

**ALEXANDRE ALVES DE JESUS**

**MODIFICAÇÃO DE FILMES FINOS ADSORVENTES VISANDO A  
MELHORIA DA DETECÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS  
VOLÁTEIS/UMIDADE**

**São Paulo  
2013**

ALEXANDRE ALVES DE JESUS

The seal of the University of São Paulo is a large, ornate emblem. It features a central circular medallion containing a profile of a woman wearing a classical helmet. This medallion is surrounded by a decorative border of scrolls and floral motifs. The text of the dissertation title is superimposed over the central part of the seal.

**MODIFICAÇÃO DE FILMES FINOS ADSORVENTES VISANDO A  
MELHORIA DA DETECÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS  
VOLÁTEIS/UMIDADE**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Mestre em Ciências.

São Paulo  
2013

ALEXANDRE ALVES DE JESUS

**MODIFICAÇÃO DE FILMES FINOS ADSORVENTES VISANDO A  
MELHORIA DA DETECÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS  
VOLÁTEIS/UMIDADE**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Mestre em Ciências.

Área de concentração:  
Microeletrônica

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>  
Maria Lúcia Pereira da Silva

São Paulo  
2013

Jesus, Alexandre Alves

Modificação de filmes finos adsorventes visando a melhoria da detecção de compostos orgânicos voláteis/umidade, São Paulo, 2013.

138 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.  
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Polimerização por plasma; 2. Microestruturas miniaturizadas; 3. Sensores.

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

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a DEUS, à minha Família e aos grandes Mestres que tive o prazer de conhecer durante toda a minha vida discente em instituições públicas.

## AGRADECIMENTOS

À Professora Dr<sup>a</sup> Maria Lúcia P. Silva pelos conselhos, orientação, compreensão, confiança, constante apoio, muita paciência e incentivo nesta jornada, feita por ela possível.

Ao Dr<sup>o</sup> Roberto da Rocha Lima pelas inúmeras oportunidades, cortesia, direcionamento, apoio e principalmente pelos sábios conselhos.

Ao Dr<sup>o</sup> Leonardo Frois Hernandez pelo apoio, confiança, convívio e pelos valiosos ensinamentos.

Agradeço à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ana Neilde R. da Silva da POLI-USP, ao Prof. Dr<sup>o</sup> Edison M. Ozono da Faculdade de Tecnologia de São Paulo e ao Prof. Dr<sup>o</sup> Estevão R. Fachini da Universidade de Porto Rico pelas parcerias, pelos auxílios e disponibilidade de recursos/equipamentos.

Aos amigos de grupo Alisson, Felipe, Sergio, Luiz Fernando, Leminski, Luana e Raissa pelo apoio e companheirismo.

Agradeço a todos os colegas, funcionários e Mestres do LSI, LME, PEA, IFUSP e da FATEC-SP que colaboraram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

O mal do mundo não é o dinheiro, mas a falta dele é a raiz de todo o mal.

(**Robert Kiyosaki** autor do *best seller* "Pai Rico Pai Pobre")

## RESUMO

Filmes finos depositados por plasma apresentam varias funções, como proteção de superfície e características de adsorção, úteis no desenvolvimento de sensores. Filmes finos a base de hexametildissilazana – HMDS, podem dar origem a materiais adsorventes enquanto filmes fluorados, como os obtidos com metil-nonafluoro (iso)butil-éter – HFE®, são bons para passivação e proteção de superfícies expostas a soluções ácidas e básicas. Este trabalho teve como objetivo geral a modificação desses filmes finos objetivando a melhoria na detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) ou umidade. Os filmes tiveram sua superfície modificada por exposição à radiação beta (feixe de elétrons, 2 MeV, 10 nA a 100 nA) e a radiação ultravioleta (UVC) e foram testados em dispositivos miniaturizados. Foram utilizados dois equipamentos de plasma distintos para a produção dos filmes e vários substratos para deposição: lâminas de silício, cristais piezelétricos de quartzo e acrílico, principalmente. Uma série de caracterizações foi providenciada: Perfilometria (determinação de espessura); Elipsometria (medidas do índice de refração); Espectroscopia de Infravermelho e Espectroscopia de Fotoelétrons Por Raios X para análises da estrutura química; Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura para avaliação da resistência à irradiação UVC ou beta; Medidas de ângulo de contato para determinar a hidrofobicidade e a compatibilidade com VOCs; O software Imagej para a determinação e verificação da ocorrência de formação de aglomerados (*clusters*) e de suas dimensões. A partir dessas análises escolheram-se filmes com baixa incidência de clusters, para testes em dispositivo miniaturizado, e com alta incidência, para testes de detecção de VOCs ou água. Simulação, produção e testes de dispositivos miniaturizados simples e que favorecem a mistura de reagentes através das características de superfície (misturadores passivos) foi efetuada. O dispositivo testado mostrou-se útil em fase líquida para mistura tanto de líquidos miscíveis quanto imiscíveis. Filmes a base de HFE ou HMDS/HFE pode ser usados como camada passivadora, pois são resistentes à radiação beta, ou UVC. Filmes a base de HMDS sofrem reação por exposição à UVC, o que é útil na construção de dispositivos miniaturizados, ou mesmo detecção de água, dependendo do equipamento de plasma utilizado para deposição.

**Palavras-chave:** Deposição por Plasma, Filmes Finos Adsorventes, Dispositivos Miniaturizados, Compostos Orgânicos Voláteis e Água.



## ABSTRACT

Plasma thin films present several functions, such as surface protection and adsorption, useful on sensor development. Hexamethyldisilazane (HMDS) thin films can produce adsorbent materials useful as sensitive layer whereas fluorinated films, such as methyl nonafluoro(iso)butyl ether – HFE®, are quite useful for passivation and surface protection on acid and basic solutions. This work aims the modification of such films for improvement on volatile organic compounds (VOCs) detection or water detection. The surface of such films was modified by exposure to beta (electron beam, 2 MeV, 10 nA to 100 nA) or ultraviolet (UVC) radiation. These films were also tested on miniaturized devices. Two different plasma-equipment were used and the main substrates for deposition were silicon wafer, piezoelectric quartz crystal and acrylics. The characterization procedures used: profilometer (thickness determination), ellipsometer (refractive index measurement); Infrared (FTIR) and x-ray photoelectron spectroscopy for chemical structure analysis; Optical and scanning electron microscopy for evaluation of resistance to exposition to ultraviolet light or beta radiation; contact angle measurements for determination of hydrophobicity and adsorption of VOCs; Imagej software for evaluation of cluster formation and size. Based on such measurements low density cluster films were tested on a miniaturized device and high density cluster films were used for tests of water and VOCs detection. The simulation, production and tests of simple miniaturized structure that favors mixing were carried out. The conception of the manufactured device is based on passive mixers and mixing was improved to miscible and immiscible fluids as well by changing the surfaces properties of plasma deposited thin films. HFE and HMDS/HFE films were useful as passivation layer, being resistant to beta and UVC radiation. HMDS are sensible to UVC, which was used for obtaining the miniaturized device and is useful to improve water detection, depending on plasma equipment utilized for deposition.

**Keywords:** Plasma Deposition, Thin Films Adsorbents, Miniaturized Device, Volatile Organic Compounds and Water.

## LISTA DE FIGURAS

	Pg.
<b>Figura 3.1</b> - fluxograma de decisão usado nesse trabalho.....	36
<b>Figura 3.2</b> - Fotografia do equipamento de plasma construído em bancada (LIMA, 2009)...	40
<b>Figura 3.3</b> - Esquema do conjunto: câmara de reação/sistema de vácuo (LIMA, 2009).....	41
<b>Figura 3.4</b> - (a) minitocha construída e (b) seu uso em plasma e (c) modos de admissão de reagentes (OZONO, 2007).....	43
<b>Figura 4.1</b> - Misturadores passivos obtidos por Swickrath: fotos de fluido atravessando o canal em (A) 0s, (B) 0,5s e (C) 1s e (D) respectiva simulação (SWICKRATH, 2009).....	50
<b>Figura 4.2</b> - Simulação de uma cavidade usando N <sub>2</sub> e 10 sccm: linhas de velocidade em cavidades com espessura de (A) 125 µm e (B) 300 µm (CARVALHO, 2008) e (C) foto da cavidade selada construída por Nascimento (2005).....	51
<b>Figura 4.3</b> - Simulação 3D de uma cavidade selada usando 5 sccm de nitrogênio: (A) visão frontal (B) visão lateral. Escala - vorticidade; linhas – velocidade.....	52
<b>Figura 4.4</b> - Simulação 3D de uma cavidade selada usando 5 sccm de nitrogênio e com diferenças de propriedades na base da estrutura: (A) visão frontal (B) visão lateral. Escala – vorticidade; linhas – velocidade.....	53
<b>Figura 4.5</b> - Simulação 3D de uma cavidade selada usando 5 sccm de nitrogênio e com diferenças de propriedades na base da estrutura: (A) visão frontal (B) visão lateral. Escala – vorticidade; linhas – velocidade.....	54
<b>Figura 4.6</b> - Simulação de uma cavidade selada usando 5 sccm de nitrogênio e com diferenças de propriedades na base da estrutura: (A) 3D; (B) 2D. Escala – vorticidade; linhas – velocidade. (C) Placa (50 mm X 50 mm) exposta a UVC, círculos – gotas de água. (D) Formato da amostra de vaselina inserida em cavidade com ou sem tratamento de UVC.	55

<b>Figura 4.7</b> - Figuras obtidas da imagem de amostra de glicerina inserida em cavidade com tratamento de UVC em metade de seu fundo (tempo total nas fotos - 2 s).....	57
<b>Figura 4.8</b> - Fluxograma para produção das cavidades seladas e respectivos testes; A = HMDS ou HFE; Int. = <i>intermixing</i> , HMDS/HFE.....	59
<b>Figura 4.9</b> - Valores de ângulo de contato de água para filmes a base de HMDS (amostra 1 e 23), HFE(amostra 17) ou <i>intermixing</i> (amostra 22). Amostra: (a) 1; (b) 17; (c) 23; (d) 22..	62
<b>Figura 4.10</b> - Valores de ângulo de contato de dodecano saturado para alguns filmes a base de HMDS e de HFE.....	63
<b>Figura 4.11</b> - Imagens da amostra 8 (HMDS), obtidas pelas técnicas de microscopia óptica: (a) 50x; (b) 200x; (c)1000x., e eletrônica de varredura: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x.....	66
<b>Figura 4.12</b> - Imagens da amostra 17 (HFE) obtidas pelas técnicas de microscopia óptica: (a) 50x; (b) 200x; (c)1000x., e eletrônica de varredura: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x....	67
<b>Figura 4.13</b> - Imagens da amostra 19 ( <i>Intermixing</i> ), obtidas pelas técnicas de microscopia óptica: (a) 50x; (b) 200x; (c)1000x., e eletrônica de varredura: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x.....	68
<b>Figura 4.14</b> - Imagens da amostra 22 ( <i>Intermixing</i> ), obtidas pelas técnicas de microscopia óptica: (a) 50x; (b) 200x; (c)1000x., e eletrônica de varredura: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x.....	69
<b>Figura 4.15</b> - Espectros típicos de FTIR para filmes a base de HMDS, HFE, HMDS/HFE, HMDS/TEOS.....	72
<b>Figura 4.16</b> - Espectros típicos de Raman para filmes a base de HMDS, HMDS/HFE.....	73

<b>Figura 4.17</b> - Microscopia óptica de filmes irradiados com ampliação 1000x em filmes a base de HMDS: (a) amostra 9, (b) amostra 10, (c) amostra 28; HMDS\HFE (d) amostra 24...	76
<b>Figura 4.18</b> - Microscopia de filmes irradiados (a) óptica de amostra a base de HFE com um <i>cluster</i> de aproximadamente 500 µm; eletrônica de varredura filme a base de (b) HMDS, (c) HMDS\HFE e (d) HFE.....	76
<b>Figura 4.19</b> - Ângulo de contato de filmes irradiados a base de (a) HMDS, amostra 9 e (b) HMDS\HFE, amostra 24.....	77
<b>Figura 4.20</b> - Ângulo de contato de filmes a base de HMDS irradiados, amostra 9: (a) 2-propanol e (b) dodecano.....	78
<b>Figura 4.21</b> - Fotografias de filmes baseados em HMDS exposto ao UVC por 6 horas e uso de máscara mecânica: (a) as linhas tracejadas fazem a divisão das áreas expostas e não expostas; (b) o detalhe dá a dimensão da área exposta.....	79
<b>Figura 4.22</b> - Espectro de infravermelho para filmes a base de (a) HMDS e (b) HMDS\HFE.....	80
<b>Figura 4.23</b> - Imagem da superfície de filme a base de HMDS\TEOS após 6 horas de exposição à UVC. (a) padrão da máscara mecânica (retângulo branco - área sem deposição); (b) após interação com solução aquosa 30% em vol. de acetona.....	81
<b>Figura 4.24</b> - Frames da interação e início de deformação da gota de soluções aquosas de (a) acetona 33% em vol. e de (b) 2- propanol 50% em vol.....	82
<b>Figura 4.25</b> - Imagens de filmes a base de HMDS\TEOS expostos à UVC por 6 horas e submetidos por 1 min a soluções aquosas 1 M de (A) ácido nítrico e (B) hidróxido de sódio.....	82

<b>Figura 4.26</b> - Imagem de inserção de glicerol em cavidades (a) sem ou (b) com exposição à UVC.....	84
<b>Figura 4.27</b> - Imagem de inserção de vaselina em cavidades com exposição à UVC.....	85
<b>Figura 4.28</b> - Medida por QCM com filme a base de HMDS com ou sem exposição à UVC onde não se observou variação no comportamento do sinal pela utilização de vapor saturado com 2-propanol.....	85
<b>Figura 4.29</b> - Microscopia (a) Raman e (b) óptica para a amostra Lâmina 1, de acordo com a Tabela 4.3.....	89
<b>Figura 4.30</b> - Medidas por QCM da adsorção de VOCs (n-hexano, 2-propanol, acetona) e água, atmosfera saturada de vapor.....	90
<b>Figura 4.31</b> - Imagem por microscopia óptica de filme a base de HMDS obtido sob (a) acrílico ou (b) silício.....	91
<b>Figura 4.32</b> - Imagens por microscopia óptica de nanofibras de PAN depositadas sobre silício e com (a) pouca, (b) mediana ou (c) grande cobertura por filme a base de HMDS....	91
<b>Figura 4.33</b> - Medidas por QCM de adsorção de (a) água ou (b) VOCs (isopropanol), vapor saturado.....	92
<b>Figura A.1.1</b> - Desenhos similares ao misturador de Dean – simulação em 2D.....	113
<b>Figura A.1.2</b> - Simulação em 3D.....	114
<b>Figura A.2.1</b> - Imagens da amostra 9, obtidas pelas técnicas de microscopia óptica: (a) 50x; (b) 200x; (c)1000x. E eletrônica: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x.....	123

**Figura A.2.2** - Imagens da amostra 10, obtidas pelas técnicas de microscopia óptica:  
(a)50x; (b) 200x; (c)1000x. E eletrônica: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x.....124

**Figura A.2.3** - Imagens da amostra 23, obtidas pelas técnicas de microscopia óptica:  
(a)50x; (b) 200x; (c)1000x. E eletrônica: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x.....125

**Figura A.2.4** - Imagens da amostra 26, obtidas pelas técnicas de microscopia óptica:  
(a)50x; (b) 200x; (c)1000x. E eletrônica: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x.....126

**Figura A.2.5** - Imagens da amostra 27, obtidas pelas técnicas de microscopia óptica:  
(a)50x; (b) 200x; (c)1000x. E eletrônica: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x.....127

**Figura A.2.6** - Imagens da amostra 24, obtidas pelas técnicas de microscopia óptica:  
(a)50x; (b) 200x; (c)1000x. E eletrônica: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x.....128

**Figura A.2.7** - Imagens da amostra 25, obtidas pelas técnicas de microscopia óptica:  
(a)50x; (b) 200x; (c)1000x. E eletrônica: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x.....129

## LISTA DE TABELAS

	Pg.
<b>Tabela 3.1</b> – Reagentes utilizados e suas principais propriedades.....	38
<b>Tabela 4.1</b> - Condições de deposição e principais propriedades dos filmes produzidos.....	61
<b>Tabela 4.2</b> - Resultados típicos de análises por microscopia óptica para filmes a base de HMDS/HFE.....	70
<b>Tabela 4.3</b> - resultados obtidos de espessura (determinada por perfilometria) e índice de refração para amostras descritas no ANEXO 3.....	88
<b>Tabela A.2.1</b> - Condições de deposição.....	117
<b>Tabela A.2.2</b> – Taxa de deposição e índice de refração.....	118
<b>Tabela A.2.3</b> - Ângulo de contato com água, com compostos orgânicos e com solução aquosa desses compostos.....	119
<b>Tabela A.2.4</b> - Densidade de clusters (denominados pontos) e seu tamanho Médio.....	120
<b>Tabela A.2.5</b> - Principais bandas do espectro de Infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) e sua intensidade relativa (normalizada).....	121
<b>Tabela A.2.6</b> - Principais bandas do espectro de Infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) e sua intensidade relativa (normalizada).....	122
<b>Tabela A.3.1</b> - 1° Testes de modo de deposição.....	130

<b>Tabela A.3.2</b> – 1° Testes de modo de deposição e substratos.....	131
<b>Tabela A.3.3</b> - 2° Testes de modo de deposição.....	132
<b>Tabela A.3.4</b> – 2° Testes de modo de deposição e substratos.....	132
<b>Tabela A.3.5</b> – 1° Testes de deposição em substratos.....	133
<b>Tabela A.3.6</b> - 2° Testes de deposição em substratos.....	134
<b>Tabela A.3.7</b> – 1° Testes de modo de deposição/resultados.....	135
<b>Tabela A.3.8</b> – 2° Testes de modo de deposição/resultados.....	138



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
<b>CAPÍTULO 2 – ASPECTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>22</b>
2.1 ESTRUTURAS MINIATURIZADAS.....	22
2.2 FILMES E COMPÓSITOS ADSORVENTES.....	25
2.2.1 POLÍMEROS, COMPÓSITOS E FILMES FINOS.....	25
2.2.2 FILMES FINOS OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA.....	30
2.2.3 FILMES FINOS E ESTRUTURAS MINIATURIZADAS E DETERMINAÇÃO DE VOCs.....	32
<b>CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO METODOLÓGICO.....</b>	<b>35</b>
3.1 ETAPAS DO TRABALHO METODOLÓGICO.....	35
3.2 MATERIAIS UTILIZADOS.....	38
3.3 DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS PARA PRODUÇÃO DE AMOSTRAS.....	39
3.2.1 EQUIPAMENTOS DE PLASMA.....	39
3.2.1.1 PECVD.....	39

3.2.1.2 APCVD.....	42
3.2.2 EQUIPAMENTOS PARA EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO.....	43
3.2.2.1 EQUIPAMENTO DE IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	43
3.2.2.2 EQUIPAMENTO DE RADIAÇÃO BETA ( $\beta$ ).....	44
3.3 EQUIPAMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO.....	45
3.3.1 FÍSICA.....	45
3.3.1.1 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA.....	45
3.3.1.2 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	45
3.3.1.3 CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE.....	46
3.3.2 QUÍMICA.....	46
3.3.2.1 MEDIÇÃO DE ÂNGULO DE CONTATO.....	46
3.3.2.2 MICROBALANÇA DE QUARTZO.....	47
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
4.1 MISTURADOR PASSIVO.....	49
4.2 OBTENÇÃO DOS FILMES FINOS.....	58
4.2.1 PECVD.....	58

4.2.1.1 EXPOSIÇÃO DOS FILMES À RADIAÇÃO.....	73
4.2.1.2 EXPOSIÇÃO A FEIXE DE ELÉTRONS.....	74
4.2.1.3 EXPOSIÇÃO A ULTRAVIOLETA.....	78
4.2.1.4 CAVIDADES SELADAS.....	83
4.2.1.5 CONCLUSÃO PARCIAL.....	86
4.2.2 APCVD.....	86
4.3 Conclusão.....	92
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>95</b>
<b>CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS.....</b>	<b>97</b>
<b>ANEXO 1 - Simulação para construção de uma cavidade selada.....</b>	<b>113</b>
<b>ANEXO 2 - Principais informações sobre as mostras obtidas por PECVD....</b>	<b>117</b>
<b>ANEXO 3 - Deposição de HMDS por APCVD.....</b>	<b>130</b>