

- Testes nos quatro modos de deposição possível, para determinar a melhor relação de taxa de deposição e índice de refração;
  - Variação da distância em relação ao ponto de início da tocha, de 0 mm, 2 cm e 5 cm;
  - Determinação de taxa de deposição e índice de refração para cada amostra;
- Análise química (espectroscopia de infravermelho e microscopia Raman das amostras, para compreender, mesmo que qualitativamente, os mecanismos de deposição;
- Testes em PQC, nas melhores condições de deposição anteriormente determinadas;
  - Determinação de adsorção de VOCS e água nesses substratos;
- Testes em acrílico, usando as melhores condições de deposição anteriormente determinadas, para averiguar a influência da tocha, por exemplo, por aquecimento, no substrato;
- Testes em nanofibra (explicado posteriormente), similares aos processados em acrílico.

A inserção de HMDS por área externa e carregado por argônio (arranjo 0, na metodologia), produziu amostras com as menores espessuras, provavelmente pela dificuldade do reagente de interagir com o fluxo advindo da tocha. As amostras obtidas com a lâmina muito próxima do início da tocha (distância de 0 mm) invariavelmente apresentaram maior espessura, e conseqüentemente, maior taxa de deposição. Esse resultado decorre, muito provavelmente, devido à maior temperatura da chama naquela posição do que de variação de fluxo e/ou concentração de reagente, uma vez que não há variação significativa das condições da tocha (vazões de argônio e arraste de reagente). Outra observação importante é a variação da espessura ao longo dos filmes depositados, essa variação origina uma variação de cor nos filmes depositados sobre o silício, em uma forma comumente denominada “olho de boi” e, novamente, a variação está coerente com a mudança de temperatura ao longo do diâmetro da chama. A **Tabela 4.3** apresenta os resultados obtidos de espessura (determinada por perfilometria) e índice de refração. Algumas espessuras não foram obtidas porque o material é muito rugoso. Provavelmente pelo mesmo motivo, a determinação do índice de refração por muitas vezes não foi efetuada (o equipamento acusou “erro”), ou, como se observa na maioria das vezes, os valores estão altos, o que não seria consistente com medidas de Raman, explicadas posteriormente.

**Tabela 4.3** - resultados obtidos de espessura (determinada por perfilometria) e índice de refração para amostras descritas no ANEXO 3

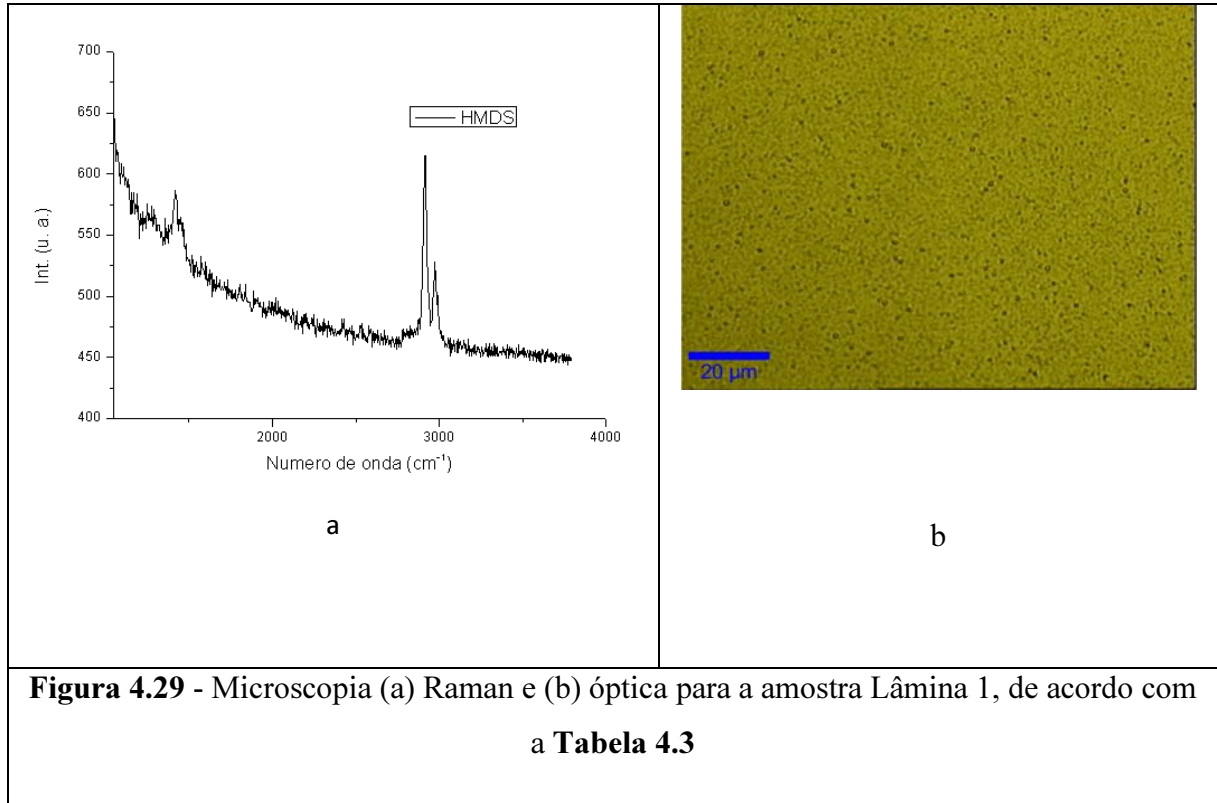
Nome*	Modo de deposição**	Maior espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)	Índice de refração
Deposição 1	A. 2	217	217	1,423
Deposição 2	A. 2			1,384
Deposição 3	A. 2			-
Deposição 4	A. 2	540	270	-
Deposição 5	A. 2	108	36	-
Deposição 6	A. 2			-
Deposição 7	A. 3			-
Deposição 8	A. 3	2950	1485	2,1
Deposição 9	A. 3			-
Deposição 10	A. 3	6800	5100	2,117
Lâmina 1	A. 1	7700	577	-
Lâmina 2	A. 1	6380	4253	-
Lâmina 3	A. 1	7300	4500	2,2
Lâmina 4	A. 1	2300	1495	-
Lâmina 5	A. 1	8900	5190	2,5
Lâmina 6	A. 2	878	687	-

\* - de acordo com o utilizado no Anexo 3; \*\* - de acordo com o descrito na metodologia deste trabalho

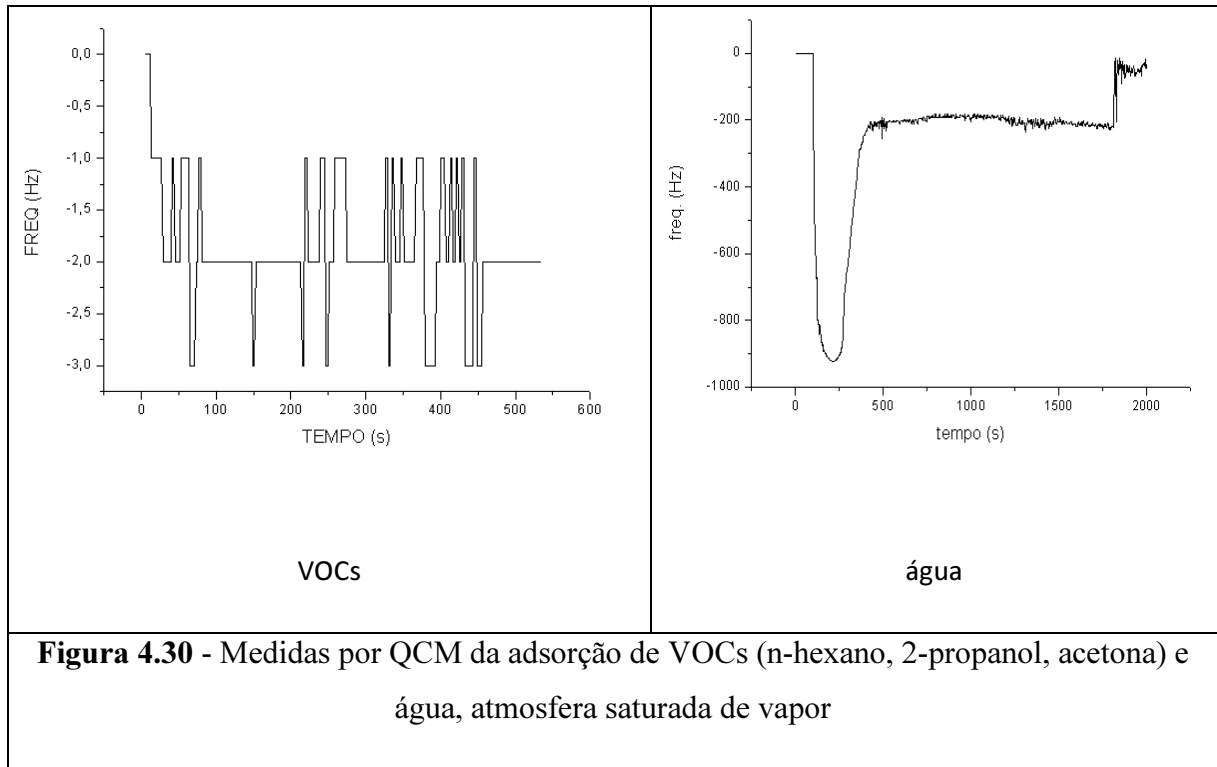
O ângulo de contato com água é de aproximadamente 90°, mas um alto valor, nesse caso, não necessariamente significa amostra hidrofóbica, devido à rugosidade ser elevada. As amostras podem, contudo, ser molhadas por compostos orgânicos. Novamente, porém, o resultado pode ter sido influenciado por outros fatores, tais como a porosidade do filme (explicada nas medidas Raman).

A microscopia óptica mostrou um filme formado por clusters, além da existência de nódulos. A análise de infravermelho indicou a presença de Si-O-Si e a espectroscopia Raman identificou a maioria dos nódulos formados por carbono amorfo, mas também se observou a presença de radicais orgânicos, com bandas em CH (2950 cm<sup>-1</sup>) e a **Figura 4.29** apresenta resultados típicos obtidos para uma das amostras (Lâmina 1, **Tabela 4.3**). No espectro Raman pode ser claramente observada não só a banda de CH como também as de carbono amorfo, e provavelmente CH<sub>2</sub>, na região de 1300 cm<sup>-1</sup> a 1500 cm<sup>-1</sup>; outros resultados relevantes encontram-se no ANEXO 3. De modo geral, uma baixa concentração de clusters implica em detecção apenas de silício do substrato, ou seja, não há formação de carbono. A formação de carbono, por sua vez, é facilitada pelo aumento de energia fornecida à amostra (por ex. inserindo o reagente internamente à tocha, no arranjo 1) ou pela adição de oxigênio (arranjo

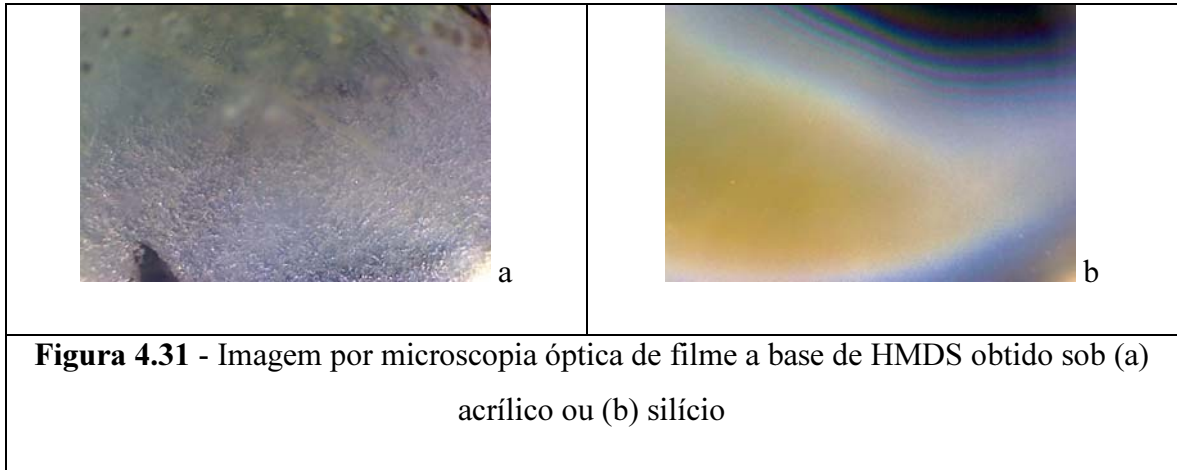
3). Assim, os filmes formados são, muito provavelmente, uma mistura de clusters advindos da polimerização de HMDS e oxidação deste, com formação de Si-O-Si, além de carbono, também formado por oxidação dos radicais carbônicos.



Quanto às medidas de adsorção, por QCM, os filmes, expostos ou não a UVC, mostraram-se insensíveis a VOCs. Por outro lado, a análise de água beneficia-se desse artifício, sendo possíveis medidas com valores muito alto, indicando que outros fenômenos, além da adsorção, estão ocorrendo, e a **Figura 4.30** apresenta resultados típicos. Além disso, o resultado independe da espessura do filme ou quantidade de *clusters*. Esse resultado é parcialmente semelhante ao obtido por Hernandez (2012), uma vez que a deposição por plasma de TEOS e posterior exposição à UVC favoreceu a detecção de água em valores mais baixos do que os detectados por outros autores para o mesmo tipo de filme. Contudo, Hernandez também observou alguma melhora na detecção de VOCs, o que não ocorre com os filmes aqui obtidos.

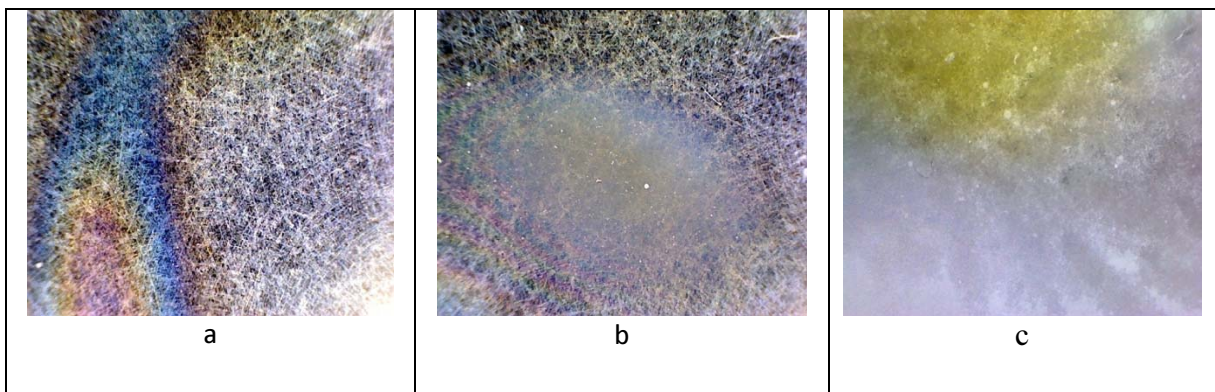


Como os filmes produzidos por tocha de plasma apresentam várias propriedades interessantes, tais como deposição com taxa muito alta, superfície rugosa e aparente porosidade. Testes foram efetuados para verificar se a deposição pode ocorrer sobre superfície polimérica, como acrílico ou PVC. Foram testadas todas as condições usadas para a deposição dos filmes e, também, dois tipos de suporte: aro metálico da mesma dimensão externa da tocha de plasma (25 mm) e máscara mecânica idêntica à utilizada para gerar as modificações nos filmes obtidos no equipamento de Lima (2009). No geral, o substrato tende a se aquecer violentamente, podendo sofrer decomposição. Apenas quando a amostra é mantida a 5 cm de distância do final da tocha é possível a deposição sem aparente destruição do substrato, mas apenas se a deposição ocorrer em tempos curtos, de cerca de 30 s. Por fim, substratos de acrílico de aproximadamente 8 mm são recomendáveis, pois nesses não ocorre deformação mecânica. A deposição sobre acrílico, nessas condições, gera um filme poroso, como pode ser observado por microscopia óptica, na **Figura 4.31**.



**Figura 4.31** - Imagem por microscopia óptica de filme a base de HMDS obtido sob (a) acrílico ou (b) silício

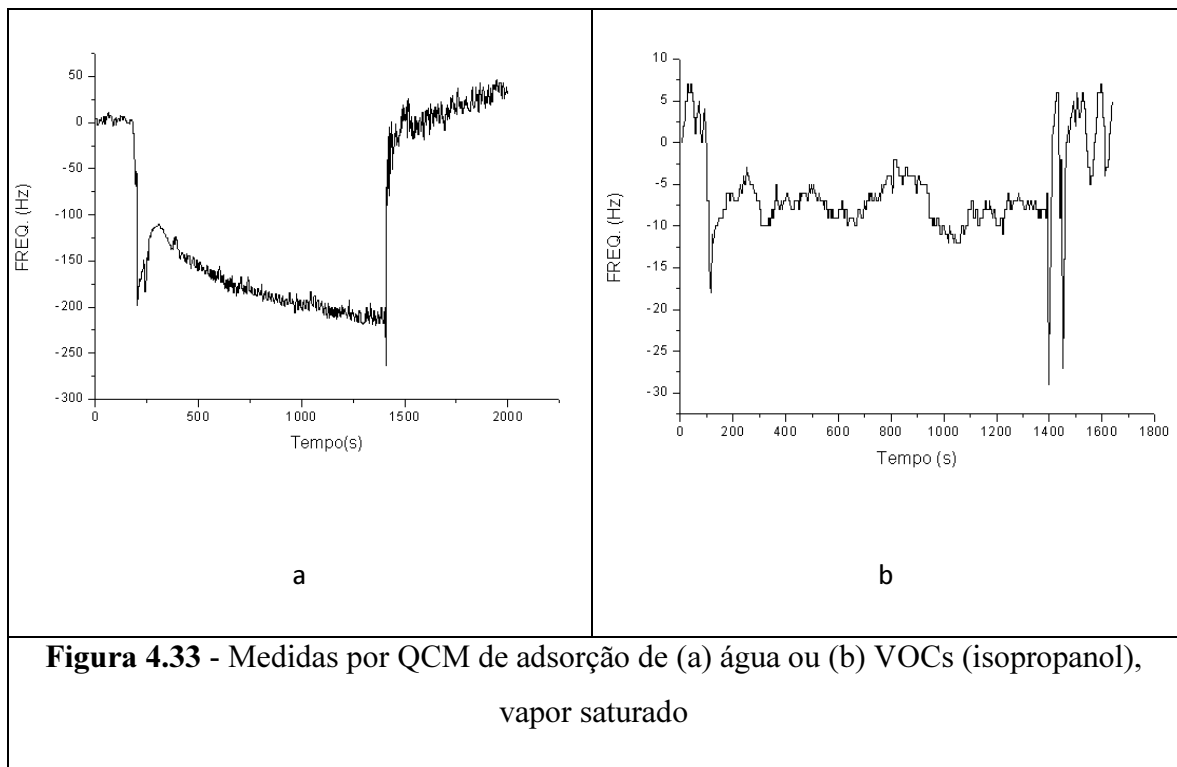
Considerando que a possibilidade de deposição em substrato polimérico existe, efetuaram-se testes de deposição em substrato rugoso e polimérico. Para tanto, produziu-se nanofibras sobre lâminas de silício<sup>1</sup>. A escolha de silício decorre de sua planicidade e alto ponto de fusão, portanto, o conjunto tem facilidade de manipulação e observação em microscopia óptica. Essas nanofibras são obtidas por *electrospinning* de poliácridonitrila (PAN) ou pela formação de compósitos de PAN com partículas de amido de 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Sobre essas fibras – além dos testes para verificar preservação sob a influência da tocha de plasma - foi tentada a deposição de filme, usando as condições do arranjo 1. A condição de deposição capaz de promover deposição sem alteração severa da quantidade de fibras e utilizando o arranjo 1 para inserção no reagente na tocha é a distância mínima de 10 mm. A **Figura 4.32** apresenta resultados típicos obtidos por microscopia óptica.



**Figura 4.32** - 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

<sup>1</sup> Amostras fornecidas pela profa. Dra. Ana Neilde Rodrigues da Silva

As propriedades de adsorção dessas fibras modificadas foram preliminarmente determinadas para água e VOCS e os resultados pareceram indicar uma melhora da detecção, como pode ser observado na **Figura 4.33**. Portanto, uma hipótese para construção de estruturas miniaturizadas com o filme produzido por APCVD é o uso de acrílico modificado pela deposição de nanofibras, para aumentar a área de atuação do filme.



**Figura 4.33** - Medidas por QCM de adsorção de (a) água ou (b) VOCs (isopropanol), vapor saturado

### 4.3 Conclusão

Este capítulo apresentou os principais resultados obtidos com a deposição utilizando o reagente HMDS e dois equipamentos distintos. De modo geral observou-se:

- Filmes a base de HMDS/HFE, produzidos em equipamento desenvolvido por Lima (2009), expostos à UVC usando máscara mecânica podem ser úteis no desenvolvimento de estrutura miniaturizada para mistura de fluidos em fase líquida;

- Filmes a base de HMDS, produzidos à pressão atmosférica e em tocha de plasma, são porosos e, expostos ou não à UVC, podem ser úteis na detecção de água. A deposição sobre substrato polimérico exige principalmente no caso de acrílico boa espessura e para nanofibras pequeno tempo de exposição do substrato. Contudo, dados os bons resultados preliminares, é provável que sejam úteis no desenvolvimento de estruturas miniaturizadas.