

Figura 4.8 - Fluxograma para produção das cavidades seladas e respectivos testes; A = HMDS ou HFE; Int. = *intermixing*, HMDS/HFE

Foi definido um grupo de 50 condições distintas para serem testadas. Estas condições compreendiam não só a deposição e caracterização de filmes a base de HMDS, HFE® e *intermixing* como também o uso de TEOS (tetraetilortossilicato) em lugar de HFE®, para permitir comparação com o trabalho de Hernandez (2012) e a verificação da possibilidade de melhora na proteção, quando em exposição a ácidos ou bases, de filmes obtidos com HMDS. Como filmes a base de TEOS formam a estrutura Si-O-Si e, por exposição à ultravioleta, produzem SiOH além de sofrerem *cross link*, há boa probabilidade de que superfície torne-se menos sensível a variações de pH.

Para estas condições os testes de caracterização compreenderam:

- Perfilometria – para determinação de taxa de deposição.
- Elipsometria – para determinação de índice de refração e espessura (este último parâmetro, para permitir comparação com as medidas obtidas por perfilometria).

- Ângulo de contato com água, compostos orgânicos e soluções aquosas destes. Além de, eventualmente, testes com ácidos ou bases. Se necessário filmagem da interação da amostra com os líquidos, para compreender melhor as características de adsorção.
- Microscopia óptica e eletrônica de varredura, para determinar a formação de cluster na amostra. Quando os clusters apresentam (de acordo com avaliação por espectroscopia de infravermelho) alguma característica importante, sua densidade e tamanho médio são igualmente determinados.
- Espectroscopia de infravermelho e, dependendo dos resultados, também Raman.
- Os testes determinam o subconjunto que será exposto à radiação e novamente caracterizado. Esse novo subgrupo determina as amostras que poderão sofrer análise por espectroscopia de fotoelétrons por raio X.
- Após todos esses procedimentos, as estruturas e o QCM são construídos e testados.

Foram usadas as recomendações de procedimentos para minimização de erros de medida propostas por outros autores (LIMA, 2009) (HERNANDEZ, 2012) que depositaram filmes idênticos, ou semelhantes, utilizando o mesmo equipamento. Assim, amostras grandes foram produzidas para permitir medida de ângulo de contato com vários reagentes e cada medida de ângulo de contato foi processada no mínimo 5 vezes, para definir-se um valor médio, etc.

Devido ao grande número de parâmetros envolvidos na caracterização desses grupos de amostras, a maioria da informação relevante obtida encontra-se no ANEXO 2. Neste item são apresentados os parâmetros - e respectivos valores obtidos – necessários para compreender as tendências, ou seja, a escolha das condições mais adequadas para testes em estruturas ou em QCM.

A **Tabela 4.1** apresenta as principais condições de deposição, além de índice de refração e taxa de deposição, do subconjunto que apresentou as melhores propriedades (de acordo com o exposto acima). Nessas amostras, o tempo de deposição foi mantido em 15 minutos e a distância entre os eletrodos também foi mantida fixa em 15 cm (exceção apenas à amostra 27, com 20 cm).

Tabela 4.1 - Condições de deposição e principais propriedades dos filmes produzidos

Tipo de amostra	Reagente eletrodo principal	Reagente eletrodo auxiliar	Tensão de plasma (v)	Pressão de processo (mtorr)	Parcela Admissão central	Condição elétrica catodo-anel	Índice de Refração	Taxa de Deposição (Å/min)
FILMES de HMDS								
8	HMDS	0	470	100	100%	Ater/Flut.	1, 622	254,3
20	HMDS	0	560	80	100%	Ater/Flut.	2, 055	183,0
23	HMDS	0	490	100	100%	Ater/Flut.	1, 312	120,0
FILMES de HFE								
1	HFE	0	505	100	100%	Ater/Flut.	1, 505	58,0
17	0	HFE	640	80	0%	Flut/Flut.	1, 899	155,0
21	0	HFE	540	80	0%	Ater/Flut.	1, 310	38,5
26	HFE	HFE	470	85	50%	Ater/Flut.	1, 572	100,0
27	HFE	HFE	530	85	50%	Ater/Ater.	1, 580	260,0
FILMES de INTERMIXING								
19	HMDS	HFE	530	100	50%	Ater/Flut.	2, 622	163,0
22	HMDS	HFE	510	100	75%	Ater/Flut.	1, 311	220,0

Taxas de deposição acima de 10 nm/min são bastante adequadas já que tempos curtos de deposição diminuem o bombardeamento dos filmes. Esse bombardeamento pode ser útil para a produção de partículas de carbono (como comentado posteriormente), o que pode favorecer a adsorção, porém, tem a desvantagem de diminuir a presença de espécies fluoradas (a partir de HFE) na superfície do filme (LIMA, 2009), ou seja, diminui a proteção da superfície. As maiores espessuras (~100 nm) são também úteis para produção de pré-concentradores, usando *intermixing*, já que o filme a base de HFE permite a permeação de compostos orgânicos, ou seja, é possível aprisionar o analito em uma região maior, o que aumenta a quantidade de amostra que pode ser processada ou a eficiência do pré-concentrador. Para análise por QCM, como a medida baseia-se em adsorção e é bastante sensível, portanto, filmes de pequena espessura (~10 nm) já são adequados. Para a produção de estruturas, filmes finos são suficientes uma vez que apenas a propriedade de superfície é relevante para determinar o comportamento esperado.

Os valores obtidos para taxa de deposição e índice de refração são consistentes com os obtidos por Lima (2009), e indicam uma boa reprodutibilidade do equipamento PECVD. A grande variabilidade nos índices de refração obtidos (de 1,3 a 2,0) é decorrente principalmente da existência, ou não, de *clusters* nos filmes formados. Para os *intermixing*, a taxa de deposição é ligeiramente menor que para os filmes a base de HMDS ou HFE devido à diferença nos mecanismos de deposição. Assim, para HFE, há dificuldade do reagente depositar em condições de alto bombardeamento, o que é exigido para deposição de HMDS; portanto, faz-se necessário um compromisso para obter a formação do compósito. Contudo, apesar da existência dos *clusters*, de modo geral, os filmes têm índice de refração próximo aos valores obtidos para compostos orgânicos ou organo-silano (entre 1,4 e 1,6), com exceção do *intermixing*, cuja medida, provavelmente é dificultada pela inexistência de uma camada entre os filmes. De fato, Hernandez (2012) atribuiu à existência de vários núcleos dos dois filmes a impossibilidade de guiar o laser, para construção de sensores ópticos.

A **Figura 4.9** apresenta algumas imagens (ampliadas em 500 vezes) que mostram o perfil e valor do ângulo de contato de com água para várias amostras produzidas de acordo com as condições descritas na **Tabela 4.1**. Para todas as amostras dessa tabela, os valores de ângulo de contato com água são, aproximadamente, 90° ou maior, ou seja, as amostras são todas hidrofóbicas, como esperado para filmes a base de HMDS, HFE e/ou que os contenham.

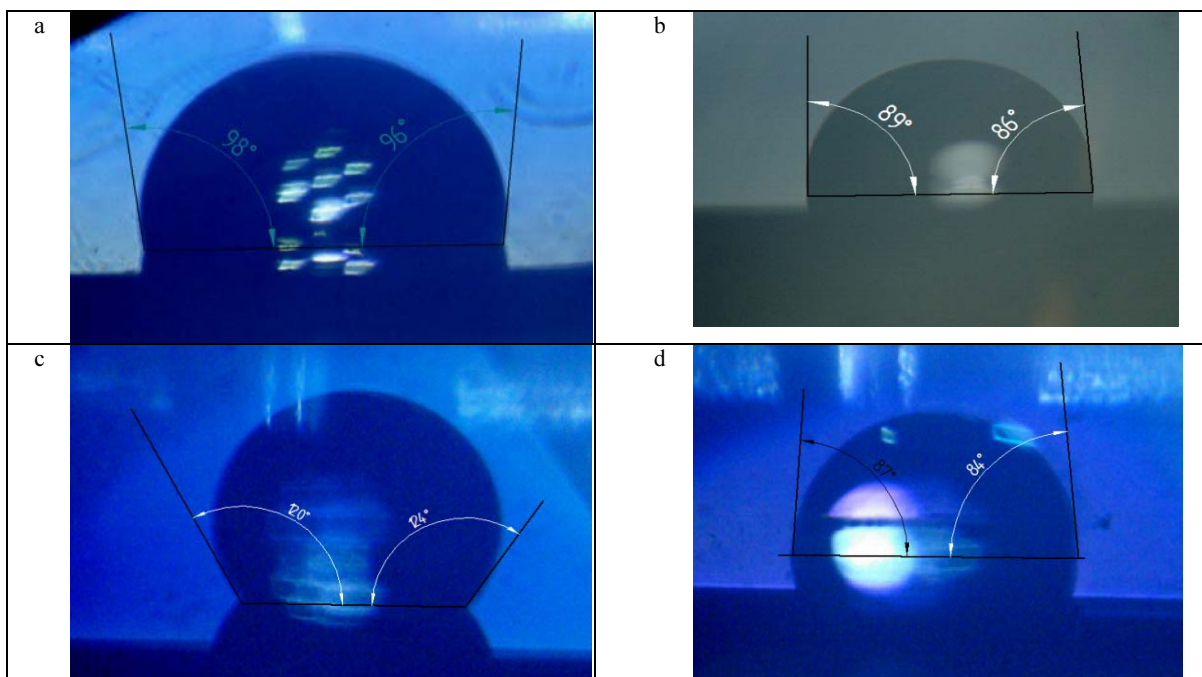
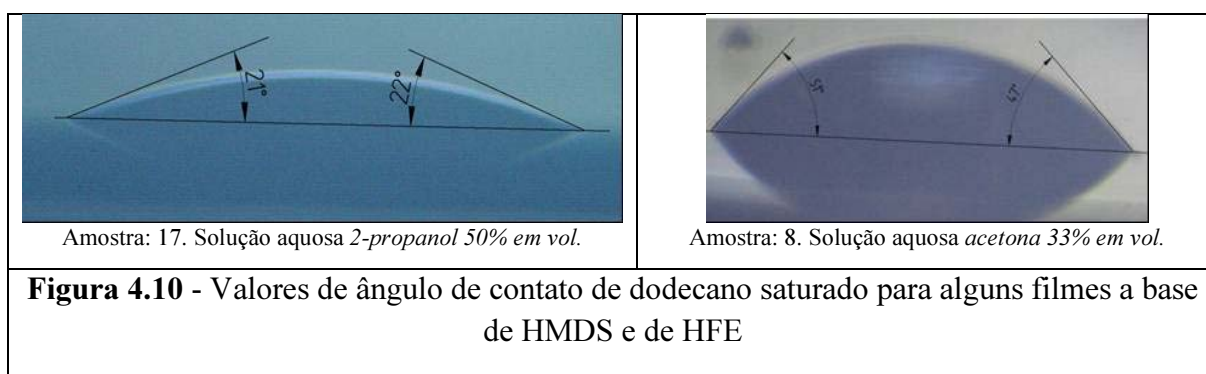
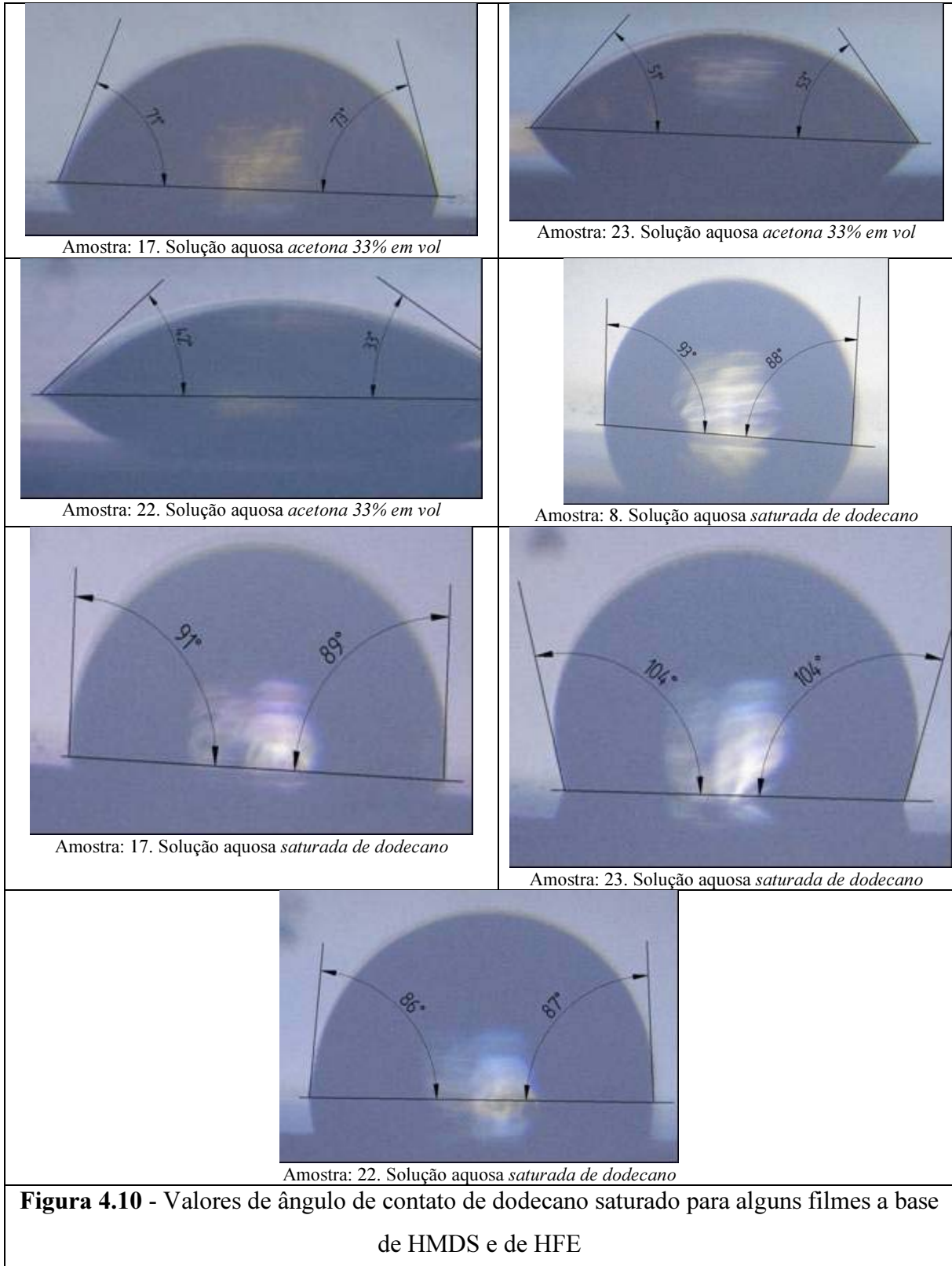


Figura 4.9 - Valores de ângulo de contato de água para filmes a base de HMDS (amostra 1 e 23), HFE(amostra 17) ou intermixing (amostra 22). Amostra: (a) 1; (b) 17; (c) 23; (d) 22

A afinidade por soluções de compostos orgânicos foi testada utilizando-se dodecano, n-hexano, acetona e 2-propanol, além de solução aquosa desses reagentes. Todos os reagentes molham os filmes, ou seja, são filmes hidrofóbicos e organofílicos. Como as medidas utilizaram o equipamento desenvolvido por Hernandez (2012), é possível a filmagem da gota sobre a superfície do líquido; assim, muito embora o ângulo zero (espalhamento) ocorra na maioria das vezes para o reagente puro, é possível notar variações de comportamento, com o ângulo sendo muito baixo no início e tornando-se zero a seguir (menos de 0,1 s de medida).

Na **Figura 4.10** são apresentadas imagens com ampliação de 500 vezes, que expõem o perfil e valor do ângulo de contato de apenas algumas amostras para soluções aquosas de 2-propanol 50% vol., acetona 33% vol. e saturada por dodecano. Com altos volumes de acetona ou 2-propanol, observa-se baixo ângulo, novamente indicativo de afinidade por estes compostos. Aparentemente, a maior afinidade ocorre para 2-propanol; de fato, não foi possível obter imagens fotográficas de ângulo de contato com esse reagente devido à grande rapidez com que molham completamente os filmes (ângulo zero). Dodecano é usado como referência em medidas cromatográficas por ser considerado insolúvel em água; assim, a variação pequena no ângulo em relação à água é esperada; especialmente para a amostra 23 (filme a base de HMDS), a variação atinge 20°, o que é bastante significativo. O ângulo de contato reflete as interações com a superfície; estas interações podem ser essencialmente químicas – adsorção, etc., ou físicas – efeitos secundários devido à rugosidade, etc.; como os filmes foram depositados sobre silício para essas medidas, a rugosidade da superfície, quando ocorre, é devido à formação de *cluster*, mas, como determinado por perfilometria e também abordado posteriormente, esta é pequena. Portanto, a maior influência no ângulo é química e indica grande afinidade do reagente com a superfície.





Análises por microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV) apresentaram filmes com *clusters* de diversos tamanhos. Para poder correlacionar o surgimento de *clusters* com o

comportamento de outras propriedades da amostra, foram calculados o tamanho e a densidade dos *clusters* formados (ver ANEXO 2). As **figuras 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14** apresentam os resultados típicos para as duas técnicas de microscopia em imagens com ampliação de 50x, 200x e 1000x para microscopia óptica e 2000x (10 μm), 10000x (1 μm) e 30000x (0,5 μm) para microscopia Eletrônica de Varredura. Nessas figuras apresenta-se tanto filmes com alta como com baixa concentração de *clusters*. Nas fotos por microscopia óptica os *clusters* com aparência de pontos claros correspondem a silicone – compostos de silício com radicais carbônicos, e os pontos escuros a nódulos de carbono, em geral, amorfo.

É possível observar por MEV que a superfície apresenta-se plana, o que sugere que os *clusters* encontram-se “imersos” no filme. As partículas grandes (maiores que 10 μm), vistas principalmente por microscopia óptica (aparentemente presentes pouco acima e internamente ao filme), podem ter sido criadas mediante a formação de particulados durante a deposição (deposição em fase gasosa), mas é menos provável, por que estão bem disseminadas pelas amostras e têm baixa distribuição de tamanho médio. Além disso, nesse equipamento e em deposição sobre metal, Lima (2009) observou a formação de heterogeneidades nas dimensões macro, meso e micro nos filmes finos poliméricos depositados por polimerização via plasma.

A análise do tamanho e densidade dos *clusters* indica comportamento similar ao detectado por Hernandez (2012) para a deposição por TEOS de filmes finos nesse equipamento. Assim, amostras a base de HMDS em geral apresentam maior número de pontos escuros (carbono) se comparados com filmes a base de HFE ou a *intermixing*. São exemplos desse comportamento as amostras 8 (HMDS/ 38258 pontos/ mm^2), 21 (HFE/ 9924 pontos/ mm^2) e 22 (HMDS/HFE com 4394 pontos/ mm^2). Além disso, esses resultados, se comparados com filmes produzidos a base de HMDS/TEOS, apresentam uma diferença importante, pois as amostras a base de HMDS ou de HFE tem pouca probabilidade de apresentar pontos claros (silicone) e a tendência é por menor densidade de pontos escuros. São exemplos a amostra 11 e 12 (HMDS/TEOS) com 22803 pontos escuros/ mm^2 e 29318 pontos escuros/ mm^2 , respectivamente, além de 6061 pontos claros/ mm^2 na amostra 11 enquanto nas amostras 3, 4, 5, 6 (HFE) e 28 (HMDS) não se observa presença de pontos. Esse resultado é consistente com o mecanismo de deposição para TEOS, que é baseado em reações íon/molécula e a remoção dos radicais carbônicos é difícil, o que favorece a presença desses nódulos.

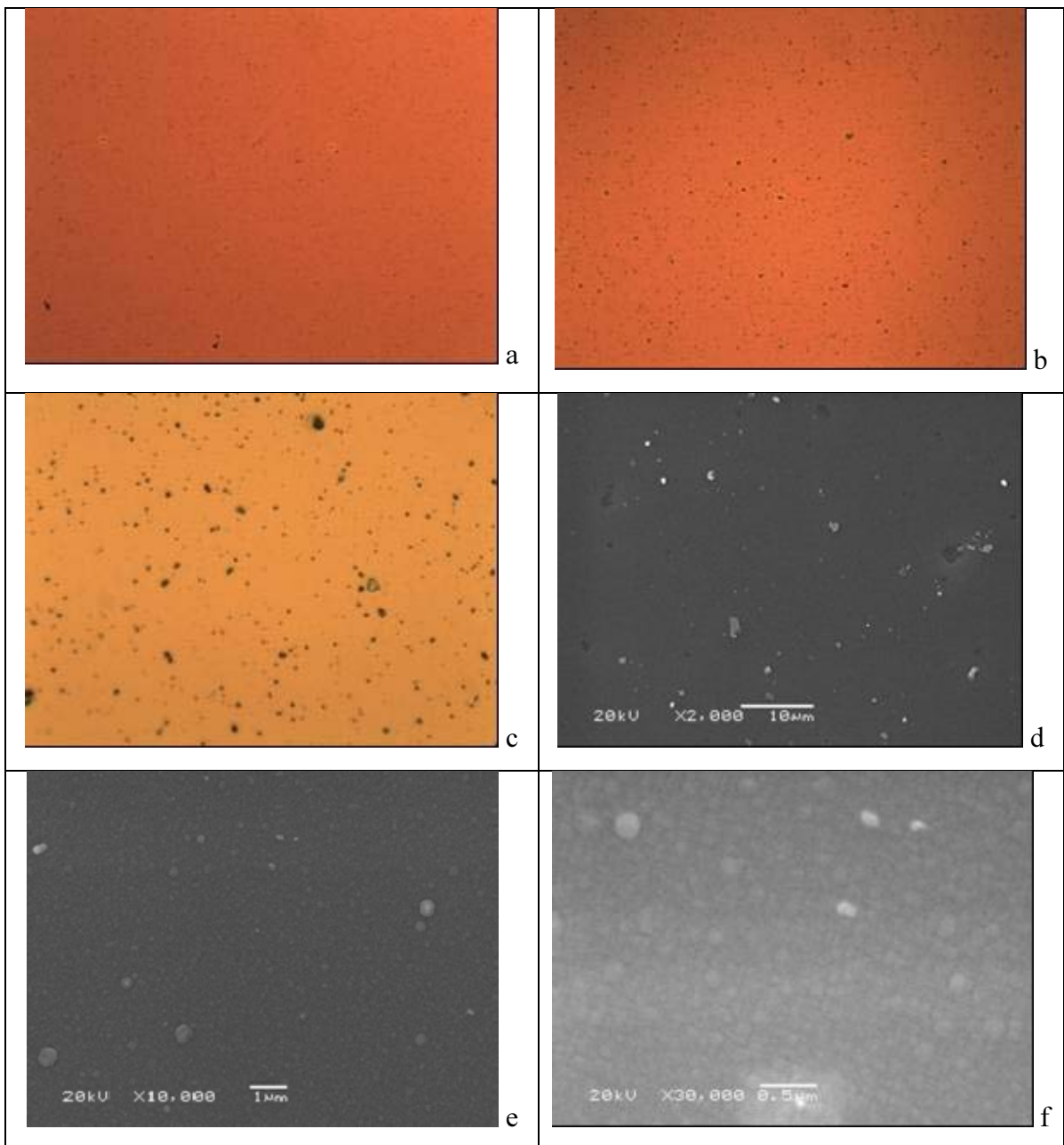


Figura 4.11 - Imagens da amostra 8 (HMDS), obtidas pelas técnicas de microscopia óptica: (a) 50x; (b) 200x; (c)1000x., e eletrônica de varredura: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x

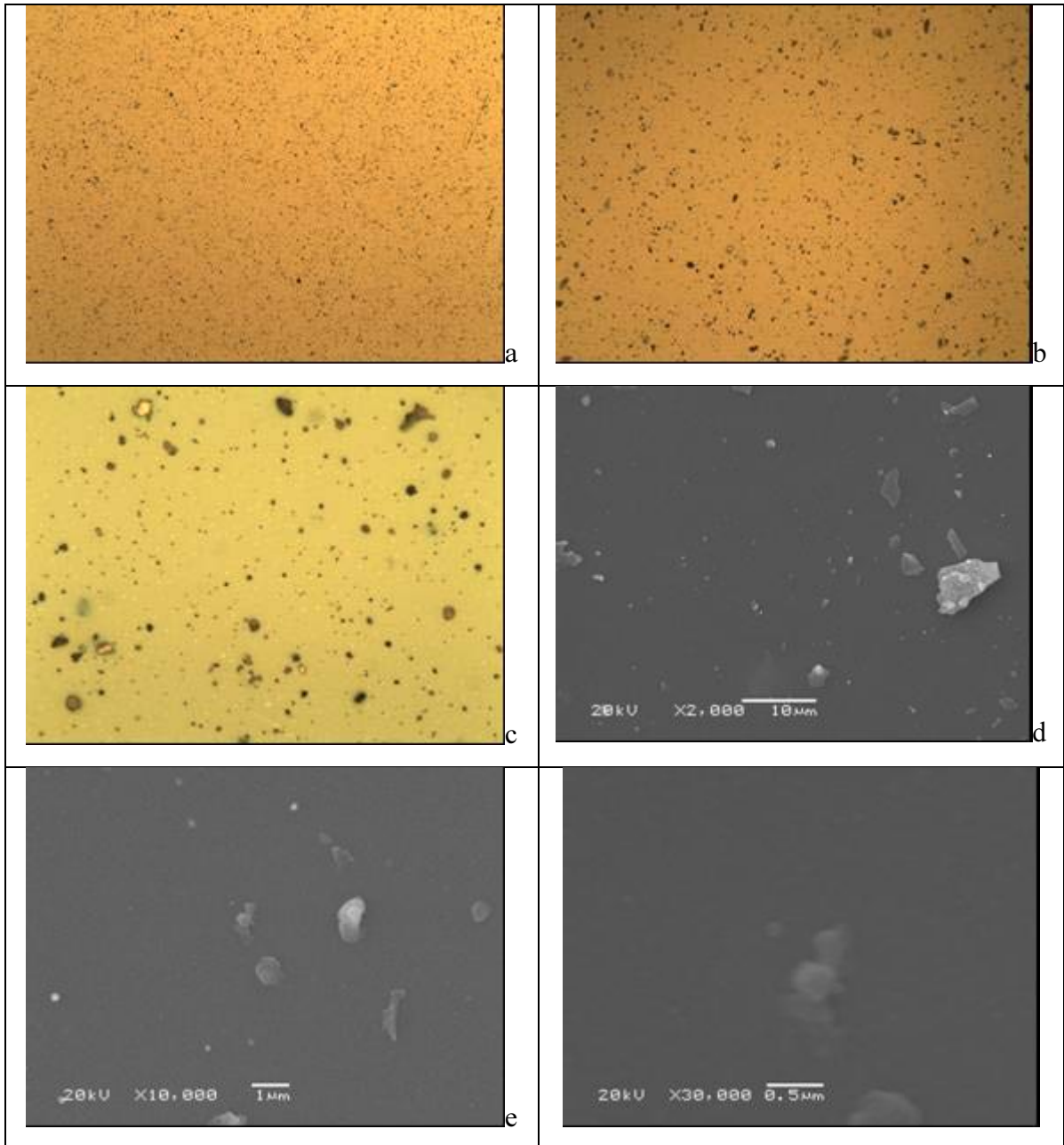


Figura 4.12 - Imagens da amostra 17 (HFE) obtidas pelas técnicas de microscopia óptica: (a) 50x; (b) 200x; (c)1000x., e eletrônica de varredura: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x

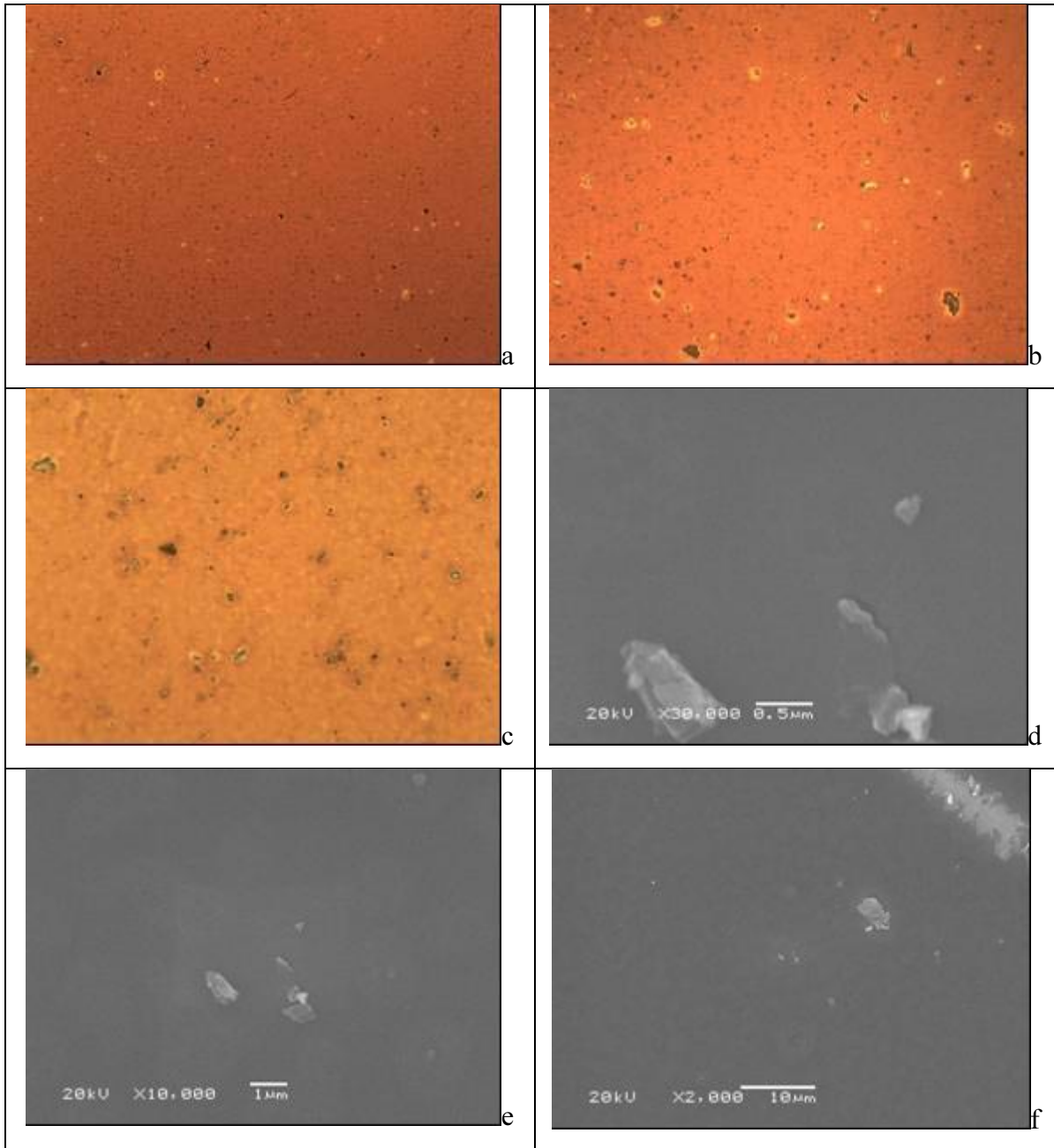


Figura 4.13 - Imagens da amostra 19 (Intermixing), obtidas pelas técnicas de microscopia óptica: (a) 50x; (b) 200x; (c)1000x., e eletrônica de varredura: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x

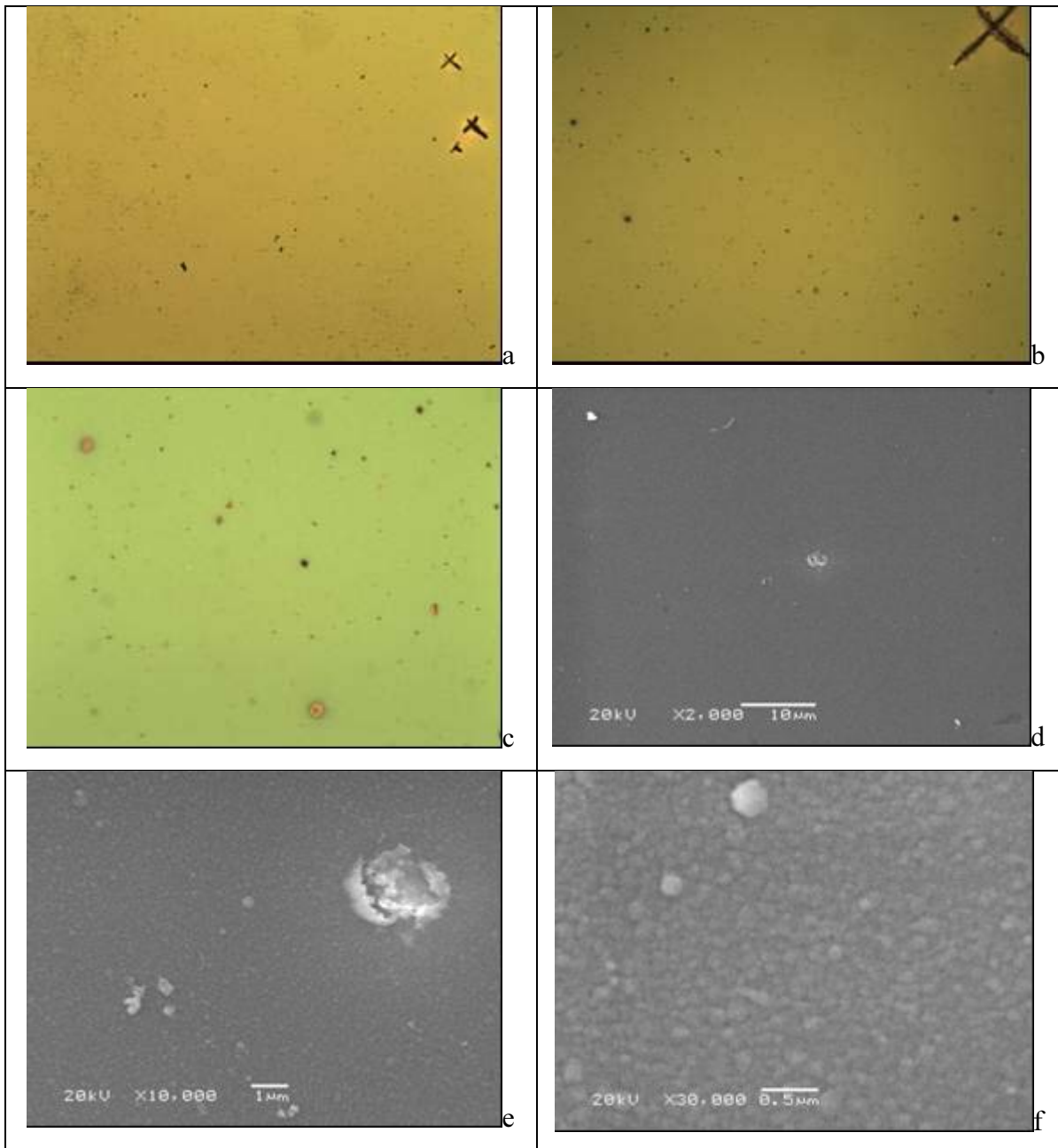


Figura 4.14 - Imagens da amostra 22 (Intermixing), obtidas pelas técnicas de microscopia óptica: (a) 50x; (b) 200x; (c)1000x., e eletrônica de varredura: (d) 2000x; (e)10000x; (f)30000x

Em resumo, as quantidades por tipo, tamanho médio e densidade das partículas presentes nas superfícies das amostras descritas na **Tabela 4.1** são apresentadas na **Tabela 4.2**. As imagens (fotografias) de microscopia óptica usadas nessa determinação têm ampliação de 1000 vezes. Nesta tabela, a denominação ponto preto ou ponto branco é utilizada para facilitar a comparação com os resultados obtidos por microscopia óptica. No presente caso, os

pontos pretos correspondem a carbono amorfo, determinado por microscopia Raman, e os pontos brancos por compostos orgânicos, determinados por espectroscopia de infravermelho.

Tabela 4.2 - Resultados típicos de análises por microscopia óptica para filmes a base de HMDS/HFE

Tipo da amostra	Tensão de plasma (V)	Pressão de processo (mtorr)	Índice de Refração	Taxa de Depos. (Å/min)	Número de Pontos Pretos	Densidade de Pontos Pretos / mm ²	Tamanho Médio Pretos (µm ²)	Número de pontos Brancos	Densidade de pontos Brancos/mm ²	Tamanho Médio Brancos (µm ²)
FILMES de HMDS										
8	470	100	1,622	254,3	505	38258	0,648	0	0	0
20	560	80	2,055	183,0	187	14167	1,361	0	0	0
23	490	100	1,312	120,0	68	5152	0,605	600	45455	0,055
FILMES de HFE										
1	505	100	1,505	58,0	51	3864	0,187	89	6742	0,243
17	640	80	1,899	155,0	316	23939	1,025	341	25833	0,134
21	540	80	1,310	38,5	131	9924	0,344	0	0	0
26	470	85	1,572	100,0	Não Obtido	5152	0,57	Não Obtido	97955	0,425
27	530	85	1,580	260,0	Não Obtido	57955	0,91	Não Obtido	0	0
FILMES de INTERMIXING										
19	530	100	2,622	163,0	142	10758	0,475	0	0	0
22	510	100	1,311	220,0	58	4394	0,378	0	0	0

Para a análise por espectroscopia de infravermelho, as principais bandas do espectro e sua intensidade relativa (normalizada) encontram-se listadas no ANEXO 2. De modo geral, filmes a base de HMDS apresentam CH (*stretching*, 2950 cm⁻¹), Si(CH₃)₃ (*rocking*, 1260 cm⁻¹, normalmente a banda mais fina e isolada no espectro, o que a torna bem característica), Si-N (*bending*, 1180 cm⁻¹) e Si-O (1070 cm⁻¹). Não há grande variação nas bandas, e sim na intensidade relativa, o que é consistente com a maior oxidação ou não da molécula durante a