

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS NANOPOROSOS E PROTETORES OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA DE TEOS

R.A.M. Carvalho; A.N.R. Silva; M.L.P. Silva*

USP, Escola Politécnica, Departamento de Sistemas Eletrônicos (PSI), Av. Luciano Gualberto, 158 – Trav. 03
05.508-900, São Paulo, SP

Recebido: 26 de Julho, 2005; Revisado: 2 de Setembro, 2006

Palavras-chave: TEOS, Membrana Seletiva, Nanocanais.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a polimerização por plasma de tetraetilortossilicato (TEOS) em sistema capacitivo e com frequência de 13,56 MHz para a produção de filmes finos úteis ao desenvolvimento de sensores e estruturas miniaturizadas. Os filmes foram obtidos em diferentes condições de potência, pressão e temperatura, usando como reagentes TEOS, argônio e oxigênio. Os filmes foram caracterizados por perfilometria, elipsometria, espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia Raman e de força atômica (AFM). As possíveis aplicações dos filmes obtidos foram testadas por microbalança de quartzo, aplicação de tensão e exposição à radiação ultravioleta (UVA e UVC). A taxa de deposição é altamente dependente do bombardeamento da superfície e do fluxo de oxigênio. A maioria dos filmes obtidos a alta temperatura (> 75°C) apresentam índice de refração próximo ao do óxido de silício. Os filmes obtidos em alto fluxo de TEOS, baixa temperatura e baixa potência apresentaram alta intensidade relativa de CH_n , medida por FTIR. Esses filmes quando analisados por microscopia Raman mostraram presença de radicais carbônicos perto de defeitos. AFM revelou que esses filmes são pouco rugosos e que os radicais carbônicos, encontrados por microscopia Raman em clusters, podem ser removidos por hidrólise com água. Testes de adsorção mostraram que os filmes podem adsorver compostos orgânicos antes de reação com água, mas o mesmo processo é dificultado após essa reação. Permeação de compostos iônicos pelo filme é possível pelo uso de tensão. Os filmes apresentam hidrólise e/ou ligações cruzadas pela exposição à radiação ultravioleta. Os resultados obtidos indicam os filmes para desenvolvimento de sensores e estruturas miniaturizadas.

ABSTRACT

The aim of this work is to evaluate the use of tetraethoxysilane (TEOS) plasma polymerization in a capacitive 13.56 MHz system to obtain thin films useful for microTAS and sensor development. TEOS films were obtained in different powers, pressures and temperature conditions. The reactants used were TEOS, argon and oxygen. The films were analyzed by profilometry, ellipsometry, infrared spectroscopy (FTIR), Raman and atomic force (AFM) microscopy.

The films possible uses were evaluated using ultraviolet (UVA and UVC) exposure and quartz crystal measurement or tension measurements. Deposition rate is highly influenced by ion bombardment and oxygen flow. Most of the films obtained at high temperature (>75°) showed refractive index similar to the value found for silicon oxide films. Films produced with high oxygen flow, low temperature and low power showed high CH_n relative intensity, when measured by FTIR. Raman microscopy showed carbonic radicals near defects. AFM analysis point out smooth films, which clusters of carbonic radicals revealed by Raman microscopy, can be removed by water reaction. Quartz crystal measurements point out to adsorption of organic compound before the reaction between the film and water. Ionic compounds can permeate the film if voltage is applied to it. The films presented hydrolysis and cross-link by ultraviolet exposure. The results point out these films for microTAS and sensor development.

1. INTRODUÇÃO

Tetraetilortossilicato (TEOS) é normalmente utilizado para deposição de óxido de silício em processos de microeletrônica. A deposição seca utiliza oxigênio e altas temperaturas (400 °C) [1] enquanto a deposição úmida é obtida pelo processo sol-gel e requer o uso de soluções aquosas ácidas ou básicas [2]. A polimerização por plasma de TEOS não é comum, mas permite, em temperatura ambiente, a formação de uma estrutura semelhante ao silicone $[\text{Si}(\text{OEt})_2\text{OSi}(\text{OEt})_2]$ [3]. Portanto, uma estrutura hidrofóbica pode ser obtida pela polimerização por plasma. Entretanto, os radicais OEt reagem com a água formando um filme hidrofílico e poroso similar ao obtido no processo úmido [4]. A polimerização por plasma apresenta uma série de vantagens quando comparada com processos úmidos: produz baixa quantidade de resíduos; utiliza pequena quantidade de reagentes; apresenta conformidade e permite obter filmes que não poderiam ser produzidos por outras técnicas. Provavelmente sendo este é um dos melhores processos para polimerização de TEOS e para a formação de filmes porosos.

Filmes porosos podem ser empregados no desenvolvimento de sensores [5,6] e têm atraído muita atenção recentemente. Apesar de ser comum o uso de compostos de silício, [7-9]

* malu@lsi.usp.br

somente poucos podem ser obtidos pela deposição por plasma, como por exemplo utilizando hexametildissilazana para a produção de óxido de silício [10]. Filmes porosos ou com formação de microcanais, obtidos através da reação por via úmida de TEOS (sol-gel), são possíveis. Estes filmes foram analisados quanto à influência da densidade de poros na variação da capacitância de frequência, além de serem utilizados na proteção de superfície de alumínio [11].

Filmes com microcanais já foram obtidos por técnica de *dip-coating* utilizando TEOS, em vários substratos com eletrodos interdigitados. Testes de variação de corrente ao longo do filme demonstraram que quanto maior o número de poros menor a constante dielétrica do material, se comparado ao óxido de silício. Estes filmes apresentam boa estabilidade térmica e sensibilidade ao álcool e a água, devido à presença de radicais OH [12].

A adsorção de metais em filmes porosos é de grande interesse para o desenvolvimento de células de combustível ou microbaterias [13]. As células de combustível necessitam de espaços pequenos, como os nanocanais, para que as reações ocorram ("união de átomos"). Cobre já foi adsorvido em filmes de SiO₂, mas apenas naqueles obtidos pelo processo sol-gel [14].

A proteção contra a radiação ultravioleta é importante, especialmente para materiais plásticos [15,16], sendo comum a pesquisa de novos filmes finos protetores e óxido de silício foi usado como camada de proteção para substratos poliméricos [17]. A radiação ultravioleta pode promover a oxidação dos radicais OEt [18] e polimerização de TEOS pode ocorrer pela deposição fotoquímica a vapor (*photo-CVD*) em comprimento de onda menor que 172 nm [19]. Polímeros naturais são um dos melhores candidatos à proteção contra a radiação ultravioleta e a modificação da superfície de celulose através da deposição por plasma de TEOS foi estudada, mas ocorreu apenas aumento da repelência à água [20].

Recentemente, todas estas propriedades foram testadas para o filme de TEOS [4,21] utilizando para tanto dois reatores distintos: tubular alimentado por fonte de frequência de 13,56 MHz e reator planar alimentado por fonte de potência de 40 kHz. Foi demonstrado que a maioria destas propriedades podem ser úteis no desenvolvimento de sensores [4] e/ou na proteção de substratos naturais, como sementes [4,21]. O primeiro reator apresenta eletrodos externos e alta frequência - o que diminui o bombardeamento sobre o filme - mas não no segundo, de baixa frequência e que tem eletrodos internos muito próximos, o que favorece o bombardeamento e formação de filmes menos porosos.

Assim, o objetivo deste trabalho é verificar se é possível obter filmes com as mesmas características utilizando para tanto equipamento de deposição por plasma com alta frequência (13,56 MHz), mas eletrodos internos. A vantagem do uso de tais equipamentos é que estes são comuns na área de microeletrônica, portanto úteis no desenvolvimento de sensores.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho utilizou os seguintes substratos: 1) lâminas de silício tipo p, <100>, 10-20 Ω.cm, de 3" de diâmetro (Silicon Sense, Inc., USA), para caracterização físico-química dos filmes; 2) filmes finos de alumínio depositados sobre silício para testes de permeação de cobre; 3) acrílico (Plastotal Ltda., Brazil) and 4) Cristal piezelétrico de quartzo (PQC) de 4,096 MHz, 11,0 mm de diâmetro e 0,8 mm de espessura (Hosonic Industrial do Brasil Ltda) para testes de adsorção e permeação de solventes orgânicos e água. Todos os reagentes utilizados são PA (Casa Americana SA, Brasil) com exceção a TEOS, grau industrial (Merck Ltd., USA) e as soluções foram produzidas com água deionizada.

O reator utilizado para deposição dos filmes é alimentado por fonte de RF de 13,56 MHz e descrito anteriormente [22]. Os filmes foram depositados em larga faixa de pressão, potência e temperatura, para se definir a condição em que se obtém o maior conteúdo de radicais OEt, determinado por espectroscopia de infravermelho.

Para determinar a taxa de deposição dos filmes foram realizadas medidas de perfilometria (Dektak 3030 da Veeco Instruments Inc, USA) e elipsometria (Rudolph Research, Auto EL NIR-3, USA) para análise do índice de refração. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR, FTS-40, Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA, USA) e microscopia Raman (Renishaw 2000, USA) para determinar a intensidade relativa das principais espécies presentes - SiOSi, SiOH, CH_n e adsorção de água. Medidas qualitativas de ângulo de contato com água foram feitas usando-se microscopia óptica.

Medidas de infravermelho foram utilizadas através de dois procedimentos, como mostrado a seguir:

1) avaliação da hidrólise dos radicais OEt por reação com água. Os filmes depositados sobre silício foram mergulhados em água em intervalos de 2 minutos, secos por jato de nitrogênio e medidos por espectroscopia de infravermelho para determinar a intensidade relativa das principais espécies presentes.

2) avaliação das mudanças na composição do filme por exposição à radiação ultravioleta (UVC-UVA). Para análises de UVC-UVA os filmes foram depositados sobre silício e colocados dentro de caixas de 30 cm X 18 cm X 12 cm, onde foram expostos à radiação de lâmpadas ultravioletas (UVC- 30 cm, 16 mm, 8 W, GLD comercial Ltda; UVA- 30 cm, 16 mm, 8 W, Sylvania Ltda.) durante 20 dias, a uma distância de 10 cm das lâmpadas. As lâmpadas apresentam a intensidade de 1,8 W/m² e 10 W/m² para UVC e UVA, respectivamente, medida em um fotômetro (IL 440 Photoresist Radiometer, International Light, USA). Durante a exposição à radiação, os filmes foram continuamente monitorados por infravermelho, para determinar se ocorre variação da composição química.

Microscopia ótica e de força atômica (AFM; Nanoscope E, Digital Inc., CA, USA; operação em TAP MODE, ponta de silício) foram feitas para visualizar o filme e determinar a rugosidade e tamanho dos canais formados antes e após hidrólise, respectivamente.

Medidas de microbalança de quartzo (QCM) usando *setup* descrito anteriormente [23] foram feitas para verificar adsorção e permeação de água, dodecano, n-hexano, acetona e 2-propanol, no filme. As medidas foram efetuadas passando o reagente carregado por nitrogênio e monitorando-se até a estabilização da frequência, portanto os intervalos de tempo não foram fixos.

O filme foi depositado sobre um filme fino de alumínio e testado para permeação do íon de cobre utilizando-se solução aquosa saturada de CuSO_4 e aplicação de tensão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. OBTENÇÃO DE FILME PELA POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA DE TEOS

Todas as amostras depositadas sobre silício foram analisadas qualitativamente quanto ao ângulo de contato com a água, mostrando valores acima de 85° , o que sugere que a superfície é hidrofóbica, uma vez que superfícies altamente hidrofóbicas apresentam valores da ordem de 90° [24]. A Tabela A mostra as principais condições de deposição e as respectivas taxas de deposição, e índice de refração obtidos. Para baixas temperaturas o aumento do fluxo de oxigênio diminui a taxa de deposição, ocorrendo o inverso a 150°C . Provavelmente, a baixas temperaturas o bombardeamento com espécies advindas do oxigênio favorece a geração de ligações cruzadas e diminui a porosidade e a taxa média de deposição (taxa aparente). Em alta temperatura, a dessorção de espécies ocorre mais facilmente e a variação da taxa não se torna tão dependente do fluxo de oxigênio, a alta dessorção também pode ser a responsável pela inexistência de filme quando há grande fluxo de oxigênio, pois reações em fase gasosa tornam-se muito importantes.

O índice de refração se aproxima dos valores do índice para o óxido de silício obtido termicamente (1,46) para a maioria das amostras, especialmente a altas temperaturas. Os valores díspares encontrados para baixo ou alto fluxo de oxigênio podem dever-se, respectivamente, à existência de grande quantidade de radicais carbônicos e ao bombardeamento com espécies advindas do oxigênio, o que pode induzir defeitos na estrutura. Portanto, para as deposições realizadas na faixa de temperatura de 75 a 150°C , a adição de oxigênio ao plasma determina a taxa de deposição e permite obter valores de índice de refração mais próximos do valor para óxido de silício (1,46). Para temperaturas próximas à ambiente, há uma maior taxa de deposição com menor fluxo de oxigênio, provavelmente gerando filmes porosos que eleva o índice de refração ($\sim 2,3$).

A análise por infravermelho sempre mostrou as bandas esperadas para o esqueleto de silicone (SiOSi e SiOH), porém a intensidade relativa de OH/SiOSi aumenta para temperaturas de deposição menores, indicando que a água está adsorvida no filme. As bandas correspondentes aos radicais OEt (CH_n , principalmente) não se mantêm acima de 75°C e sua intensidade relativa é inversamente proporcional à temperatura, portanto os maiores valores são obtidos à temperatura ambiente. A adição de oxigênio diminui a presença de CH_n ,

devido às reações de óxido-redução, isso é coerente com o comportamento da taxa de deposição, onde tanto o aumento da temperatura quanto do oxigênio causam dessorção de espécies, no presente caso, principalmente radicais carbônicos. As maiores intensidades relativas de CH_n , obtidas à 150°W , 1 Torr, 25°C , 20 sccm de TEOS e 90 sccm de argônio, apresentam valores semelhantes aos obtidos em equipamento planar e baixa frequência. Assim, o bombardeamento foi decisivo para diminuir, ou mesmo eliminar, os radicais OEt pelo fornecimento de energia à reação.

Tabela A - Condições de deposição, taxas de deposição e índice de refração obtidos para a polimerização por plasma de TEOS.

Amostra	Fluxo de TEOS (sccm)	Fluxo de O_2 (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	Potência (W)	Pressão (Torr)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Taxa de Deposição ($\text{\AA}/\text{min}$)	Índice de Refração
P1	5	0	500	400	0,5	150	ND	---
P2	5	0	400	250	0,5	150	ND	---
P3	5	250	150	250	0,5	150	125	1,473
P4	5	400	0	250	0,5	150	360	1,471
P5	5	0	400	250	0,5	75	628	1,356
P6	5	250	150	250	0,5	75	350	1,431
P7	5	400	0	250	0,5	75	362	2,716
P8	5	250	150	250	0,5	25	92	1,477
P9	5	0	400	250	0,5	25	470	2,355
P10	5	400	0	250	0,5	25	ND	---
P11	5	250	150	250	0,5	25	ND	---
P12	10	0	90	150	1	25	NM	---
P13	20	0	90	150	1	25	NM	---

TEOS2	10	0	90	150	1	25	NM	---
TEOS4	20	0	90	150	1	25	NM	---
TEOS5	10	0	90	150	1	25	NM	---
TEOS7	10	0	90	150	1	25	NM	---
TEOS8	20	0	90	150	1	25	NM	---
TEOS10	10	0	90	150	1	25	NM	---
TEOS11	20	0	90	150	1	25	NM	---

ND – não ocorreu deposição.

NM – não ocorreu medição, devido a não existência do degrau.

Análise Raman permitiu observar radicais carbônicos no limite de detecção, como CH_n . Todos os filmes apresentaram-se homogêneos, mas para a amostra P9 pôde-se observar $\text{C}=\text{C}$ em torno de um defeito (um risco com comprimento acima de $10\ \mu\text{m}$), indicando que a degradação dos radicais pode ser favorecida por defeitos, como pode ser visto na Figura 1. Portanto, microscopia óptica, com instrumento acoplado ao equipamento Raman, mostrou que há variação de espessura em torno de defeitos da lâmina, ocorrendo maiores espessuras próximas aos defeitos. Assim, a adsorção de TEOS, e respectiva polimerização, estão sendo favorecidas pelos defeitos na superfície.

A Figura 2A mostra espectro de infravermelho típico obtido imediatamente após o processo de deposição, onde é possível observar claramente a espécie CH_n . Porém, para todos os filmes, a reação com água é rápida, pois o mergulho e posterior análise por FTIR já mostra variação nas bandas após 2 minutos de imersão. Nestes casos a intensidade relativa de SiOH aumenta e de CH_n diminui, indicando que houve hidrólise dos radicais OEt. Após uma hora de mergulho em água não se observa CH_n para qualquer um dos filmes, co-

mo mostra a Figura 2B. A exposição do filme à atmosfera também leva à adsorção de água, como mostra a Figura 2C. Este espectro foi obtido após a exposição do filme à atmosfera por vários dias. Nesta figura nota-se que o alargamento da banda de OH, em 3400 cm^{-1} , levou à sobreposição da banda de CH_n , em 3000 cm^{-1} . Portanto, o filme pode mudar seu caráter hidrofóbico, que é definido principalmente pelo radical OEt, ao longo do tempo (envelhecimento do filme), por um processo semelhante à reação com água. O aquecimento do filme até $120\text{ }^\circ\text{C}$ não indicou variações nas espécies determinadas por FTIR.

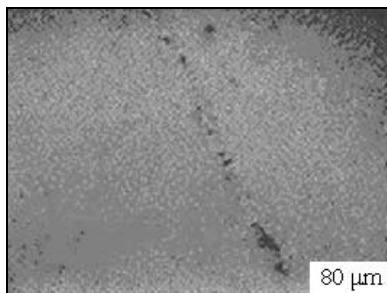


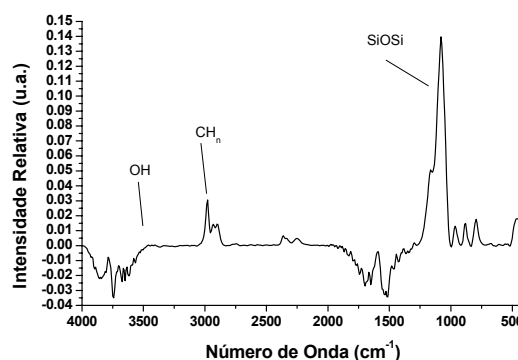
Figura 1 – Microscopia ótica, obtida com instrumento acoplado ao equipamento RAMAN, da amostra P9.

As maiores intensidades relativas de CH_n/SiOSi obtidas para os filmes são da mesma ordem das obtidas em reator planar de baixa frequência (0,21 e 0,16, respectivamente). Este valor também é maior que os encontrados para reator tubular (0,026) [4]. Um possível modelo para tais resultados é como segue: nos dois primeiros reatores o bombardeamento não favoreceu remoção dos radicais orgânicos do filme, e estes se encontram completamente espalhados pelo filme; por outro lado, o bombardeamento impediu que a deposição ocorresse por coalescência de ilhas, como parece ser o caso o reator tubular [4].

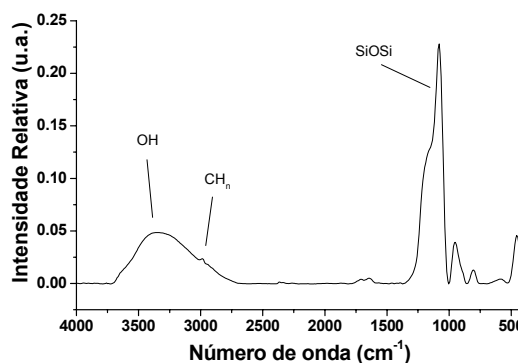
Foram feitas análises de AFM antes e após a imersão do filme em água por uma hora e resultados típicos são mostrados na Figura 3. Antes da imersão em água, os filmes mostram pouca variação de altura ($R_{\text{ms}} = 0,37\text{ nm}$, $R_z = 4,58\text{ nm}$), porém podem-se observar algumas irregularidades, que correspondem a regiões mais claras na Figura 3A. Após a imersão a variação de altura não muda sensivelmente ($R_{\text{ms}} = 0,31\text{ nm}$, $R_z = 4,93\text{ nm}$), porém diminuem as irregularidades, como pode ser visto na Figura 3B. Portanto, a formação de microcanais mais profundos não foi privilegiada pela hidrólise do filme. Estes resultados são coerentes com a dificuldade de se encontrar ilhas, com grande quantidade de radicais OEt, nos filmes depositados.

Um possível modelo para os resultados obtidos é como segue: defeitos que foram detectados no Raman como radicais CH_n e estão sempre próximos a deformações do substrato, muito provavelmente correspondem aos locais onde os radicais OEt foram preservados. Assim, é possível remover os radicais, como determinado por FTIR, mas não formar canais favoráveis à adsorção. Esse modelo explicaria também porque ocorre pouca variação de altura nos espectros AFM. Esse comportamento é semelhante ao encontrado para fil-

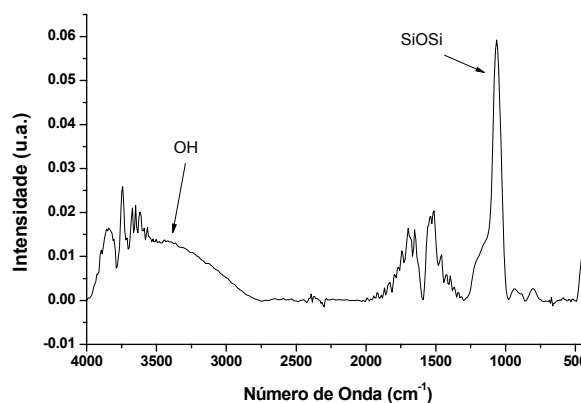
mes depositados em equipamento planar a baixa frequência, onde se obtém filmes menos rugosos e menos porosos [4].



A



B

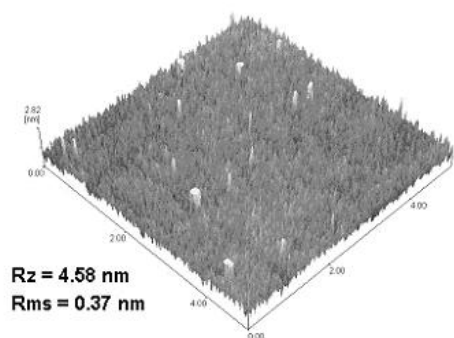


C

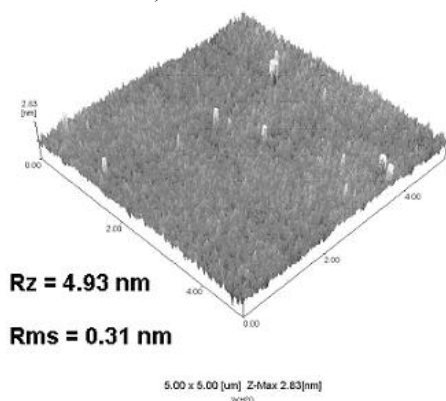
Figura 2 – Espectro do filme (A) imediatamente após a deposição (B) após reação com a água e (C) após exposição à atmosfera por vários dias.

Microestruturas, em especial pré-concentradores, são normalmente fabricados em silício, vidro ou material plástico [25]. A adesão dos filmes poliméricos de TEOS foi anteriormente testada para acrílico e se mostrou possível [4], portanto os filmes foram depositados neste substrato e mergulhados em acetona e analisados por microscopia ótica. Caso a acetona permeie pelo filme, se não houver ligação química entre o filme e o substrato, pode ocorrer descolamento. A Figura 4 apresenta o resultado típico para o acrílico e a rea-

ção com a acetona. Pode ser visto que o substrato enrugou devido à reação com a acetona, mas o filme permaneceu no substrato, demonstrando boa adesão.



A) Antes da imersão



B) Após a imersão

Figura 3 – Imagens por AFM (150 W, 1 Torr, 20 sccm de TEOS e 90 sccm de Ar, temperatura ambiente).

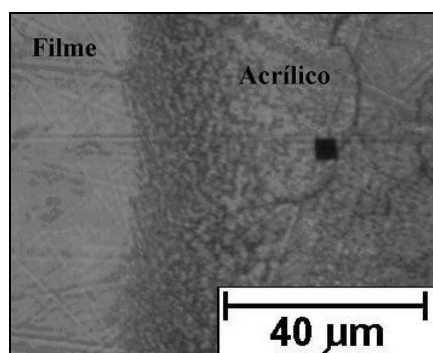


Figura 4 – Reação da acetona com acrílico.

pela hidrólise. O teste consistiu em admitir água e medir o fluxo até que nenhuma variação na frequência fosse notada. Após, o nitrogênio é admitido para a completa remoção da água o que é indicado pela linha de base. Então, o teste é repetido utilizando dodecano e/ou n-hexano para avaliar a adsorção de moléculas não apolares.

Para estes experimentos utilizaram-se filmes de TEOS com 1500 Å de espessura (20 sccm TEOS, 90 sccm Ar, 150 W e 1 Torr, temperatura ambiente). A Figura 5 mostra a comparação da variação de frequência do cristal de quartzo em função do tempo para filmes de TEOS imediatamente após a deposição (5A) e depois da imersão em água por 60 minutos (5B). Ambas as situações mostram a adsorção de água, mas fortes interações entre a água e o filme são evidenciadas apenas após a imersão deste em água, provavelmente devido à formação de SiOH e microporos e/ou canais.

Para filmes que não sofreram imersão em água, a adição de dodecano corresponde a uma pequena variação (~ 30 Hz), que não se reproduz no segundo ciclo. Como os filmes obtidos são inicialmente hidrofóbicos, pode haver alguma adsorção deste composto apolar, contudo, pela pouca existência de microcanais, esta adsorção é pequena e provavelmente também ocorre por forças fracas, uma vez que no segundo ciclo a adsorção também é pequena, ou seja, não houve a manutenção de uma camada adsorvida. Do mesmo modo, a água também apresenta pequena adsorção e não favorece a mudança da superfície, uma vez que a admissão de dodecano após a exposição à água apresenta comportamento semelhante ao anterior.

Após a imersão em água, os filmes são hidrofílicos, uma vez que medida de ângulo de contato com água mostra valores da ordem de 45°, e provavelmente também apresentam alguns microcanais, como comentado anteriormente. Assim, o dodecano consegue penetrar no filme, o que acarreta mudança na linha de base, uma vez que a remoção deste não é favorecida pela passagem de nitrogênio. O dodecano deve “preencher” os canais, já que o n-hexano, usado a seguir, não apresentou facilidade de adsorção, o mesmo ocorrendo com a água.

Novamente, o comportamento observado é similar ao encontrado para o equipamento de baixa frequência, o que é coerente com as propriedades encontradas na análise por FTIR e AFM. Portanto, estes filmes podem ser utilizados no desenvolvimento de sensores, muito embora apresente características menos favoráveis do que os obtidos com menor bombardeamento. Contudo, a não existência de micro ou nanocanais mais profundos, não favorece o uso desse filme para colunas cromatográficas de exclusão de tamanho, como o uso de n-hexano após dodecano demonstrou.

3.2. APLICAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS

3.2.1. ADSORÇÃO

Os filmes foram testados quanto à adsorção e permeação utilizando medidas de cristais de quartzo (QCM) e fluxo de 5 ml/min de nitrogênio saturado com o vapor de diferentes reagentes. O teste foi feito antes e depois da reação com a água para avaliar a modificação do comportamento do filme

3.2.2. PERMEACÃO DE ESPÉCIES IÔNICAS

Microcanais e/ou filmes porosos podem também ser úteis para fabricação de estruturas para pré-concentração baseadas em troca iônica. Assim, os filmes foram analisados também para permeação de soluções iônicas utilizando o íon Cu^{2+} e aplicação de tensão. Os filmes foram depositados em alumínio e usados como um dos eletrodos para uma solução saturada de CuSO_4 e aplicou-se um potencial de 4 V por até

2 minutos. Nessa solução a corrente máxima obtida foi de 0,25 mA e a Figura 6 mostra resultados típicos para a condição de maior corrente. Nesta figura pode-se observar a formação de aglomerados de cobre no substrato de alumínio. O bom resultado obtido demonstra que, apesar da não existência de quantidade considerável de microcanais, o filme é poroso o suficiente para permitir a permeação de íons, como Cu^{2+} , se uma diferença de potencial é aplicada.

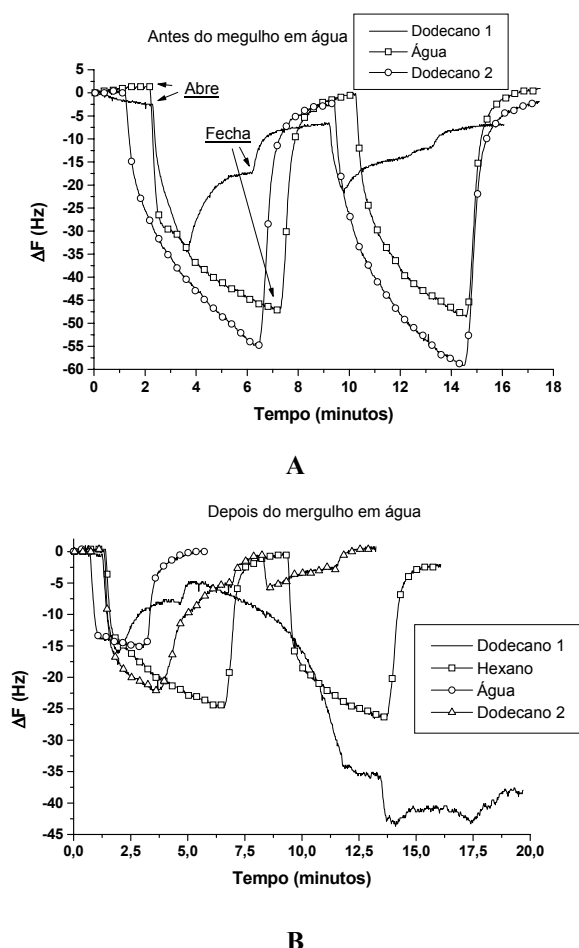


Figura 5 – Variação da frequência em função do tempo para filmes de TEOS antes (A) e após a imersão por uma hora em água (B).

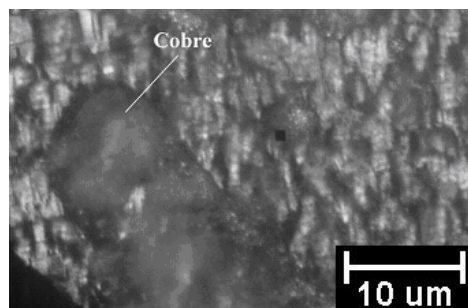


Figura 6 – Formação de *clusters* de cobre no substrato de alumínio.

3.2.3. PROTEÇÃO DE SUPERFÍCIES

Foi verificada a resistência do filme à radiação ultravioleta (UVC-UVA) por 30 dias. Os testes usaram medidas de infravermelho e microbalança de quartzo. Observou-se, por FTIR, que os filmes se alteram permanentemente em aproximadamente 12 horas. Há a diminuição da intensidade relativa de SiOH, indicando a ocorrência de ligações cruzadas. A Figura 7 mostra resultados típicos obtidos por FTIR e as figuras 8, 9 e 10 os valores da intensidade relativa em função do tempo para as espécies CH_n e SiOH, além da variação do número de onda para a espécie SiOSi. O que dificulta o controle do *background* é que os espectros apresentam maior quantidade de água do que antes da exposição ao ultravioleta. A adsorção aumenta porque o filme tornou-se hidrofílico, como indicado pela medida de ângulo de contato. Assim, de modo semelhante à reação com água, o uso de radiação ultravioleta remove os radicais carbônicos e produz uma superfície hidrofílica. A reação, contudo, não deve ser de hidrólise, mas de eliminação, com formação de etileno [3].

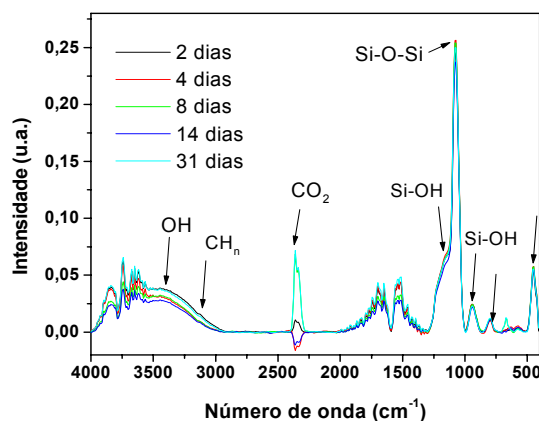


Figura 7 – Resultados obtidos por FTIR para exposição à radiação ultravioleta.

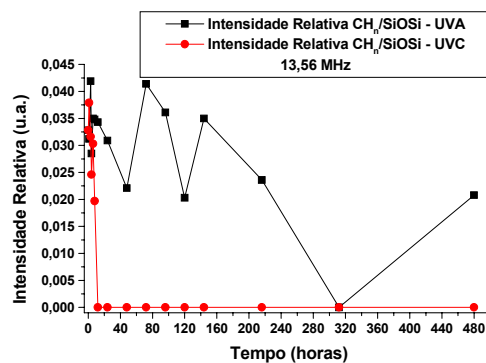


Figura 8 – Valores da intensidade relativa de CH_n em função do tempo para UVC-UVA.

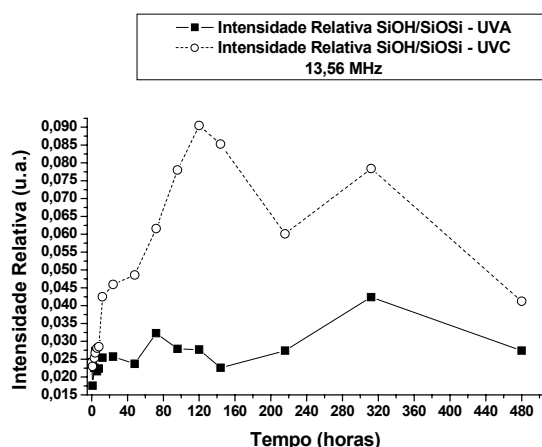


Figura 9 – Valores da intensidade relativa de SiOH em função do tempo para UVC-UVA.

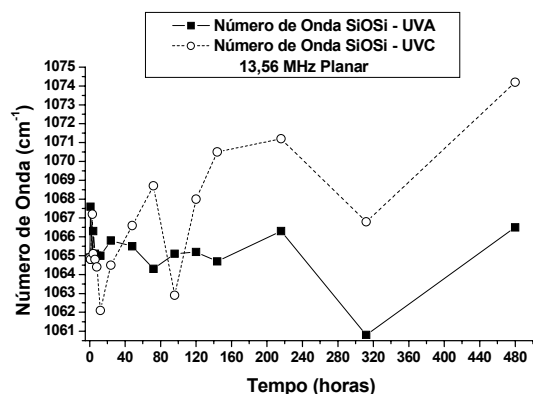


Figura 10 – Variação do número de onda de SiOSi em função do tempo para UVC-UVA.

As figuras 8, 9 e 10 permitem observar que, no início, a diminuição das intensidades de CH_n são proporcionais ao aumento das intensidades de SiOH, devido à hidrólise dos radicais OEt. Como esperado, o filme reage rapidamente pela exposição a UVC. Quanto à variação do número de onda da banda SiOSi verifica-se um comportamento cíclico, provavelmente devido ao entrecruzamento. Assim, inicialmente a estrutura perde radicais OEt e o número de onda diminui, posteriormente a exposição à ultravioleta favorece o entrecruzamento, ocorrendo a reação da espécie SiOH. Este resultado indica o uso destes filmes para proteção de substratos quanto à radiação ultravioleta.

Este comportamento também foi encontrado para o reator tubular e frequência de 13,56 MHz [4]. Assim, há grandes semelhanças de comportamento entre os filmes, onde a maior diferença corresponde a pouca presença de microcanais, antes e após a reação de água.

4. CONCLUSÃO

A produção de filmes de óxido silício a partir de tetraetoxissilano e O_2 em reatores de plasma, capacitivos e de 13,56 MHz, é comum. Neste artigo, contudo, explorou-se a possibilidade de produção de outros filmes a partir do mesmo sistema. Para tanto, principalmente a concentração de O_2 e a temperatura foram variadas.

Em condições de pequena concentração de O_2 e baixa temperatura, obtêm-se altas taxas de deposição (por exemplo, 5 sccm de TEOS; 250 sccm de O_2 ; 150 sccm de Ar; 150 W; 0,5 Torr e aproximadamente 350 Å/min), portanto, compatíveis com a tecnologia de fabricação de sensores em silício. Por outro lado, obtêm-se pouca concentração de radicais carbônicos, como observado por espectroscopia de infravermelho. Assim, existe um compromisso entre presença de O_2 /temperatura/potência onde radicais carbônicos são facilmente observados por espectroscopia de infravermelho (que no presente caso foi obtido a 20 sccm de TEOS; 90 sccm de Ar; 150 W; 1,0 Torr, temperatura ambiente, aproximadamente 250 Å/min).

O filme com alta concentração de radicais carbônicos apresenta uma estrutura do tipo silicone, com caráter hidrofóbico. Contudo, por hidrólise ou fotólise (com radiação ultravioleta) é possível remover tais radicais e gerar um filme fino, hidrofílico e poroso. Assim, tais filmes apresentam características úteis para proteção de superfície e fabricação de sensores ou equipamentos miniaturizados para análise química (μTAS), como segue.

Como os testes demonstraram, a característica hidrofóbica do filme produzido torna-o útil para a proteção de superfície apenas em baixas concentrações de água, isto é, em fase vapor, mesmo que em umidade relativa de 100%. A reação com radiação ultravioleta (fotólise) forma um filme com características semelhantes ao obtido por reação com água, assim, este filme pode ser útil para proteção de superfície, por exemplo, agindo como camada sacrificial em substrato polimérico, por exemplo acrílico.

Pela imersão em um grande volume de água, isto é, em líquido, remove-se os radicais carbônicos, e a estrutura porosa formada favorece a adsorção de compostos, devido não só ao provável aumento da área superficial, mas também à condição de oclusão que compostos de grande massa podem sofrer, como é o caso do n-hexano, como demonstrado pelas medidas de microbalança de quartzo. Assim, tais filmes podem ser úteis no desenvolvimento de fases estacionárias para colunas cromatográficas miniaturizadas, que podem ser construídas em outro substrato, como por exemplo acrílico, já que o filme apresenta adesão neste. Também, podem ser úteis para desenvolvimento de estruturas para eletrocromatografia, caso a deposição ocorra em substrato condutor como, por exemplo, alumínio, devido à possibilidade de permeação de íons pelo filme, como observada por medidas de condutividade. A adsorção e/ou permeação de compostos em um filme também é bastante utilizada para o desenvolvimento de dispositivos SAW (*Surface Acoustic Wave*). Portanto, tais filmes também podem ser utilizados no desenvolvimento de sensores.

Provavelmente a maior utilidade deste filme corresponda ao desenvolvimento de sistemas miniaturizados ou sensores, devido à possibilidade de uso em temperaturas altas, já que análises por FTIR não mostram variação na composição do filme após aquecimento até 120 °C. Deve-se igualmente salientar que a estrutura tipo silicone (SiOSi) também o recomenda para uso em condições adversas, por exemplo em larga faixa de pH e na presença de diferentes solventes orgânicos, o que foi demonstrado pelas medidas com microbalança de quartzo.

Muito embora características semelhantes tenham sido encontradas em outros reatores, com frequência e/ou geometria diferente, o uso de reatores adequados à produção de CI's, e preferencialmente à tecnologia MOS, é importante para desenvolver sensores e μ TAS.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. PRASAD, V.; BLOOMFIELD, M.O.; RICHARDS, D.F.; LIANG, H.; CALE, T.S., *Vacuum* 65 (2002) 443.
2. CHAUDHURY, N.K.; BHARDWAJ, R.; MURARI, B.M., *Current Applied Physics* 3 (2003) 177.
3. SILVA, M.L.P., *Química iônica de tetraetilortossilicato, tetrametilortossilicato e trimetilborato em fase gasosa e sua relevância em microeletrônica*. Tese de Doutorado (1995). EPUSP, São Paulo (SP).
4. CARVALHO, R.A.M.; LIMA, R.R.; NASCIMENTO FILHO, A.P.; SILVA, M.L.P.; DEMARQUETTE, N.R. *Sensors and Actuators B: Chemical* 108 (2005) 955.
5. GERHARD-MULTHAUPT, R., *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* 9 (2002) 850.
6. STEIN, A.; MELDE, B.J.; SCHRODEN, R.C.; BJORKQVIST, M.; SALONEN, J.; PASKI, J., *Sensors and Actuators: A Physics* 112 (2004) 244.
7. KURIHARA, L.A.; FUJIWARA, S.T.; ALFAYA, R.V.S., *Adv. Materials* 12 (2000) 1403.
8. WU, A.T.; BRETT, M.J., *Sensor Materials* 13 (2001) 399.
9. NOCUN, M.; BUGAJSKI, W., *Opt. Appl.* 30 (2000) 613.
10. KRAUS, F.; CRUZ, S.; MULLER, J., *Sensors and Actuators B: Chemical* 88 (2003) 300.
11. CONDE, A.; DURÁN, A.; DAMBORENEA, J.J., *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 288.
12. BERTOLO, J.M., *Sensor Letters* 1 (2003) 64.
13. DEWAN, C.; TEETERS, D., *Journal of Power Sources* 119-121 (2003) 310.
14. COLLOID, J., *Interf. Sci.* 274 (2004) 579.
15. ANMA, H.; YOSHIMOTO, Y.; WARASHINA, M., *Applied Surface Science* 175 (2001) 484.
16. ANMA, H.; YOSHIMOTO, Y.; TANAKA, M., *Appl. Phys.* 40 (2001) 6099.
17. HOZUMI, A.; WU, Y.Y.; HAYASHI, K.; SUGIMURA, H.; TAKAI, O.; YOKOGAWA, Y.; KAMEYAMA, T., *Surface Science* 532 (2003) 1056.
18. TAN, I.H.; SILVA, M.L.P.; DEMARQUETTE, N.R., *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1019.
19. KUROSAWA, K.; TAKEZOE, N.; YANAGIDA, H.; MIYANO, J.; MOTOYAMA, Y.; TOSHIKAWA, K.; KAWASAKI, Y.; YOKOTANI, A., *Applied Surface Science* 168 (2000) 37.
20. MAGALHAES, W.L.E.; SOUZA, M.F., *Surface & Coatings Technology* 155 (2002) 11.
21. CARVALHO, R.A.M.; CARVALHO, A.T.; SILVA, M.L.P.; DEMARQUETTE, N.R.; ASSIS, O.B.G., *Química Nova* 28 (2005) 1006.
22. SILVA, A.N.R., *Estudo e caracterização do processo PECVD-TEOS para a deposição de filmes de óxido de silício e estudo das interfaces*. Tese de Doutorado (2000). EPUSP, São Paulo (SP).
23. NASCIMENTO, A.P.F.; SILVA, M.L.P.; GALEAZZO, E.; DEMARQUETTE, N.R., *Sensors and Actuators B91* (2003) 370.
24. SILVA, M.L.P.; TAN, I.H.; GALEAZZO, E., *Sensors & Actuators, B91* (2003) 362.
25. VERPOORTE, E.; ROOIJ, N.F., *Proceedings of the IEEE* 91 (2003) 930.