; KYUNG, S.J.; YEOM, G.Y. Characteristics of SiO_xN_y films deposited by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition using HMDS/NH₃/O₂/Ar for water vapor diffusion barrier, Thin Solid Films, vol. 515, n° 3, p. 917-921, 2006.

LEE^d, H. R.; KIM, D. J.; LEE, K. H. Anti-reflective coating for the deep coloring of PET fabrics using an atmospheric pressure plasma technique, Surface & Coatings Technology, vol. 142-44 (1157 p.) (14 ref.), p. 468-473, 2001.

LENZA^a, R.F.S.; VASCONCELOS, L.M.; Síntese de membranas cerâmicas via método Sol-Gel utilizando TEOS e n,n-imetilformamida, Quím. Nova, v.25, n.6, 2002.

LENZA^b, R.F.S.; VASCONCELOS, W.L.; Preparation of Silica by Sol-Gel Method Using Formamide, *Mat. Res.*, v.4, n.3, p. 189-194, 2001.

LEVATON, J. Estudo dos processos físico-químicos das descargas e pós-descargas de N₂ geradas a baixos valores de pressão. Universidade Federal de Santa Catarina curso de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais, Tese de doutorado, 2004.

LI^a, H.F.; LIN, J.M.; Applications of microfluidic systems in environmental analysis, *Anal. Bioanal. Chem* 393 p. 555–567, 2009.

LI^b, H.; KUNITAKE, T.; Efficient proton conduction of nanometer-thick film of porous silica as prepared by oxygen plasma treatment, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 97, p. 42–48, 2006

LI^c, P.C.H.; LI, X.; Ewing's analytical instrumentation handbook – third edition, Edited by Jack Cazes, Marcel Dekker, NY, cap. 20, Microfluidic Lab-on-a-Chip, p. 581- 680, 2005.

LICHTENBERG, J.; ROOIJ, N. F.; VERPOORTE, E. Sample pretreatment on microfabricated devices. *Talanta*, vol. 56, n° 2, p. 233-266, 2002.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. Principles Of Plasma Discharges And Materials Processing. John Wiley & Sons, p. 514-516, 220-222, 2005.

LIM, S. C.; KIM, S. H.; LEE, J. H.; KIM, M. K.; KIM, D. J.; ZYUNG, T. Surface-treatment effects on organic thin-film transistors, *Synthetic Metals.*, vol. 148, n° 1, p. 75-79, 2005.

LIMA^a, R. R., Polimerização Por Plasma De Éter E Ésteres Orgânicos E Possíveis Usos Em Microeletrônica, Dissertação, EPUSP, São Paulo, 2004.

LIMA^b, R.R.; CARVALHO, R.A.M.; NASCIMENTO FILHO, A.P.; SILVA, M.L.P.; DEMARQUETTE, N. R. Production and deposition of adsorbent films by plasma polymerization on low cost micromachined non-planar microchannels for preconcentration of organic compound in air. *Sensors and Actuators B*, vol. 108, p. 435-444, 2005.

LIMA^c, R.R.; HERNANDEZ, L.F.; ROSIM-FACHINI, E.; DEMARQUETTE, N.R.; SILVA, M.L.P. Comparison of adsorbent films obtained by plasma polymerization of oxygenated organic compounds. *Sensors and Actuators B: Chem.*, doi:10.1016/j.snb.2007.07.135, 2007.

LIMA^d, R.R.; CARVALHO, A.T.; CARVALHO, R.A.M; HERNANDEZ, L. F.; SILVA, M. L. P. Corrosion resistant and adsorbent plasma polymerized thin film, 12th IMCS, Ohio, USA, july, 2008.

LIMA^e, R.R.; CARVALHO, R.A.M.; CARVALHO, A.T.; SIMÕES, E.W.; SILVA, M.L.P. Adsorbent new materials and composites produced in a single step. *Tech. Digest, 12th Int. Meet. Chem. Sens., B*, Columbus, OH, USA, 2008.

LIMA^f, R.R, Construção de equipamento de plasma para obtenção de filmes finos e compósitos úteis na fabricação de sensores, Tese de doutorado, EPUSP, 2009.

LIMA^g, R.R.; HERNANDEZ, L.F.; CARVALHO, A.T.; CARVALHO, R.A.M.; SILVA, M.L.P.; Corrosion resistant and adsorbent plasma polymerized thin film, *Sens. Act. Chem B* 141,p. 349–360, 2009.

LIMA^h, R.R.; CARVALHO, R.A.M.; CARVALHO, A.T.; SIMÕES, E.W.; SILVA, M.L.P.; Adsorbent new materials and composites produced in a single step, *Sens. Act. Chem B* 137,p. 185-194, 2009.

LIMA^l, R.R.; IEIRI, M.Y; MATSUI, E.Y.; FERREIRA, E.S.; SILVA, L.M.; SILVA, M.L.P., Electrical characterization of adsorbent films for VOC's detection, *RBAV*, vol. 28 i. 102 p. 1-14, 2009.

LIMA^m, R.R.; ROSIM-FACHINI, E.; SILVA, L.M.; MATSUY, E.Y.; PECORARO, E.; SILVA, M.L.P.; Perfluorocompound and hexamethyldisilazane thin film composite material used for surface modification, *Mat. Sci. Forum* 636-637, p. 1073-1078, 2010.

LIMAⁿ, R.R., HERNANDEZ, L.F., PECORARO, E., FACHINI, E.R., SILVA, M.L.P., Composite Material Sensitive to Volatile Organic Compounds, *Materials Science Forum, Advanced Materials IV*, p. 289, 2012.

LIMB, S. J.; LAU, K. K. S.; EDELL, D. J.; GLEASON, E. F.; GLEASON, K. K., *Plasmas And Polymers*, vol. 4, nº 1, p. 21-32, 1999.

LIN^a, Y.S.; CHANG, C.H.; HUANG, T.J.; A study of the low temperature plasma polymerization on enhancing interface of painted cold rolled steel in salt bath, *Surface and Coatings Technology* v. 200, Issue: 10, p. 3355-3365, 2006.

LIN^b, Y. S., KUMAKIRI, I., NAIR, B. N., ALSYOURI, H. Microporous inorganic membranes. *Separation and Purification Methods*, vol. 31, nº 2, p. 229-379, 2002.

LINDNER, D., *Lab On A Chip*, vol. 1, p. 15-19, 2001.

LISOVSKIY, V.; MARTINS, S.; LANDRY, K.; DOUAI, D.; BOOTH, J.-P.; CASSAGNE, V.; YEGORENKOV, V. The effect of discharge chamber geometry on the ignition of low-pressure rf capacitive discharges. *Physics of Plasmas*, Vol. 12 , p. 093505, 2005.

LIU^a, J.; AGARWAL, M.; VARAHRAMYAN, K. Glucose sensor based on organic thin film transistor using glucose oxidase and conducting polymer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 135, nº 1, p. 195-199, 2008.

LIU^b, J; LIN, Y. H.; LIANG, L. VOIGT, J. A.; HUBER, D. L.; TIAN, Z. R.; COKER, E.; MCKENZIE, B.; MCDERMOTT, M. J. Templateless assembly of molecularly aligned conductive polymer nanowires: A new approach for oriented nanostructures. *Chemistry-A European Journal*, vol. 9, nº 3, p. 605-611, 2003.

LIU^c, W.H. Determinants of the semiconductor industry cycles, *Journal of Policy Modeling*, vol. 27, nº 7, p. 853-866, 2005.

LOBO, A.O.; MARTIN, A.A.; ANTUNES, E.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.; Caracterização de materiais carbonosos por Espectroscopia Raman, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.24, n.2, p.98-103, 2005.

LOPES, L. V. S.; MACHADO, G. O.; PAWLICKA, A.; DONOSO, J. P. Nuclear magnetic resonance and conductivity study of hydroxyethylcellulose based polymer gel electrolytes. *Electrochim. Acta*, vol. 50, p. 3978-3984, 2005.

LOVELOCK, J.; *A Vingança de Gaia*, Rio de Janeiro: Intrínseca, 2006. 159 p.

MACHER, J. T.; MOWERY, D. C. "Managing" Learning by Doing: An Empirical Study in Semiconductor Manufacturing, *Journal of Product Innovation Management*, vol. 20, n° 5, p. 391 – 410, 2003.

MACKIE, N. M.; CASTNER, D. G.; FISHER, E. R. Characterization of Pulsed-Plasma-Polymerized Aromatic Films. *Langmuir*, vol. 14, p. 1227-1235, 1998.

MAGGIONI, G.; QUARANTA, A.; CARTURAN, S.; PATELLI, A.; TONEZZER, M.; CECCATO, R.; DELLA MEA, G. Deposition of Copper Phthalocyanine Films by Glow-Discharge-induced Sublimation. *Chem. Mater.*, vol. 17, p. 1895-1904, 2005.

MAIDER, S. J., POSTI Workshop, p. 29-30, 1999.

MANSUR, E.A.; MINGXING, Y.E.; YUNDONG, W.; YOUYUAN, D.; A State-of-the-Art Review of Mixing in Microfluidic Mixers, *Chinese J. Chem. Eng.* 16; p. 503-516, 2008.

MATRAJT, G.; BORGL, J.; RAYNAL, P.I.; DJOUADI, Z.; D'HENDECOURT, L.; FLYNN, G.; DEBOFFLE, D., FTIR and Raman analyses of the Tagish Lake meteorite: Relationship with the aliphatic hydrocarbons observed in the Diffuse Interstellar Medium, *Astronomics & Astrophysics* 416, n°3, p.983–990, 2004.

MC TAGGERT, F. K. *Plasma Chemistry in Electrical Discharges*. Elsevier, New York, 246 p., 1967.

MEADOWS, D., Recent developments with biosensing technology and applications in the pharmaceutical industry, *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 21, i. 3, p. 179-189, 1996.

MELLO^a, A. On-Chip Chromatography: The Last Twenty Years. *Lab Chip*, vol. 2, p. 48n–54n, 2002a.

MELLO^b, A.; WOOTTON, R. But what is it good for? Applications of microreactor technology for the fine chemical industry. Review developments in microreactor technology, *Lab. Chip*, vol. 2, p. 7N–13N, 2002b.

MEN, Y.; KOLB, G.; ZAPF, R.; HESSEL, V.; LÖWE, H. Selective methanation of carbon oxides in a microchannel reactor—Primary screening and impact of gas additives, *Catalysis Today*, Vol. 125, No. 1-2, p. 81-87, Jul. 2007.

MEX, L.; KRAMER, A.; FRANCKE, C.; MULLER, J. S. Plasma polymerized hexamethyldisilane for the passivation of YBa₂Cu₃O_{7-x} devices, *Superconductor Science & Technology*, vol. 11, n° 4, p. 426-432, 1998.

MICHL, J.; Editorial. *Silicon Chemistry*, Chem. Rev., v.95, 5, p-1135, 1995.

MILLARD, M. M.; PAVLATH, A. E. Surface Analysis of Plasma-Polymerized Fluorocarbon Films by X-Ray Photoelectron Spectrometry. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, Vol. 10, n° 3, p. 579-597, 1976.

MILLS, P.L.; QUIRAM, D.J.; RYLEY, J.F., Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions – A perspective on recent developments and emerging technologies, *Chemical Engineering Science*, vol. 62, i. 24, Pages 6992-7010, 2007.

MINORU. H. A. Caracterização preliminar de Equipamento para Polimerização por Plasma para Produção de Filmes Finos. Monografia apresentada na Faculdade de Tecnologia de São Paulo, 2008.

MITRA^a, S.; ZHU, NH.; ZHANG, X.; KEBBEKUS, B. Continuous monitoring of volatile organic compounds in air emissions using an on-line membrane extraction-microtrap-gas chromatographic system. *Journal of Chromatography A*, vol. 736, n° 1-2, p. 165-173, 1996^a.

MITRA^b, S; XU, Y. H.; CHEN, W. J.; LAI, A. Characteristics of microtrap-based injection systems for continuous monitoring of volatile organic compounds by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, vol. 727, n° 1, p. 111-118, 1996^b.

MITRA^c, S, *Journal Of Chromatography A*, vol. 805, n° 1-2, p. 169-176, 1998.

MITRA^d, S, *Journal of chromatography A*, vol. 904, n° 2, p. 1189, 2000.

MITRA^e, S, *Journal of Chromatography A*, vol. 996, n° 1-2, p. 1-11, 2003.

MIYAMA, M.; YASSUDA, H. K. Direct current cathodic glow discharge polymerization of methane and buthane. *J Appl Poly Sci*, vol. 70, n° 2, p. 237-245, 1998.

MONTMEAT, P.; MARCHAND, J. C.; LALAUZE, R.; VIRICELLE, J. P.; TOURNIER, G.; PIJOLAT, C. Physico-chemical contribution of gold metallic particles to the action of oxygen on tin dioxide sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 95, n° 1-3, p. 83-89, 2003.

MORIARTY, P. Nanostructured materials. *Reports on Progress in Physics*, vol. 64, n° 3, p. 297-381, 2001.

MOROSOFF, N.; NEWTON, W.; YASUDA, H. Plasma polymerization of ethylene by magnetron discharge, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, n° 6, p. 1815 - 1822, 1978.

MUKHERJEE, S.; HATALIS, M. K.; KOTHARE, M. V. Water Gas Shift Reaction in a glass microreactor. *Catalysis Today*, vol. 120, n° 1, p. 107-120, 2007.

NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. *Chemical Monthly*, Vol. 132, n° 1, p. 31-41, 2000.

NAKANISHI K., MUGURUMA, H. AND KARUBE, I. A novel method of immobilizing antibodies on a quartz crystal microbalance using plasma-polymerized films for immunosensors. *Anal. Chem.*, vol. 68, nº 10, p. 1695–1700, 1996.

NAKAYA, M.; AONO, M.; NAKAYAMA, T.; Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of electron-irradiated thin films of C60 molecules, vol. 49, i. 6, p. 1829-1833, 2011.

NASCIMENTO FILHO^a, A. P. Produção De Novos Filmes Para Detecção De Poluentes. Dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo, 2002.

NASCIMENTO FILHO^b, A. P.; SILVA, M. L. P.; GALEAZZO, E.; DEMARQUETTE, N. R., Use of plasma polymerized highly polar organic compound films for sensor development. *Sensors & Actuators B*, vol. 91, p. 370-377, 2003.

NASCIMENTO FILHO^c, A. P. Fabricação de sistemas para retenção de compostos orgânicos presentes em fase gasosa ou líquida. Tese de doutorado, EPUSP, São Paulo, 2005.

NASCIMENTO FILHO^d, A. P.; CARVALHO, A. T.; SILVA, M. L. P.; DEMARQUETTE, N. R., *Materials research*, vol. 9, nº 1, p. 33-40, 2006.

NEMA, S. K.; RAOLE, P. M.; MUKHERJEE, S.; KIKANI, P.; JOHN, P. I. Plasma polymerization using a constricted anode plasma source, *Surface & coatings technology*, vol. 179, no 2-3, p. 193-200, 2004.

NI, M.; TONG, W. H.; CHOUDHURY, D., RAHIN, N. A. A.; ILIESCU, C.; YU, H.; *Cell Culture on MEMS Platforms: A Review*, *Int. J. Mol. Sci.* 10,p. 5411-5441, 2009.

NOGUEIRA, S. Caracterização De Filmes Obtidos A Partir Da Deposição Por Plasma De Hexametildissilazana, Dissertação de Mestrado, EPUSP, São Paulo, 2000.

NOVOTNY, Z.; BIEDERMAN, H. Some properties of plasma-polymerized hexamethyldisilazane Vacuum. *International seminar on polymer physics. 5*, INCONNU (1987), vol. 39, nº 1, p. 17-18, 1989.

NWAOGU, U. C.; TIEDJE, N. S.; *Foundry Coating Technology: A Review*, *Materials Sciences and Application*, 2, pag. 1143-1160, 2011, doi:10.4236/msa.2011.28155

O'HANLON, J. F. *A user's guide to vacuum technology*. Wiley, 2^a ed., 1989.

OGAWA, S.; TAKEDA, A.; OGUCHI, M.; TANAKA, K.; INOMATA, T.; KOGOMA, M. Zirconia coating on amorphous magnetic powder by atmospheric pressure glow plasma. *Thin Solid Films*, vol. 386, p. 213-216, 2001.

OGREN, P.J.; HENRY I.; FLETCHER, S.E.S.; KELLY I., *Journal Of Chemical Education*, vol.80, nº 6, p. 699-704, 2003.

OH, S.; ZENG, Y.; KOO, J-K.; ZURAWSKY, W. P. Permeation of simple gases through plasma polymerized films from fluorine-containing monomers. *Journal of applied polymer science*, vol. 57, n° 11, p. 1277-1284, 1995.

OHGISHI, A.; MOTOYAMA, S.; SAWAI, M.; TATSUTA, T. T. Deposition of cathode coupled plasma enhanced chemical vapor deposition SiN films using liquid source material, *Japanese Journal Of Applied Physics, Part 2-Letters*, vol. 42, n° 9AB, p. L1090-L1092, 2003.

OHLSSON, G.; AXELSSON, P.; HENRY, J.; PETRONIS, S.; SVEDHEM, S.; KASEMO, B.; A miniaturized flow reaction chamber for use in combination with QCM-D sensing, *Microfluid Nanofluid* 9: p. 705–716, 2010.

PAN, Y.V., DENTON, D.D., Plasma dissociation reaction Kinetics, *Journal Applied Polymer Sci*, 17(7B), 1999.

PAPPAS, D. (Status and potential of atmospheric plasma processing of materials, *J. Vac. Sci. Technol. A* 29, 020801; doi:10.1116/1.3559547, 2011.

PARK, S. Y.; KIM, N.; KIM, U. Y.; HONG, S.; SASABE, H., *Polym. J.*, vol. 22, n° 3, p. 242, 1990.

PARMETER^a, J. E. National Institute Of Justice (U.S.) –(2001) Report 602-00, 2001.

PARMETER^b, J. E.; HANNUM, D. W.; LINKER, K. L.; RHYKERD, J. R., C. L., 16th Annual NDIA Security Technology Symposium & Exhibition, p. 26-29, 2000.

PASIC, A.; KOEHLER, H.; KLIMANT, I.; SCHAUPP, L. Miniaturized fiber-optic hybrid sensor for continuous glucose monitoring in subcutaneous tissue. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 122, n° 1, p. 60-68, 2007.

PASINI, P.; POWAR, N.; GUTIERREZ-OSUNA, R.; DAUNERT, S.; RODA, A. Use of a gas-sensor array for detecting volatile organic compounds (VOC) in chemically induced cells, *Anal Bioanal Chem.*, vol. 378, p. 76–83, 2004.

Patent Number: 6403744, Fluorine-Containing Copolymer And Composition For Preparing Low Reflectance Film. United States, 2002.

PEDRAG, P.; DEMARQUETTE, N. R.; SILVA, M. L. P., *Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology*, vol. 112, n° 2, p. 160-164, 2004.

PEIGHAMBARDOUST, S.J.; ROWSHANZAMIRAS.; AMJADIA, M., Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, i. 17, p. 9349-9384, 2010.

PEREIRA, G. J., DA SILVA, M. L. P., TAN, I. H., GOUVEA, D. Modification of surface properties of alumina by plasma treatment, *J. Mater. Chem.*, vol. 10, p. 259 – 261, 2000.

PEREZ, G. P.; YELTON, W. G.; CERNOSEK, R. W., Simonson, RJ, Crooks, RM, Gas adsorption gates based on ultrathin composite polymer films. *Analytical Chemistry*, vol. 75, nº 14, p. 3625-3630, 2003.

PETERSEN, J. MEMS: What Lies Ahead? Digest Of Technical Papers, Transducer 95, Eurosensors IX, vol. 1, p. 25-45, 1995.

PHANI, A. R. Structural, morphological, wettability and thermal resistance properties of hydro-oleophobic thin films prepared by a wet process. *Applied Surface Science*, vol. 253, nº 4, p. 1873-1881, 2006.

PIJOLAT, C.; CAMARA, M.; COUBAT, J.; VIRICELLE, J.P.; BRIAND, D.; ROOIJ, N.F.; Application of carbon nano-powders for a gas micro-preconcentrator, *Sens. Act. Chem B* 127,p.179-185, 2007.

PINTO, N. J.; SILVA, A. N. R.; FACHINI, E.; CARRIÓN, P.; FURLAN, R.; RAMOS, I., 226 th American Chemical Society (ACS) Meeting, New York, September 7 – 11, 2003.

PIRES, M.; AZEVEDO, C.M.N.; RAMOS, C.Z.; CANALLI, V.M.; Caracterização de eletrodos de difusão de gás de células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons, *Matéria*, v. 14, n. 4, p. 1121-1133, 2009.

PLESE. A.; BOMBONATTI, P.E.; SCARANELLO, R.M.; BOMBONATTI, R.; BOMBONATTI, J.F.S.; Determinação do ângulo de contato dos novos tipos de gessos vazados sobre quatro tipos diferentes de elastômeros, *Rev. Odontológica de Araçatuba*, v. 24, n. 1, p. 18-21, Janeiro/Julho, 2003.

POLARZ, S.; SMARSLY, B. Nanoporous materials. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 2, nº 6, p. 581-612, 2002.

POMILIO, J. A. Eletrônica de potência, Publicação da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas, 2000.

QINGJUN, W.; YIWU, Q.; JUNSHENG, Z.; QINGMIN, C. *Surface And Coatings Technology*, vol. 200, nº 18-19, p. 5493-5497, 2006.

QUEENEY, K.T.; WELDON, M.K.; CHANG, J.P.; CHABAL, Y.J.; GUREVICH, A.R.; SAPJETA, J.; OPILA, R.L.; Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO₂ interface structure of thermally oxidized silicon, *Journal of Applied Physics*, v.87, n.3, p.1322-1330, 2000.

RABOCKAI, T.; *Fisico-química de superfícies*, Washington: Organização dos Estados Americanos, 1979.

REGIANI, A. M.; TAMBELLI, C. E.; PAWLICKA, A.; CURVELO, A. S.; GANDINI, A.; LENEST, J. F.; DONOSO, J. P. DSC and solid state NMR characterization of hydroxyethylcellulose/polyether films. *Polym. Int.*, vol. 49, nº 9, p. 960-964, 2000.

Relatório da ABEC

<<http://www.abeq.org.br/enbeq/arquivos/Relatorio%20Final%20GT-2.doc>>, acesso em 10 de outubro de 2012.

REN^a, Y.; MORMILE, P.; PETTI, L.; CROSS, G.H.; Optical waveguide humidity sensor with symetric multilayer configuration, *Sensors and Actuators B* 75, pp. 76-82, 2001.

REN^b, X. Y.; LIU, Z. Y.; ZHU, T. Q.; WEN, X. H.; GUO, X. H. Gas-phase ion–molecule reactions of neutral C60 with the plasmas of trimethylsilyl ethers and ab initio study on the structures. *J. Molecular Structure (Theochem)*, vol. 664-65, p. 247–254, 2003.

RIVERA, D.; ALAM, M. K.; DAVIS C. E.; HO, C. K. Characterization of the ability of polymeric chemiresistor arrays to quantitate trichloroethylene using partial least squares (PLS): effects of experimental design, humidity, and temperature. *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 92, nº 1-2, p. 110-120, 2003.

RÖCK, F.; BARSAN, N.; WEIMAR, U. Electronic Nose: Current Status and Future Trends. *Chem. Rev.*, vol. 108, nº 2, p. 705–725, 2008.

ROMAIN, A.-C.; NICOLAS, J.1; WIERTZ, V.; MATERNOVA, J.; ANDRE, P. Use of a simple tin oxide sensor array to identify five malodours collected in the field. *Sens. Act. B: Chemical*, vol. 62, nº 1, p. 73-79, 2000.

ROOIJ, N. F.; VERPOORTE, E., *Proceedings Of The IEEE*, vol. 91, nº 6, p. 930-953, 2003.

ROSS, A. D.; GLEASON, K. K. The CVD of Nanocomposites Fabricated via Ultrasonic Atomization. *Chem. Vap. Deposition*, vol. 12, p. 225-230, 2006.

ROSSNAGEL, S. M.; CUOMO, J. J.; WESTWOOD, W. D. *Handbook of plasma processing technology*, Noyes Publications/ William Andrew Publishing, LLC, NY, USA, p. 523, 1990.

ROTH, A. *Vacuum technology*. North Holland, 2^a ed., 1982.

ROUGE, A.; SPOETZEL, B.; GEBAUER, K.; SCHENK, R.; RENKEN, A. Microchannel reactors for fast periodic operation: the catalytic dehydration of isopropanol. *Chem. Eng. Sci.*, vol 56, nº 4, p. 1419, 2001.

ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M.; *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, Issue 17, p. 9349-9384, 2010.

ROY D.; FENDLER J. Reflection and absorption techniques for optical characterization of chemically assembled nanomaterials. *Advanced Materials*, vol. 16, nº 6, p. 479-508, 2004.

RYMUZA, Z.; Control tribological and mechanical properties of MEMS surfaces. Part 1: critical review; *Microsystem Technologies* 5, p. 173-180, 1999.

SAITO, Y.; JINNO, K. Miniaturized sample preparation combined with liquid phase separations. *Journal of Chromatography A*, vol. 1000, nº 1-2, p. 53-67, 2003.

SAKIYAMA, Y.; DAVIS, D. B. Nonthermal atmospheric rf plasma in one-dimensional spherical coordinates: Asymmetric sheath structure and the discharge mechanism. *J. Appl. Phys.*, vol. 101, nº 7, p. 073306-073306.9, 2007, DOI: 10.1063/1.2715745.

SALZ, D.; LAMBER, R.; WARK, M.; BAALMANN, A.; JAEGER, N. Metal clusters in plasma polymer matrices Part II. Silver clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, p. 4447-4451, 1999.

SAND2001-1997, Micro Analytical Systems Department Technology– μ Chemlabtm Fact Sheet; μ Chemlab Technology Team, “Autonomous Micro-Chemical Analysis Laboratory (μ Chemlab Technologies)”, Sandia Report, SAND2001-1997, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, Printed July 2001.

SANTOS^a, L. C.; BERALDO, F. P.; HERNANDEZ, L. F.; CARVALHO, R. A. M.; SILVA, M. L. P. Desenvolvimento de testes semi-automatizados de miniestructuras. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, vol. 25, nº 2, p. 75-81, 2006.

SANTOS^b, L. C.; BERALDO, F. P.; SIMOES, E. W.; CARVALHO, A. T.; SILVA, M. L. P. Miniaturized structures for removal or selection of particles from liquid flow. *Sensors and Actuators B*, vol. 130, p. 310–319, 2007.
Doi:10.1016/J.Snb.2007.08.014.

SATO^a, K.; IRIYAMA, Y.; CHO, D. L.; YASUDA, H. Plasma polymerizations by magnetron glow discharge. I. Effect of magnetic field on breakdown of monomers in low pressure, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 7, nº 2, p. 195 – 201, 1989.

SATO^b, K.; YEH, Y. S.; YASUDA, H. Plasma polymerization by magnetron glow discharge. II. Effect of magnetic field on chemical characteristics of plasma polymers of tetrafluoroethylene revealed by ESCA, *J Vac Sci Technol A*, vol. 7, nº 6, p. 3188-3195, 1989.

SAWADA, Y.; KOGOMA, M. Plasma-polymerized tetrafluoroethylene coatings on silica particles by atmospheric pressure glow discharge. *Powder Technol.*, vol. 90, p. 245– 250, 1997.

SCHARGE, T.; CEZARD, C.; ZIELKE, P.; SCHUTZ, A.; EMMELUTH, C. SUHM, M. A. A peptide co-solvent under scrutiny: self-aggregation of 2,2,2-trifluoroethanol. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, p. 4472–4490, 2007.

SCHMID, G; BAUMLE, M; GEERKENS, M; HELM, I; OSEMANN, C; SAWITOWSKI, T, *Chemical Society Reviews*, vol. 28, nº 3, p. 179-185, 1999.

SCHMIDT, R.H.; HAUPT, K., Molecularly Imprinted Polymer Films with Binding Properties Enhanced by the Reaction-Induced Phase Separation of a Sacrificial Polymeric Porog, *Chem. Mater.*, v. 17, i. 5, p. 1007–1016, 2005.

SHAW, D.J.; *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*, São Paulo: Edgard Blücher., 1975.

SEHRA, G.; COLE, M.; GARDNER, J. W. Miniature taste sensing system based on dual SH-SAW sensor device: an electronic tongue. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 103, nº 1-2, p. 233-239, 2004.

SHADMAN, F., *Clean Products And Processes*, vol. 2, nº 1, p. 2-3, 2000.

SHCHUKIN, D. G.; SUKHORUKOV, G. B. Nanoparticle synthesis in engineered organic nanoscale reactors. *Advanced materials*, vol. 16, nº 8, p. 671-682, 2004.

SHI, J. L.; HUA, Z. L.; ZHANG, L. X. Nanocomposites from ordered mesoporous materials. *Journal Of Materials Chemistry*, vol. 14, nº 5, p. 795-806, 2004.

SHIN, Y. M., HOHMAN, M. M.; BRENNER, M. P.; RUTLEDGE, G. C. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer*, vol. 42, p. 9955-9967, 2001.

SCHIPPER^a, E.F.; BERGEVOET, A.J.H.; KOOYMAN, R.P.H.; GREVE, J.; New detection method for atrazine pesticides with optical waveguide Mach-Zehnder immunosensor, *Analytica Chimica Acta* 341, pp.171-176, 1997^a.

SCHIPPER^b, E.F.; BRUGMAN, A.M.; DOMINGUEZ, C.; LECHUGA, L.M.; KOOYMAN, R.P.H.; GREVE, J.; The realization of an integrated Mach-Zehnder waveguide immunosensor in silicon technology, *Sensors and Actuators B* 40, pp.147-153, 1997^b.

SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P.; Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Applied Catalysis A: General* 253, 337–358, 2003.

SHOEMAKER, D.P.; GARLAND, C.W.; *Experiments in Physical Chemistry*, New York: McGraw-Hill, 4th ed, 1981.

SHONNARD, D. R ., ALLEN, D. T., GUYEN, N., WEILAUSTIN, S., ESKETH, A., *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, p. 5453-5462, 2003.

SIARKOWSKI^a, A. L.; HERNANDEZ, L. F.; BORGES, B. H. V.; MORIMOTO, N. I. Optical chemical sensors based on hydrophobic hexamethyldisilazane (HMDS) films. 11th IMCS, Brescia, Italy 2006.

SIARKOWSKI^b, A. L., Implementação de sensores ópticos integrados para aplicações em análises químicas e ambientais, Tese de doutorado, EPUSP, 2007.

SILVA^a, F.L.; SILVA, A.N.R.; SILVA, M.L.P.; Análise por Microbalança de Quartzo das características de adsorção de nanofibras com amido incorporado, a ser apresentado no 14º Simpósio de Iniciação Científica e Tecnológica, 2012.

SILVA^b, J.P.P., VERAS, M.M., LEITE, J.Y.P.; Determinação de ângulos de contato usando aparato didático, II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, João Pessoa, Nov 2007, disponível em:

<http://www.redenet.edu.br/publicacoes/arquivos/20080220_105742_MINE-006.pdf>, acesso em 10 de Outubro de 2012.

SILVA^c, L.M., LIMA, R.R., CARVALHO, A.T., SILVA, M.L.P., MADALENO, J.C., PEREIRA, L., Materials Science Forum, nº 514-516, p. 1250-1254, 2006.

SILVA^d, L.M.; HERNANDEZ, L.F.; SIMÕES, E.W.; SILVA, M.L.P. A Simple Device for Initial Separation of Organic Compounds. 12th IMCS, Ohio, USA, jul.2008.

SILVA^{ea}, L.M., Conjunto de estruturas miniaturizadas para manipulação de misturas, Tese de doutorado, EPUSP, 2010.

SILVA^f, L.M.; LIMA, R.R.; FACHINI, E. R.; SIMÕES, E.W.; PECORARO, E.; SILVA, M.L.P., Large surface area of HMDS plasma polymerized thin film used for production of miniaturized structures, Mat. Sci. Forum 636-637, p. 1065-1072, 2010.

SILVA^g, L.M.; LIMA, R.R.; SIMÕES, E.W.; SILVA, M.L.P., A proposal of portable equipment for pretreatment in chemical analysis, Int. Review of Chemical Eng. 2, 134-141, 2010.

SILVA^h, M.L.P.; RIVEROS, J. M., A Comparative Study of Gas-Phase Ion/Molecule Reactions in Si(OCH₃)₄ and Si(OC₂H₅)₄. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, Inglaterra, v. 165/16, p. 83-95, 1997.

SILVAⁱ, M.L.P.; CARDOSO, A.; R.; Influência do bombardeamento iônico na qualidade de filmes de SiO₂ obtidos por deposição por plasma de TEOS+O₂, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 20, no. 1 e 2, 2001.

SILVA^j, M. L. P.; DEMARQUETTE, N. R.; TAN, I. H. Use of HMDS/hexane double layers for obtaining low cost selective membrane. Cellulose Chemistry And Technology, vol. 10, p. 171-178, 2003.

SILVA^l, M. L. P.; TAN, I. H.; NASCIMENTO FILHO, A. P.; GALEAZZO, E.; JESUS, D. P. Use of plasma polymerized highly hydrophobic hexamethyldissilazane films for sensor development. Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 91, nº 1-3, p. 362-369, 2003.

SILVA^m, M. L. P.; GAMEIRO, J. G., Pre- concentrators: Trends and future needs, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, vol. 25, nº 3, p. 123-130, 2006.

SILVAⁿ, M. L. P.; FURLAN, R.; RAMOS, I. Development of Miniaturized Structures and Setups for Research and Teaching of New Concepts in Engineering, 9th International Conference on Engineering Education, San Juan, PR, paper nº M3G-1, 2006.

SIMOES, E.W., SOUZA, S.G., SILVA, M.L.P., FURLAN, R., PERES, H.E.M., Sensors And Actuators B-Chemical, vol. 115, nº 1, p. 232-239, 2006.

SMITH^a, C. G.; BUZANOWSKI, W. C.; GRAHAM, J. D.; ISKANDARANI, Z. CRC series in chromatography: CRC handbook of chromatography: polymers. Boca Raton, Fla.: CRC Press, v. 183, CRC Press, 1982.

SMITH^b, D. L. Thin-film deposition: Principles and Practice. McGraw-Hill, 1995, ISBN 0-07-058502-4.

SOHN, Y. S.; GOODEY, A.; ANSLYN, E. V.; MCDEVITT, J. T.; SHEAR, J. B.; NEIKIRK, D. P. A microbead array chemical sensor using capillary-based sample introduction: toward the development of an “electronic tongue. Biosensors and Bioelectronics, vol. 21, n° 2, p. 303-312, 2005.

SRIVASTAVA, A.K.; Direct evidence for electron beam irradiation-induced phenomena in nanowired ZnO thin films, Materials Letters, vol. 62, i. 27, p. 4296-4298, 2008.

STEFANESCU, A.; VAN VEEN, A. C.; MIRODATOS, C.; BEZIAT, J. C.; DUVAL-BRUNEL, E. Wall coating optimization for microchannel reactors. Catalysis Today, Vol. 125, No. 1-2, p. 16-23, Jul. 2007.

STROEBE, M.; HOFFMANN, V. H.; ZOGG, A.; SCHERINGER, M.; HUNGERBÜHLER, K., Chimia, vol. 55, p. 887–891, 2001.

SU, P.G.; HO, C.J.; SUN, Y.L.; CHEN, I.C.; A micromachined resistive-type humidity sensor with a composite material as sensitive film, Sensors and Actuators B, Chemical, v.113 p.837–842, 2006.

SUSLICK, K. S.; BAILEY, D. P.; INGISON, C. K.; JANZEN, M.; KOSAL, M. E.; MCNAMARA III, W. B.; RAKOW, N. A.; SEN, A.; WEAVER, J. J.; WILSON, J. B.; ZHANG, C.; NAKAGAKI, S. Seeing smells: development of an optoelectronic nose. Quím. Nova, vol. 30, n° 3, p. 677-681, 2007.

SWICKRATA, M.J.; BURNS, S.D.; WNEK, G.E.; Modulating passive micromixing in 2-D microfluidic devices via discontinuities in surface energy, Sens. Act. Chem B 140, p. 656–662, 2009.

SZYMANOWSKI, H.; KACZMAREKA, M.; GAZICKI-LIPMAN, M.; KLIMEK, L.; WOZNIAK, B. New biodegradable material based on RF plasma modified starch. Surf. Coat. Techn., vol. 200, n° 1-4, p. 539 – 543, 2005.

TAN^a, I. H.; DEMARQUETTE N. R.; SILVA, M. L. P.; DEGASPERI, F. T.; DALLACQUA, R., ISPC-14 Symposium Proceedings, p. 1907, 1999.

TAN^b, I. H.; SILVA, M. L. P.; DEMARQUETTE, N. R. Paper surface modification by plasma deposition of double layers of organic silicon compounds. Journal of Materials Chemistry, vol. 11, p. 1019-1025, 2001.

TAO^a, W. H.; PRELAS, M.A.; YASUDA, H. K. Spatial distributions of electron density and electron temperature in direct current glow discharge, J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 14, n° 4, p. 2113-2121, 1996.

TAO^b, W. H.; YASUDA, H. K. Anode magnetron enhanced DC glow discharge processes for plasma surface cleaning and polymerization, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 22, n° 2, p. 313-333, 2002.

TEDDER, L.L.; LU, G.; CROWELL, J.E.; Mechanistic studies of dielectric thin film growth by low pressure chemical vapor deposition: The reaction of tetraethoxysilane with SiO₂ surfaces, *J. Appl. Phys.*, v.69, n.10, p. 7037-7049, 1991.

TENDERO, C.; TIXIER, C.; TRISTANT, P.; DESMAISON, J.; LEPRINCE, P. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 61, n° 1, p. 2-30, 2006.

TSENG, T.K.; LIN, Y.S.; CHEN, Y.J., CHU, H., A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal, *Int. J. Mol. Sci.* 11, p. 2336-2361, 2010.

TUANTRANONT, A., WISITSORA-AT, A.; SRITONGHAM, P.; JARUWONGRUNGSEE, K.; A review of monolithic multichannel quartz crystal microbalance: A review, *Analytica Chimica Acta* 687, p. 114-128, 2011.

TULLIS, S.; JOHNSON, W. E.; EYINK, K.; FLEITZ, P.; BUNNING, T. J. The growth and characterization of photonic thin films. *Vacuum*, vol. 80, n° 1-3, p. 12-19, 2004.

TUTTOLOMONDO, M. E.; NAVARRO, A.; VARETTI, E. L.; BEN ALTABEF, A. Infrared and Raman spectra and quantum chemistry calculations for 2,2,2-trifluoroethyl trichloromethanesulfonate, CCl₃SO₂OCH₂CF₃. *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 61, p. 1011-1019, 2005.

TWOMEY, B.; DOWLING, D.P.; BYRNE, G.; GRAHAM, W.G.; SHAPER, L.F.; CROCE, D.D.; HYNES, A.; O'NEIL, L.; Comparing Deposition Properties in an Atmospheric Pressure Plasma System Operating in Uniform and Nonuniform Modes *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 37, n. 6, 2009.

ULBRICHT, M.; Advanced functional polymer membranes, *Polymer* 47, p. 2217-2262, 2006.

UMRATH, W. Fundamentals of vacuum technology, *Leybold Vacuum Products and Reference Book*, 2001/2002.

VAN DE VEN, E.P.; CONNICK, I.W.; HARRUS, A.S.; Advantages of dual frequency PECVD for deposition of ILD and passivation films, *VLSI Multilevel Interconnection Conference, Proceedings, Seventh International IEEE*, 1990 Santa Clara - CA - EUA, p.194-201 1990.

VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Técnicas IN SITU de Baixo Custo em Eletroquímica: A Microbalança a Cristal de Quartzo. *QUÍMICA NOVA*, vol. 23, n° 5, p. 664-679, 2000.

VASEASHTA A.; DIMOVA-MALINOVSKA, D. Nanostructured and nanoscale devices, sensors and detectors. *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, n° 3-4, p. 312-318, 2005.

VASHIST, S.K.; VASHIST, P.; Recent Advances in Quartz Crystal Microbalance-Based Sensors, Sandeep Kumar Vashist, Priya Vashist, Journal of Sensors Volume, Article ID 571405, doi:10.1155/2011/571405, 2011.

VERPOORTE, E.; ROOIJ, N. F. Microfluidics Meets MEMS. Proceedings of the IEEE, Vol. 91, n° 6, p. 930-953, 2003.

WALCARIUS, A.; COLLINSON, M.M.; Analytical Chemistry with Silica Sol-Gels: Traditional Routes to New Materials for Chemical Analysis, Annu. Rev. Anal. Chem 2, p. 121-143, 2009.

WANG^a, Q.; DOLL, F.; DONNELLY, V. M.; ECONOMOU, D. J.; SADEGHI, N.; FRANZ, G. F. Experimental and theoretical study of the effect of gas flow on gas temperature in an atmospheric pressure microplasma. J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 40, p. 4202–4211, 2007.

WANG^b, Y.; XU, H.; ZHANG, J.; LI, G. Electrochemical Sensors for Clinic Analysis. Sensors, vol. 8, p. 2043-2081, 2008.

WEIGL, B. H.; BARDELL, R. L.; CABRERA, C. R. Lab-on-a-chip for drug development. Advanced Drug delivery reviews, vol. 55, p. 349-377, 2003.

WILLIAMS^a, J. L., HILLIARD, M., SMITH, C., HOO, K. A., WIESNER, T. F., PARKER, H. W., LAN, W., Proceedings Of The 2003 American Society For Engineering Education Annual Conference & Exposition, CD-ROM, Session 2793, 2003.

WILLIAMS^b, K. L.; MARTIN, I. T.; FISHER, E. R., Journal Of The American Society For Mass Spectrometry, vol. 13, n° 5, p. 518-529, 2002.

WONG, I.; HO, C.M.; Surface molecular property modifications for poly(dimethylsiloxane) (PDMS) based microfluidic devices, Microfluid Nanofluidics, 1; 7(3): p. 291–306, 2009.

WUTZ, M.; ADAM, H.; WALCHER, W. Theory and practice of vacuum technology, Friedr. Vieweg & Sohn, Germany, 1989.

XAVIER, L. A.; AMBRA, S.; RIVEROS, J. M. Gas-phase ion chemistry of silyl cations obtained from hexamethyldisilazane, Quím. Nova, vol. 25, n° 5, p. 766-771, 2002.

XIA, Y.; GATES, B.; YIN, Y.; LU, Y., Advanced Materials, vol. 12, n° 10, p. 693 – 713, 2000.

XINYU, J.; YU, Z.; RUI, W.; KANGSHENG, C.; SUZHEN, L., J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 15, n° 6, p. 2688, 1997.

YADAV, B.C.; YADAV, R.C.; DWIVEDI, P.K.; Sol-gel processed (Mg–Zn–Ti) oxide nanocomposite film deposited on prism base as an opto-electronic humidity sensor, Sensors and Actuators B: Chemical v.148, i.2, p.413-419, 2010.

YAMASAKI, Y.; KARIYASAKI, A.; MOROOKA, S.; Hydrophilic and Hydrophobic Modifications of Microchannel Inner Walls for Liquid-Liquid Laminar Layered Flows, Int. J. Chem. React. Eng. 8, Article A140, 2010.

YAMAZOE, N. Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 108, n° 1-2, p. 2-14, 2005.

YANG, G.; ZHANG, X.; LIU, S.; YEUNG, K. L.; WANG, J. A novel method for the assembly of nano-zeolite crystals on porous stainless steel microchannel and then zeolite film growth. *J. of Phys. and Chem. of Solids*, Vol. 68, No. 1, p. 26-31, 2007.

YASUDA^a, H. (Editor) *Plasma Polymerization*, Academic Press Inc., London, 1985.

YASUDA^b, H.; OLCAYTUG, F. A study on electromagnetron for plasma polymerization. *J Vac Sci Technol*, vol. A9, n° 4, p. 2342-2365, 1991.

YASUDA^c, H. K.; YU, Q. S.; REDDY, C. M.; MOFFITT, C. E.; WIELICZKA, D. M. Effects of wall contamination on consecutive plasma processes. *J Vac Sci Technol A*, vol. 19, n° 5, p. 2074-2082, 2001.

YASUDA^d, H.; QINGSONG, Y., *Plasma Chemistry And Plasma Processing*, vol. 24, n° 2, 2004.

YASUDA^e, H.; YU, Q. Creation of polymerizable species in plasma polymerization. *Plasma chemistry and Plasma Processing*, vol. 24, n° 2, p. 325-351, 2004.

YE, X. G.; WAI, C. M. Making nanomaterials in supercritical fluids: A review. *Journal of Chemical Education*, vol. 80, n° 2, p. 198-204, 2003.

YELTON, W.G.; PFEIFER, K.B.; STATON, A.W. Porous Al₂O₃ nanogeometry sensor films - Growth and analysis. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, n° 1, p. H1-H5, 2002.

YING, Z.; JIANG, Y.; DU, X.; XIE, G.; YU, J.; TAI, H. Polymer coated sensor array based on quartz crystal microbalance for chemical agent analysis. *European Polymer Journal*, Vol. 44, n° 4, p. 1157-1164, 2008.

YU, Q. S.; YASUDA, H. K. Effects of cathode and anode on deposition of trimethylsilane in glow discharge, *Plasmas and Polymers*, vol. 7, n° 1, p. 41-55, 2002.

ZAYAS, J. F. *Functionality of Proteins in Food. Science*, pag. 373, 1996.

ZHANG, T.; WANG, R.; GENG, W.; LI, X.; HE, Q.Q.Y.; WANG, S.; Study on humidity sensing properties based on composite materials of Li-doped mesoporous silica A- SBA-15, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.128, i.2, p.482-487, 2008.

ZHAO^a, J.G.; YASUDA, H. Cathodic plasma polymerization and treatment by anode magnetron torch: II. The influence of operating parameters on the argon sputtering rate distribution, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, n° 6, p. 3157 – 3165, 1999.

ZHAO^b, J.G.; YASUDA, H. Effect of magnetic field configuration in the cathodic polymerization systems with two anode magnetrons, *J Vac Si Technol A*, vol. 18, n° 5, p. 2062-2066, 2000.

ZHUANG, R.-C. Synthesis Of Polymers And Oligomers Containing Fluorinated Side Groups For The Construction Of Hydrophobic Surfaces. Thesis, Fakultät Mathematik Und Naturwissenschaften Der Technischen Universität Dresden, 2005.

ZONG, L.; ZHOU, S.; SGRICCIA, N.; HAWLEY, M. C.; KEMPEL, L. C., J Microw. Power Electromagn Energy, vol. 38, nº 1, p. 49-74, 2003.

ZUFFO^a, J.A., Sociedade e a Economia no Novo Milênio - Os Empregos e as Empresas no Turbulento Alvorecer do Século XXI - Livro I: A Tecnologia e a Infossociedade. São Paulo: Manole, 2002. v. 4.

ZUFFO^b, J.A., ZUFFO, João Antonio . A Sociedade e a Economia no Novo Milênio - Os Empregos e as Empresas no Turbulento Alvorecer do Século XXI - Livro II: Macroeconomia e Empregos. São Paulo: Manole, 2002. 250 p.

ZUFFO^c, J.A., A Sociedade e a Economia no Novo Milênio - Os Empregos e as Empresas no Turbulento Alvorecer do Século XXI - Livro III: A Infoeconomia. São Paulo: Manole, 2003. v. 4.

Anexo I – Equipamento de plasma para deposição dos filmes (LIMA^h, 2009)

Um equipamento foi planejado e construído especialmente para a deposição de filmes finos orgânicos, ou seja, por polimerização por plasma. Trata-se de um equipamento de plasma DC com eletrodos internos e paralelos. A descrição deste equipamento é feita a seguir.

O anodo é feito em titânio, tem diâmetro de 80 mm e está posicionado na parte de cima da câmara. A parte inferior do eletrodo, que é oco, apresenta furos simetricamente posicionados, e parte do gás de processo é inserida na câmara através destes furos no eletrodo. O anodo é diretamente ligado à fonte de potência e a isolamento elétrica com a parte de cima da câmara é feita com um disco de Teflon®. O catodo tem 210 mm de diâmetro, é feito de um disco de cobre e possui ligação elétrica isolada e polarizável externamente. Internamente, o eletrodo possui um canal por onde passa um fluxo de água para refrigeração, e a temperatura é então mantida por volta de 15°C. É sobre o catodo que são posicionadas as amostras a serem tratadas (porta-amostras). Com estas dimensões, obtém-se uma relação de área entre o catodo e o anodo de aproximadamente 7:1, adequada para deposição de filmes, pois consegue-se concentração das linhas de campo elétrico no anodo e não próximo da amostra. O catodo, por ser apoiado num tubo de aço inox por onde passam os cabos de polarização e a mangueira de água de refrigeração, também pode ser movido verticalmente em cerca de 15 cm, sendo então possível ajustar a entre 5 e 20 cm a distância entre os eletrodos.

O plasma é confinado elétrica e mecanicamente por uma parede de vidro borossilicato, que está posicionada lateralmente ao anodo e possui um comprimento total de 70 mm e diâmetro interno de 120 mm. Uma segunda parede de borossilicato é posicionada abaixo do anodo, com diâmetro de 100 mm e comprimento de 40 mm, e na sua parte inferior um anel metálico em ângulo de 45° foi fixado. Este anel possui furos simetricamente posicionados e o volume formado entre as duas paredes de vidro pode ser preenchido com outro gás de processo, que é admitido na região de plasma através dos furos no anel. Este anel também pode ser polarizado externamente, portanto, também pode ser usado como um eletrodo.

Duas formas de admissão são permitidas neste reator. Uma delas, chamada de admissão central é feita pelos orifícios no anodo, que possui uma antecâmara para homogeneização. A segunda, chamada de admissão lateral, é feita pelos orifícios do anel. Os reagentes utilizados podem ser diferentes e, devido à distância entre cada saída de gases, os resultados podem ser completamente distintos, como segue: o reagente admitido pela admissão central atinge a região mais energética do plasma, que é próximo ao anodo, e a taxa de ionização ou quebra das moléculas

é maior; já o reagente que é admitido pelo terceiro eletrodo, ou seja, admissão lateral, sofre menor taxa de ionização e, por consequência, são atingidos por espécies ativas formadas em regiões superiores do plasma, ou seja, mais próximas do anodo. O resultado é que é possível, variando-se o fluxo de reagentes por cada admissão, obter resultados bastante diversos, e com isto, materiais que de outra forma não seriam possíveis de serem obtidos. O controle do fluxo de reagentes é feito por um sistema de válvulas-agulha, e a proporção na câmara é obtida por medição da pressão parcial de cada reagente.

O confinamento do plasma é conseguido com uso de um campo magnético permanente na região do anodo. Para isto, dois ímãs de neodímio em forma de anel são posicionados acima do anodo, com os pólos norte e sul de cada um invertidos. Uma chapa de ferro doce em forma de disco é utilizada para evitar que o campo se espalhe para cima do anodo, o que faz com que ele se mantenha na região de plasma.

O sistema de bombeamento é composto de bomba turbomolecular e duas bombas mecânicas de palhetas, uma para pré-vácuo para a bomba turbo e outra auxiliar a obtenção de vácuo entre os processos. A pressão mínima do sistema é por volta de 10^{-6} mTorr, o que permite boa remoção de gases residuais, e a pressão de processo é controlada por uma válvula borboleta. O sistema conta com 3 medidores de vácuo, catodo quente, Pirani e termopar, utilizados para medição, respectivamente, da pressão de base, pressão de processo e pressão na saída da bomba turbomolecular.

A fonte de energia para gerar o plasma é do tipo DC, com tensões variando desde alguns volts até 2000 V. No entanto, o mais comum para obtenção de materiais poliméricos é uma tensão por volta de 500 V. Esta tensão elétrica é aplicada no anodo, e as paredes da câmara são aterradas. Os outros dois eletrodos, o catodo e o terceiro eletrodo podem ser polarizados externamente de diversas formas, mas o mais comum é que estes sejam colocados aterrados, deixados flutuantes ou de forma mista, ou seja, um aterrado e outro flutuante. A tensão aplicada ao anodo, no entanto, é sempre positiva e é medida com uso de voltímetro. Um fenômeno que ocorre com certa frequência é a formação de arco-voltaicos, neste trabalho chamados de plasmóides ou simplesmente arcos. A ocorrência de arcos dificulta o controle da tensão de processo, altera de modo significativo a pressão de processo e também a temperatura de processo³, o que, por consequência, dificulta o controle e a reprodutibilidade de processo. A presença de arcos é maior quanto maior a tensão da descarga, o que obriga que esta seja mantida sempre abaixo do limiar para a ocorrência dos plasmóides.

---

³ A temperatura dos gases durante o processo pode variar segundo a distribuição energética da região em plasma, no entanto, em condição estacionária, não há variações locais bruscas.