

Deposición y activación de capas finas de Hexametildisiloxano sobre aluminio usando plasma de Argón y radiación ultravioleta en el vacío.

Tsai Garcia¹, Eugenio Rodriguez², Edison Bittencourt³, Zaida Jova⁴, Jose Trochmann⁵

¹Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, tsaigarcia@feq.unicamp.br

²Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, eugenio@ifi.unicamp.br

³Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, e_bittencourt@uol.com.br

⁴Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, zaguila@feq.unicamp.br

⁵Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, jl.trochmann@gmail.com

The development of clean and efficient technologies to replace traditional methods for solids surface treatment in processes related to adhesion is a very active area of research. Plasma treatment is an alternative to accomplish this aim. Plasma aid chemical deposition in vapour phase of Hexamethyldisiloxane on aluminium plates followed by an activation process using low pressure Argon plasma, and vacuum ultraviolet radiation (VUV) were used. This second step was carried out to improve the adhesion characteristics of the obtained films. The polymeric surface was directly exposed to the plasma and, in another process, plasma acted as a source of vacuum ultraviolet radiation. Different exposure times and inlet power were studied. The best results were obtained with 30 seconds of treatment. The surface energy was increased in 7 times after plasma exposure. Plasma VUV radiation alone was responsible for an increase of 4 times of surface energy. The VUV radiation contribution to the activation process is reported. The chemical nature of obtained films was studied with FTIR spectroscopy.

RESUMEN EXTENDIDO

En el campo de la adhesión vinculado con polímeros, las uniones polímero-metal son de especial interés, debido a que muchas aplicaciones industriales como embalajes, industria aeronáutica, automotriz, entre otros, exigen este tipo de uniones.

Para conseguir una adecuada adhesión, normalmente se usan tratamientos preliminares que eliminan impurezas y modifican la composición química y morfológica de las superficies a unirse. Estos tratamientos (abrasión, cromado, fosfatado, anodizado, etc.) son, normalmente, contaminantes y difíciles de monitorear, hecho que ha despertado interés por nuevas tecnologías, más limpias, eficientes y con posibilidades de efectuar un mejor control del proceso.

El uso de plasma se presenta como una tecnología alternativa para sustituir los tratamientos convencionales debido a su característica de ser altamente eficiente en la modificación superficial de polímeros y limpieza de metales (Egitto et al., 1994). El plasma a baja presión, que es usado en este trabajo, tiene las ventajas de usar pocos insumos, ser un proceso con muy poca generación de residuos y permitir efectuar operaciones diversas (limpieza de superficies, deposición de capas delgadas de polímeros, activación de superficies, etc.) con un único equipo.

En el presente trabajo se seleccionó Hexametildisiloxano (HMDSO) como monómero a ser polimerizado debido a que en procesos de polimerización por plasma con este material, pueden obtenerse capas finas con características anticorrosivas (Fernandes et al., 2002), generando una capa protectora cuando es aplicado sobre superficies metálicas. Como ventajas adicionales para una posible

aplicación industrial se tiene su baja toxicidad, fácil manipulación y disponibilidad a nivel comercial.

Sin embargo, el HMDSO por su naturaleza química no presenta propiedades adhesivas, lo que motivó a estudiar procesos de activación de las capas depositadas sobre aluminio, con el objetivo de obtener características adhesivas al aumentar su energía de superficie.

Para la polimerización se utilizó un sistema de deposición química en fase de vapor asistida por plasma (PECVD) con Hexametildisiloxano como monómero y Argón como co-reactante. El equipo de plasma usado (rf 13.56 MHz) fue diseñado y construido por el Instituto de Física Gleb Wataghin de la Universidade Estadual de Campinas (Rodríguez, 2004). Los parámetros de trabajo se establecieron a partir de parámetros reportados en la literatura (D'Agostino, 1993; Fang et al, 2001) y ensayos en el equipo de plasma usado. Los parámetros de deposición establecidos fueron: presión de HMDSO de 0.04 mbar, presión de Argón de 0.2 mbar, potencia de 30 W y tiempo de 15 min.

Para la caracterización del proceso de deposición y las capas finas depositadas se determinó velocidad de deposición (63 nm/min), espesor de la película (943 nm), índice de refracción (1.633), espectro de absorción (los filmes depositados absorben la radiación de una longitud de onda menor de 330 nm) y el espectro de absorción IR (Fig.1).

El proceso de activación se realizó por dos métodos: en el primero, las capas finas de HMDSO fueron expuestas directamente a la acción del plasma de Argón y, en el segundo, fueron expuestas únicamente a la acción de la radiación ultravioleta en el vacío (VUV) producida dentro del mismo plasma de Argón. Para esto se usó un cristal

óptico de LiF que permite el paso de la radiación de $0.14\mu\text{-}7\mu$ y actúa como barrera para los otros integrantes del plasma. Se determinó la influencia del tiempo en el rango de 15-60 segundos y la potencia en el rango de 30-60W. La mejor activación obtenida fue con un tiempo de 30 segundos y potencia de 60 W.

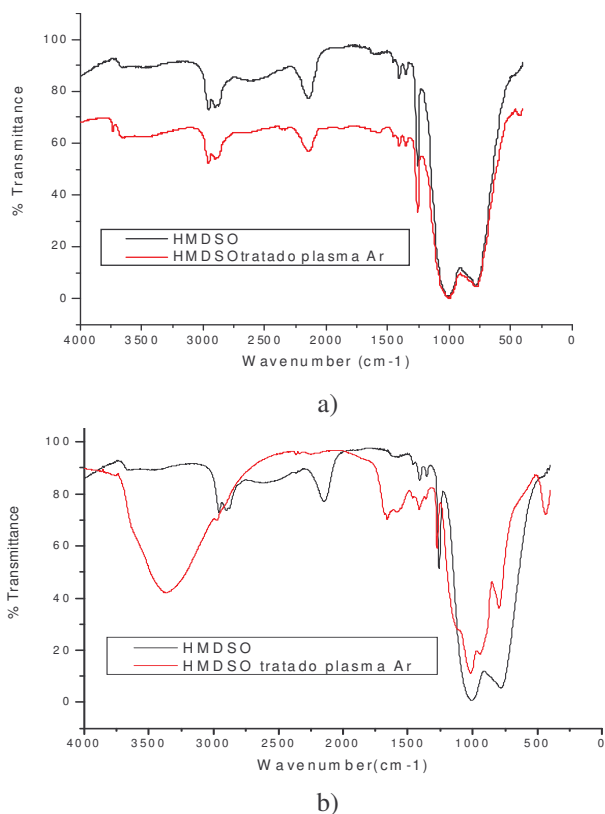


Fig. 2. Espectro IR para la capa de HMDSO activada por plasma de Argón, 13.56 MHz, 30 s y 60 W: a) 1 hora después de efectuado el tratamiento, b) 1 semana después de efectuado el tratamiento.

Para evaluar los resultados de los procesos de la activación de superficie del HMDSO se realizaron medidas de ángulo de contacto. A partir de esta medida se calculó la energía de la superficie antes y después del proceso de activación. Como resultado se observó que ambos métodos modificaron efectivamente la superficie de las capas finas de HMDSO, aunque en diferente

magnitud. Usando plasma de Argón se obtuvo un aumento en la energía de superficie de 7 veces respecto a la energía de superficie antes del proceso de activación, mientras que con el uso de VUV el aumento de energía de superficie obtenido fue de 4 veces.

Se analizaron los cambios químicos que sufre la superficie después del tratamiento mediante análisis de FTIR. Al analizar las capas de HMDSO 1 hora después de efectuado los tratamientos no se observa modificación química en la superficie en ninguno de los dos casos. Sin embargo, 1 semana después las capas tratadas con plasma de Argón presentan una importante modificación química, con incorporación de grupos funcionales -OH en la superficie como se verifica en la Fig. 1, mientras que las capas modificadas por la radiación VUV no presentan modificación química, estas mantienen su composición química aun 5 semanas después de efectuado el tratamiento. Este resultado permite afirmar que existe una clara diferencia en la naturaleza química del proceso de activación cuando se usa plasma de Argón y cuando se usa únicamente la radiación ultravioleta en el vacío.

REFERENCIAS

- D'Agostino R, *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers*, San Diego, Academic Press, Inc, 1993.
- Egitto F D, Matienzo J L, *Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement*. IBM J. Res. Develop. Vol. 38, No. 4. July 1994. <http://www.research.ibm.com/journal/rd/384/egitto.pdf>. Access in 01/07/2007
- Fang J, Chen H, Xu X, *Studies on plasma Polymerization of hexamethyldisiloxane in the presence on different carrier gases*, Journal of Applied Polymer Science. Vol 80, pp 1434-1438. (2001).
- Fernandes J C S, Ferreira M G S, Haddaw D B, Goruppa A, Short R, Dixon D G, "*Plasma-polymerized coatings used as pre-treatment for aluminum alloys*". Surface and Coatings Technology, Vol. 154, pp 8-13. (2002).
- Rodriguez E, "*Fabricação de multicamadas de Quantum Dots de PbTe por laser ablation*", Tese de Doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil,(2004).