

## **APLICAÇÃO DA ELETROCAPILARIDADE NA MODIFICAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DE FILMES DEPOSITADOS EM PLASMAS DE ACETILENO TRATADOS COM PLASMAS DE SF<sub>6</sub>**

Alan Furlaneto, Elidiane Cipriano Rangel, Nilson C. da Cruz - Superfícies e Interfaces; Películas e Filamentos-Engenharia de Controle e Automação-Laboratório de Plasmas Tecnológicos -UNESP-Sorocaba.

Sabe-se há muito tempo que em escalas micrométricas a tensão superficial exerce influência dominante sobre o equilíbrio estático de fluidos. Por exemplo, em uma microcélula contendo pequenas quantidades de óleo e água, a ação da gravidade sobre o sistema é desprezível quando comparada às forças de interação molecular. Se a superfície inferior da célula for hidrofóbica, a configuração energeticamente favorável é aquela onde o óleo se espalha entre a superfície e a água. Um campo elétrico adequadamente aplicado é capaz de perturbar este equilíbrio estático, fazendo com que a água se aproxime da superfície hidrofóbica, expulsando o óleo para as laterais da célula. Com isto, pode-se modificar as propriedades ópticas do sistema. Um conjunto dessas microcélulas quando coordenadas organizadamente é capaz de gerar imagens. Esse conjunto é conhecido como papel eletrônico [1].

Para que uma baixa tensão seja capaz de produzir um campo elétrico efetivo aos propósitos do papel eletrônico é necessário que se utilize um condutor metálico revestido por um isolante que possua ao mesmo tempo alta resistividade e baixa molhabilidade. Uma técnica bastante eficaz para se produzir tais revestimentos é a polimerização a plasma ou PECVD [2,3] (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Com esta técnica, o eletrodo é recoberto com filmes finos depositados em plasmas gerados a partir de vapores orgânicos (hidrocarbonetos, organometálicos, etc.) puros ou misturados a outros gases.

Uma grande vantagem deste procedimento é que, modificando-se os parâmetros da deposição, pode-se produzir filmes com diferentes propriedades físicas e químicas. Os filmes depositados podem também ser expostos a outros plasmas para que suas características superficiais sejam modificadas, aumentando, por exemplo, sua hidrofobicidade.

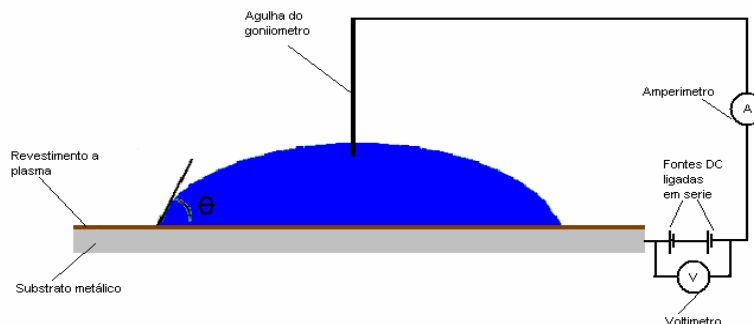
Neste trabalho, filmes foram depositados sobre aço a partir de plasmas de radiofrequência de hexametildisiloxano. Posteriormente, estas camadas foram revestidas por filmes depositados em plasmas de acetileno diluído em argônio. Após esta deposição, os revestimentos foram expostos a plasmas de hexafluoreto de enxofre, SF<sub>6</sub>, em diferentes condições.

Inicialmente as amostras de aço foram limpas em uma cuba ultrassônica com uma solução de detergente, em seguida em água e por ultimo em álcool isopropílico. As amostras limpas foram secadas em uma estufa a uma temperatura de 80° durante 40 min. Após o procedimento de limpeza as amostras foram tratadas através de imersão em plasmas de argônio (70W, 150mTorr, 1200s). Imediatamente após o tratamento, sem expor as amostras à atmosfera, plasmas de hexametildisiloxano foram empregados para a deposição da primeira camada de filme fino. Em seguida, novamente sem abrir o reator, a segunda camada do revestimento foi depositada utilizando plasmas de mistura de acetileno e argônio. Para essa deposição, que teve duração de 1200 s, as pressões parciais de acetileno e argônio foram 32 mTorr e 48 mTorr, respectivamente, e a potência da radiofrequência (RF) foi de 60W.

A última etapa do processo de produção dos revestimentos foi o tratamento superficial para tornar a superfície mais hidrofóbica. Para isso utilizou-se plasmas de hexafluoreto de enxofre, mantendo-se as condições de pressão e tempo de deposição constantes e iguais a 90mTorr e 120s e potência variável entre 10 e 100 W.

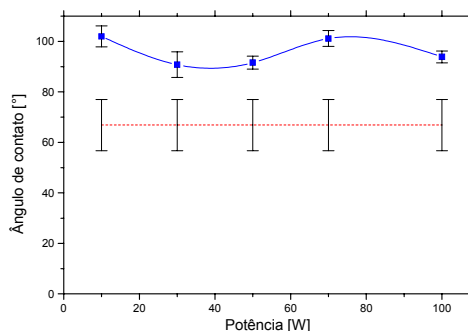
A interação superficial entre os filmes depositados e a água foram avaliadas a partir de medidas do ângulo de contato,  $\theta$ , conforme definido na figura 2. Tais medidas foram feitas com um goniômetro automatizado Ramé Hart 100-00. Um eletrômetro Keithley 6517 foi empregado para a determinação da resistividade elétrica superficial dos revestimentos. Investigações sobre a estrutura química dos filmes foram realizadas utilizando-se espectroscopia de absorção no infravermelho com um equipamento Jasco FTIR-410. Finalmente, para o estudo da variação de  $\theta$  em função do potencial elétrico, utilizou-se novamente o goniômetro Ramé Hart e duas fontes de tensão DC ajustáveis com duas saídas de 30 V cada, Tenma 72-2080 que, combinadas em série, disponibilizavam tensões ajustáveis entre zero e 120V. Um dos

terminais do conjunto de fontes foi conectado ao substrato metálico e o outro à agulha do goniômetro, que era mantida em contato com a gota do líquido depositado sobre o filme, conforme ilustrado na figura 1.



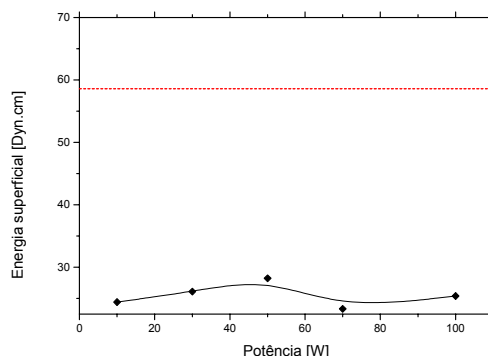
**Figura 1 – Esquema utilizado para o estudo da variação do ângulo de contato em função da diferença de potencial entre a água e o substrato metálico.**

A figura 2 mostra os resultados obtidos a partir da medida do ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície dos filmes após exposição aos plasmas de  $\text{SF}_6$ . Como pode ser observado, o tratamento provocou aumentos consideráveis nos ângulos de contato se comparados aos valores obtidos nos filmes como depositados. Os resultados mostram ainda que  $\theta$  variou pouco em função das diferentes potências dos plasmas de tratamento.



**Figura 2 Ângulo de contato da água sobre filmes de acetileno tratados com plasmas  $\text{SF}_6$  com diferentes potências. Medidas realizadas nove dias após a deposição. A linha pontilhada representa o ângulo de contato com o desvio padrão do filme sem tratamento.**

A exposição aos plasmas também resultou na modificação da energia livre,  $E_s$ , das superfícies tratadas. Esta propriedade é uma característica importante pois, de certa forma, fornece informações sobre a inércia da superfície. Enquanto superfícies com baixas energias têm maior propensão a permanecer inalteradas, superfícies com altas energias tendem a se modificar para reduzir suas energias livres. Como pode ser observado na figura 3, a energia superficial diminuiu drasticamente com após o tratamento e a variação da potência não provocou variações significativas de  $E_s$ .

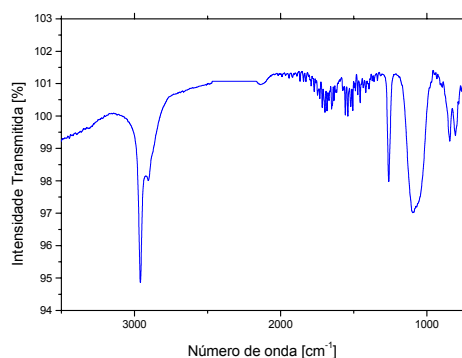


**Figura 3. Energia superficial total de filmes depositados em plasmas de misturas de acetileno com argônio e expostos a plasmas de SF<sub>6</sub> com diferentes potências. A linha pontilhada representa a energia superficial dos filmes sem tratamento.**

Como o tratamento superficial mostrou-se apenas fracamente dependente das condições do plasma e todos os filmes utilizados foram depositados nas mesmas situações, é provável que todos os filmes tenham a mesma resistividade elétrica.

Dessa forma, a resistividade elétrica foi medida apenas em uma amostra sem tratamento, obtendo-se o valor de  $2,6 \times 10^7 \pm 1,0 \times 10^6 \Omega/\square$ . Esta resistividade elétrica relativamente alta é importante, uma vez que um objetivo para esse trabalho é obter revestimentos com baixa condutividade de forma a evitar o fluxo de corrente entre o eletrodo-substrato e a agulha.

Os resultados obtidos com a espectroscopia de absorção no infravermelho são mostrados na figura 4. As principais absorções observadas são listadas na tabela 1 com suas respectivas ligações químicas.



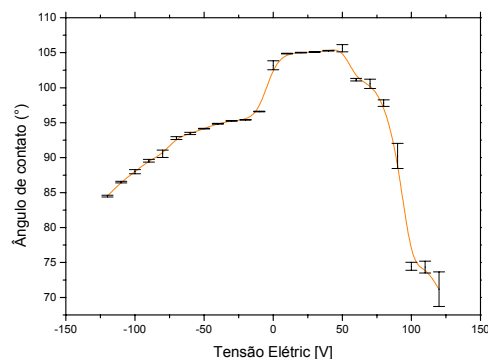
**Tabela 1 Ligações químicas e seus respectivos números de onda.**

Absorção (cm <sup>-1</sup> )	Modo de Vibração
2960	Estiramento de C-H em CH <sub>3</sub>
2900	Estiramento de C-H em CH <sub>2</sub>
1100	Estiramento de Si-O em Si-O-Si e Si-O-C
850	Estiramento de CH <sub>3</sub> em Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
800	Def. Ângulo de contato. De CH <sub>2</sub> em Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Si

**Figura 4. Espectro no infravermelho do filme.**

As ligações Si-C e Si-O são devidas ao filme depositado com hexametildisiloxano. Foram encontrados também ligações de carbono com hidrogênio em diferentes níveis de saturação, além de ligações O-H e C-O.

A figura 5 mostra o ângulo de contato em função da diferença de potencial entre o eletrodo e a agulha para um filme tratado com potência de 10 W em plasma de SF<sub>6</sub>.



**Figura 5. Variação da molhabilidade do filme em função da presença de diferentes tensões elétricas.**

A partir da figura 5 pode-se observar que o ângulo de contato variou sensivelmente em função da diferença de potencial independentemente de sua polaridade. A máxima variação alcançou valores próximos de 30 graus, fazendo o filme variar de hidrofóbico (perto de 100°) para hidrofílico (70°).

Com a execução desse trabalho, verificou-se a possibilidade de se produzir filmes com ótima aderência a substratos metálicos a partir da deposição de uma camada intermediária. Através da análise de absorção do infravermelho, observou-se a presença de ligações Si-C, o que favorece a aderência dos filmes.

O tratamento superficial com plasmas de hexafluoreto de enxofre provocou um acréscimo significativo no ângulo de contato dos filmes e a correspondente diminuição da energia superficial. Além disto, verificou-se que a variação da potência não causa nenhuma variação significativa em  $\theta$  e na energia superficial.

Finalmente, foram obtidos filmes com resistividades elétricas bastante elevadas, da ordem de  $10^7 \Omega/\square$  e a variação da tensão elétrica fez  $\theta$  variar aproximadamente 30° quando a tensão aplicada variou de zero a 120 V.

### Referências

1. R. A. Hayes, B. J. Feenstra, *Nature*, 425, 383 (2003).
2. H. Yasuda in *Plasma Polymerization*, Academic Press, New York, 1985.
3. E. C. Rangel, N. C. Cruz, M. A. Bica de Moraes, L. C. Kretly, *Nuclear Instrum. and Meth. B*, 141, 211 (1998).

**Bolsa:** CNPq/PIBIC.