

# DEPOSIÇÃO A PLASMA DE FILME A BASE DE ÓXIDO DE SILÍCIO EM AÇO ABNT 1010<sup>1</sup>

*Euclides Alexandre Bernardelli<sup>2</sup>  
Felipe Toledo<sup>3</sup>  
Cristiano Binder<sup>4</sup>  
Aloísio Nelmo Klein<sup>5</sup>  
Ana Maria Maliska<sup>5</sup>*

## Resumo

Neste trabalho foi realizada a deposição a plasma de um filme a base de óxido de silício em aço ABNT 1010. A deposição foi realizada em um reator de plasma com fonte DC pulsada na configuração cátodo-ânodo, sendo as amostras posicionadas no cátodo. O silício foi obtido a partir de um precursor líquido denominado hexametildissiloxano ( $C_6H_{18}OSi_2$ ), sendo este injetado dentro do reator na forma de vapor. A variável estudada foi a mistura de gases utilizadas para realizar a deposição, sendo utilizada uma atmosfera rica em oxigênio e uma atmosfera rica em hidrogênio. Foram realizadas caracterizações por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por deslocamento. Os resultados mostram que o hidrogênio torna o filme menos quebradiço e mais aderido ao substrato.

**Palavras-chave:** Deposição a plasma; Hexametildissiloxano; ABNT 1010.

## PLASMA DEPOSITION OF A SILICON OXIDE LAYER ON STEEL ABNT 1010

## Abstract

This work was performed by plasma deposition of a silicon oxide on steel ABNT 1010. The deposition was realized at a plasma reactor with DC pulsed source cathode-anode configuration, and the samples placed on the cathode. The silicon oxide was obtained from a liquid precursor called hexamethyldisiloxane ( $C_6H_{18}OSi_2$ ), which is injected into the reactor in vapor form. The variable studied was the mixture of gases used to conduct the deposition, and used an oxygen-rich atmosphere and an atmosphere rich in hydrogen. Characterizations were performed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and peeling. The results show that hydrogen makes the film less brittle and more adhered to the substrate.

**Keywords:** Plasma deposition; Hexamethyldisiloxane; ABNT 1010.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Tecnólogo em mecânica. Dr. Professor. Instituto Federal do Paraná / Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, Brasil.*

<sup>3</sup> *Graduando em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, Brasil.*

<sup>4</sup> *Engenheiro químico. Dr. Pós-doutorando. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, Brasil.*

<sup>5</sup> *Físico. Dr. Professor. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

Em muitos casos da engenharia a realização de tratamentos de superfície é suficiente para adequar um dado material a uma dada aplicação. Dentre as técnicas existentes para a realização de tratamento de superfície, têm-se os realizados a plasma. Neste o material pode ser submetido a diferentes atmosferas com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência à corrosão.

O recobrimento de superfícies por deposição a plasma de filmes a base de óxido de silício é um tratamento que esta cada vez mais sendo estudado. Estes filmes têm como característica alta resistência a corrosão em ambientes quentes. Nestes tratamentos, organossilícios, tais como tetraetoxisilano (TEOS;  $\text{Si}_2(\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5))_4$ ) e hexametildisiloxano (HMDSO;  $\text{O}_2(\text{Si}_2(\text{CH}_3)_3)_2$ ), puros ou com mistura com  $\text{O}_2$  ou óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), são utilizados.<sup>(1,2)</sup> Ambos TEOS e HMDSO não são tóxicos e nem explosivos, sendo muito mais seguros do que o silano.

A opção por moléculas orgânicas contendo silício é uma alternativa interessante por possibilitar tratar peças de grande volume e, pela possibilidade de se obter filmes mais dúcteis do que filmes puramente de óxido de silício. Estes podem sofrer fraturas como resultado da diferença do coeficiente de expansão térmica entre o substrato e o filme.<sup>(1)</sup> Para se obter filmes mais dúcteis a relação  $\text{O}_2$ /organossilícios deve ser controlada, atmosferas ricas em oxigênio resultam em filmes inorgânicos (ex.:  $\text{SiO}_2$ ) e atmosferas pobres em oxigênio resultam em filmes orgânicos (ex.:  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ ).

Bapin e Rudolf<sup>(3)</sup> realizaram deposição em um reator com fonte de microondas utilizando hexametildisiloxano, mostrando que a concentração de oxigênio na descarga é fator fundamental para se obter um filme de  $\text{SiO}_2$  sem a presença de carbono. Aumaille et al.<sup>(2)</sup> também fizeram deposições variando a relação  $\text{O}_2$ /organossilícios em um reator de radio frequência, mostrando que quanto atmosferas ricas em oxigênio favorecem a formação de filmes inorgânicos.

Existem ainda outros parâmetros que devem ser levados em consideração para se obter filmes orgânicos ou inorgânicos. Alguns trabalhos mostram que pulsando a descarga<sup>(4)</sup> ou alterando a potência da fonte de corrente<sup>(5,6)</sup> é possível modificar as propriedades mecânicas do filme, a composição química e a taxa de deposição. Estes autores mostram que é possível obter filmes com boa adesão ao substrato e com espessura homogênea.

Embora muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos, mais estudos ainda devem ser realizados com o intuito de aumentar a adesão deste filmes. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo mostrar a influência de atmosferas ricas em hidrogênio ou ricas em oxigênio na composição química e na adesão do filme depositado.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

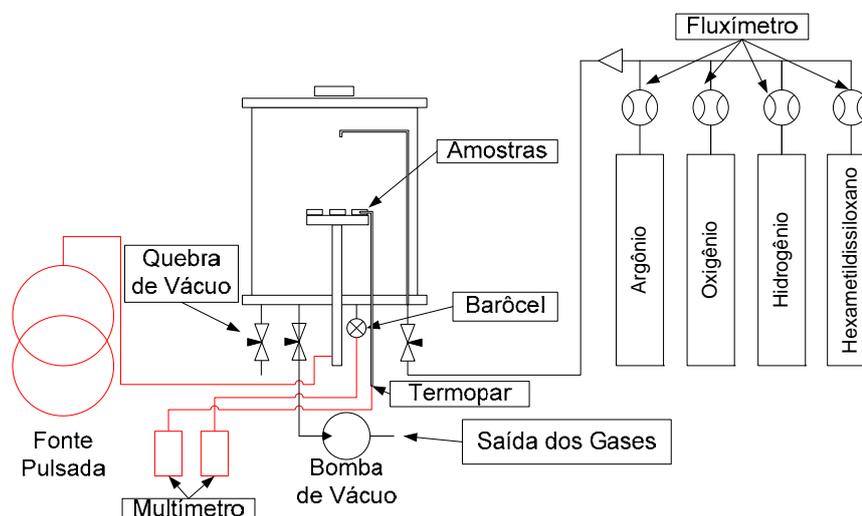
O material utilizado como substrato foi um aço ao baixo carbono, sendo constituído por aproximadamente 97,5% de ferro e 0,26% de carbono. Neste foram realizadas deposições a plasma de filmes a base de óxido de silício, utilizando como precursor o hexametildissiloxano (HMDSO;  $\text{O}_2(\text{Si}_2(\text{CH}_3)_3)_2$ ), adquirido junto a empresa Aldrich. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 1. O fluxo total de  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  foi escolhido com o objetivo de se ter um tempo de residência do gás suficiente para que ocorresse o craqueamento do HMDSO. Na primeira série de ensaios realizou-se a deposição a plasma utilizando somente fluxo de argônio e de

HMDSO. Nas outras duas séries de ensaios foi estudada a influência do oxigênio ou do hidrogênio na descarga, também na presença de argônio.

**Tabela 1.** Condições experimentais utilizadas nas deposições a plasma

Condição de Tratamento	Fluxo de gás (cm <sup>3</sup> /min)				Pressão (torr)	Tensão (V)	Temp. °C	Tempo (min)
	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ar	HMDSO				
A	-	-	45 (90%)	5 (10%)	1	500	250	25
B	-	10 (20%)	35 (70%)	5 (10%)	1	500	250	25
C	10 (20%)	-	35 (70%)	5 (10%)	1	500	250	25

A representação esquemática do reator de plasma é mostrada na Figura 1. Este é composto por uma fonte DC de corrente pulsada, um termopar posicionado na amostra, um sensor de pressão do tipo barôcel, uma bomba de vácuo capaz de fazer vácuo até 10<sup>-3</sup> torr e por fluxímetros para controle do fluxo de gases. Durante os tratamentos as amostras são posicionadas no cátodo.

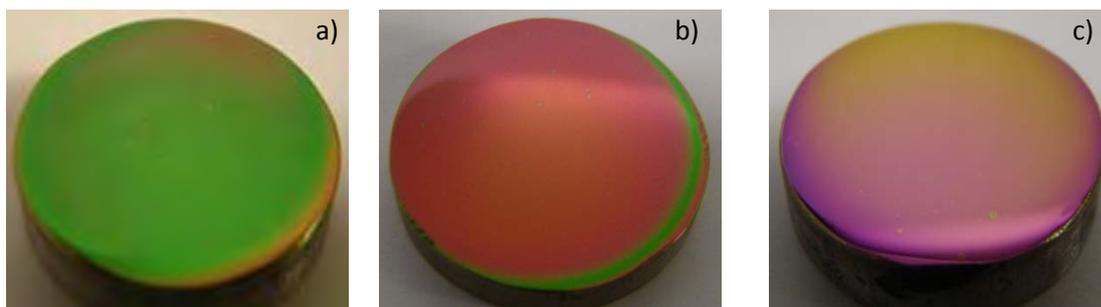


**Figura 1.** Representação esquemática do reator de plasma utilizado.

Antes e após a realização dos tratamentos a plasma, as amostras foram analisadas por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para verificar a adesão do filme ao substrato foram realizadas identificações de dureza rockwell com carga de 150 kg.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após os tratamentos por plasma foram feitas imagens das amostras utilizando uma câmera fotográfica, sendo o objetivo analisar a coloração do filme depositado (Figura 2). A superfície das amostras é totalmente cobertas pelo filme, mostrando que os tratamentos foram realizados com eficiência. Observa-se também que a coloração dos filmes é diferente para cada condição experimental.



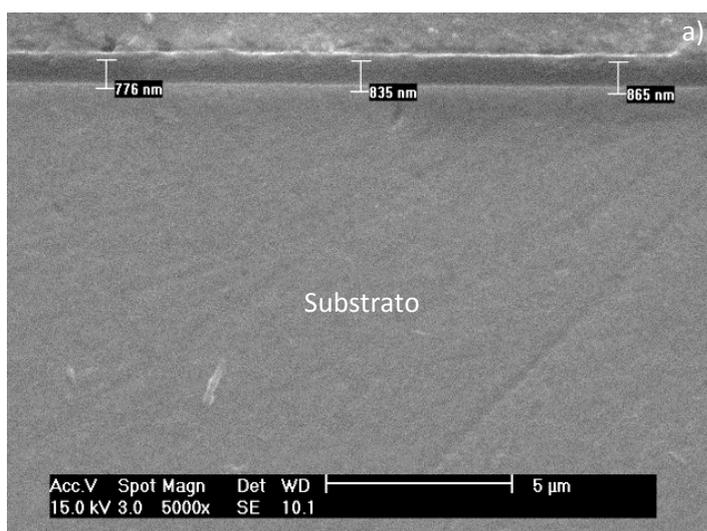
**Figura 2.** Imagem da superfície das amostras após os tratamentos: a) Condição A, deposição com plasma de Ar-HDMSO; b) Condição B, deposição com plasma de Ar-O<sub>2</sub>-HDMSO e; c) Condição C, deposição com plasma de Ar-H<sub>2</sub>-HDMSO.

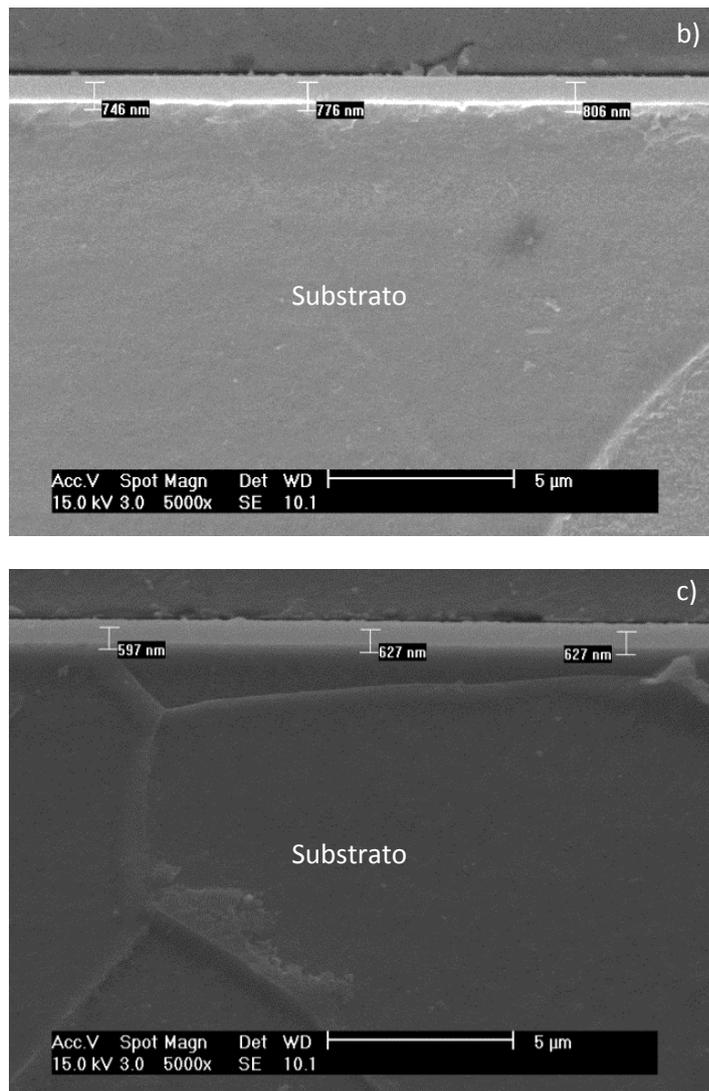
A coloração dos filmes das amostras da condição B (Figura 2b) são as que têm mais influência do substrato. Segundo Lasorsa, Morandob e Rodrigo<sup>(7)</sup> quanto maior a concentração de oxigênio no plasma, maior a formação de filmes inorgânicos. Estes têm como característica serem mais transparentes.

As análises realizadas por MEV são apresentadas na Figura 3. Observa-se por estas imagens que o filme formado é homogêneo e que a taxa de deposição foi o mesmo para todas as condições, tendo em vista que a espessura de camada pode ser considerada estatisticamente igual.

A caracterização de adesão dos filmes no substrato foi realizada através de identificações de dureza rockwell, sendo os resultados apresentados na Figura 4. Observa-se que utilizando hidrogênio na descarga (Figura 4c), a área deslocada é menor do que das outras duas condições. Já utilizando oxigênio na descarga (Figura 4b), a área deslocada é maior do que das outras duas condições.

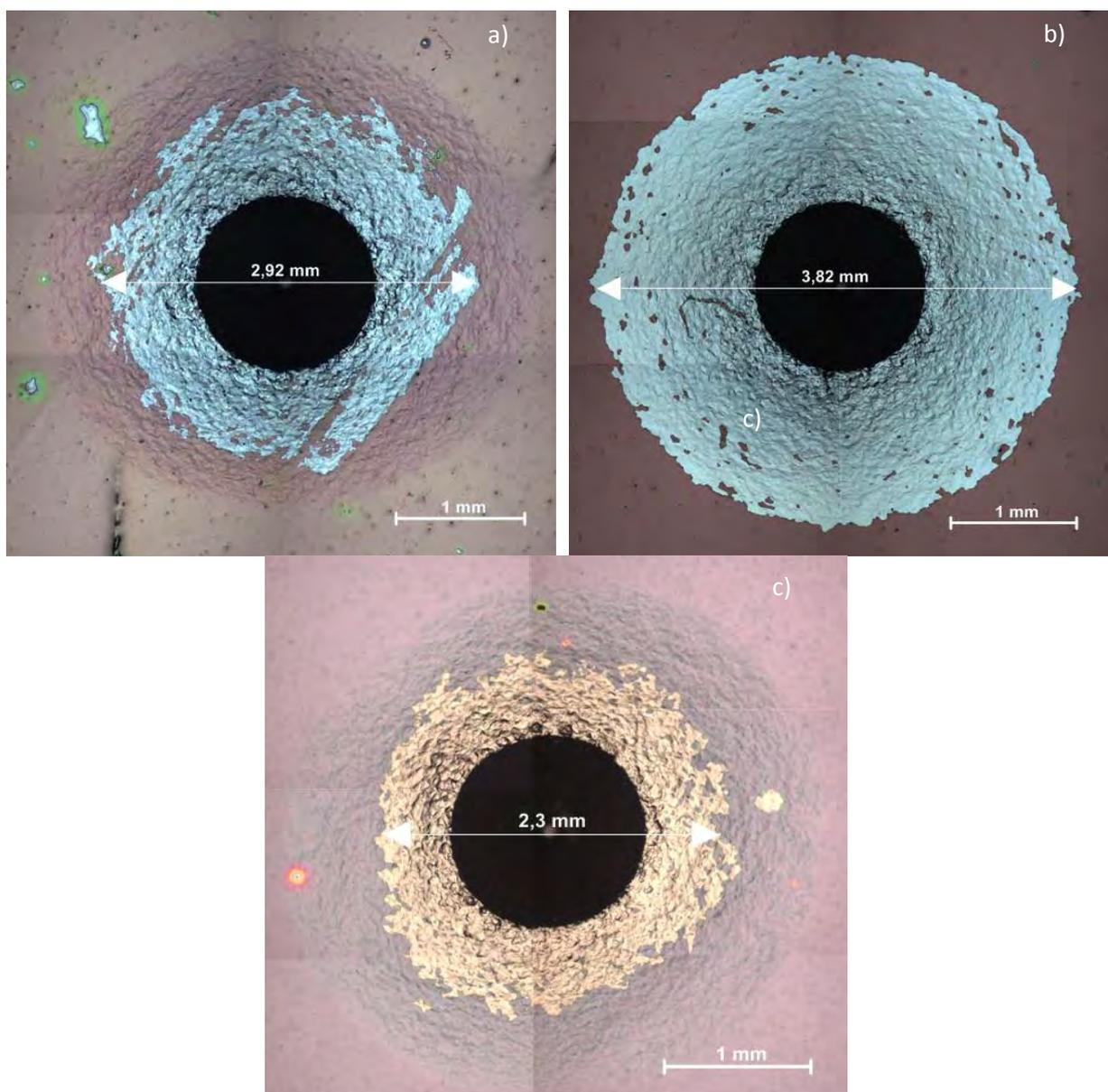
Este maior deslocamento da condição B mostra que o filme formado é mais quebradiço e menos aderido ao substrato. A introdução de oxigênio na descarga pode ter propiciado principalmente a formação de óxido de silício. Acredita-se ainda que tenha ocorrido a formação de óxido de ferro, fragilizando ainda mais o filme formado.





**Figura 3.** MEV do corte transversal das amostras mostrando a espessura da camada: a) Condição A, deposição com plasma de Ar-HDMSO; b) Condição B, deposição com plasma de Ar-O<sub>2</sub>-HDMSO e; c) Condição C, deposição com plasma de Ar-H<sub>2</sub>-HDMSO.

A introdução de hidrogênio no plasma deve ter aumentado a formação de um filme inorgânico e a redução de óxido de ferro. Este dois fatores juntos contribuíram para a formação de um filme mais dúctil e mais aderido ao substrato.



**Figura 4.** Mo da superfície das amostras após as impressões de dureza: a) Condição A, deposição com plasma de Ar-HDMSO; b) Condição B, deposição com plasma de Ar-O<sub>2</sub>-HDMSO e; c) Condição C, deposição com plasma de Ar-H<sub>2</sub>-HDMSO.

#### 4 CONCLUSÃO

Sendo o objetivo deste trabalho estudar a influência do oxigênio e do hidrogênio na deposição a plasma de filmes a base de óxido de silício, pode-se concluir que a utilização de oxigênio faz com que favoreça a formação de óxido de silício e de óxido de ferro, deixando o filme mais quebradiço e menos aderido ao substrato. Utilizando hidrogênio o comportamento se inverte, ou seja, este possivelmente diminui a quantidade de SiO<sub>2</sub> e de óxido de ferro, deixando o filme mais dúctil e mais aderido ao substrato.

#### Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPQ pelo apoio financeiro na forma de bolsa de estudo. Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural da UFSC pela

realização das caracterizações por MO e MEV. Ao LabMat-UFSC pela disponibilização dos equipamentos necessários para realização dos tratamentos a plasma.

## REFERÊNCIAS

- 1 GRAFF, G.L.; WILLIFORD, R.E.; BURROWS, P.E. Mechanisms of Vapor Permeation Through Multilayer Barrier Films: Lag Time Versus Equilibrium Permeation. *Journal Applied Physics*, v.96, p.1840, 2004.
- 2 AUMAILLE, K.; VALLE, C.; GRANIER, A.; GOULLET, A.; GABORIAU, F.; TURBAN, G. A comparative study of oxygen/organosilicon plasmas and thin  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ : Ims deposited in a helicon reactor. *Thin Solid Films*, v.359, p.188, 2000.
- 3 BAPIN, E.; RUDOLF, R. Deposition of  $\text{SiO}$  films from different organosilicon/ $\text{O}_2$  plasmas under continuous wave and pulsed modes. *Surface and Coatings Technology*, v.142-144, p.649, 2001.
- 4 WATANABE, Y.; SHIRATANI, M.; KUBO, Y.; OGAWA, I.; OGI, S. Effects of low-frequency modulation on rf discharge chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, v.53, p.1263, 1988.
- 5 SAMUKAWA, S.; FURUOYA, S. Time-modulated electron cyclotron resonance plasma discharge for controlling generation of reactive species. *Applied Physics Letters*, v.63, p.2044, 1993.
- 6 SUGAI, H.; NAKAMURA, K.; HIKOSAKA, Y.; NAKAMURA, M. Diagnostics and control of radicals in an inductively coupled etching reactor. *Journal Vacuum Science Technology*, v.13, p.887, 1995.
- 7 LASORSA, C.; MORAN DOB, P.J.; RODRIGOA, A. Effects of the plasma oxygen concentration on the formation of  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  films by low temperature PECVD. *Surface and Coatings Technology*, v.194, p.41, 2005.