



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Pedro Afonso Ribeiro Restolho Mateus

**INOVAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO E
PRODUÇÃO DE LOGÓTIPOS PARA A INDÚSTRIA
DO AUTOMÓVEL**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, na especialidade de Projeto e Produção, orientada pela Professora Doutora Sandra Maria Fernandes Carvalho e apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica, da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2022

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Inovação no Desenvolvimento e Produção de Logótipos para a Indústria do Automóvel

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

Innovation in the Development and Production of Logos for the Automotive Industry

Autor

Pedro Afonso Ribeiro Restolho Mateus

Orientadora

Sandra Maria Fernandes Carvalho

Júri

Presidente

Professora Doutora Ana Sofia Figueira Ramos
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra
Professora Doutora Sandra Maria Fernandes Carvalho

Orientadora

Professora Associada com Agregação da Universidade de Coimbra

Vogais

Investigador Doutor Diogo Cavaleiro
Investigador Doutoramento da Universidade de Coimbra

Colaboração Institucional

1 2



9 0

UNIVERSIDADE D
COIMBRA

**Universidade de
Coimbra**

Coimbra, Setembro, 2022

The scientist discovers a new type of material or energy and the engineer discovers a
new use for it.

Gordon Lindsay Glegg, 1981.

À minha família

Agradecimentos

A presente dissertação é o resultado de vários meses de trabalho, abdições, esforços e resiliência que com vários contratemplos foi realizada com bastante sucesso. Gostaria de agradecer a algumas pessoas que contribuíram para a conclusão desta importante etapa da minha vida académica e às quais possuo uma profunda gratidão.

Em primeiro lugar aos meus pais, que sempre me incentivaram de forma incansável a alcançar o sucesso ao longo de todo o caminho académico, pela paciência, esforços e carinho ajudando-me sempre a superar-me. Agradecer também aos meus dois irmãos, peças chave na minha vida, por toda a experiência partilhada, ajudas prestadas e por colaborarem sempre comigo.

Em segundo lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Sandra Carvalho, pelo seu interesse, dedicação, disponibilidade prestada ao longo dos últimos meses, orientando-me sempre na direção correta.

Gostaria de prestar um especial agradecimento ao Professor Doutor Nuno Figueiredo e Professora Doutora Pooja Sharma, pelo auxílio direto na orientação, realização e caracterizações realizadas ao longo de toda a dissertação. Ambos prestaram um acolhimento, amabilidade e prontidão a ajudar, partilhando sempre os seus conhecimentos dos quais estarei eternamente grato.

Aos meus amigos dos quais compartilhei toda uma vida académica recheada de experiências únicas, tornando os últimos cinco anos inesquecíveis, um especial agradecimento.

Para finalizar, gostaria também de agradecer ao projeto *i9LOGO* nº POCI-01-0247-FEDER-072607, Inovação no desenvolvimento e produção de logótipos para a indústria automóvel, pela oportunidade na realização deste projeto.

Resumo

A deposição de revestimentos finos por pulverização catódica em substratos poliméricos é um tema ainda pouco estudado na literatura existente. Nesta dissertação de mestrado, foi abordado o sistema de deposição, pulverização catódica, em amostras de poliamida e policarbonato com o principal objetivo de obter cor ouro-dourado (Ti-N) e cor cromada (Cr), mas mantendo a qualidade dos filmes observados noutros substratos, tais como metais ou semicondutores.

Numa primeira abordagem do estudo do sistema Ti-N por pulverização catódica em amostras poliméricas, foi otimizada a cor obtida na superfície interface filme/ar, sendo necessário o estudo de curvas de histerese e a análise do efeito de aplicação de polarização (*bias*). Destacando a caracterização de cor utilizando o sistema CIE a^* b^* , também foram realizadas outras caracterizações que ajudaram na obtenção do melhor resultado.

Após se observar a cor ouro-dourado na interface filme/ar, verificou-se que esta cor não era a mesma na interface filme/substrato. Assim, foram estudadas as razões para esta discrepância.

Seguiu-se a otimização da cor na interface filme/substrato, sendo baseada em três estratégias que levaram a uma aproximação de cor entre as duas interfaces, mas também a uma melhoria ótica, aproximando-se mais da cor ouro-dourado e uma melhoria da qualidade do filme depositado.

O segundo sistema abordado foi a deposição de Cr por pulverização catódica, sendo extensivamente analisado o processo de plasma *etching* com o objetivo de melhorar a adesão do revestimento aos substratos poliméricos, minimizar a incorporação de defeitos no filme e de obter os melhores valores de refletividade.

Por fim, demonstrou-se a utilização do processo de máscara na combinação dos estudos previamente referidos, com a deposição dos dois sistemas Ti-N e Cr num mesmo substrato.

Palavras-chave: Substratos Poliméricos, Pulverização Catódica, Ti-N, Cr, Plasma *Etching*, Revestimentos Decorativos.

Abstract

The deposition of thin coatings by sputtering on polymeric substrates is a topic that has not yet been studied in the existing literature. In this master's thesis, two deposition systems were approached in samples of polyamide and polycarbonate with the main objective of obtaining gold color (Ti-N) and chrome color (Cr), while maintaining the quality of the films observed on other substrates, such as metals or semiconductors.

In a first approach to the study of the Ti-N system by sputtering in polymer samples, the color obtained at the film/air interface surface was optimized, requiring the study of hysteresis curves and the analysis of the effect of applying *bias*. Highlighting the color characterization using the CIE a* b* system, other characterizations were also performed that helped to obtain the best result.

This was followed by the optimization of the color at the film/substrate interface, based on three strategies that led to an approximation of color between the two interfaces, but also to an optical improvement, getting closer to the gold color and an improvement in the quality of the deposited film.

The second system addressed was the deposition of Cr by sputtering, and the plasma *etching* process was extensively analyzed in order to improve the adhesion of the coating to the polymeric substrates, minimize the incorporation of defects in the film and to obtain the best reflectivity values.

Finally, the use of the masking process was demonstrated in the combination of the previously mentioned studies, with the deposition of the two systems Ti-N and Cr on the same substrate.

Keywords: Polymeric Substrates, Sputtering, Ti-N, Cr, Plasma *Etching*, Decorative Coatings.

Índice

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xv
Simbologia e Siglas	xvii
Simbologia.....	xvii
Siglas	xix
1. Introdução	1
1.1. Objetivos.....	1
1.2. Contexto e motivação	1
1.3. Conteúdo da tese	2
2. Revisão do Estado da Arte.....	3
2.1. Regulamento REACH.....	3
2.2. Processo de eletrodeposição	5
2.3. Sputtering (pulverização catódica)	6
2.3.1. Modo magnetrão.....	8
2.3.2. Modo reativo	9
2.4. Nitreto de titânio (Ti-N).....	9
2.5. Crómio hexavalente	10
2.6. Morfologia dos filmes finos.....	11
2.7. Máscaras na deposição.....	12
3. Procedimento Experimental	15
3.1. Câmara de deposição	15
3.2. Substratos.....	16
3.2.1. Limpeza e fixação dos substratos	19
3.3. Curvas de histerese	19
4. Técnicas de Caracterização	21
4.1. Caracterização ótica	21
4.1.1. Análise CIE L* a* b*	21
4.1.2. Microscopia ótica	22
4.2. Caracterização da microestrutura e morfologia	24
4.3. Caracterização química.....	24
4.4. Caracterização térmica.....	25
4.4.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	25
4.4.2. Termopar para medida da temperatura de deposição	25
4.5. Caracterização de ligações e grupos funcionais	26
4.6. Medição de tensões	26
4.7. Medição de espessuras.....	27
4.8. Caracterização de adesão	27
5. Resultados para o Sistema Ti-N	29
5.1. Seleção da potência aplicada no alvo.....	29
5.2. Otimização da cor na interface filme/ar.....	30

5.2.1.	Curva de histerese em modo <i>floating</i> (1600W)	30
5.2.2.	Seleção de <i>bias</i> (-50 V, -65 V, -80 V).....	35
5.2.3.	Curva de histerese com <i>bias</i> -65V.....	38
5.2.4.	Resumo da secção 5.2	41
5.3.	Otimização da cor na interface filme/substrato	42
5.3.1.	Estratégia 1	44
5.3.2.	Estratégia 2.....	50
5.3.3.	Estratégia 3.....	55
5.3.4.	Resumo da secção 5.3	62
6.	Resultados para o Sistema Cr.....	67
6.1.	Seleção da potência aplicada no alvo	67
6.2.	Seleção dos parâmetros plasma <i>etching</i>	67
6.2.1.	Análise de resultados.....	69
6.3.	Resumo do capítulo 6	72
7.	Resultados para a Deposição com Máscara dos Sistemas de Ti-N/Cr.....	75
8.	Conclusões	77
8.1.	Sistema Ti-N.....	77
8.2.	Sistema Cr.....	78
8.3.	Deposição com máscara dos sistemas de Ti-N/Cr.....	79
8.4.	Sugestões para trabalhos futuros	79
	Referências Bibliográficas	81
	Apêndice A.....	85
	Apêndice B.....	87
	Apêndice C	95
	Apêndice D.....	99
	Apêndice E	103
	Apêndice F	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema do processo de eletrodeposição adaptado de [5].	6
Figura 2.2. Morfologia dos filmes finos adaptada de [22].	11
Figura 2.3. Exemplos logotipos automóveis, com cores douradas (Ti-N) e cromadas (Cr).	13
Figura 3.1. Exemplificação num polímero depositado da interface filme/ar e filme/substrato.	16
Figura 3.2. Temperatura de transição vítrea PA.	17
Figura 3.3. Temperatura de transição vítrea PC.	17
Figura 3.4. Caracterização FTIR ao substrato PA.	18
Figura 3.5. Caracterização FTIR ao substrato PC.	18
Figura 4.1. Sistema CIE L* a* b* adaptado de [32].	22
Figura 4.2. Variação do número de <i>pinholes</i> por 400 mm ² versus rugosidade de superfície, adaptado de [35].	23
Figura 4.3. Posição da fita adesiva sobre a amostra antes de ser arrancada, adaptado de [32].	28
Figura 4.4. Classificação da adesão do revestimento nas amostras, adaptado da norma BS EN ISO 2409 [32].	28
Figura 5.1. Gráfico de evolução da temperatura do porta-substratos com o tempo de deposição.	29
Figura 5.2. Curvas de histerese da voltagem e da corrente do alvo, para uma potência constante de 1600W.	31
Figura 5.3. Gráfico CIE a*b* no lado depositado do vidro e do silício para a deposição a P = 1600W em modo <i>floating</i> com variação do fluxo de N ₂ .	31
Figura 5.4. Micrografias SEM dos filmes depositados em silício (vista de topo e vista transversal), em função do fluxo de N ₂ .	34
Figura 5.5. Gráfico CIE a*b* no lado depositado do vidro e do silício para a deposição com P = 1600 W, 8 sccm N ₂ e com variação de <i>bias</i> aplicada no porta-substratos.	36
Figura 5.6. Micrografias SEM dos filmes depositadas em silício (vista de topo e vista transversal), para P = 1600 W, 8 sccm de N ₂ e com variação de <i>bias</i> aplicada no porta-substratos.	37
Figura 5.7. Comparação de curvas de histerese com e sem aplicação de <i>bias</i> -65V para a mesma potência.	38
Figura 5.8. CIE a* b* obtido no lado depositado do vidro e do silício para P = 1600 W, <i>bias</i> =-65V e diferentes fluxos de N ₂ .	39

Figura 5.9. Micrografias SEM dos filmes depositadas em silício (vista de topo e vista transversal), tendo como condições de deposição $P = 1600 \text{ W}$, $bias = -65 \text{ V}$ e diferentes fluxos de N_2	40
Figura 5.10. Evolução da caracterização realizada ao longo do subcapítulo 5.2 para os substratos vidro e silício.....	42
Figura 5.11. Imagem SEM com as duas zonas analisadas por EDS (espectro 1 e espectro 2).	43
Figura 5.12. Comparação de resultados obtidos na análise CIE $a^* b^*$ à deposição com e sem pausa após limpeza realizada no substrato a) Poliamida 12 e b) Policarbonato.	46
Figura 5.13. Teste de adesão realizado às amostras poliméricas com pausa entre limpeza da câmara de deposições e respetiva deposição.....	47
Figura 5.14. Teste de adesão realizado às amostras poliméricas sem pausa entre limpeza da câmara de deposições e respetiva deposição.....	47
Figura 5.15. Comparação do número de <i>pinholes</i> pequenos vs grandes realizado às deposições com pausa vs sem pausa após limpeza, nos substratos poliméricos PA e PC.	48
Figura 5.16. Gráfico de CIE a^*b^* para filmes depositados usando parâmetros iguais na pré-limpeza e na deposição, variando apenas os tempos de pré-limpeza do alvo para os substrato PA e PC.	51
Figura 5.17. Análise CIE a^*b^* entre a estratégia 1 e estratégia 2 para o substratos PA e PC.	51
Figura 5.18. Teste de adesão realizado às amostras poliméricas da deposição com 5min de limpeza.	52
Figura 5.19. Caracterização de número de <i>pinholes</i> pequenos vs grandes realizado aos substratos poliméricos na deposição com 5min de limpeza.	53
Figura 5.20. Deposições no substrato PA e PC com parâmetros iguais, utilizando <i>bias</i> de -300V e diferentes tempos para a limpeza da câmara de deposições.....	56
Figura 5.21. Análise CIE a^*b^* entre a estratégia 2 e estratégia 3 para o substrato PA e PC.	56
Figura 5.22. Teste de adesão realizado às amostras poliméricas na deposição cuja limpeza utilizou <i>bias</i> = -300V.	57
Figura 5.23. Caracterização do número de <i>pinholes</i> pequenos vs grandes realizado aos substratos poliméricos, na deposição cuja limpeza utilizou <i>bias</i> = -300V.	58
Figura 5.24. Imagem SEM com as duas zonas analisadas por EDS (espectro 3 e espectro 4).	59
Figura 5.25. Resumo das análises CIE a^*b^* realizadas durante as estratégias de otimização de cor, para os quatro polímeros em estudo.	63
Figura 5.26. Resumo das análises do número de <i>pinholes</i> realizadas durante as estratégias de otimização de cor na interface filme/substrato, para o PA e PC.	64

Figura 5.27. Resumo da análise das tensões residuais realizadas durante as estratégias de otimização de cor na interface filme/substrato.....	65
Figura 6.1. Refletividade do substrato PA em função do comprimento de onda à esquerda e a respetiva legenda das condições de plasma <i>etching</i> à direita.	69
Figura 6.2. Refletividade do substrato PC em função do comprimento de onda à esquerda e a respetiva legenda das condições de plasma <i>etching</i> à direita.	69
Figura 6.3. Caracterização do número de <i>pinholes</i> pequenos <i>versus</i> grandes realizado ao substrato polimérico PA, em função das características aplicadas no plasma <i>etching</i>	70
Figura 6.4. Caracterização do número de <i>pinholes</i> pequenos <i>versus</i> grandes realizado ao substrato polimérico PC, em função das características aplicadas no plasma <i>etching</i>	70
Figura 6.5. Análise de tensões residuais ao silício consoante as condições de plasma <i>etching</i>	72
Figura A. 1. Curvas de histerese de pressão (mbar) para potências de 400W, 800W, 1200W e 1600W.	85
Figura B. 1. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição com pausa após limpeza cujo substrato fora PA fusco.	87
Figura B. 2. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição com pausa após limpeza cujo substrato fora PA refletor.	87
Figura B. 3. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição com pausa após limpeza cujo substrato fora PC fusco.....	87
Figura B. 4. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição com pausa após limpeza cujo substrato fora PC refletor.....	88
Figura B. 5. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição sem pausa após limpeza cujo substrato fora PA fusco.	88
Figura B. 6. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição sem pausa após limpeza cujo substrato fora PA refletor.....	88
Figura B. 7. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição sem pausa após limpeza cujo substrato fora PC fusco.	89
Figura B. 8. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição sem pausa após limpeza cujo substrato fora PC refletor.	89
Figura B. 9. Análise microscópica da deposição com pausa após limpeza do substrato PA fusco com amplificação de 10x.	89
Figura B. 10. Análise microscópica da deposição com pausa após limpeza do substrato PA refletor com amplificação de 10x.	90
Figura B. 11. Análise microscópica da deposição com pausa após limpeza do substrato PC fusco com amplificação de 10x.	90

Figura B. 12. Análise microscópica da deposição com pausa após limpeza do substrato PC refletor com amplificação de 10x.....	91
Figura B. 13. Análise microscópica da deposição sem pausa após limpeza do substrato PA fusco com amplificação de 10x.....	91
Figura B. 14. Análise microscópica da deposição sem pausa após limpeza do substrato PA refletor com amplificação de 10x.....	92
Figura B. 15. Análise microscópica da deposição sem pausa após limpeza do substrato PC fusco com amplificação de 10x.....	92
Figura B. 16. Análise microscópica da deposição sem pausa após limpeza do substrato PC refletor com amplificação de 10x.....	93
Figura C. 1. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição com 5min de limpeza cujo substrato fora PA fusco.....	95
Figura C. 2. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição com 5min de limpeza cujo substrato fora PA refletor.	95
Figura C. 3. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição com 5min de limpeza cujo substrato fora PC fusco.....	95
Figura C. 4. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição com 5min de limpeza cujo substrato fora PC refletor.....	96
Figura C. 5. Análise microscópica da deposição com 5min de limpeza do substrato PA fusco com amplificação de 10x.....	96
Figura C. 6. Análise microscópica da deposição com 5min de limpeza do substrato PA refletor com amplificação de 10x.....	97
Figura C. 7. Análise microscópica da deposição com 5min de limpeza do substrato PC fusco com amplificação de 10x.....	97
Figura C. 8. Análise microscópica da deposição com 5min de limpeza do substrato PC refletor com amplificação de 10x.....	98
Figura D. 1. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição cuja limpeza utilizou <i>bias</i> = -300v, no substrato PA fusco.....	99
Figura D. 2. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição cuja limpeza utilizou <i>bias</i> = -300v, no substrato PA refletor.....	99
Figura D. 3. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição cuja limpeza utilizou <i>bias</i> = -300v, no substrato PC fusco.....	99
Figura D. 4. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para a deposição cuja limpeza utilizou <i>bias</i> = -300v, no substrato PC refletor.....	100
Figura E. 1. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.	103

Figura E. 2. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.....	103
Figura E. 3. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.....	103
Figura E. 4. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.....	104
Figura E. 5. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.....	104
Figura E. 6. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.....	104
Figura E. 7. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.....	105
Figura E. 8. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.....	105
Figura E. 9. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.....	105
Figura E. 10. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.....	106
Figura E. 11. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.....	106
Figura E. 12. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.....	106
Figura E. 13. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.....	107
Figura E. 14. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PA.....	107
Figura E. 15. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	107
Figura E. 16. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	108
Figura E. 17. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	108
Figura E. 18. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	108
Figura E. 19. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	109
Figura E. 20. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	109
Figura E. 21. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	109

Figura E. 22. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	110
Figura E. 23. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	110
Figura E. 24. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	110
Figura E. 25. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	111
Figura E. 26. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	111
Figura E. 27. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	111
Figura E. 28. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de <i>pinholes</i> para as diferentes condições de plasma <i>etching</i> , no substrato PC.....	112
Figura F. 1. Análise FTIR realizada ao substrato PA, após a deposição do processo de plasma <i>etching</i> definido no capítulo 6.	113
Figura F. 2. Análise FTIR realizada ao substrato PC, após a deposição do processo de plasma <i>etching</i> definido no capítulo 6.	113

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Amostras poliméricas PA e PC.....	16
Tabela 5.1. Valores de % at. dos componentes, razão Ti/N e taxa de deposição.....	33
Tabela 5.2. Valores de %at. elementar, razão Ti/N e taxa de deposição em função da <i>bias</i> aplicada.....	36
Tabela 5.3. Valores de % at. elementar, razão Ti/N e taxa de deposição em função do fluxo de N ₂	39
Tabela 5.4. Amostras poliméricas obtidas com P=1600W, <i>bias</i> = -65V e fluxo de N ₂ = 10.5sccm.....	42
Tabela 5.5. Valores de %at. e rácio de teor de Ti/N.....	44
Tabela 5.6. Valores de % at. elementar, razão Ti/N e taxa de deposição em função da espessura do filme.	44
Tabela 5.7. Resumo dos substratos que se encontram ou não fissurados, sendo analisadas as duas deposições em estudo (com/sem pausa após limpeza), respetivamente. ...	48
Tabela 5.8. Amostras poliméricas obtidas após deposição otimizada na estratégia 1.....	50
Tabela 5.9. Resumo dos resultados de fissuração, após 5 min de pré-limpeza do alvo e deposição.	53
Tabela 5.10. Fotografias das amostras poliméricas obtidas após deposição otimizada na estratégia 2.....	55
Tabela 5.11. Resumo dos substratos que se encontram ou não fissurados, após deposição cuja limpeza da câmara de deposições utilizou como <i>bias</i> -300V.....	58
Tabela 5.12. Composição química e razão Ti/N dos pontos destacados na Figura 5.24.....	60
Tabela 5.13. Composição química, razão Ti/N e taxa de deposição.	60
Tabela 5.14. Amostras poliméricas obtidas após deposição otimizada na estratégia 3.....	62
Tabela 6.1. Condições de aplicação de plasma <i>etching</i> à deposição de Cr.	68
Tabela 6.2. Possível fissuração dos revestimentos nos substratos poliméricos PA e PC, respetivamente, com as diferentes condições de aplicação de plasma <i>etching</i> à deposição de Cr.	71
Tabela 6.3. Amostras poliméricas obtidas após deposição de 100nm de crómio.	73
Tabela 7.1. Fotografia das amostras poliméricas após deposição combinada dos sistemas Ti-N/Cr.....	76

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

A – Amperímetro
*a ** – Coordenada Vermelho-Verde
Ar – Árgon
at. % – Percentagem atômica
*b ** – Coordena Amarelo-Azul
C – Cátodo
cm – Centímetro
Cr – Crómio
Cr⁺³ – Crómio trivalente
Cr⁺⁶ – Crómio hexavalente
DC – Corrente contínua
e – Eletrão
E0 ... 3 – Estratégias zero a três de otimização
Es – Módulo de Young
eV – Eletrão-Volt
f – Frequência
kg – Quilograma
kHz – Kiloherzt
*L ** – Luminosidade
L/s – Litros por segundo
M – Ânodo metálico
M⁺ – Ião metálico com carga positiva
mbar – Milibar
min – Minuto
mm – Milímetro
N – Newton

N_2 – Nitrogénio
 nm – Nanómetro
 N^o – Número
O – Oxigénio
 P – Potência
 PA – Poliamida 12
Pa – Pascal
 PC – Policarbonato Macrolon Crystal
PDC – Corrente contínua pulsada
 r – Raio
R – Retificador
rpm – Rotações por minuto
 $sccm$ – Standart cubic centimeters per minute
 sec – Segundos
 T – Tempo
 $T_{desligado}$ – Tempo desligado
 t_f – Espessura do filme
 T_f – Temperatura de fusão do filme
 T_g – Temperatura de transição vítrea
 T_{ligado} – Tempo ligado
 $T_{periodo}$ – Período
 t_s – Espessura do substrato
 T_s – Temperatura do substrato
 T_{pulso} – Tempo de pulso
 Ti – Titânio
Ti – N – Nitreto de titânio
 V – Volt
 V – Voltímetro
 W – Watt
 μm – Micrómetro
 σ_f – Tensões Residuais

ν_s – Coeficiente de Poisson

°C – Graus Celsius

ΔE – Distância de cor tridimensional entre dois pontos

Siglas

ATR – Attenuated Total Reflectance

CC – Corrente Contínua

CE – Conformité Européenne

CIE – Commission Internationale de l'Éclairage's

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

DSC – Differential Scanning Calorimetry

ECHA – European Chemicals Agency

EDS – Espetroscopia de raio X por Dispersão de Energia

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy

ISO – International Organization for Standardization

PDC – Corrente Contínua Pulsada

PDV – Physical Vapour Deposition

REACH – Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals

SE – Eletrões Secundários

SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento

SVHC – Substance of Very High Concern

UV – Radiação Ultravioleta

1. INTRODUÇÃO

1.1. Objetivos

O trabalho apresentado nesta dissertação de mestrado, tem como objetivo principal a obtenção da cor ouro-dourado, através do estudo do sistema Ti-N e da cor cromada, através do estudo do sistema Cr, em amostras poliméricas transparentes de poliamida 12 (PA) e policarbonato macrolon crystal (PC) pelo processo de pulverização catódica. Apesar do principal foco ser a cor, a qualidade do revestimento depositado também é um fator chave, tendo sido procuradas condições de deposição que formassem filmes com menor número de defeitos, requisito fundamental para a indústria automóvel.

1.2. Contexto e motivação

A procura por soluções/processos ecológicos nos dias de hoje é cada vez mais comum na sociedade. Com a implementação do regulamento REACH, processos como a eletrodeposição foram sendo substituídos, nomeadamente a eletrodeposição do crómio hexavalente.

Utilizando a indústria automóvel como exemplo, uma viatura ao ter menor massa, consome menos combustível, o que se traduz numa redução de gases poluentes emitidos para a atmosfera. Assim, ao invés de se utilizar peças metálicas, como em logotipos, o recurso a componentes poliméricos (que têm menor massa), vai traduzir-se numa menor fonte de poluição por viatura, bem como numa redução de consumo energético.

A motivação deste trabalho consiste em fornecer, através de um processo ecológico, como a pulverização catódica, peças poliméricas que apresentem um aspeto e qualidade equivalente ou superior, às obtidas em substratos metálicos. Indústrias como a automóvel, e outras cujo objetivo é reduzir a massa dos componentes sem afetar o seu desempenho, podem beneficiar da solução obtida neste estudo.

1.3. Conteúdo da tese

A presente dissertação de mestrado é dividida em oito capítulos. No primeiro capítulo é apresentada a introdução, sendo dividida em objetivos, contexto e motivação e conteúdo da tese.

No segundo capítulo foi apresentado o relatório de estado de arte, constituído por diversos temas que enquadram o estudo que se vai realizar, nomeadamente o processo de eletrodeposição, o Ti-N, o crómio hexavalente, a eletrodeposição do crómio, o processo de pulverização catódica e os seus modos, a morfologia dos filmes finos e por último o processo de máscaras na deposição.

No terceiro capítulo foi abordado o procedimento experimental, sendo relatadas as características da câmara de deposições, dos substratos e respetiva limpeza/fixação, assim como apresentada uma breve discussão sobre curvas de histerese, necessárias para a seleção de parâmetros de deposição.

O quarto capítulo refere-se às técnicas de caracterização utilizadas ao longo do estudo, estando divididas em caracterização ótica, morfológica, química, térmica, medição de tensões residuais, medição de espessuras e por fim caracterização de adesão.

No quinto capítulo introduz-se o estudo do sistema Ti-N. Começando com a seleção da potência aplicada, de seguida foi otimizada a cor na interface filme/ar e por último a cor na interface filme/substrato.

O sexto capítulo remete para o estudo do sistema Cr, onde foi abordada a seleção da potência aplicada no alvo, assim como a seleção dos parâmetros de plasma *etching*.

No sétimo capítulo, foi testada a deposição combinada dos sistemas Cr e Ti-N através do recurso a máscaras.

O último capítulo é referente à conclusão, onde foi debatido e analisado o estudo realizado.

2. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

2.1. Regulamento REACH

Atualmente a palavra poluição carrega um peso cada vez maior. Os produtos químicos são dos maiores contaminantes a nível global e, por isso, foi criada pela União Europeia a normativa REACH, “Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals”.

Publicado a 30 de dezembro de 2006 no jornal oficial da União Europeia, sob a forma de regulamento (CE) nº 1907/2006, foi mais tarde alterado a 29 de maio de 2007 e entrou em vigor no dia 1 de junho de 2007 sendo bastante específico relativamente ao controlo e utilização de produtos químicos tóxicos.

O regulamento REACH surgiu com o objetivo de melhorar a legislação europeia relativa ao uso e comércio de substâncias químicas, aplicadas às empresas. Visa melhorar e restringir a utilização de produtos químicos, nomeadamente no que concerne à proteção da saúde humana e do meio ambiente aumentando a competitividade da indústria química da União Europeia.

Este regulamento estabelece uma nova abordagem relativamente ao controlo de produtos químicos, obrigando as empresas produtoras ou importadoras a produzir, reunir e declarar informações sobre os riscos e propriedades de utilização das substâncias químicas com o objetivo de assegurar a máxima proteção da saúde do utilizador do ambiente, bem como reduzir o número de ensaios em animais. Obriga também os fabricantes e importadores europeus a registarem-se junto da Agência Europeia dos Produtos Químicos (ECHA) a partir do momento em que se envolvem em atividades químicas com quantidades superiores a uma tonelada por ano. Esta agência foi criada em conjunto com o REACH, sendo a responsável pela gestão dos aspetos técnicos, administrativos do regulamento e científicos fornecendo um conjunto de informações e ferramentas de apoio essenciais à implementação deste regulamento e ao uso seguro de produtos químicos.

Tem de ser demonstrado à ECHA a utilização segura das substâncias, e adicionalmente a comunicação das medidas de gestão dos riscos aos utilizadores finais. Caso se verifique que os riscos não podem ser geridos, as autoridades podem restringir a utilização destas substâncias e, a longo prazo, estas devem ser substituídas por outras menos perigosas.

O foco principal do REACH é garantir um trabalho mais seguro para os indivíduos que estão em contacto com estas substâncias e em simultâneo não degradar a situação socioeconómica de empresas ou outras entidades.

Este regulamento surgiu como um instrumento que veio incentivar a investigação e inovação tecnológica em torno das empresas para alcançar uma competitividade saudável [1].

De seguida descrevem-se as quatro etapas do regulamento REACH de forma clara e sucinta [2].

1. **Inscrição:** As substâncias químicas produzidas ou importadas na União Europeia em quantidade iguais ou superiores a uma tonelada por ano, é exigida o seu registo. Deve ser apresentada à ECHA pelos seus fabricantes ou importadores, as informações sobre o perigo da substância, a sua classificação e rotulagem, assim como o risco potencial apresentado pelas mesmas.
2. **Avaliação:** A informação apresentada é avaliada pela ECHA e os estados-membros. Para substâncias denominadas como Substâncias de Preocupação Muito Elevada (SVHC), é feita uma avaliação mais aprofundada por um estado-membro designado. Substâncias químicas que já estão reguladas por outras legislações, como por exemplo medicamentos ou substâncias radioativas, não sofrem qualquer requisito imposto pelo REACH.
3. **Autorização:** Substâncias onde os riscos forem considerados incontroláveis, podem ser proibidas. Por outro lado, uma substância deste género pode ser restringida na sua utilização ou até mesmo sujeita a uma autorização prévia. Uma substância pode ser identificada como SVHC por um estado-membro ou pela ECHA, ficando assim sujeita a autorizações. Ao ser colocada numa lista de autorizações, é requerida uma solicitação por parte das empresas para a sua utilização.
4. **Restrição:** No que concerne à segurança dos operários, a substituição e eliminação de substâncias perigosas deve ser a primeira medida a ser aplicada. No que toca a longo prazo, as substâncias mais perigosas são trocadas.

Estas regras são aplicadas a todas as substâncias químicas, desde as disponibilizadas no mercado até às utilizadas para fins industriais e/ou profissionais, obrigando as empresas produtoras destes produtos a identificar e gerir os riscos associados às

substâncias que fabricam e comercializam na União Europeia. A comunicação ao cliente dos perigos/riscos associados bem como as medidas de gestão de riscos é agora realizada de forma clara.

2.2. Processo de eletrodeposição

Um dos processos amplamente utilizados para revestimentos, até à criação do regulamento REACH, foi o processo de eletrodeposição. Este processo remonta ao início do século XVIII, sendo só mais tarde formalizado por Brugnatelli no século XIX, onde futuramente seria capaz de produzir um revestimento uniforme, denso e com excelentes propriedades de aderência de um metal ou liga [3],[4].

Este método consiste na utilização de uma corrente elétrica para dissolver metal e depositá-lo sobre a superfície pretendida. Para que tal ocorra, são requeridos quatro componentes:

1. **Ânodo:** Possui carga positiva e tem como função formar o revestimento de uma peça. Pode ser de dois tipos: ânodos sacrificiais, constituídos pelo metal a ser depositado, ou ânodos permanentes/inertes, que tem como único propósito completar o circuito elétrico.
2. **Cátodo:** Tendo substrato como outra possível denominação, consiste na peça a ser revestida. Atua como eletrodo com carga negativa.
3. **Solução/Eletrólito:** Para o processo de eletrodeposição se realizar é necessário que a reação ocorra numa solução eletrolítica contendo um ou mais sais metálicos que facilitem o fluxo de eletrões/iões.
4. **Fonte de energia:** A fonte de energia liga-se aos eletrodos onde vai introduzir corrente elétrica contínua no sistema.

A deslocação dos iões positivos decorre na direção do cátodo e os iões negativos na direção do ânodo após ser aplicada uma diferença de potencial ao circuito. Em contrapartida, os eletrões são forçados a deslocarem-se para o ânodo voltando posteriormente ao cátodo.

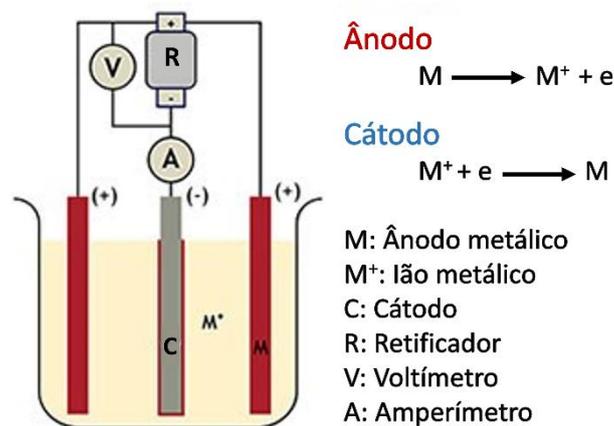


Figura 2.1. Esquema do processo de eletrodeposição adaptado de [5].

Os íons metálicos com carga positiva presentes em solução são atraídos para o cátodo (material a revestir), que por sua vez fornece elétrons reduzindo os íons metálicos. Esta etapa faz com que os átomos metálicos sejam depositados na superfície da peça de trabalho que se encontra carregada negativamente Figura 2.1.

Ao ocorrer a liberação de átomos metálicos, como consequência de alguns elétrons da barra catódica serem movidos para os íons metálicos com carga positiva (M^+), estes ocupam a superfície do cátodo e a sua placa metálica. O circuito elétrico dá-se como concluído quando em simultâneo o mesmo número de íons negativos é retirado dos ânodos metálicos [4] [6].

Este processo foi amplamente utilizado na indústria uma vez que permite a deposição de vários metais como o cobre, zinco, estanho, níquel, ouro, prata, entre outros. Existem diversos tipos de eletrodeposições para variados fins, nomeadamente no que concerne à proteção de substratos, melhoria das suas propriedades finais e da sua aparência. Tendo em conta o mencionado neste subcapítulo, era frequente encontrar o uso deste processo na indústria automóvel, eletrónica, médica, aeroespacial entre muitas outras.

2.3. Sputtering (pulverização catódica)

Berghaus no ano de 1938 deu os primeiros passos no que toca a deposição física em fase de vapores (PVD - “Physical Vapour Deposition”). Porém apenas no princípio da década de 60, Mattox, começaria a desenvolver a deposição iónica que levaria a grandes expectativas nas técnicas PVD baseadas em sistemas de vácuo [7].

Inserido no capítulo da deposição física em fase vapor poderá ser encontrado o método “Sputtering” e “Evaporation”, sendo que neste estudo apenas foi utilizado o primeiro, tanto na deposição de Ti-N como de Cr.

Do termo inglês “Sputtering”, ou pulverização catódica em português, é possível variar um certo número de parâmetros como a pressão de deposição, o tempo de deposição, a potência aplicada no alvo, a tensão de polarização aplicada no substrato, a temperatura do porta-substratos, entre outras que afetam de modo substancial o filme depositado.

Este método de revestimento é subdividido em três etapas [8]:

1. Transformação do material a depositar para a fase gasosa
2. Transporte do vapor entre o alvo e o substrato
3. Condensação do vapor à superfície do substrato e crescimento do filme

A técnica de pulverização catódica consiste primeiramente na ejeção de espécies do alvo, por troca de quantidade de movimento com as partículas bombardeantes, nomeadamente iões de gás raro (como o Ar), que são acelerados por ação de um campo elétrico.

No seguimento da colisão do ião de gás raro com o alvo, ocorre não só a ejeção atômica de espécies da superfície do alvo, mas também a ejeção de eletrões secundários que ao colidirem com iões de gás inerte promovem a sua ionização, contribuindo para a manutenção do plasma, que asseguram a continuidade da deposição. Para que seja possível manter o plasma estável, a energia de aceleração dos iões dever ser superior a algumas centenas de eV. Este processo decorre no interior de uma câmara de deposição, que se encontra em vácuo, por forma a eliminar contaminantes.

Para que se possa manter a formação do plasma, a pressão no interior da câmara, deve oscilar no intervalo entre 10 e 50 Pa, o que também possibilita o transporte de átomos entre o alvo e o substrato e subsequente deposição e formação do revestimento. A deposição de átomos de revestimento dá-se por condensação dividindo-se em três fases diferentes.

A primeira fase consiste na transferência de energia cinética por parte dos átomos incidentes para a rede do substrato, tornando-se adátomos (átomos não ligados).

Na segunda fase, sucede-se a difusão superficial dos adátomos incidentes sobre o substrato, onde ocorre troca de energia com os átomos que o constituem e as outras espécies adsorvidas até que se dê a instalação em regiões de baixa energia.

Finalmente, no terceiro passo, há a reorganização dos átomos que são incorporados nas suas posições na rede pelo processo designado por difusão de volume.

De seguida são apresentadas um conjunto de vantagens e desvantagens da utilização desta técnica [8][9][10]:

Vantagens:

- Consiste num processo mais ecológico em comparação com a eletrodeposição.
- Facilidade na obtenção de diversas espessuras de filmes.
- Quando utilizada uma amostra plana ou com geometrias simples, a deposição do filme é feita de modo homogéneo.
- Possibilidade de variação de vários parâmetros na busca das melhores características de deposição para cada utilização.
- Permite a deposição de um leque alargado de substratos (metais, isoladores, ligas e compósitos).
- Boa replicação da composição do alvo nos filmes depositados.
- Excelente reprodutibilidade e possibilidade de up-scaling industrial para peças de maiores dimensões

Desvantagens:

- Elevado custo do equipamento.
- Possibilidade de existência de poros nos revestimentos.
- Tempo de não produtividade enquanto é realizado o vácuo necessário para realizar a deposição.

Verificou-se que a configuração mais simples usada na deposição por pulverização catódica apresenta baixas taxas de deposição e requer a utilização de pressões de gás e potências elevadas. Assim, tornou-se necessário melhorar os equipamentos de deposição, introduzindo-se o sistema de magnetron [8][11][12].

2.3.1. Modo magnetron

Para que se verifique um aumento da probabilidade de colisões entre os eletrões dos alvos e os iões do gás inerte, através do aumento do percurso dos eletrões junto dos alvos, é necessária a aplicação de um campo magnético na proximidade da região dos alvos. Essa aplicação permite o confinamento do plasma junto do alvo e cria trajetórias obrigatórias aos eletrões secundários ejetados dos alvos.

Apesar dos benefícios que a pulverização catódica em modo magnetrão tem, continua a apresentar algumas desvantagens como a desigual erosão dos alvos, por consequência da concentração do plasma na zona da trajetória dos elétrons [11][12].

2.3.2. Modo reativo

Outro modo de pulverização catódica é o modo reativo. Este método de pulverização ocorre quando pelo menos uma das espécies constituintes dos revestimentos, na fase gasosa, entra na câmara de deposição. Pode ser observada a reação química na superfície do alvo e do substrato, entre as partículas pulverizadas e o gás reativo.

Esta característica designada por “envenenamento do alvo”, leva a uma desvantagem deste processo, pois geralmente proporciona uma diminuição da taxa de deposição devido à existência das reações químicas em diversos lugares sobre o alvo [11][12].

2.4. Nitreto de titânio (Ti-N)

O nitreto de titânio (Ti-N), é um material cerâmico associado não só às suas qualidades conhecidas, mas sobretudo ao seu aspeto cor ouro-dourado. Este nitreto oferece boas propriedades nomeadamente boa condutividade, boa estabilidade química, elevada resistência ao desgaste e à corrosão possuindo uma alta temperatura de decomposição (2949°C), sendo amplamente utilizado em ferramentas de corte. O revestimento Ti-N possui propriedades biocompatíveis assim como uma combinação de alta ductilidade e dureza (2000 kg/mm²), explicando o motivo do seu uso em implantes médicos como próteses ortopédicas [13] [14]. Para sua obtenção, neste estudo foi utilizada a técnica de pulverização catódica reativa, uma técnica “verde” e amplamente usada na indústria, que consiste na pulverização de um gás raro (Ar⁺), de um alvo elementar (Titânio) na presença de um gás reativo (Azoto), propositadamente inserido no interior da câmara de pulverização, para reagir com o material do alvo para formando o composto de interesse (Ti_xN_{1-x}) [15]. Os átomos ejetados do alvo são de seguida transportados na fase de vapor e depositados na superfície dos substratos, formando o filme em crescimento.

No presente estudo foi dada principal relevância à cor do filme depositado, sendo esta principalmente influenciada pela razão de fluxos de Ar/N₂, polarização (*bias*) aplicada ao substrato, temperatura de substrato, processos de limpeza, entre outros parâmetros [16].

2.5. Crómio hexavalente

O crómio hexavalente (Cr^{+6}) foi amplamente utilizado no processo de eletrodeposição. Naturalmente é encontrado em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e gases vulcânicos em diversas formas.

O crómio trivalente (Cr^{+3}) está caracterizado como sendo um nutriente essencial (em pequenas quantidades) para o organismo ajudando na regulação dos níveis de glicose e eficácia da insulina no organismo [6]. Por sua vez, o Cr^{+6} , é geralmente produzido por processos industriais como cromagem, fabricação de vidro colorido, pigmentação, tintas de plásticos e tecidos. É bastante utilizado como revestimento resistente à corrosão, uma vez que o Cr hexavalente é produzido/libertado aquando da produção do crómio duro.

Além da sua utilidade enquanto produto, o crómio hexavalente é uma substância tóxica e consequentemente prejudicial à saúde humana, sendo conhecido pelas suas propriedades cancerígenas, afetando em particular o sistema respiratório, rins, fígado, pele e olhos [17].

Devido ao desgaste e à corrosão, verifica-se a utilização do revestimento de crómio eletrodepositado para não só aumentar a vida útil dos seus produtos como também para melhorar acabamentos.

Tendo em vista a espessura final do material, a eletrodeposição do crómio é enquadrada em duas classificações:

- Decorativa: Normalmente é feita uma eletrodeposição com uma espessura inferior a $0,80 \mu\text{m}$ que tem a capacidade de oferecer simultaneamente um aspeto refletor/metálico e fortalecer a resistência à durabilidade e à corrosão. Para esta deposição conta-se frequentemente com um revestimento de níquel, pois oferece uma melhor aderência, contudo existe a possibilidade de ser depositado diretamente sobre o substrato [6]. Apesar de decorativo, também é utilizado na indústria.
- Funcional: Nas eletrodeposições funcionais há que contar com uma espessura superior à realizada nas decorativas, tendo frequentemente uma aplicação industrial. Ao invés da deposição decorativa, a deposição funcional é normalmente aplicada diretamente sobre o substrato.

A utilização do crómio para a eletrodeposição está relacionada com as excelentes propriedades que este apresenta, nomeadamente a dureza, resistência à corrosão, ao calor, ao desgaste, à erosão e o baixo coeficiente de fricção.

O crómio, ao contrário de outros metais, não pode ser depositado tendo como ponto de partida uma solução aquosa contendo apenas os seus iões metálicos. Para os processos envolvendo crómio hexavalente deve conter um ou mais radicais ácidos que atuem como catalisadores, tendo como objetivo introduzir ou complementar na eletrodeposição do crómio metálico.

Através do que foi anteriormente referido em relação ao crómio hexavalente e pelo regulamento REACH sabemos que este composto é altamente prejudicial à saúde e meio ambiente pela sua toxicidade [18][19][20]. Nos últimos anos deparou-se com um crescimento de preocupações em torno do processamento de revestimentos de crómio utilizando o processo de eletrodeposição. Tal deve-se ao facto de os iões de crómio reduzidos no processo de eletrodeposição se encontrarem em estado hexavalente, conhecido por causar diversos problemas de saúde nomeadamente cancerígenos.

2.6. Morfologia dos filmes finos

Como anteriormente referido, o método de pulverização catódica poderá variar bastante consoante a aplicabilidade da superfície revestida (substrato) e os parâmetros com que é efetuada. Consequentemente, a evolução da morfologia do filme durante o processo de deposição conjuga fortemente as propriedades obtidas.

No contexto apresentado, o modelo proposto por J. A. Thornton (1977), demonstra, a tipologia dos filmes obtidos por “sputtering” consoante a temperatura do substrato (T_s) e a temperatura de fusão do filme (T_f), podendo apresentar quatro zonas distintas [11][12] [21], (Figura 2.2).

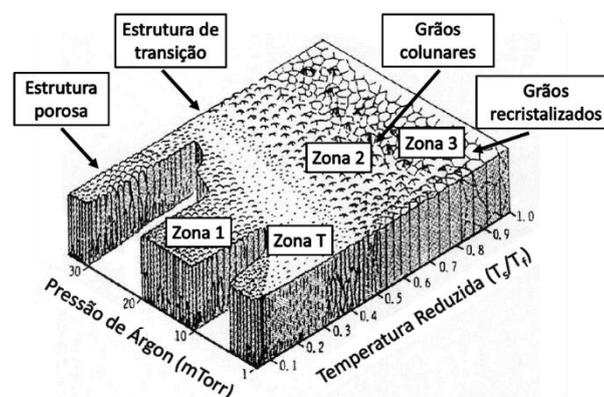


Figura 2.2. Morfologia dos filmes finos adaptada de [22].

- Zona 1: A zona 1 apresenta uma estrutura colunar em que há uma baixa difusão dos átomos/moléculas depositados e conseqüentemente ocorre uma elevada densidade de espaços não preenchidos entre as colunas. Esta zona tem maior dependência com a pressão de Árgon, pois neste regime de temperaturas a adsorção de Árgon limita a difusão e assim este tipo de estrutura prevalece nos casos com elevada pressão de Árgon mesmo a temperaturas de deposição elevadas [11][23].
- Zona T: A zona T caracteriza-se por ser a zona de transição da zona 1 para a zona 2. Nesta zona a textura do filme depositado altera para colunas mais amplas devido à manifestação da interação entre a difusão da superfície termicamente melhorada e o bombardeamento das partículas energéticas. Resulta então numa matriz com um número menor de defeitos em comparação com a zona 1 [11][23].
- Zona 2: A zona 2 é observada entre $[0,3; 0,4] < T_s/T_f < 0,7$ para pressões de descarga $< 0,5$ Pa. A superfície térmica e a difusão entre adátomos de grão aumenta devido ao incremento da temperatura do substrato. Este fenómeno resulta num alargamento e crescimento das colunas, resultando numa maior cristalinidade. Ocorre uma redução do efeito da pressão de descarga sobre a textura do revestimento [11][23].
- Zona 3: A zona 3 é observada a $T_s/T_f > 0,7$ para toda a gama de pressões de descarga de gás. Nesta zona, ocorre o domínio da formação de textura do filme e da estrutura interna pelos limites das difusões de adátomos e do aumento do volume. De seguida, um encolhimento dos espaços entre os limites das colunas e a cristalização térmica interna das mesmas resulta em estruturas internas altamente cristalizadas, especialmente em T_s/T_f elevados [11][23].

2.7. Máscaras na deposição

Muitos logotipos automóveis atualmente disponíveis no mercado, têm na sua constituição duas ou mais tonalidades de cores (Figura 2.3). Através do método de pulverização catódica, tal só é possível utilizando máscaras, uma vez que caso não seja pretendido obter o mesmo aspeto na integridade da amostra tem de ser tapada a outra parte.

Mais tarde procede-se à deposição da parte anteriormente tapada, o que permite assim obter duas cores na mesma amostra.

Um dos objetivos deste estudo passa por numa amostra, conseguir fazer duas deposições diferentes, por pulverização catódica, recorrendo às máscaras: uma de nitreto de titânio apresentando uma cor dourada, e outra de crómio exibindo uma cor cromada.

Devido às características dos polímeros utilizados neste estudo (transparentes), vai ser possível o seu uso com o revestimento protegido pelo próprio polímero protegendo o filme depositado de agressões exteriores (corrosão, desgaste, choque com gravilha, etc).



Figura 2.3. Exemplos logotipos automóveis, com cores douradas (Ti-N) e cromadas (Cr).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Câmara de deposição

Este estudo foi realizado numa câmara de deposição cilíndrica com 38 cm de diâmetro e 50 cm de altura, com dois magnetrões de geometria planar, usando alvos com dimensões de 20x10x1 cm³. Possui um sistema de circulação de água para arrefecimento dos alvos e das paredes da câmara, que durante a deposição se encontrava a aproximadamente 18°C.

Possui um porta-substratos com geometria octogonal de alumínio com 20 cm de altura e 8,5 cm de diagonal na área de secção, tendo cada face 3 cm de largura. É possível variar a velocidade de rotação do porta-substratos, tendo-se definido o valor constante de 20 rpm para todas as deposições.

Os dois alvos estão ligados a uma fonte de alimentação de corrente contínua (DC) *Advance Energy*, modelo *DC Pinnacle plus* e o porta-substratos está ligado a uma fonte de corrente pulsada (PDC) *Advance Energy*, modelo *PDC Pinnacle plus*. Nalguns casos, aplicou-se uma voltagem pré-definida no porta-substratos (*bias*), usando uma frequência de pulso de $f=150\text{kHz}$ (correspondente a um período de $T_{\text{pulso}} = \frac{1}{f} = 6,7 \mu\text{s}$) e usando um tempo desligado ($T_{\text{desligado}}$) igual a 2,9 μs . Isto resultou num ciclo de trabalho (duty cycle) equivalente a, $\frac{T_{\text{ligado}}}{T_{\text{pulso}}} \times 100\% = \frac{T_{\text{pulso}} - T_{\text{desligado}}}{T_{\text{pulso}}} \times 100\% = \frac{6,7 - 2,9}{6,7} \times 100\% \approx 56,7\%$. Noutras situações trabalhou-se sem aplicação de voltagem (modo *floating*).

O sistema de vácuo é composto por uma bomba primária rotatória de palhetas *Pfeiffer vácuo Duo 20M*, com capacidade de bombagem de aproximadamente 5,6 L/s e uma bomba secundária difusora *BOC Edwards Diffstak 160/700*, com capacidade de bombagem de aproximadamente 760 L/s.

O sistema está equipado com uma válvula “gate” que permite estrangular o orifício de bombagem de fluidos da câmara de forma a permitir reduzir a velocidade de bombagem de forma controlada, aumentando a pressão. O sistema de medição de pressão consiste na utilização de um sensor *Edwards Wide Range WRG-S* usado para medir a pressão base, e de um sensor *Barocel* por membrana *Pfeiffer Barocel TPG 362* usado para medir a pressão de trabalho. Em todas as deposições obteve-se uma pressão base melhor que $8,0 \times 10^{-4}$ Pa.

Para as deposições de Ti-N o fluxo de árgon foi definido como 25 sccm. A pureza do alvo de Ti foi de 99,9% e do gás reativo N₂ 99,99%. Antes de se adicionar azoto, ajustou-se a gate do sistema para se obter uma pressão de trabalho equivalente a $3,5 \times 10^{-1}$ Pa. Ao longo do trabalho foram usados diferentes fluxos de N₂, obtidos em função da análise das curvas de histerese. Para as deposições de Cr, utilizou-se um alvo com 99,9% de pureza, o fluxo de árgon foi definido como 38 sccm, obtendo-se uma pressão de trabalho igual a $3,7 \times 10^{-1}$ Pa.

3.2. Substratos

No presente estudo foram utilizados como substratos poliméricos a poliamida 12 (PA) e o policarbonato macrolon crystal (PC). De notar que ambos os polímeros são transparentes com o objetivo de estudar a cor obtida nos dois lados dos substratos após a deposição respetiva. As caracterizações foram realizadas em ambos os lados dos polímeros, sendo que cada um destes possui um lado mais liso, refletor, (PC refletor e PA refletor) e outro mais rugoso, fosco, (PC fosco e PA fosco). Por análise perfilométrica, foi possível calcular as rugosidades superficiais ($RA_{PA \text{ refletor}} = 20 \text{ nm}$; $RA_{PA \text{ fosco}} = 1900 \text{ nm}$; $RA_{PC \text{ refletor}} = 20 \text{ nm}$; $RA_{PC \text{ fosco}} = 140 \text{ nm}$). Para sua caracterização ótica foi tido em conta a interface filme/substrato e filme/ar, tendo o filme sido depositado tanto no lado refletor como no lado fosco das amostras, fazendo com que, por deposição, se realizassem quatro caracterizações óticas por substrato polimérico. Na Tabela 3.1 são representados os polímeros utilizados neste estudo e na Figura 3.1 é exemplificado a sua observação.

Tabela 3.1. Amostras poliméricas PA e PC.

PA Refletor	PC Refletor
	

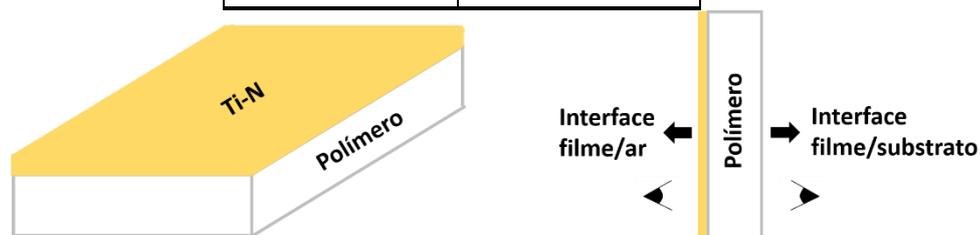


Figura 3.1. Exemplificação num polímero depositado da interface filme/ar e filme/substrato.

Os substratos poliméricos tinham como dimensões 2 x 2,5 cm², e os substratos de silício utilizados para análise de tensões residuais tinham 1,7 x 1,7 cm².

Em certas etapas de deposição foram atingidas temperaturas demasiado elevadas para substratos poliméricos, tendo-se optado por usar substratos de silício com orientação <100> ±0,5, espessura de 525 ± 25 µm e uma flexão <30µm e lamelas microscópicas de vidro.

Tendo como barreira a temperatura máxima que poderia ser atingida durante as deposições com polímeros, recorreu-se à análise exploratória por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g). Na Figura 3.2 é demonstrado o valor da T_g para o PA e na Figura 3.3 para o PC.

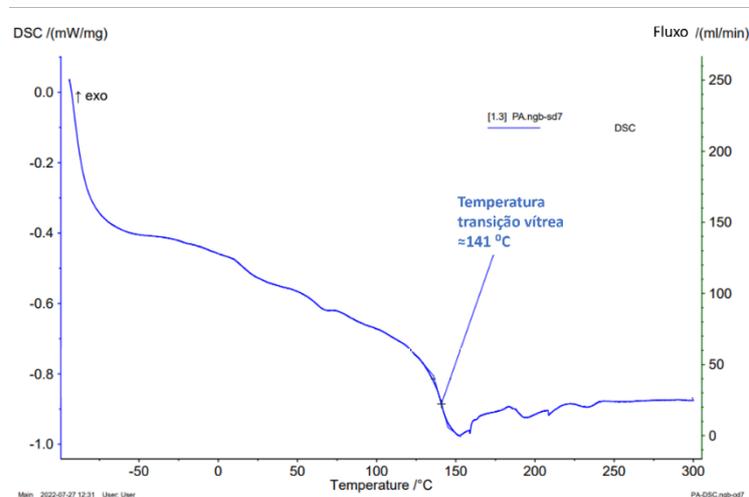


Figura 3.2. Temperatura de transição vítrea PA

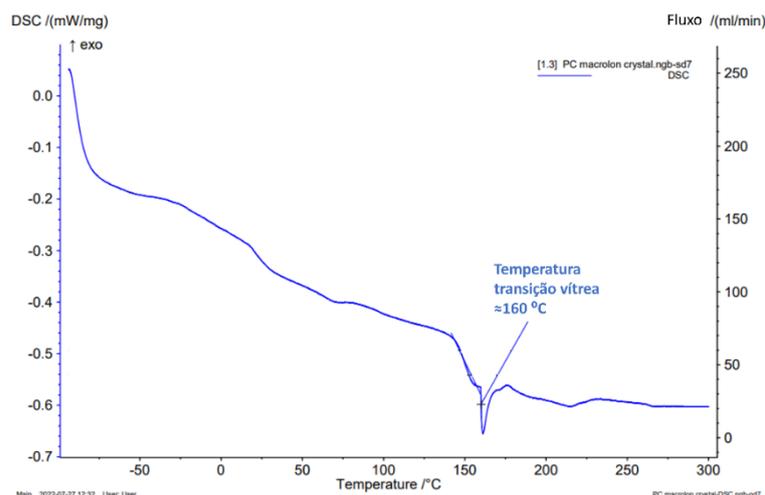


Figura 3.3. Temperatura de transição vítrea PC

Tendo como T_g (PA) = 141°C e T_g (PC) = 160 °C, foi fundamental este conhecimento nos estudos que se seguiram. Completando a análise realizada aos polímeros sem

revestimento, foi realizada a caracterização por FTIR (“Fourier Transform Infrared spectroscopy”) demonstrada na Figura 3.4 e Figura 3.5. A sua técnica de caracterização encontra-se explicada no subcapítulo 4.5.

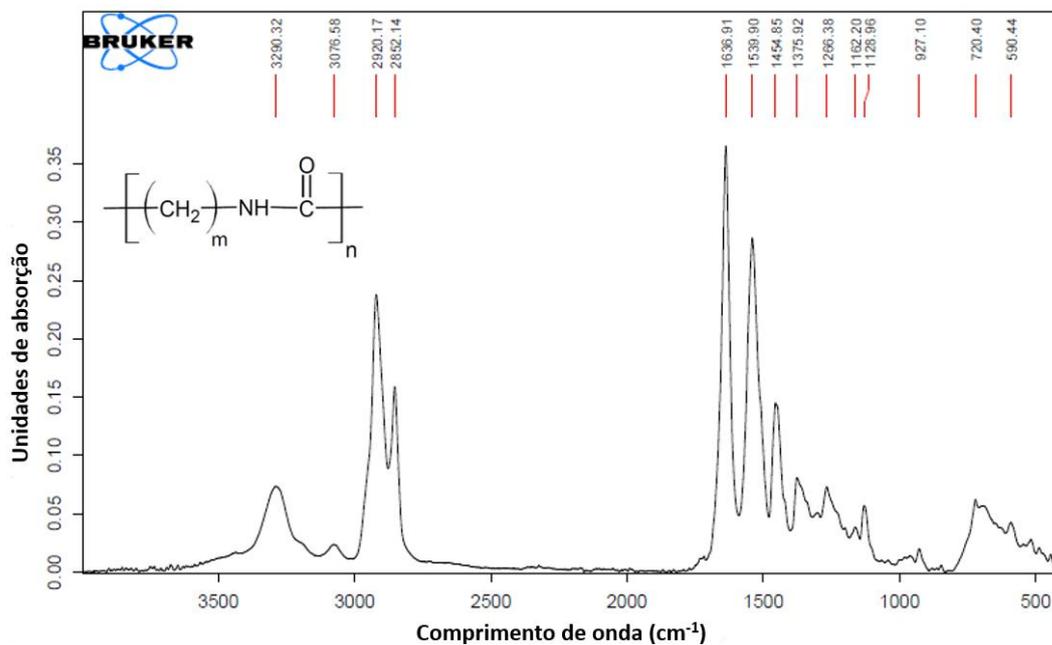


Figura 3.4. Caracterização FTIR ao substrato PA.

O substrato PA apresentou picos de comprimento de onda idênticos aos existentes na literatura para uma poliamida [24], [25] nomeadamente o pico 1266 cm^{-1} pertencente à vibração CO-NH e o pico 1162 cm^{-1} à vibração CH₂ e CO-NH.

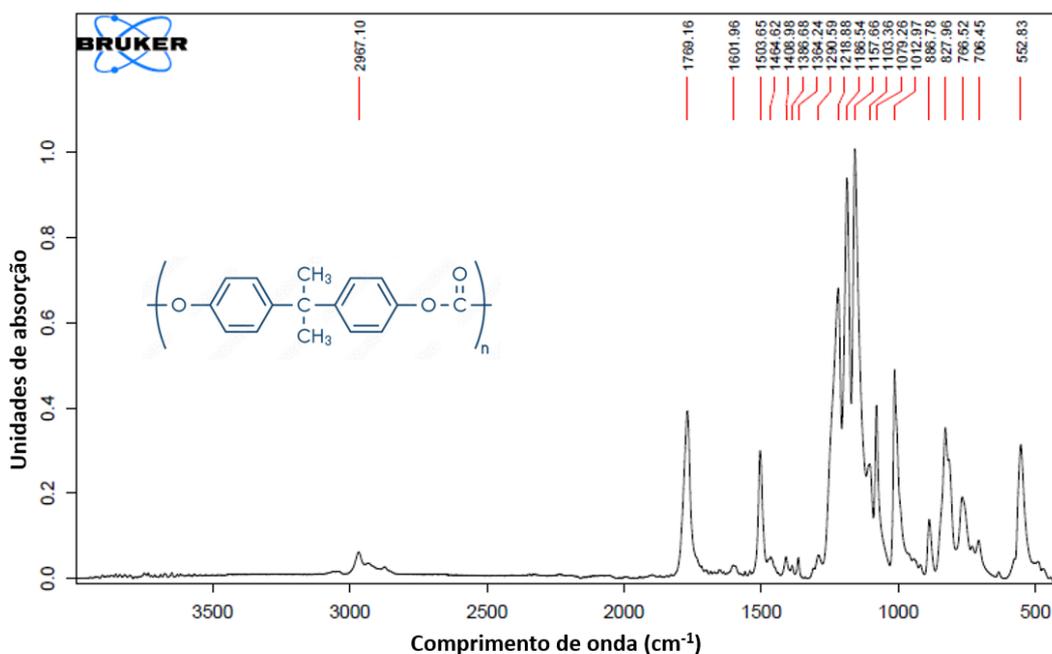


Figura 3.5. Caracterização FTIR ao substrato PC

Por sua vez, o substrato PC apresentou picos de comprimento de onda muito semelhantes aos existentes na literatura para o policarbonato [26] e [27], nomeadamente o pico 2967 cm^{-1} relativo à deformação dos anéis aromáticos, 1769 cm^{-1} à deformação do grupo C=O, 1504 cm^{-1} à vibração de C=C, 1079 cm^{-1} vibração de CH₃, entre outros.

3.2.1. Limpeza e fixação dos substratos

Antes de serem colocados no interior da câmara de deposição, é realizada uma limpeza aos substratos com o objetivo de serem retiradas impurezas/gorduras das suas superfícies.

A limpeza de todos os substratos foi realizada com recurso ao equipamento de ultrassons, sendo utilizado ar comprimido após o banho para secar as superfícies, contudo com diferentes abordagens para diferentes substratos. O vidro e silício foram primeiramente colocados num banho de acetona e só depois álcool, durante 15 min cada. Para o substrato PC recorreu-se a um banho em ultrassons com iso-propanol por 15min. O substrato PA, numa primeira abordagem foi colocado em iso-propanol ou álcool anidro, os quais provocaram danos à superfície do polímero. Como solução final para o PA foi utilizado um banho de ultrassons com água destilada durante 15 min.

Após a limpeza realizada, os substratos foram fixos ao porta-substratos com fita adesiva própria para alto vácuo, sendo esta colocada em duas arestas das amostras. O silício para análise das tensões residuais foi fixo numa garra específica com grau de liberdade para a deformação.

3.3. Curvas de histerese

A deposição de Ti-N com o objetivo de obter a cor ouro-dourado tem por base o estudo prévio da curva de histerese para escolha das condições otimizadas de deposição. Conforme o fluxo de gás reativo (N₂) introduzido na câmara de deposição, são obtidas diferentes composições químicas e propriedades óticas e microestruturais dos revestimentos, tornando o seu estudo fundamental para a restante dissertação.

Verifica-se que inicialmente a pressão total permanece constante, isto porque a maior parte do gás reage com o titânio, formando ilhas de Ti-N na superfície do alvo em bombardeamento. À medida que se vai aumentando o fluxo de N₂ atinge-se um estado transiente de formação de filme composto Ti-N na superfície do alvo em bombardeamento, após o qual qualquer aumento de fluxo de N₂ ao continuar a ser aumentado atinge um valor

para o qual a pressão parcial do gás reativo aumenta drasticamente, resultado do envenenamento da superfície do alvo.

Para a realização da curva de histerese (feita a potência constante) aumenta-se progressivamente o fluxo do gás reativo. Verifica-se que inicialmente a pressão parcial do gás reativo na câmara permanece baixa, isto porque a maior parte do gás reage com o titânio, formando ilhas de Ti-N na superfície do alvo a ser bombardeado. À medida que se vai aumentando o fluxo de N₂ atinge-se um estado transiente de formação de filme composto Ti-N em toda a superfície do alvo em bombardeamento (condição de envenenamento da superfície do alvo), após o qual qualquer aumento de fluxo de N₂ se traduz num aumento drástico da pressão parcial do gás reativo. Em contrapartida, a taxa de deposição reduzirá devido à menor taxa de pulverização do material composto. Assim, ao continuar a introduzir gás reativo, observa-se um aumento linear da pressão parcial, resultando numa contínua diminuição da taxa de deposição. A partir da situação de envenenamento, ao ser diminuído o fluxo do gás reativo a sua pressão parcial mantém-se elevada, comparando com o processo de aumento do fluxo (histerese). Tal verifica-se até que a camada composta formada na superfície do alvo seja totalmente removida, o que acontece a um fluxo mais baixo (do que na subida) devido em parte à diminuição de *getter pumping* pelas superfícies da câmara, que estão agora revestidas com o material composto. Assim que a camada compósita do alvo é totalmente removida, o fluxo de pulverização de espécies elementares aumenta drasticamente, devido à maior taxa de ejeção, traduzindo-se numa maior taxa de *getter pumping* para o gás reativo e, por conseguinte, numa redução da sua pressão parcial [28].

Trabalhar entre os estados elementares e a zona de envenenamento é mais complexo devido à sua instabilidade, contudo é onde geralmente se obtêm elevadas taxas de deposição e melhores propriedades do filme [28].

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1. Caracterização ótica

4.1.1. Análise CIE L* a* b*

A cor surge após interação intrínseca e extrínseca da luz visível com o material. As propriedades extrínsecas do material afetam a direção de diferentes comprimentos de onda, levando à cor do objeto. Por exemplo, a rugosidade superficial promove a aparência brilhante ou mate de um objeto. As propriedades intrínsecas resultam da absorção e reflexão seletiva da luz incidente por parte dos elétrons de um material. A luz que sai de um material com um espectro visível incompleto é observado como tendo uma cor.

No presente estudo foi dada uma importância significativa à cor obtida após as deposições, tendo-se recorrido ao espaço de cores CIE L* a* b* para sua caracterização. Para recolha de dados foi utilizado o espectrofotómetro *ColorEye XTH* tendo como iluminação xénon pulsado D65 e observador padrão de 2 graus.

CIE L* a* b* é o sistema de cores mais extensivo especificado pela Comissão Internacional de Iluminação, (CIE, do francês *Commission Internationale de l'Éclairage*'s), contemplando radiações eletromagnéticas com comprimento de onda entre 380nm e 750 nm visíveis ao olho humano. Esta comissão é reconhecida pela Organização Internacional de Estandardização (ISO, do inglês *International Organization for Standardization*), como responsável por tópicos de iluminação, visão e cor. Baseia-se na teoria do processo oponente da cor, observando que o olho humano é incapaz de perceber num mesmo instante cores que são vermelhas e verdes, amarelas e azuis ou brancas e pretas [29][30][31].

O sistema CIE L*a* b* define as cores em três dimensões (Figura 4.1):

- L* (luminosidade): Eixo de coordenadas perpendicular a a* e b*, aumentando o seu valor no sentido ascendente. Varia de 0 a 100, sendo que L* = 0 refere-se à cor preta pura e L* = 100 refere-se à cor branca pura.
- a* (coordenada vermelho-verde): Simboliza a posição da cor numa escala de verde a vermelho, onde -127 representa verde puro e +127 representa vermelho puro.

- b^* (coordenada amarelo-azul): Simboliza a posição da cor numa escala de azul e amarelo, onde -127 representa azul puro e +127 representa amarelo puro.

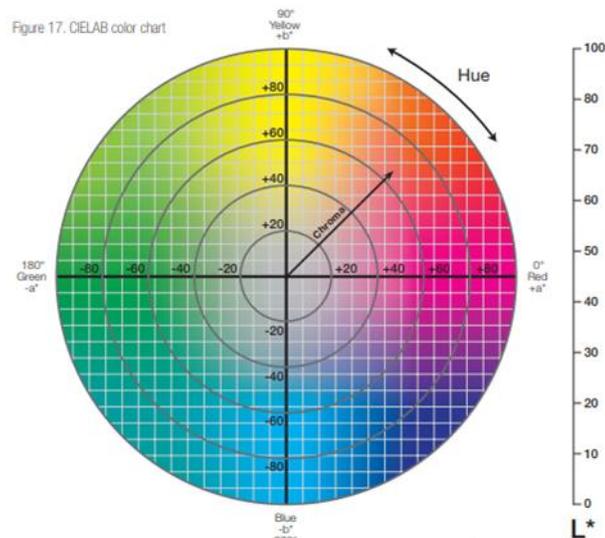


Figura 4.1. Sistema CIE $L^* a^* b^*$ adaptado de [32].

Neste sistema, a distância de cor tridimensional entre dois pontos é designada por “delta E” (ΔE). Sendo as coordenadas (L^*_1, a^*_1, b^*_1) referentes a uma cor e (L^*_2, a^*_2, b^*_2) a outra.

$$\Delta E = [(L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

Por norma, o ser humano, não consegue distinguir entre duas cores que possuam um valor de (ΔE) inferior a 2.0 unidades [29][30][31]. Neste trabalho, foi dado maior relevo à coordenada b^* uma vez que é a detentora do intervalo de cores azul-amarelo.

4.1.2. Microscopia ótica

Utilizando a análise microscópica com projeção de luz inferiormente à amostra, foi possível quantificar e qualificar os principais defeitos macroscópicos dos filmes, nomeadamente quanto à presença de *pinholes* (“buracos de agulha”), que são vazios que se estendem ao longo de toda a espessura do filme.

Considera-se haver dois tipos de *pinholes*, *pinholes* naturais e *pinholes* artificiais. Os *pinholes* naturais apresentam como causas principais: a) a coalescência dos grãos, podendo levar à criação de espaços vazios entre eles e o substrato; b) a maior rugosidade do substrato, levando a um crêscimo do número de *pinholes* (Figura 4.2) [33]; c) áreas onde se encontrem poros do substrato ou possíveis danos, que têm maior tendência para o aparecimento de

pinholes [33]. Por sua vez, os *pinholes* artificiais devem-se a: a) má limpeza dos substratos; b) presença de partículas de poeiras na sala de trabalho, levando a que após a limpeza dos substratos estas repousem nas suas superfícies; c) presença de partículas de poeiras no interior da câmara de deposições sendo atraídas pela carga estática do substrato; d) manuseio inadequado da amostra após deposição [34].

Algumas estratégias de minimização do número de *pinholes* nos filmes são: a) aquecimento dos substratos durante ou após deposição [34]; b) aumento da espessura do filme depositado; c) uso de amostras com menor rugosidade [35].

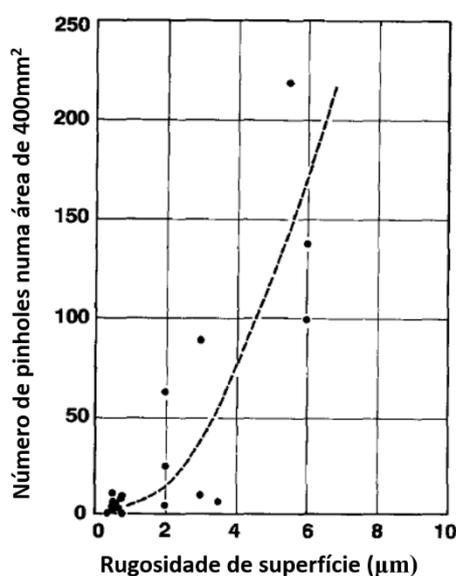


Figura 4.2. Variação do número de *pinholes* por 400 mm^2 versus rugosidade de superfície, adaptado de [35].

Além do número de *pinholes*, o seu tamanho também é bastante relevante no que toca à qualidade do filme depositado. Ao apresentarem um maior tamanho, significa que a área efetiva de filme vai ser menor [34], traduzindo-se em piores características do filme depositado, nomeadamente a adesão e o aspeto visual. Caso a conjugação entre número de *pinholes* por mm^2 e o seu tamanho seja significativo pode mesmo levar à existência de fraturas no filme depositado [36]. Assim, foi distinguido entre *pinholes* grandes (maiores que $0,06\text{ mm}$, inclusive) e *pinholes* pequenos (menores que $0,06\text{ mm}$) na sua caracterização.

Por meio da técnica de microscopia ótica, os *pinholes* dos filmes foram caracterizados utilizando o microscópio ótico da marca ZEISS, modelo Axiolab re – 45 09 05. Através do adaptador de imagem Sony, modelo CMA-D2, em conjunto com o equipamento Sony, modelo CCD-IRIS, foi possível observar e capturar a imagem microscópica com uma ampliação de 5X num computador.

Por sua vez, para observação de possíveis fissuras nos filmes depositados foi recorrido ao microscópio ótico da marca *Leica*, modelo *DM4000 M LED* que possui um sistema de captura de imagens próprio, sendo utilizada uma ampliação de 10X.

4.2. Caracterização da microestrutura e morfologia

Para observação da microestrutura e morfologia de um material, com elevada resolução de imagem, recorreu-se à microscopia eletrónica de varrimento (SEM). As amostras em análise encontram-se em vácuo no interior do equipamento para que o feixe de eletrões não sofra desvios e se mantenha focado, mas também para que não ocorra contaminação da amostra ou do filamento. A análise em vista de topo permite aceder ao tipo de morfologia existente no topo do filme. A análise em secção transversal permite observar qual o tipo de crescimento do filme, e se este é compacto ou poroso. O princípio base desta técnica de caracterização baseia-se na incidência de um feixe de eletrões na amostra, sendo estes fornecidos por um canhão de emissão termiónica ou de emissão de campo, e por sua vez acelerados pela passagem num campo elétrico e colimados por lentes eletromagnéticas, responsáveis também pelo varrimento do feixe na superfície da amostra. A resolução espacial depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detetor. A imagem resultante provém da amplificação de um sinal obtido a partir da interação entre o feixe eletrónico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Entre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção de imagens são aqueles originários dos eletrões secundários (SE) e/ou dos eletrões retrodifundidos (BS), sendo que estes possuem maior energia do que os SE. Dos variados eletrões gerados, são os eletrões secundários que fornecem a informação sobre a morfologia, sendo que os eletrões retrodifundidos permitem obter informação complementar dependente da massa atómica dos elementos [37][38].

A caracterização morfológica foi obtida utilizando o microscópio eletrónico de varrimento *Hitachi SU3800*.

4.3. Caracterização química

Tal como utilizada na caracterização morfológica, também na caracterização química se recorreu ao SEM. Contudo, para esta caracterização, em vez de serem utilizados os eletrões secundários SE, procedeu-se à utilização da espectroscopia de raiosX por dispersão

de energia (EDS). A composição química é obtida através do bombardeamento dos elétrons da análise SEM que faz emitir raios X provenientes das amostras em análise. Como cada elemento tem uma gama de frequências característica, é possível realizar a caracterização química da amostra em análise [38][39]. A caracterização química foi obtida utilizando o microscópio eletrônico de varrimento *Hitachi SU3800* usando como voltagem de aceleração 10 kV.

4.4. Caracterização térmica

4.4.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Calorimetria Diferencial de Varrimento, normalmente designada por DSC (“Differential Scanning Calorimetry”), foi a técnica utilizada para obter a temperatura de transição vítrea (T_g). Esta técnica baseia-se na medição da diferença de energia fornecida à substância a analisar e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto são submetidos a uma evolução controlada de temperatura [40]. Através destas variações de energia é possível medir quantitativamente as transições que ocorrem na amostra, assim como a temperatura a que ocorrem. Torna-se exequível a caracterização da amostra em estudo relativamente a processos de fusão, medição de T_g entre outros processos.

A T_g é possível de analisar através da variação da evolução do gráfico DSC, sendo esta bastante afetada por fatores como a humidade, levando à perda de estabilidade estrutural da amostra a uma dada temperatura. O arrefecimento lento por vezes pode provocar um pico na zona da T_g , estando este associado à relaxação entálpica, o que resulta numa interpretação mais difícil deste ponto [41].

A análise foi realizada com recurso ao equipamento *Netsch DSC 204 F1 Phoenix* utilizando como purga de azoto 40 mL/min e uma rampa de aquecimento a 20 K/min de -95°C a 300°C.

4.4.2. Termopar para medida da temperatura de deposição

De forma a conhecer a temperatura no interior da câmara de deposições foi colocado um termopar dentro da câmara de deposição em contacto direto com a superfície do porta-substratos, tendo-se efetuado curtas paragens cíclicas da potência aplicada para medição da temperatura, em intervalos de 1 min, ao longo de 90 min.

Esta caracterização apenas se realizou no estudo específico da temperatura *versus* tempo, uma vez que não pode haver rotação do porta-substratos para que a mesma se realize.

4.5. Caracterização de ligações e grupos funcionais

Através da técnica de caracterização por espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR – “Fourier Transform Infrared spectroscopy”) é possível a identificação dos grupos químicos funcionais de uma amostra. Tem por princípio base o facto de as ligações químicas covalentes apresentarem frequências de vibração específicas, correspondendo a determinados níveis de energia. O material que constitui a amostra ao interagir com o feixe de comprimento de onda no infravermelho absorve parte da radiação, originando diferentes vibrações nas ligações covalentes como é o caso de alongamento, torção e rotação. Como cada grupo funcional tem a sua respetiva frequência de vibrações, através da consulta de literatura é possível identificar os grupos químicos funcionais [42].

Foi utilizado o espectrómetro *Buker Alpha 3*, constituído com um acessório de reflexão total atenuada (ATR – “Attenuated total reflectance”), um cristal de platina/diamante, detetor *RT-DLATGS* e um divisor de feixe KBr. O registo do espectro foi obtido com uma resolução de 4 cm^{-1} e uma acumulação de 24 interferogramas. Os espectros obtidos foram analisados através do software *OPUS* (versão 8.5), fornecido pelo fabricante do equipamento.

4.6. Medição de tensões

O método utilizado para deposição de filmes, pulverização catódica, pode levar à criação de tensões residuais nos filmes, que por sua vez podem ser divididas em tensões de compressão ou de tração. A tensão total de um filme resulta da soma de três tensões: a) Tensão térmica - resultando de diferenças nos coeficientes de dilatação do filme e do substrato; b) Tensão intrínseca - que está relacionada com a estrutura do filme, sendo por isso muito dependente de parâmetros como temperatura de substrato, taxa de deposição, pressão de deposição, espessura do filme e tipo de substrato. Os filmes com tensões de tração significativas podem levar à fissuração do filme e as tensões de compressão elevadas podem levar à formação de protuberâncias na superfície ou à delaminação do filme [43].

Fixo ao porta-substratos, foi colocado um quadrado de silício, preso de maneira específica para permitir a sua deformação, com o objetivo de medir as tensões residuais.

Através da equação de Stoney [44] é possível determinar as tensões residuais (σ_f), tendo por base que a sua distribuição no filme é constante, o valor do raio de deflexão do filme (r), a espessura do filme (t_f) e do substrato (t_s), o módulo de *Young* (E_s) e o coeficiente de *Poisson* (ν_s) do substrato:

$$\sigma_f = \frac{E_s \cdot t_s^2}{[6(1 - \nu_s)]t_f} \frac{1}{r} \quad (4.2)$$

Para realização desta análise recorreu-se ao rugosímetro *Mitutoyo*, modelo *SURFTEST SJ-500*. Foi medida a rugosidade na direção do eixo X e do eixo Y, tendo sido definida uma velocidade 0,1 mm/s ao longo de 12 mm.

4.7. Medição de espessuras

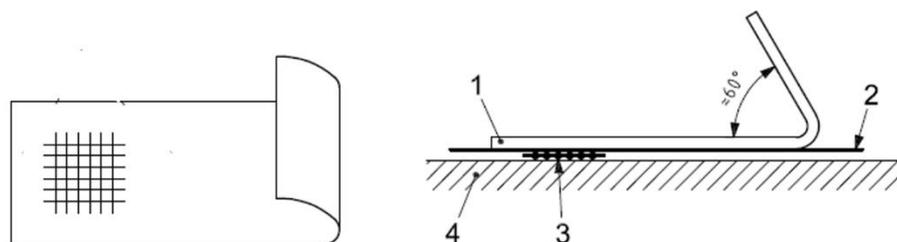
Para caracterização da rugosidade superficial foi utilizado um perfilómetro. A técnica baseia-se na utilização de um estilete mecânico que percorre a amostra de silício revestida, e regista a variação de altura na superfície. Devido às características do silício, utilizou-se este substrato nesta caracterização. Ao serem fixos ao porta-substratos por fita adesiva, quando a mesma é retirada, cria um sulco entre a parte da amostra depositada e a parte da amostra não depositada. A esta variação de alturas corresponde a espessura do filme depositado.

O perfilómetro utilizado foi o *Perthen S4P*, equipado com uma agulha *RFHTB-50*, existente no Laboratório de Ensaios, Desgaste e Materiais do Instituto Pedro Nunes.

4.8. Caracterização de adesão

A caracterização de adesão dos filmes depositados por pulverização catódica na superfície dos polímeros foi realizada segundo a norma BS EN ISO 2409. Na preparação das amostras começou-se por riscar até à superfície do substrato, estando os riscos intervalados entre si por 2 mm (uma vez que a espessura do revestimento é inferior a 60 μm) num total de 6 riscos na horizontal e 6 na vertical formando uma esquadria quadrada. Estando a amostra em análise presa numa superfície plana, foi colocada a fita adesiva Tesa® 4657. A escolha desta fita adesiva deve-se a análises feitas anteriormente, onde se verificou que estava dentro da norma (6 a 10 N por 25 mm de largura). Ao ser colocada a fita adesiva sobre a superfície da amostra, foi deixada uma distância de 2 cm entre o final da fita e a amostra.

Ao fim de 5 minutos após a colagem da fita adesiva, esta foi arrancada numa direção de 60° em relação à superfície da amostra, num curto período de tempo (entre 0,5 a 1 segundos), tal como exemplificado na Figura 4.3.



Legenda:

1 – Fita adesiva; 2 – Revestimento; 3 – Cortes; 4 – Substrato;

Figura 4.3. Posição da fita adesiva sobre a amostra antes de ser arrancada, adaptado de [32].

Para a correta caracterização, recorrendo novamente à norma BS EN ISO 2409, é possível quantificar a adesão, como relatado na Figura 4.4.

Classificação	Descrição	Aspeto da superfície de corte transversal a partir da qual ocorreu a descamação
0	Os bordos dos cortes são completamente lisos; nenhum dos quadrados da grelha são descolados.	—
1	Descolamento de pequenos flocos do revestimento nas intersecções dos cortes. Uma área de corte transversal não maior do que 5 % é afetado.	
2	O revestimento tem flocos ao longo dos bordos e/ou na intersecções dos cortes. Uma área de corte transversal maior que 5 %, mas não superior a 15 %, é afetado.	
3	O revestimento tem flocos ao longo dos bordos dos cortes parcial ou totalmente em fitas grandes, e/ou tem flocos parcial ou totalmente em diferentes partes dos quadrados. Uma área de corte transversal superior a 15 %, mas não superior a 35 %, é afetado.	
4	O revestimento tem flocos ao longo dos bordos dos cortes em grandes fitas e/ou alguns quadrados destacaram-se parcial ou totalmente. Uma área de corte transversal superior a 35 %, mas não superior a 65 %, é afetada.	
5	Qualquer grau de descamação que nem sequer possa ser classificado por classificação 4.	—

Figura 4.4. Classificação da adesão do revestimento nas amostras, adaptado da norma BS EN ISO 2409 [32].

5. RESULTADOS PARA O SISTEMA TI-N

5.1. Seleção da potência aplicada no alvo

Tendo em conta a utilização de substratos com baixo ponto de transição vítrea ($T_g(\text{PA}) = 140\text{ °C}$ e $T_g(\text{PC}) = 160\text{ °C}$), foi necessário fazer-se um estudo preliminar sobre a evolução da temperatura do substrato com o tempo de deposição para diferentes valores de potência aplicada no alvo de Ti. Optou-se por testar quatro potências diferentes: 400 W, 800 W, 1200 W e 1600 W, correspondentes às densidades de potência 2 W/cm^2 , 4 W/cm^2 , 6 W/cm^2 e 8 W/cm^2 , respetivamente.

Para cada curva de temperatura *versus* tempo foi necessário definir os fluxos de gás inerte (Ar) e gás reativo (N_2) com base em curvas de histerese (Apêndice A). Optou-se por trabalhar em pontos semelhantes da curva, logo após a condição de envenenamento total do alvo, caracterizada, entre outros, por uma pequena subida dos valores de pressão. Assim, para um mesmo fluxo de Ar definido como 25 sccm, foram selecionados os seguintes fluxos de N_2 para as diferentes condições de potência aplicada: 4,5 sccm (400 W), 7 sccm (800 W), 9,5 sccm (1200 W) e 12 sccm (1600 W).

Os resultados obtidos para a evolução da temperatura dos substratos com o tempo de deposição encontram-se registados na Figura 5.1, para as quatro potências testadas.

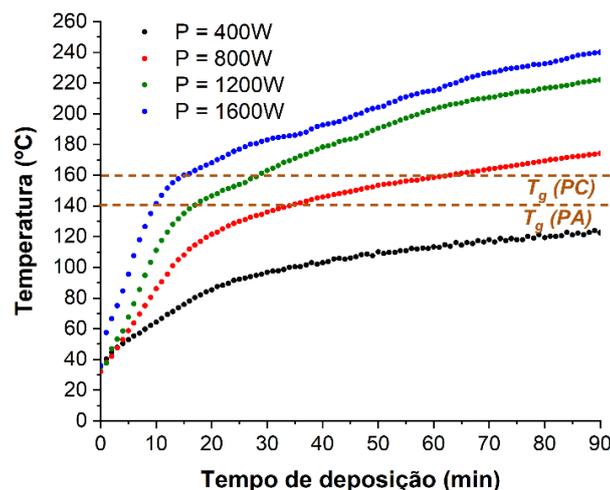


Figura 5.1. Gráfico de evolução da temperatura do porta-substratos com o tempo de deposição.

Verifica-se que, de um modo geral, a temperatura à superfície do porta-substratos aumenta ao longo do tempo e em função da potência aplicada. Quanto maior a potência

aplicada, maior a taxa de deposição do material, implicando um incremento na energia térmica associada nas superfícies. Por outro lado, constata-se que, tendo em conta as Tg limitantes, têm-se como limite os seguintes tempos de deposição máximos: 9 min (1600 W), 12 min (1200 W), 23 min (800 W) e 100 min (400 W).

Tendo em vista a aplicação final destes revestimentos (indústria decorativa) e a necessidade de minimização de tempos de deposição (para aumentar produtividade), tornou-se mais vantajosa a seleção do parâmetro de potência mais elevado, 1600 W, desde que este permitisse obter filmes finos com espessuras suficientes para originar cores intrínsecas, o que se verificou na prática.

5.2. Otimização da cor na interface filme/ar

Na secção que se segue, foram utilizados como substratos o vidro e o silício, pois o objetivo passava por realizar deposições com maior espessura (aproximadamente 500 nm que demorava cerca de 15min a depositar) onde segundo o estudo anterior se atingiria temperaturas excessivas para os polímeros. Nesta fase antes de cada deposição, foi realizada uma pré-limpeza da câmara de deposição com 25 sccm Ar, 8,5 sccm de N₂ e potência constante de 800 W durante 9 minutos. Entre a limpeza e a respetiva deposição decorria um tempo de espera inferior a 1 min. Após cada deposição, as amostras permaneceram cerca de 30 min no interior da câmara de deposição, com o objetivo de minimizar diferenças térmicas entre os substratos e o meio ambiente.

5.2.1. Curva de histerese em modo *floating* (1600W)

Tendo sido escolhido o valor de 1600 W como potência aplicada no alvo a partir do estudo anterior e com base em diferentes referências bibliográficas [45][46][47][48], constatou-se que a obtenção de cor dourada metálica pode ser feita recorrendo a diferentes pontos na curva de histerese e não apenas após a condição de envenenamento total. Assim, tornou-se necessário fazer o estudo da curva de histerese Ti-N para o sistema de deposição *NanoClusters*. Usou-se um fluxo contante de 25 sccm de Ar (correspondente a uma pressão de trabalho inicial de $3,5 \times 10^{-1}$ Pa). Os resultados desta curva encontram-se na Figura 5.2.

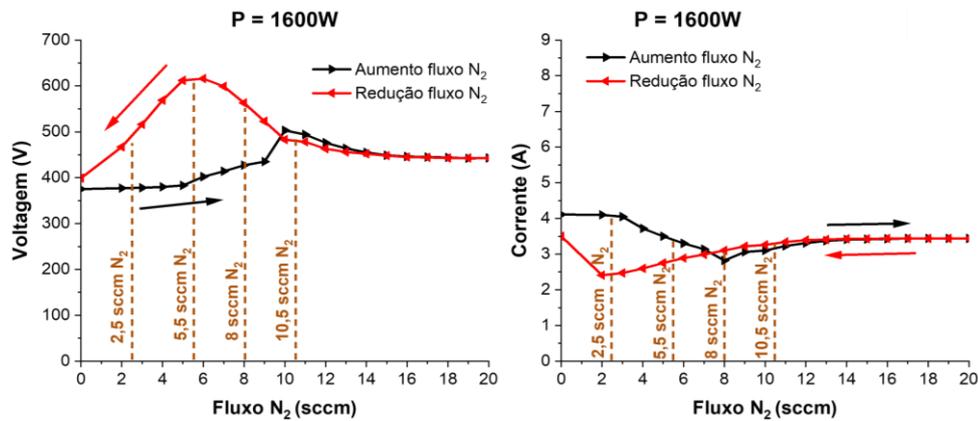


Figura 5.2. Curvas de histerese da voltagem e da corrente do alvo, para uma potência constante de 1600W.

Após análise da curva de histerese, foram realizadas quatro deposições recorrendo-se a diferentes fluxos de N₂ da curva de histerese, de forma a se entender quais os melhores parâmetros de deposição para se atingir a cor metálica desejada (amarelo-dourado). Os fluxos de N₂ escolhidos, foram os seguintes: 2,5 sccm, 5,5 sccm, 8 sccm, 10,5 sccm.

Teve-se como prioridade a análise de cor dos filmes depositados das amostras, através da análise das coordenadas CIE a* b*. Como referência, foi analisada uma amostra de ouro puro (99,9%).

5.2.1.1. Cor

Através do sistema CIE a*b*, quantificou-se a cor obtida após as deposições nas amostras. Os resultados são apresentados na Figura 5.3.

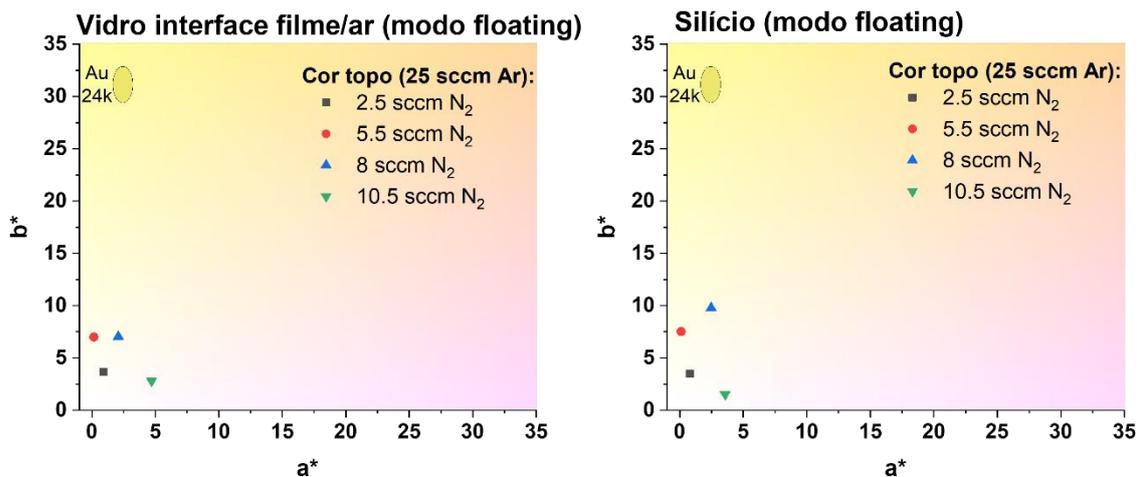


Figura 5.3. Gráfico CIE a*b* no lado depositado do vidro e do silício para a deposição a P = 1600W em modo floating com variação do fluxo de N₂.

De um modo geral, os filmes apresentaram cores longe ainda do resultado pretendido (cor ouro-dourado). O fluxo de N₂ que mais se destacou do conjunto (com coordenada b*

mais elevada) foi o de 8 sccm. De notar que os resultados CIE a^*b^* em vidro ($a^* = 2,08$; $b^* = 7,06$) e em silício ($a^* = 2,47$; $b^* = 9,79$) diferiram ligeiramente. Esta diferença pode ser explicada com base: a) na diferença dos espectros de reflectância dos dois substratos (sendo o vidro aproximadamente 10% em todo o espectro visível enquanto no silício se aproxima dos 30%, mas refletindo mais luz nos baixos comprimentos de onda); b) nas diferenças de composição e de rugosidade dos substratos que podem afetar o crescimento do filme nas amostras, justificando a obtenção de diferentes espectros óticos. Assim, tornou-se fundamental estudar a composição química, a microestrutura e a morfologia dos filmes, já que estas propriedades afetam a parte intrínseca e extrínseca da cor do material.

5.2.1.2. Composição química

Por leitura do artigo de S. Borah, H. Bailung e J. Chutia *et al* [49] percebe-se como a variação da razão de fluxos Ar/N₂ pode alterar a cor obtida nas amostras depositadas.

A variação de cor deve-se à variação da concentração de eletrões livres no filme. Os eletrões livres são responsáveis pela absorção seletiva de certos comprimentos de onda da luz incidente (por excitação intrabanda para níveis de maior energia) e posterior reemissão de fotões (ao retornarem a níveis de menor energia), originando a cor refletida. Segundo o modelo iónico de ligação de nitretos de metais de transição, o Ti-N, é formado pela transferência de eletrões livres das orbitais dos átomos de titânio para os átomos de azoto. Assim, à medida que a razão N/Ti aumenta, há uma redução do número de eletrões livres no composto, e como resultado há menos interações eletrónicas com a luz incidente, diminuindo a luz refletida. Contudo, mais luz amarela é refletida relativamente às outras cores do espectro visível. Por sua vez, a incorporação de oxigénio na rede Ti-N (por substituição dos átomos de N) aumenta o número de defeitos locais, facilitando a amorfização e alterando a sua configuração eletrónica, o que poderá originar cores diferentes da ouro-dourada metálica, em particular para teores de O mais elevados [46][47].

É conhecido que para além dos fatores anteriormente referidos, a percentagem atómica de oxigênio presente também irá afetar a cor obtida [47].

Posto isto, na Tabela 5.1 estão apresentados os teores de Ti, N e O, bem como a taxa de deposição dos filmes depositados, em função do fluxo de N₂.

Tabela 5.1. Valores de % at. dos componentes, razão Ti/N e taxa de deposição.

Fluxo N ₂ (sccm)	Razão de fluxo Ar/N ₂	Ti (at.%)	N (at.%)	O (at.%)	Ti/N	Taxa de deposição (nm/min)
2,5	8,8	84,8	4,4	10,8	19,3	37,7
5,5	3,5	52,0	28,0	20,0	1,9	32,1
8	2,3	46,1	35,9	18	1,3	36,7
10,5	1,8	43,7	39,7	16,6	1,1	21,2

Como seria de esperar, à medida que se diminuiu a razão de fluxo Ar/N₂, a razão Ti/N também diminuiu. Além disso, de um modo geral, a taxa de deposição dos filmes diminuiu progressivamente com o envenenamento do alvo e/ou aumento da pressão parcial de N₂. Verificou-se, por outro lado, que os teores em oxigénio dos filmes foram bastante elevados, justificando as baixas coordenadas de cor amarela dos filmes, mesmo para o caso das razões Ti/N próximas da unidade. Este teor elevado de oxigénio dever-se-á apenas à incorporação de oxigénio de contaminação das superfícies da câmara.

5.2.1.3. Microestrutura e morfologia

Por leitura dos artigos de F. Vaz *et al.* [46] [49] sabe-se que, apesar de a composição ser um dos principais parâmetros a afetar a cor dos filmes, a microestrutura do filme também tem um papel importante nas variações de cor. As condições de bombardeamento, definidas pelos parâmetros de deposição, afetam os processos de difusão dos adátomos, que por sua vez condicionam o crescimento do filme. Através do estudo de Ph. Roquiny e F. Bodart *et al* [47] é conhecido que a deformação prolongada da estrutura de Ti-N, resultante da incorporação de oxigénio, aumenta o número de defeitos o que facilita a amorfização. Esse aumento de oxigénio explica o alargamento dos picos de difração, indicando a existência de micro deformações e tamanho de grão nanométrico. Através da Figura 5.4 é possível estudar a microestrutura e morfologia dos filmes depositados.

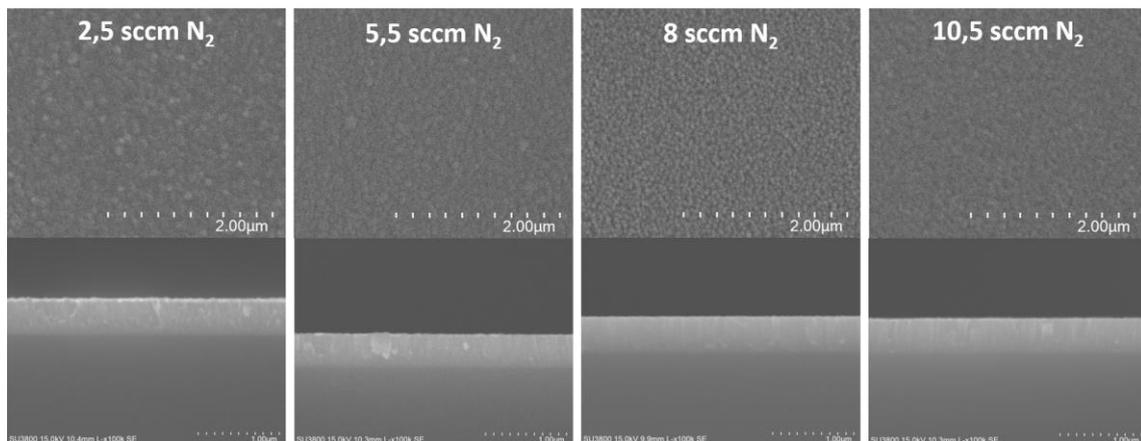


Figura 5.4. Micrografias SEM dos filmes depositados em silício (vista de topo e vista transversal), em função do fluxo de N_2 .

De um modo geral, observou-se uma estrutura colunar compacta, tanto para os filmes mais metálicos como para os filmes mais estequiométricos.

A cor obtida nas amostras depositadas pode ser afetada pela microestrutura e pela morfologia superficial. Esta vai afetar a dispersão de luz na superfície do filme, o que significa que poderá haver menos luz a atravessar o filme e ser menos refletida novamente com as cores interesse. Por sua vez, quanto menor o tamanho de grão, maior o número de fronteiras e mais dispersão de luz ocorre, enquanto que a existência de defeitos no revestimento (como *pinholes*) provoca a reflexão de luz diretamente na superfície do substrato.

5.2.1.4. Observações finais da secção 5.2.1

De um modo geral, verificou-se que no conjunto das deposições houve incorporação de grandes teores de oxigénio de contaminação, provocando variações de cor indesejáveis face à cor ouro-dourado pretendida.

Apesar do menor teor de oxigénio, o filme depositado com fluxo de 2,5 sccm de N_2 foi excluído *a priori* pela sua cor pouco dourada. Isso deve-se ao facto de se estar a trabalhar na zona mais metálica da curva de histerese, abaixo da condição de envenenamento. A razão Ti/N apresentava valores bastante superiores à unidade.

O fluxo de 5,5 sccm de N_2 também foi excluído, uma vez que apesar de apresentar valores de $CIE\ a^*b^*$ bastante semelhantes aos de 8 sccm, tem na sua constituição uma razão Ti/N distante da unidade e uma percentagem atómica de oxigénio superior às deposições que

trabalharam com fluxos de N_2 mais elevados. A variação de cor deve-se a trabalhar mais no modo metálico da curva de histerese, obtendo cores mais metálicas e menos douradas.

Na análise entre as deposições com valores de 8 sccm e 10,5 sccm de fluxo de N_2 , verificou-se que o fluxo de N_2 com 8 sccm apresentava valores de CIE a^*b^* mais consistentes e com maior coordenada b^* no geral, assim como uma taxa de deposição bastante superior. Uma taxa de deposição superior promove uma menor incorporação do oxigénio de contaminação no filme em crescimento. Os elevados valores de % atómica deste contaminante resultam de um processo ineficaz de limpeza da câmara de deposição.

5.2.2. Seleção de *bias* (-50 V, -65 V, -80 V)

De acordo com alguns artigos publicados [45][49][47], na deposição de Ti-N muitas vezes foram obtidos melhores resultados CIE $a^* b^*$ através da introdução de *bias* nos parâmetros de deposição. A adição de *bias* leva a um maior bombardeamento iónico do filme, fornecendo aos adátomos mais energia para se reorganizarem nas superfícies da amostra. O teor de oxigénio também apresentou uma diminuição percentual com a aplicação de *bias*, devido à repulverização dos elementos depositados, com maior incidência no elemento mais leve, o oxigénio [49].

No começo do estudo de aplicação de *bias* para otimização de cor, foi feita uma primeira deposição com *bias* = -50 V. Verificou-se uma melhoria significativa na coordenada b^* de cor e na redução de oxigénio. Seguiu-se uma otimização da polarização (*bias*) utilizada nas condições de deposição, numa tentativa de obter as coordenadas de cor mais próximas da cor de amarelo-dourado e com menor percentagem atómica de oxigénio. Foram realizadas mais duas deposições intervaladas de 15 V, ou seja, com *bias* igual -65 V e -80 V. Todas as deposições foram realizadas com 8 sccm de N_2 . De seguida irá ser feita a mesma análise que no capítulo 5.1.

5.2.2.1. Cor

Tendo como comparação as melhores coordenadas de cores obtidas no capítulo 5.1 para o vidro ($a^* = 2,08$; $b^* = 7,06$) e silício ($a^* = 2,47$; $b^* = 9,79$), a aplicação de *bias* traduziu-se numa melhoria significativa dos valores em vidro ($a^* = 2,41$; $b^* = 17,26$) e em silício ($a^* = 1,12$; $b^* = 19,68$), tal como está representado na Figura 5.5.

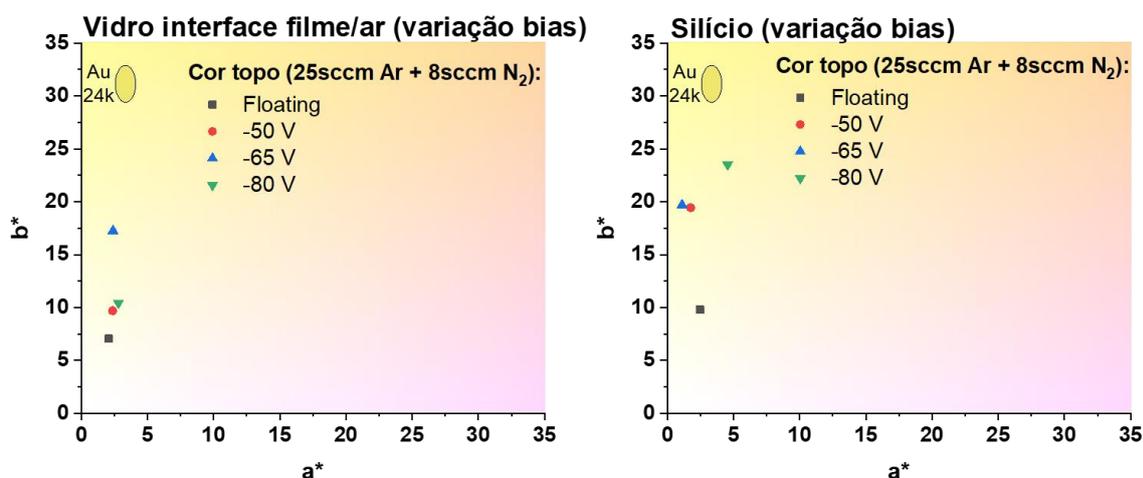


Figura 5.5. Gráfico CIE a*b* no lado depositado do vidro e do silício para a deposição com P = 1600 W, 8 sccm N₂ e com variação de *bias* aplicada no porta-substratos.

5.2.2.2. Composição química

Os resultados da composição química das amostras de silício são apresentados na Tabela 5.2

Tabela 5.2. Valores de %at. elementar, razão Ti/N e taxa de deposição em função da *bias* aplicada.

<i>Bias</i> aplicada	Razão de fluxo Ar/N ₂	Ti (at.%)	N (at.%)	O (at.%)	Ti/N	Taxa de deposição (nm/min)
Modo <i>Floating</i>	3,1	46,1	35,9	18,0	1,3	37,2
-50V	3,1	50,4	40,0	9,6	1,3	35,7
-65V	3,1	51,8	43	5,2	1,2	30,9
-80V	3,1	53	41,3	5,7	1,3	30,4

Tal como era esperado [50] [51], verifica-se uma redução do teor em oxigénio e uma diminuição da taxa de deposição à medida que ocorre um aumento da *bias* aplicada, sendo que a taxa de deposição tende a estabilizar. Este efeito é uma consequência do aumento da corrente de polarização, promovendo um maior bombardeamento iónico dos filmes em crescimento. Este bombardeamento causa a repulverização das espécies depositadas, com maior preponderância nos elementos leves como o oxigénio, provocando não só a diminuição da taxa de deposição como a redução da incorporação de oxigénio residual nos filmes.

5.2.2.3. Microestrutura e morfologia

De seguida, na Figura 5.6, é apresentada a evolução da estrutura morfológica, sendo que a primeira imagem à esquerda, é relativa à condição escolhida no subcapítulo 5.2.1.

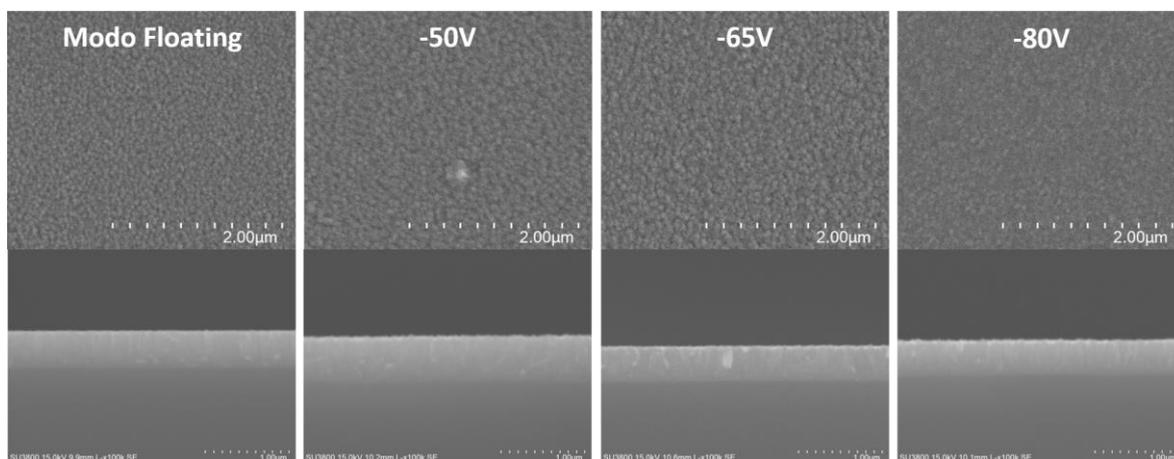


Figura 5.6. Micrografias SEM dos filmes depositadas em silício (vista de topo e vista transversal), para $P = 1600$ W, 8 sccm de N_2 e com variação de *bias* aplicada no porta-substratos.

Os filmes aparentam ter uma microestrutura colunar compacta, com uma ligeira diminuição do tamanho das colunas com o aumento da *bias* aplicada. Ao ocorrer um aumento do bombardeamento iónico, pela introdução da *bias* aplicada, é criada uma estrutura de grão mais fina devido à maior mobilidade dos adátomos na superfície e à redução dos efeitos de sombra atómica [50].

5.2.2.4. Observações finais da secção 5.2.2

A condição de voltagem aplicada ao porta-substratos de -65V destacou-se por, no global, permitir obter filmes com a coordenada de cor b^* mais elevada que as restantes condições (ou seja, com cor mais amarela-dourada).

Da análise complementar aos filmes, verificou-se que estes apresentam um menor teor de oxigénio, assim como uma melhoria estequiométrica (relação Ti/N mais aproximado da unidade). De um modo geral, a taxa de deposição diminuiu com o aumento de voltagem aplicada ao porta-substratos devido ao maior bombardeamento do filme em crescimento (e subsequente aumento do processo de re-pulverização de espécies depositadas). Por esse motivo, também o teor em oxigénio nos filmes tende a diminuir com a voltagem aplicada. Há, contudo, uma estabilização destes benefícios à volta dos -65V. Houve pouca ou nenhuma melhoria na composição química ou taxa de deposição para o valor de *bias* -80V.

Como consequência do estudo de otimização de cor à superfície efetuado, todas as deposições realizadas posteriormente têm como características uma potência igual a 1600 W, 8 sccm de fluxo de N_2 e aplicação de *bias* -65 V.

5.2.3. Curva de histerese com *bias* -65V

No capítulo 5.1 foi abordado o estudo dos diferentes pontos das curvas de histerese para as condições de deposição sem *bias* aplicada (2,5 sccm, 5,5 sccm, 8 sccm e 10,5 sccm). Uma vez que a aplicação de *bias* no porta-substratos afeta as condições de descarga, foi necessário realizar um novo estudo das curvas de histerese, mas desta vez com aplicação de *bias* -65 V. A nova curva de histerese é apresentada na Figura 5.7.

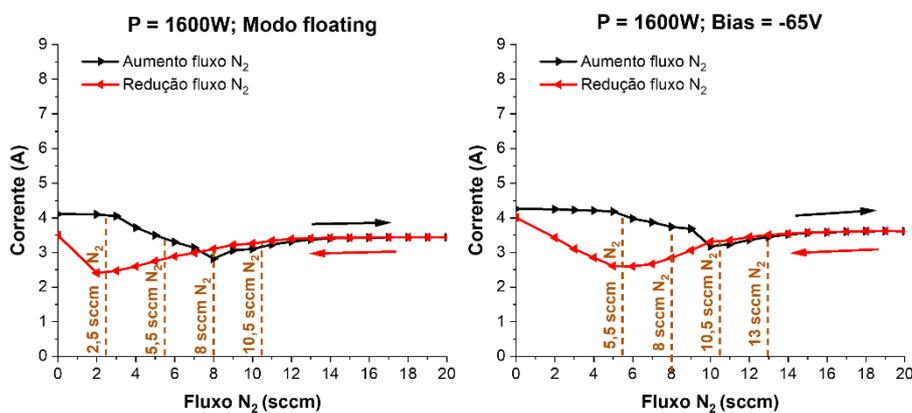


Figura 5.7. Comparação de curvas de histerese com e sem aplicação de *bias* -65V para a mesma potência.

Como era esperado, verificou-se que seria necessário reajustar os fluxos de N_2 para se continuar a depositar na mesma posição da curva de histerese, introduzindo uma maior quantidade de gás reativo. Neste caso foi aproximadamente 2,5 sccm a mais por ponto.

De seguida foram estudados os fluxos de N_2 com 5,5 sccm, 8 sccm, 10,5 sccm e 13 sccm com o objetivo de serem otimizadas as condições de deposição com o uso de *bias*.

5.2.3.1. Cor

Com a aplicação de -65V nas deposições foi possível obterem-se cores ouro-dourado em algumas amostras. Na Figura 5.8, são apresentados os resultados das coordenadas de cor CIE a^*b^* para as amostras de vidro e silício.

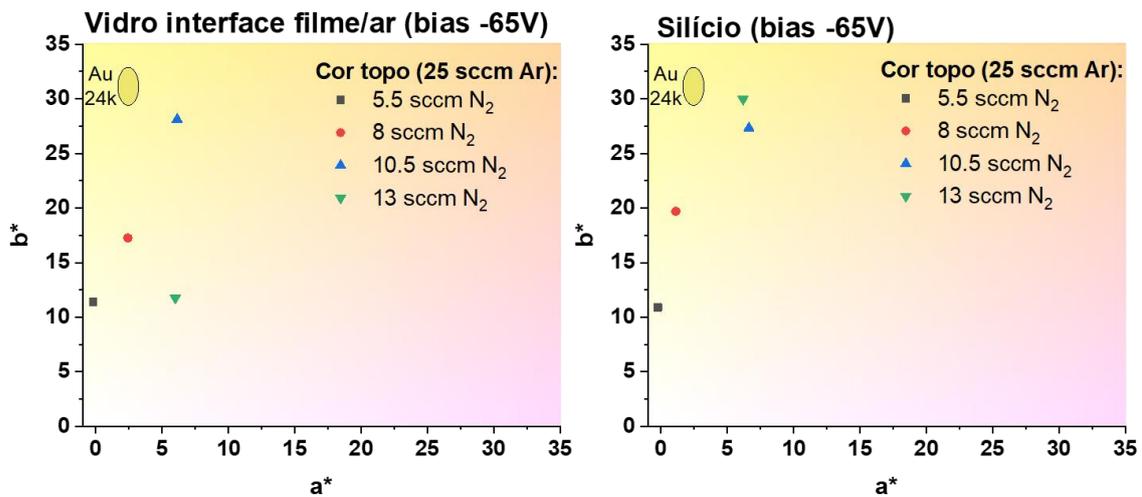


Figura 5.8. CIE a^* b^* obtido no lado depositado do vidro e do silício para $P = 1600$ W, $bias = -65$ V e diferentes fluxos de N₂.

Desde logo é verificada uma melhoria significativa nos valores de coordenadas CIE a^* b^* com a aplicação de $bias$, passando para valores de $a^* = 6,14$; $b^* = 28,12$ no vidro e $a^* = 6,62$; $b^* = 27,33$ no silício para o fluxo de 10,5 sccm de N₂, tal como sugerido por Ph. Roquiny e F.Bodart *et al* em [47]. De realçar que este ponto seria o equivalente nas curvas de histerese aos 8 sccm de N₂ da curva de histerese sem aplicação de $bias$.

5.2.3.2. Composição química

Conforme era esperado de acordo com F.Vaz *et al.* em [49], com a aplicação de $bias$ verificou-se uma redução da quantidade de oxigénio incorporada nos filmes para todos os fluxos de N₂. A Tabela 5.3 resume os valores obtidos.

Tabela 5.3. Valores de % at. elemental, razão Ti/N e taxa de deposição em função do fluxo de N₂.

Fluxo N ₂ (sccm)	Razão de fluxo Ar/N ₂	Ti (at.%)	N (at.%)	O (at.%)	Ti/N	Taxa de deposição (nm/min)
5,5	4,5	59,8	28,1	12,1	2,1	30,1
8	3,1	51,8	43,0	5,2	1,2	30,9
10,5	2,4	49,1	43,7	7,2	1,1	27,5
13	1,5	46,0	40,6	13,4	1,1	18,7

Em termos de análise química as melhores amostras seriam as depositadas com os fluxos de 8 e 10,5 sccm. Estas apresentaram os menores teores de oxigénio e as razões Ti/N mais próximas da unidade. As pequenas diferenças verificadas nos dois casos, não permitem

por si só justificar as diferenças observadas nas propriedades óticas. Assim, outros fatores como a microestrutura e morfologia dos filmes, as tensões e a estrutura cristalina poderão estar na base dessas diferenças.

5.2.3.3. Microestrutura e morfologia

A evolução da morfologia superficial e microestrutura dos filmes depositados com -65 V de bias é apresentada na Figura 5.9.

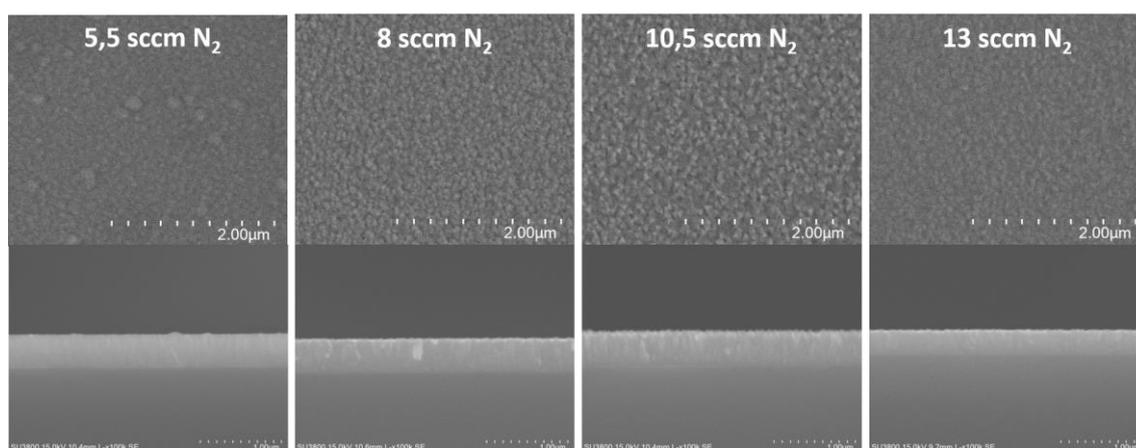


Figura 5.9. Micrografias SEM dos filmes depositadas em silício (vista de topo e vista transversal), tendo como condições de deposição $P = 1600$ W, $bias = -65$ V e diferentes fluxos de N_2 .

Todos os filmes apresentam microestrutura colunar compacta, sendo que o filme depositado com 13 sccm N_2 aparenta ter o tamanho de colunas mais fino e a menor rugosidade superficial. Tal deve-se à menor taxa de deposição (condição acima do ponto de envenenamento), contribuindo para um maior bombardeamento iónico ao longo do filme em crescimento.

5.2.3.4. Observações finais da secção 5.2.3

Através das análises realizadas às amostras de silício e vidro, tendo como condições de deposição $P = 1600$ W, $bias = -65$ V e diferentes fluxos de N_2 , desde logo sobressaiu uma clara evolução da caracterização CIE $a^* b^*$ e diminuição na percentagem atómica de oxigénio em relação às condições de deposição em modo *floating*, capítulo 5.1.

Foi escolhida a condição com 10,5 sccm de fluxo de N_2 , uma vez que foi a condição que apresentou o melhor conjunto de resultados em geral de CIE $a^* b^*$ para o vidro e para o silício. Em relação à análise EDS, o fluxo de 8 sccm de N_2 apresentou resultados ligeiramente melhores (menor teor de oxigénio), contudo, como a diferença para os 10,5 sccm é reduzida

em todos os aspetos apresentados na Tabela 5.3, e foi dado como prioridade a análise à cor, foi optado pela condição com 10,5 sccm de gás reativo.

Com este resultado concluiu-se o estudo da otimização das condições de deposição nos substratos de silício e vidro, tendo sido demonstrada uma evolução clara dos aspetos analisados, numa tentativa conseguida de se obter a maior semelhança ótica com a cor ouro-dourado.

5.2.4. Resumo da secção 5.2

O início do estudo “otimização da interface filme/ar” teve por base o conhecimento prévio das características dos substratos, nomeadamente os seus valores T_g , mas também a temperatura que se atingiria com as diferentes potências aplicadas numa deposição.

Para obtenção da cor pretendida, amarelo-dourado, seria necessário recorrer a uma deposição reativa, com N_2 . Após realizada a curva de histerese para a potência de deposição escolhida, foram depositados filmes com diferentes fluxos de N_2 com o objetivo de escolher o ponto com melhores resultados óticos. A deposição com 8 sccm de N_2 de foi a que apresentou melhores resultados globais, contudo apenas tons castanhos foram obtidos.

A utilização de *bias* como parâmetro de deposição é um processo bastante mencionado na literatura, embora sejam referidos valores distintos. Assim, foi realizado um estudo de variação de *bias* aplicada como característica de deposição onde por comparação de resultados se optou por $bias = -65V$. Esta introdução de *bias* não só afetou a cor obtida, aproximando-se do ouro-dourado, como também trouxe melhorias na redução do teor de oxigénio incorporado. Consciente que a utilização de *bias* afetaria a curva de histerese inicialmente realizada, e com o objetivo de otimização do estudo, foi realizada nova curva de histerese, mas com $P = 1600 W$ e $bias = -65V$. Mantendo as zonas de descarga previamente abordadas, os fluxos de gás reativo foram incrementados, verificando-se que o resultado mais próximo do desejado coincidia com os 8 sccm da curva sem aplicação de *bias*, passando agora para 10,5 sccm. Foi então definido como novas condições de deposição: $P = 1600 W$, $bias = -65 V$ e fluxo de $N_2 = 10,5 sccm$. Estas condições permitiram obter coordenadas de cor CIE a^*b^* muito próximas do pretendido (ouro-dourado).

Na Figura 5.10 resume-se a evolução da caracterização CIE a^*b^* ao longo do subcapítulo 5.2.

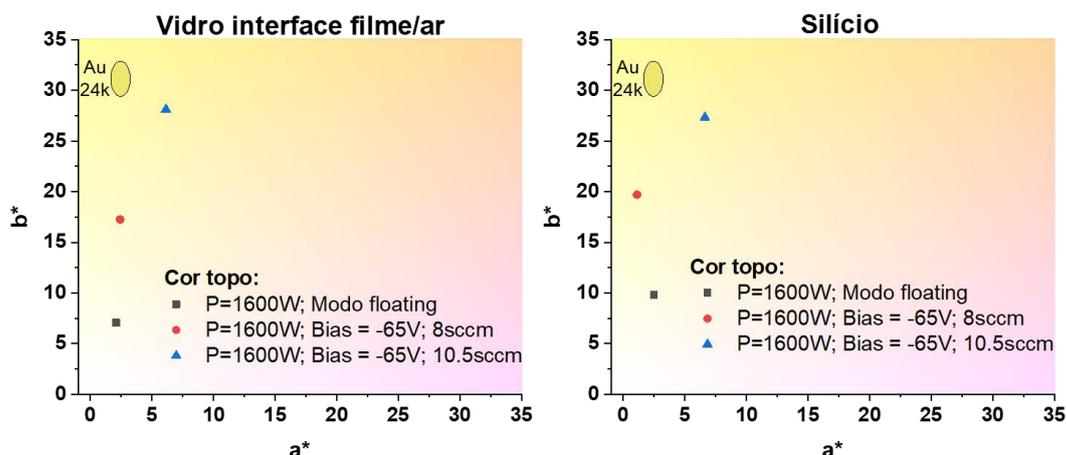


Figura 5.10. Evolução da caracterização realizada ao longo do subcapítulo 5.2 para os substratos vidro e silício.

Os resultados obtidos pela caracterização CIE a^* b^* para as amostras de silício e vidro, analisando a Figura 5.10, demonstram melhor a evolução realizada em termos óticos, atingindo valores a^* mas principalmente b^* , muito próximos da cor ouro. Na Tabela 5.4 é possível verificar a cor final das amostras após a deposição com os parâmetros referidos.

Tabela 5.4. Amostras poliméricas obtidas com $P=1600W$, $bias=-65V$ e fluxo de $N_2 = 10.5sccm$.

PA Refletor filme/ar	PA Fusco filme/ar	PC Refletor filme/ar	PC Fusco filme/ar

Conclui-se que as estratégias propostas de otimização da cor de topo nos revestimentos foram bem-sucedidas.

5.3. Otimização da cor na interface filme/substrato

Um dos objetivos deste estudo é apresentar os mesmos valores da caracterização CIE a^* b^* para ambas as interfaces do polímero transparente, permitindo o seu uso em ambos os lados (filme/ar – frente e filme/substrato - verso). Assim, é possível utilizar os substratos depositados como logotipo, protegendo o filme depositado sem necessidade de um

revestimento superior uma vez que o polímero é que estará sujeito a agressões exteriores (corrosão, desgaste, choque com gravilha, etc).

Após otimização da cor na interface filme/ar, foi observado que nas amostras de vidro a interface filme/substrato apresentava valores de CIE a^* b^* bastante diferentes da interface filme/ar. Sendo que a percentagem atómica de oxigénio faz variar significativamente a cor obtida nas amostras [47][45][52], a questão que surgiu foi se haveria um valor de oxigénio superior no início da deposição (após primeiras passagens das amostras em frente ao alvo) relativamente à camada final de filme depositado. Caso se verificasse esta hipótese, seria uma possível razão para as diferentes cores obtidas nas interfaces. Tendo como objetivo perceber se esta hipótese se verificava, foram tidas em consideração duas abordagens distintas. Em ambas as abordagens, apenas foi utilizado o vidro e o silício como substratos.

Numa primeira abordagem, depositou-se um filme ($P = 1600$ W, $Bias = -65$ V, $Ar = 25$ sccm, $N_2 = 10,5$ sccm, pressão = $3,5 \times 10^{-1}$ Pa) com elevada espessura, neste caso 1200 nm, de modo a provocar a delaminação intencional de pequenas secções do filme provocada por elevadas tensões residuais. Ao saltarem estas secções poderiam ficar viradas ao contrário, ou seja, com a camada inicial de deposição exposta ao ar, espectro 1, o que segundo a hipótese sugerida revelariam um valor superior de oxigénio comparativamente com as secções de filme que ficaram fixas, espectro 2.

Recorrendo novamente à caracterização EDS, foi possível obter os resultados apresentado na Figura 5.11 e na Tabela 5.5.

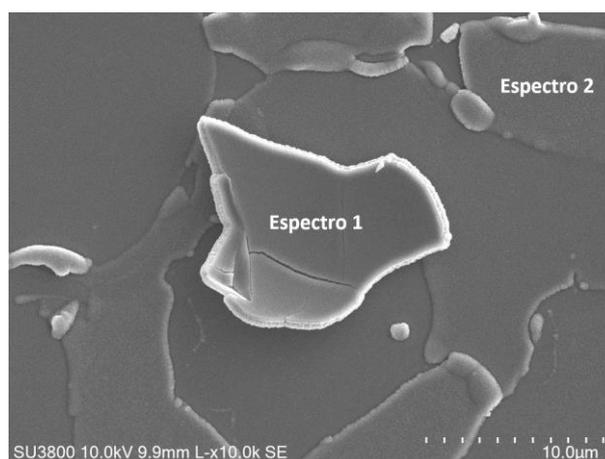


Figura 5.11. Imagem SEM com as duas zonas analisadas por EDS (espectro 1 e espectro 2).

Tabela 5.5. Valores de %at. e rácio de teor de Ti/N.

	Espectro 1	Espectro 2
Ti (at.%)	44,6	48,7
N (at.%)	40,1	45,0
O (at.%)	15,3	6,3
Ti/N	1,13	1,08

Através da Figura 5.11 é possível visualizar que a secção de filme correspondente ao espectro 1, devido às elevadas tensões residuais foi obtendo um formato convexo o que levou a que o revestimento saltasse. Por sua vez, ao saltar com este formato ficou virada para cima o que permitiu realizar este tipo de análise.

Observando a Tabela 5.5 pode-se concluir que as primeiras camadas de deposição de Ti-N contêm um valor de oxigénio superior às camadas finais.

Numa segunda abordagem, depositou-se um filme com menor espessura, neste caso 200 nm, com condições de deposição semelhantes ao caso anterior. Através da caracterização EDS seria possível comparar o teor de oxigénio de filmes com diferentes espessuras (Tabela 5.6).

Tabela 5.6. Valores de % at. elementar, razão Ti/N e taxa de deposição em função da espessura do filme.

Espessura (nm)	Ti (at.%)	N (at.%)	O (at.%)	Ti/N	Taxa de deposição (nm/min)
200	45,4	34,6	20,0	1,3	26,4
1200	48,7	45,0	6,3	1,1	20,9

Após as duas análises realizadas, onde as conclusões retiradas foram as mesmas, sugere-se que para obtermos coordenadas CIE a* b* semelhantes nas duas interfaces dos polímeros, teria que se reduzir o oxigénio presente na fase inicial de cada deposição.

5.3.1. Estratégia 1

Por consulta da literatura existente, onde são utilizados substratos com valores de Tg bastante superiores aos polímeros deste estudo, verificou-se que o método de limpeza da

câmara de deposições (para redução de contaminantes como o oxigénio) antes da respetiva deposição é feito recorrendo a metodologias onde se atingem temperaturas excessivas para o caso de estudo [53][54][45][49][55]. Assim sendo, teria de se optar por outros métodos de limpeza da câmara de deposição sem atingir temperaturas que fossem danificar os polímeros.

Numa primeira abordagem, foi realizada uma limpeza/deposição em polímeros com as condições definidas na secção 5.2 contudo apenas com 7 minutos de deposição (equivalente a aproximadamente 180 nm), onde se obteve amostras baças e amolecimento visível ligeiro das bordas de alguns polímeros. Em seguida, o tempo de deposição foi reduzido para 6 minutos (aproximadamente 150 nm, que seria a espessura mínima para ter filmes opacos), verificando-se uma melhoria significativa no brilho, sem influenciar a integridade dos substratos. No restante estudo do sistema Ti-N, foi mantida uma espessura de revestimentos de aproximadamente 150 nm.

Esta primeira estratégia de otimização resume-se a anular o tempo de espera entre as etapas de pré-limpeza do alvo e da deposição, mantendo todos os outros parâmetros.

5.3.1.1. Cor

Recorrendo novamente à caracterização CIE a^* b^* para caracterização da cor obtida nas amostras, foram analisados os filmes depositados em PA e PC. Sendo que cada polímero possuía uma face lisa (refletora) e uma face rugosa (fusca), optou-se por depositar nos dois lados dos substratos, para comparação de resultados. Além disso, em cada amostra (e porque os substratos eram transparentes), foi feita a caracterização em ambos os lados deste (topo e verso), tendo como objetivo estudar a evolução da cor obtida no início/fim de cada deposição. Assim sendo e como exemplo, PC refletor filme/ar é a interface onde foi depositado o filme (luz incidente no filme) e PC refletor filme/substrato é a cor observada na face do polímero onde não foi depositado (luz incidente no substrato), após rodar o polímero 180 graus (lado oposto à deposição).

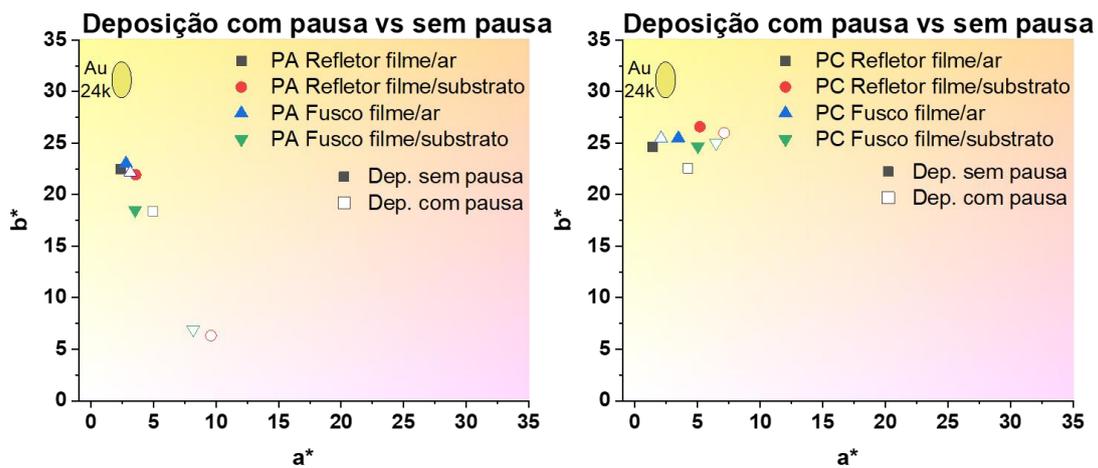


Figura 5.12. Comparação de resultados obtidos na análise CIE a^* b^* à deposição com e sem pausa após limpeza realizada no substrato a) Poliamida 12 e b) Policarbonato.

Através da análise da Figura 5.12, é de realçar a aproximação dos resultados entre a interface filme/ar e filme/substrato para o PC, mas também a otimização óptica acentuada que acontece para o PA quando é anulado o tempo de espera entre o processo de limpeza do alvo e a respetiva deposição.

5.3.1.2. Teste de adesão

Com a caracterização realizada anteriormente na secção 5.3.1.1 foi apresentada uma melhoria significativa em relação à cor obtida. Contudo, apesar de se ter melhorado o aspeto ótico, é fundamental perceber se os filmes depositados de Ti-N têm uma boa adesão.

Recorreu-se à metodologia apresentada em 4.8, onde utilizando a fita adesiva Tesa® 4657, foi possível qualificar a adesão.

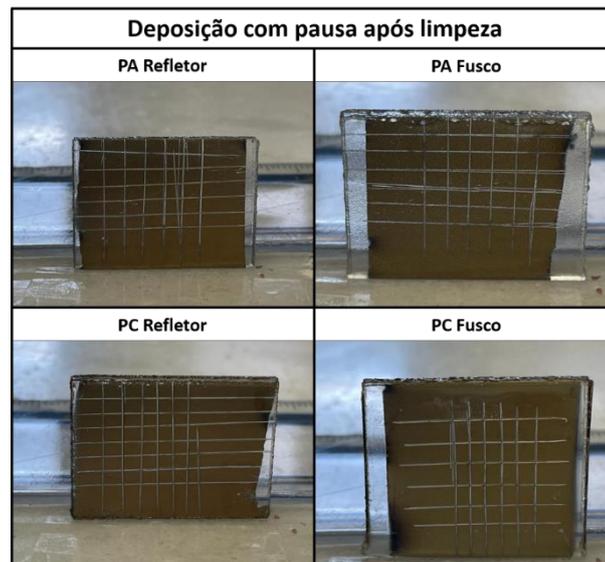


Figura 5.13. Teste de adesão realizado às amostras poliméricas com pausa entre limpeza da câmara de deposições e respetiva deposição.

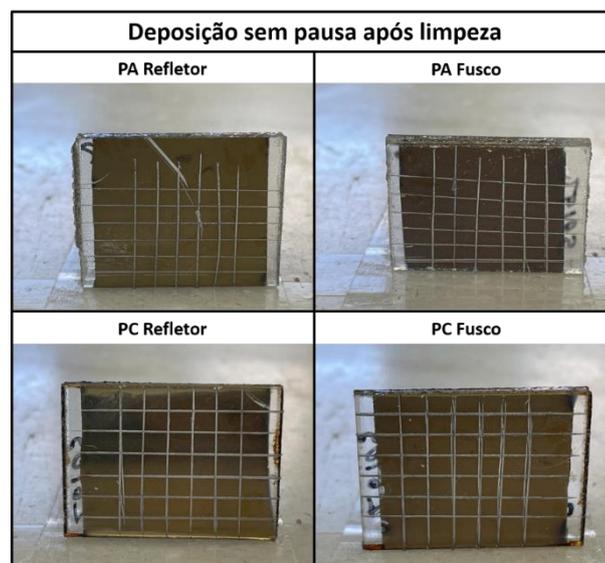


Figura 5.14. Teste de adesão realizado às amostras poliméricas sem pausa entre limpeza da câmara de deposições e respetiva deposição.

Comparando os resultados obtidos para ambas as deposições com a descrição referida na Figura 4.4, onde os bordos dos cortes estão completamente lisos e nenhum dos quadrados da grelha se encontra descolado, conclui-se que no teste de adesão ambos os filmes depositados se qualificam como zero (melhor classificação).

5.3.1.3. Análise de *Pinholes*

Utilizando a análise microscópica, foi possível quantificar e qualificar os *pinholes*. Para além do número de *pinholes* que possui cada amostra, foi também realizada a

diferenciação entre *pinholes* grandes e pequenos, uma vez que o seu tamanho influenciará bastante as propriedades dos filmes depositados.

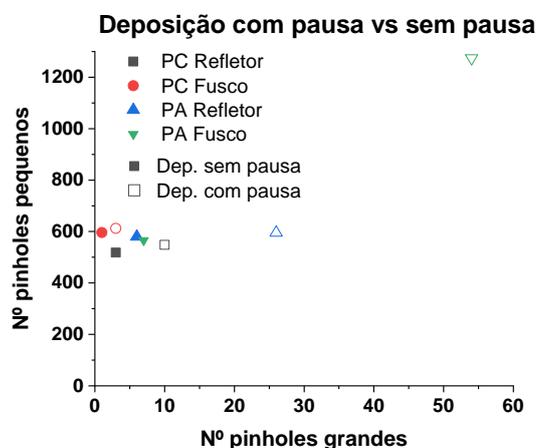


Figura 5.15. Comparação do número de *pinholes* pequenos vs grandes realizado às deposições com pausa vs sem pausa após limpeza, nos substratos poliméricos PA e PC.

Através da análise à Figura 5.15, é possível observar uma evolução na redução do número de *pinholes* pequenos, mas sobretudo de *pinholes* grandes. Tendo o PA fusco uma rugosidade elevada, que segundo a literatura apresentada, proporciona um maior número de *pinholes* [35], isto foi claramente demonstrado nesta caracterização.

No Apêndice B é possível verificar as figuras relativas à caracterização dos *pinholes*.

5.3.1.4. Fissuração

Recorrendo ao microscópio ótico *Leica* modelo *DM4000 M LED* foi possível analisar se os filmes depositados nos respetivos substratos se encontravam fissurados. Na Tabela 5.7 encontra-se resumida a informação correspondente, estando representado pelo símbolo ✓ como fissurado e ✗ não fissurado.

Tabela 5.7. Resumo dos substratos que se encontram ou não fissurados, sendo analisadas as duas deposições em estudo (com/sem pausa após limpeza), respetivamente.

Deposição com pausa após limpeza		Deposição sem pausa após limpeza	
Substrato	Fissurado	Substrato	Fissurado
PA Refletor	✓	PA Refletor	✓
PA Fusco	✓	PA Fusco	✓

PC Refletor	✓	PC Refletor	✓
PC Fusco	✓	PC Fusco	✓

Apesar das melhorias observadas nas outras caracterizações realizadas na secção 5.3.1, nesta caracterização não se verificou qualquer evolução.

No Apêndice B é possível observar as imagens analisadas ao microscópio com o objetivo de estudar a fissuração do filme depositado nas amostras. De salientar que as amostras fornecidas para este estudo se encontravam bastante riscadas, o que torna esta análise mais complicada, contudo o aspeto da fissuração é diferente do aspeto de um risco (linha reta continua).

5.3.1.5. Observações finais da secção 5.2.3

Tendo como objetivo a melhoria de cor na interface filme/substrato e sendo a limpeza da câmara de deposições o principal foco de contaminação da respetiva deposição, ao adotarmos esta estratégia onde não existe interrupção entre a limpeza da mesma e a respetiva deposição foi verificada uma melhoria ótica e qualitativa.

A caracterização CIE a^* b^* realizada na secção 5.3.1.1, permite concluir que houve uma aproximação das cores obtidas nas interfaces filme/ar e filme/substrato, através da Figura 5.12.

Por sua vez, a Figura 5.15, traduz uma diminuição do número de *pinholes* (grandes e pequenos), refletindo uma melhoria do filme depositado.

Apesar das melhorias significativas obtidas na análise CIE a^* b^* e da boa adesão, não se registou qualquer diferença relativamente à fissuração entre a deposição com pausa após limpeza e sem pausa. Na Tabela 5.8 é possível verificar a cor final obtida nas amostras após a deposição com os parâmetros referidos. Por sua vez os valores obtidos para o parâmetro b^* , na deposição sem pausa após limpeza para o substrato PA estão intervalados entre [17,5 ; 23] e para o PC [25 ; 27,5], aproximadamente, sendo o valor pretendido de $b^* \approx 30$. Como tal, foi necessário otimizar mais o processo de limpeza da câmara de deposições, tendo-se recorrido a uma estratégia 2.

Tabela 5.8. Amostras poliméricas obtidas após deposição otimizada na estratégia 1.

	PA Refletor	PA Fusco	PC Refletor	PC Fusco
Posição: filme/ar				
Posição: filme/substrato				

5.3.2. Estratégia 2

Ao longo do subcapítulo 5.3 tem sido desenvolvida uma metodologia de limpeza da câmara de deposições com o objetivo de obter uma cor semelhante nas faces opostas dos polímeros, mas também uma caracterização CIE a^*b^* mais próxima da cor ouro dourado. Tendo-se verificado uma melhoria nesta caracterização, embora ainda distante do resultado pretendido, nesta estratégia foi tido em consideração não só o aspeto ótico, mas também tornar a metodologia de limpeza da câmara de deposição mais simples, recorrendo a potência aplicada ao alvo e *bias* semelhantes à usada na deposição.

Tendo sido definido como parâmetros de deposição, $P = 1600 \text{ W}$ e $\textit{bias} = -65 \text{ V}$, também estas condições foram testadas no processo de pré-limpeza do alvo, tornando todo o processo de deposição (limpeza + deposição) bastante mais simplificado. Apesar destes dois parâmetros terem sido definidos, era necessário averiguar qual seria o tempo de limpeza adequado de modo a obter um melhor parâmetro b^* .

Foram realizadas três deposições com os mesmos parâmetros de limpeza/deposição, variando apenas o tempo de pré-limpeza. Começando com os 9 min de limpeza utilizados nos estudos anteriores, foi posteriormente reduzido para 5 min e numa terceira deposição para 30 sec.

5.3.2.1. Cor

Na Figura 5.16 é demonstrada a evolução da caracterização CIE a^* b^* para estas três deposições com diferentes tempos de limpeza.

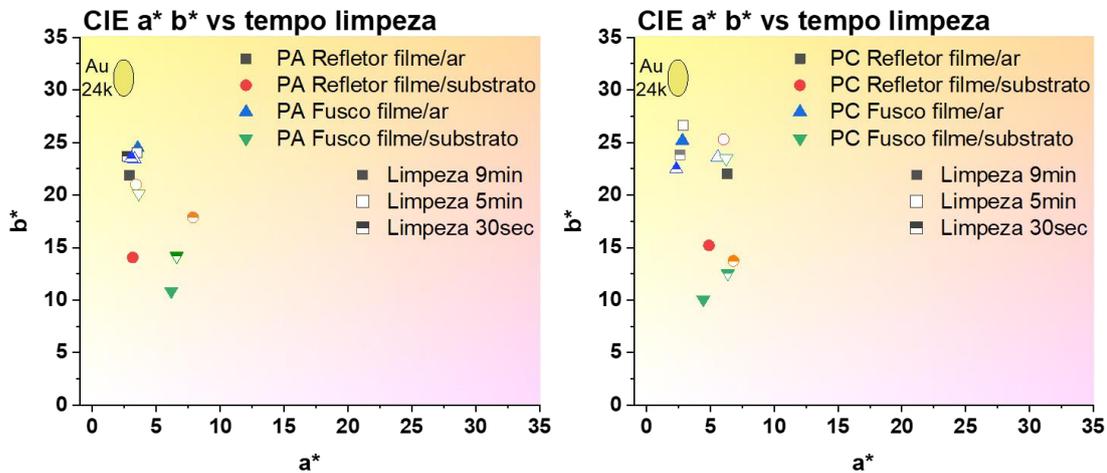


Figura 5.16. Gráfico de CIE a^* b^* para filmes depositados usando parâmetros iguais na pré-limpeza e na deposição, variando apenas os tempos de pré-limpeza do alvo para os substrato PA e PC.

Tendo como objetivo principal a obtenção da cor ouro-dourado, através da análise realizada é possível concluir que a melhor solução para esta estratégia seria a limpeza de 5 min com uma potência de 1600 W, *bias* -65 V e 10,5 sccm de N_2 . Apesar de não ser a caracterização mais favorável para todas as faces dos polímeros, é a que apresenta melhores resultados globais.

Por último restava comparar a melhor deposição obtida na estratégia 2, secção 5.3.2, com a solução otimizada na estratégia 1, secção 5.3.1, representado na Figura 5.17.

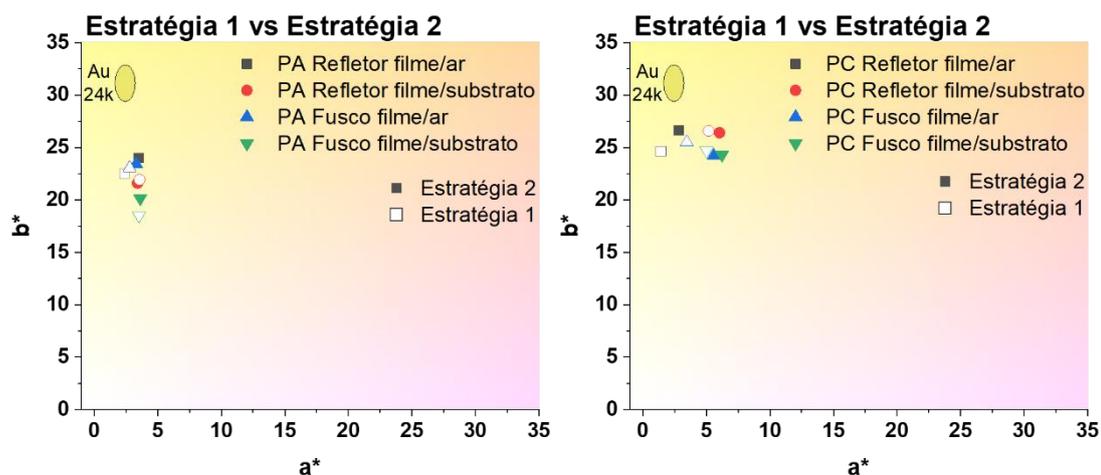


Figura 5.17. Análise CIE a^* b^* entre a estratégia 1 e estratégia 2 para o substratos PA e PC.

Simbolizando as formas geométricas preenchidas como estratégia 2 e vazias como estratégia 1, verificou-se uma melhoria geral na caracterização da coordenada b^* . Assim,

com esta estratégia foi possível não só tornar o processo de limpeza + deposição mais simples como também otimizar a cor obtida.

5.3.2.2. Teste de adesão

Tendo sido escolhida a deposição cuja limpeza foi de 5 min apenas se vai caracterizar a adesão desse filme. Recorrendo à metodologia apresentada na norma BS EN ISO 2409, é demonstrada a adesão para os substratos em estudo na Figura 5.18.

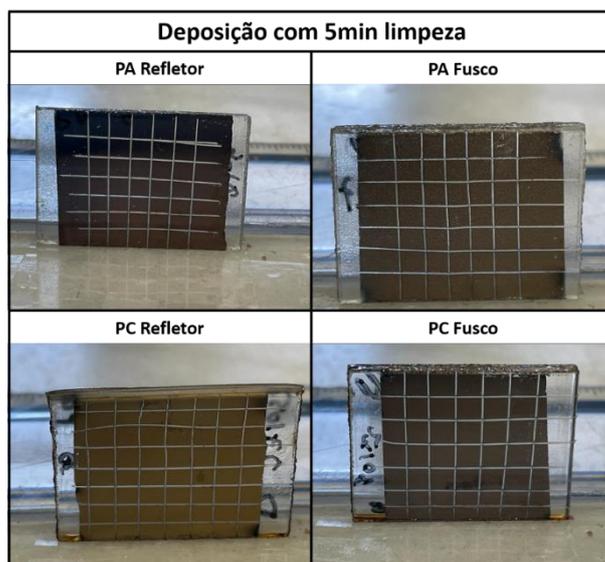


Figura 5.18. Teste de adesão realizado às amostras poliméricas da deposição com 5min de limpeza.

Observando as amostras após ser realizado o teste de adesão, verificou-se uma vez mais que os bordos dos cortes estão completamente lisos e nenhum dos quadrados da grelha se encontra descolado. Tal como na estratégia 1, classificou-se a adesão de ambos os filmes depositados como zero (melhor classificação).

5.3.2.3. Análise de *Pinholes*

Apesar das melhorias óticas obtidas nesta estratégia, era necessário perceber se tinha havido também melhorias qualitativas do filme depositado, o que se resumiria também num decréscimo no número de *pinholes* presentes nos substratos. Na Figura 5.19 é possível observar a sua evolução.

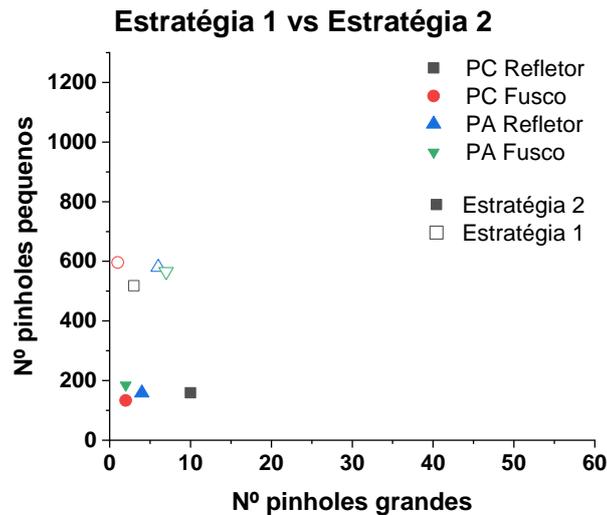


Figura 5.19. Caracterização de número de *pinholes* pequenos vs grandes realizado aos substratos poliméricos na deposição com 5min de limpeza.

Em todos os substratos analisados foi verificada uma redução para cerca de um terço dos *pinholes* totais apresentados na estratégia 1, secção 5.3.1.

No Apêndice C é possível verificar as figuras relativas à caracterização dos *pinholes*.

5.3.2.4. Fissuração

Para última caracterização da estratégia 2, era preciso analisar se o filme depositado nos polímeros se encontrava fissurado. De relembrar, que na secção 5.3.1.4, todos os filmes de Ti-N se encontravam partidos.

Tabela 5.9. Resumo dos resultados de fissuração, após 5 min de pré-limpeza do alvo e deposição.

Deposição com 5min de limpeza	
Substrato	Fissurado
PA Refletor	✘
PA Fusco	✔
PC Refletor	✘
PC Fusco	✔

A Tabela 5.9 demonstra que também nesta caracterização a utilização de uma potência mais elevada com aplicação de *bias* na pré-limpeza do alvo, resulta numa melhoria qualitativa do filme depositado sobre os substratos. Reduziu-se para dois os substratos com filme Ti-N fissurados, ambos correspondentes aos lados rugosos dos substratos.

No Apêndice C é possível observar as imagens analisadas ao microscópio com o objetivo de estudar a fissuração do filme depositado nas amostras.

5.3.2.5. Observações finais da secção 5.2.3

Na estratégia 1 foi anulado o tempo de paragem entre a limpeza da câmara de deposições e a respetiva deposição, tendo-se verificado melhorias nas análises realizadas. Contudo, sendo um processo complexo (limpeza + deposição) e porque os resultados óticos ainda podiam ser melhorados, foi proposta a estratégia 2. Nesta estratégia as características do processo de limpeza passaram a ser as mesmas que na deposição, $P = 1600 \text{ W}$, $bias = -65 \text{ V}$ e $10,5 \text{ sccm N}_2$, tornando todo o processo bastante mais simples e obtendo melhores resultados. Além de tornar o processo mais simples também foi possível reduzir o processo de limpeza do alvo de 9 min para 5 min, traduzindo-se num menor custo energético e numa maior rentabilidade.

A aplicação de *bias* durante o processo de limpeza do alvo permite também o bombardeamento de iões nas superfícies dos polímeros, removendo os contaminantes da superfície e provocando um aumento de temperatura mais rápido do que em modo *floating*.

Apesar da pouca evolução no que concerne à cor, verificou-se uma melhoria na caracterização de *pinholes* e fissuração dos filmes depositados, tornando a estratégia 2 como o melhor processo de limpeza da câmara de deposições e respetiva deposição. Na Tabela 5.10 e Tabela 5.4 é possível verificar a cor final obtida nas amostras após a deposição com os parâmetros referidos.

Tabela 5.10. Fotografias das amostras poliméricas obtidas após deposição otimizada na estratégia 2

	PA Refletor	PA Fusco	PC Refletor	PC Fusco
Posição: filme/ar				
Posição: filme/substrato				

5.3.3. Estratégia 3

Após a estratégia 2 (redução do tempo de limpeza e usando como condições base para a limpeza as condições de deposição), secção 5.3.2, foi verificada uma melhoria geral das caracterizações realizadas por adição de *bias* à limpeza do alvo, reduzindo também o seu tempo de 9 min para 5 min. Tendo sido utilizada uma *bias* de -65V no estudo anterior, nesta estratégia foi proposta uma *bias* de -300 V para pré-limpeza de alvo/substratos, com vista à obtenção de melhores resultados, bem como à redução do tempo de pré-limpeza. Assim, foi proposto como condições de pré-limpeza: $P = 1600 \text{ W}$, *bias* = -300 V. O tempo de limpeza vai ser estudado do mesmo modo que na estratégia 2.

Foram realizadas quatro deposições com os parâmetros de limpeza da câmara de deposições referidos anteriormente e com os parâmetros de deposição já definidos no subcapítulo 5.2. Começou por se realizar uma deposição com a mesma duração de limpeza que na estratégia 2, 5min, sendo mais tarde reduzida para 3:30 min, 2:30 min e 1:30 min, já que se estava a utilizar um valor de *bias* superior (em módulo).

5.3.3.1. Cor

Recorrendo novamente ao sistema CIE a^*b^* para caracterização das cores obtidas nas amostras com filme de Ti-N depositado, foi possível comparar diretamente através da Figura 5.20 os resultados obtidos. De referir que para uma correta interpretação dos valores CIE a^*b^* apresentados, foi mantida a mesma escala em todas as figuras. Contudo na análise da

Figura 5.20 foram recolhidos valores negativos do parâmetro b^* que pela escala utilizada não são visíveis. Ao serem resultados negativos para a obtenção da cor ouro-dourado não foram tidos em consideração.

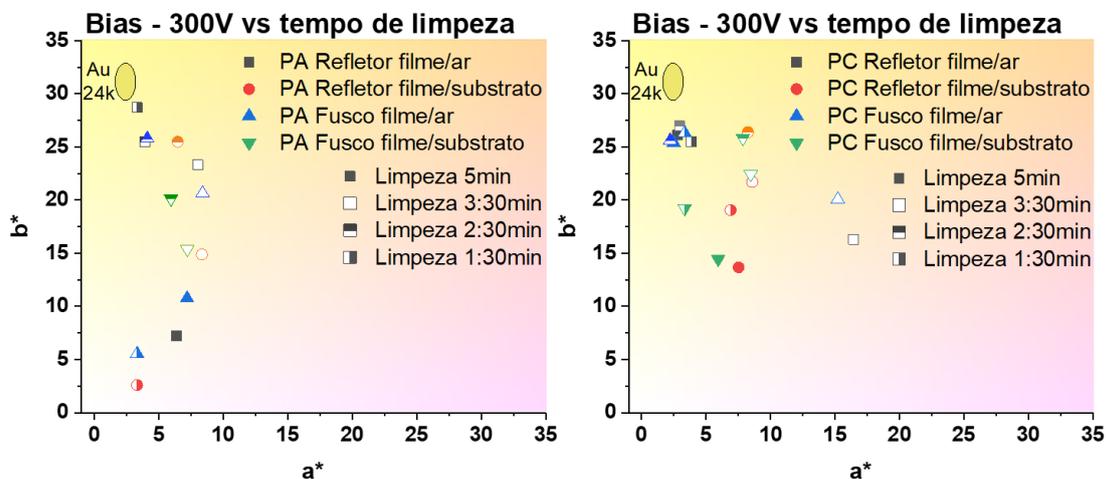


Figura 5.20. Deposições no substrato PA e PC com parâmetros iguais, utilizando *bias* de -300V e diferentes tempos para a limpeza da câmara de deposições.

Interpretando a informação apresentada, conclui-se que os melhores resultados gerais em termos óticos surgem quando a pré-limpeza do alvo/substratos tem uma duração de 2:30 min. Apesar de ser a melhor caracterização dentro da voltagem *bias* -300V, foi feita a comparação com os resultados obtidos na estratégia 2, de modo a se perceber se tinha havido evolução. Na Figura 5.21 está representada essa comparação.

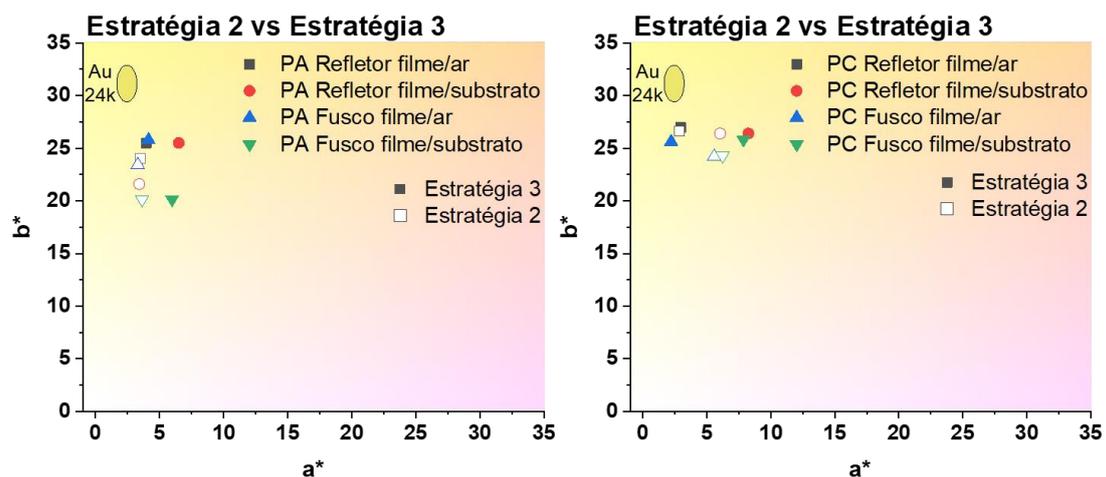


Figura 5.21. Análise CIE a^*b^* entre a estratégia 2 e estratégia 3 para o substrato PA e PC.

É possível constatar a melhoria obtida com a implementação da estratégia 3 na deposição de Ti-N nos substratos PC e PA. À exceção do substrato PA Fusco filme/ar, onde o parâmetro b^* apresenta um valor de aproximadamente 20, todos os outros substratos

atingiram um valor b^* superior a 25. Relembrando que o ser humano, por norma, não consegue distinguir entre duas cores que possuam um valor de (ΔE) inferior a 2,0 unidades e arbitrando o mesmo valor de luminosidade (L^*) para a amostra de ouro e para os substratos poliméricos, foi calculado o valor ΔE recorrendo à equação (4.1). Os valores para a amostra ouro após análise CIE a^*b^* foram ($a^* = 30$; $b^* = 30$) e para a generalidade das amostras obtidas após deposição do filme de Ti-N, à exceção do PA Fusco filme/ar, foi ($a^* = 26$; $b^* = 4$), resultando num valor de $\Delta E \approx 4$.

5.3.3.2. Teste de adesão

Nenhum dos testes de adesão realizados anteriormente, apresentou uma classificação diferente de zero. Contudo, apesar de ter sido melhorado o aspeto ótico com a estratégia 3, foi realizada a caracterização de adesão nos substratos em estudo. Utilizando o mesmo procedimento que nos testes de adesão anteriores, é demonstrado na Figura 5.22 a sua análise.



Figura 5.22. Teste de adesão realizado às amostras poliméricas na deposição cuja limpeza utilizou *bias* = -300V.

Uma vez mais é possível classificar a adesão do filme depositado nas amostras poliméricas como zero (melhor classificação).

5.3.3.3. Análise de *Pinholes*

Com a implementação de uma voltagem *bias* mais elevada (em módulo), que resultou numa otimização da pré-limpeza do alvo/substratos e cor, também nesta caracterização seria

de esperar um número de *pinholes* inferior à estratégia 2. Na Figura 5.23 é demonstrada a comparação do número de *pinholes* grandes e pequenos, entre a estratégia 2 e a estratégia 3.

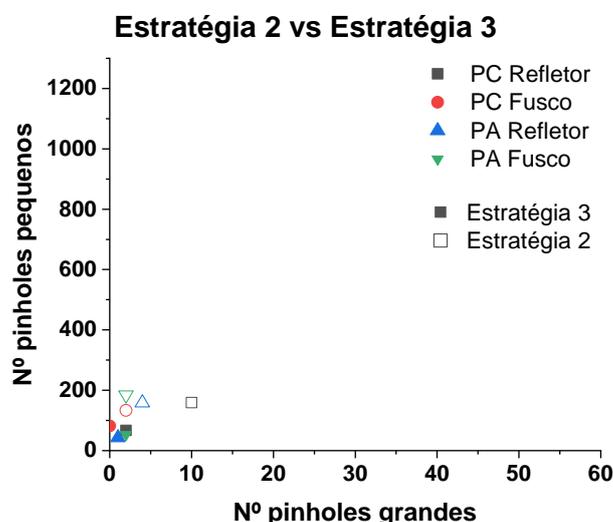


Figura 5.23. Caracterização do número de *pinholes* pequenos vs grandes realizado aos substratos poliméricos, na deposição cuja limpeza utilizou *bias* = -300V.

É perceptível a redução do número de *pinholes* grandes e pequenos em todos os substratos analisados. No Apêndice D é possível verificar o agrupamento de figuras relativas à caracterização dos *pinholes*.

5.3.3.4. Fissuração

Para última caracterização da estratégia 3, foi analisada a possível fissuração do filme depositado de Ti-N nos substratos poliméricos. Após a estratégia 2, onde passou a haver apenas dois filmes depositados fissurados, o PA fusco e o PC fusco, foi realizada nova caracterização microscópica para a estratégia 3 presente na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Resumo dos substratos que se encontram ou não fissurados, após deposição cuja limpeza da câmara de deposições utilizou como *bias* -300V.

Deposição cuja limpeza utilizou como <i>bias</i> -300V	
Substrato	Fissurado
PA Refletor	✘
PA Fusco	✔

PC Refletor	✘
PC Fusco	✘

Apesar do filme Ti-N depositado no substrato PA fusco continuar a apresentar fissurações, passou a ser o único onde esta característica ocorreu. Contudo, tendo em consideração que essa superfície é a que apresenta rugosidade mais elevada e díspar do conjunto ($RA = 1900$ nm, sendo pelo menos uma ordem de grandeza acima das restantes superfícies), estes resultados devem ser considerados como excelentes no âmbito global do estudo. Também nesta caracterização a utilização de *bias* -300V durante o processo de limpeza, demonstrou melhorias qualitativas dos filmes depositados nos substratos poliméricos.

No Apêndice D é possível observar as imagens analisadas ao microscópio com o objetivo de estudar a fissuração do filme depositado nas amostras.

5.3.3.5. Composição química

Tendo sido referido e comprovado no início deste subcapítulo 5.3, que havia uma maior percentagem atómica de oxigénio nas primeiras passagens dos substratos em frente ao alvo, foram repetidas as análises com as condições propostas na estratégia 3.

Na Figura 5.24 e Tabela 5.12 é demonstrada a primeira análise, realçando os diferentes espectros conforme a posição do revestimento. Espectro 3, relativo à camada inicial de deposição onde um pedaço de revestimento ao saltar ficou virado ao contrário e espectro 4, relativo à camada final de revestimento.

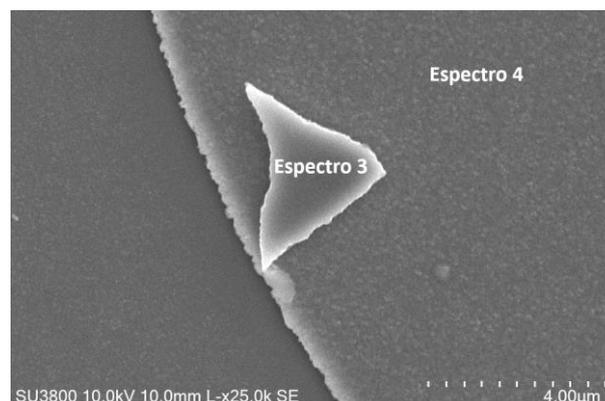


Figura 5.24. Imagem SEM com as duas zonas analisadas por EDS (espectro 3 e espectro 4).

Tabela 5.12. Composição química e razão Ti/N dos pontos destacados na **Figura 5.24.**

	Espectro 3	Espectro 4
Ti (at.%)	40,6	43,4
N (at.%)	44,8	50,4
O (at.%)	14,6	6,2
Ti/N	0,91	0,86

Na Tabela 5.13 é referida a primeira análise, sendo as espessuras indicadas valores aproximados.

Tabela 5.13. Composição química, razão Ti/N e taxa de deposição.

Espessura (nm)	Ti (at.%)	N (at.%)	O (at.%)	Ti/N	Taxa de deposição (nm/min)
200	46,2	36,5	17,3	1,2	25,1
1200	46,7	47,3	6,0	1,0	21,8

Da análise EDS realizada nos filmes depositados em silício seguindo as estratégias E0, início do subcapítulo 5.3, e E3 apresentadas na secção 5.3.3, foi possível verificar em ambos os casos a existência de um gradiente de oxigénio entre a interface filme/substrato (zona mais rica em oxigénio) e a interface filme/ar (zona com menos oxigénio).

Comparativamente ao tratamento E0, o tratamento otimizado em E3 permitiu reduzir ligeiramente a incorporação de oxigénio de contaminação, o que poderia explicar a ligeira melhoria obtida nos resultados de cor do substrato PC. Contudo tal diferença não deve ser suficiente para explicar a melhoria de cor na interface filme/substrato que ocorre no substrato PA na estratégia E3. Assim, especula-se que tal melhoria tenha a ver com o efeito do plasma *etching* na superfície do PA (remoção de contaminantes adsorvidos na superfície, alteração de rugosidade superficial e/ou remoção de grupos funcionais reativos).

5.3.3.6. Observações finais da secção 5.3.3

Ao ser implementado um valor de *bias* para a pré-limpeza do alvo/substratos antes da respetiva deposição na estratégia 2, verificou-se uma melhoria ótica e qualitativa do filme depositado nos substratos poliméricos. Assim, ao ser aplicada uma voltagem *bias* superior

(em módulo) permite uma aplicação adicional de iões nas superfícies superiores dos polímeros, melhorando o processo de limpeza e temperatura da superfície (sem exceder os limites admissíveis para os polímeros).

Através das caracterizações realizadas foi verificada uma melhoria ótica em relação à estratégia 2, apresentando valores CIE a^*b^* próximos dos valores recolhidos para a amostra de ouro. Com a análise de adesão do filme depositado de Ti-N nos substratos poliméricos, mais uma vez obteve-se uma classificação zero. Por sua vez, a análise dos *pinholes* realizada microscopicamente, demonstrou uma redução quantitativa de defeitos, tornando-se no número mais pequeno obtido em todos os polímeros. Por último, a caracterização de fissuras nos filmes depositados revelou uma melhoria no substrato PC fusco, passando apenas a existir fissuras no filme do substrato PA fusco, que possui uma rugosidade extremamente elevada.

Resumidamente, a estratégia 3 foi a que apresentou melhores resultados em todas as caracterizações realizadas tendo como condições de pré-limpeza do alvo/substratos, $P = 1600 \text{ W}$, $bias = -300 \text{ V}$, $10,5 \text{ sccm}$ de N_2 e duração = 2:30 min. Como condições de deposição definidas em 5.2, $P = 1600 \text{ W}$, $bias = -65 \text{ V}$, $10,5 \text{ sccm}$ de N_2 e espessura de filme = 150 nm aproximadamente. Na Tabela 5.14 é possível verificar a cor final obtida nas amostras após a deposição com os parâmetros referidos.

Tabela 5.14. Amostras poliméricas obtidas após deposição otimizada na estratégia 3.

	PA Refletor	PA Fusco	PC Refletor	PC Fusco
Posição: filme/ar				
Posição: filme/substrato				

5.3.4. Resumo da secção 5.3

Devido à presença de um teor de oxigénio mais elevado no início de cada deposição, foi necessário desenvolver uma estratégia de limpeza do alvo e da camara de deposição.

Tendo em vista que muitos dos métodos utilizados na literatura para reduzir a quantidade de contaminantes presentes na câmara de deposições não podiam ser aplicados neste estudo devido ao baixo valor de Tg dos polímeros, foi proposta a estratégia 1 que anulava o tempo de paragem entre a pré-limpeza do alvo e a deposição, mantendo todos os outros parâmetros constantes. Ao ser adotada esta estratégia, o oxigénio que era absorvida em maiores quantidades nas primeiras rotações do porta-substratos tenderia a diminuir devido ao constante bombardeamento dos iões.

Através das caracterizações óticas e qualitativas realizadas nos substratos em estudo, verificou-se uma melhoria comparativamente com a deposição pausada entre a pré-limpeza do alvo e a deposição.

Apesar de tudo, a estratégia 1 continuava a não apresentar os resultados pretendidos, demonstrando-se um processo bastante complexo. Surgiu então a estratégia 2, onde utilizando como condições de limpeza uma potência e *bias* aplicada iguais às da deposição, tornariam o processo bastante mais simples. Com estas condições não só foi possível obter melhores resultados nas caracterizações efetuadas, pois a aplicação de *bias* adiciona iões que removem os contaminantes das superfícies e promovem uma subida de temperatura mais

rápida, como também se reduziu o tempo de pré-limpeza do alvo, tornando todo o processo mais simples e rápido.

Dando continuidade ao raciocínio efetuado na estratégia 2 com a implementação de *bias* no processo de pré-limpeza do alvo/substratos, surgiu a estratégia 3. Nesta estratégia o objetivo foi incrementar o valor de *bias* utilizado na pré-limpeza e, por conseguinte, reduzir mais a sua duração. Assim, passou a ser implementado como característica de pré-limpeza de alvo/substratos um valor *bias* de -300 V durante 2:30 min, reduzindo o tempo global de limpeza + deposição. Também nesta estratégia foi verificada uma melhoria em termos de caracterização qualitativa e análise CIE a^*b^* , atingindo valores próximos da cor ouro-dourado. Industrialmente, esta estratégia teria melhor aplicação pois a redução do tempo de fabrico de uma peça acresce em benefícios para o fabricante.

Para melhor compreensão da evolução da análise CIE a^*b^* , cuja caracterização foi realçada, uma vez que é aquela que quantifica a cor, na Figura 5.25 encontra-se resumido os valores de CIE a^*b^* correspondentes a cada estratégia por substrato analisado. De salientar que a estratégia 0 se refere à deposição com pausa após limpeza analisada na secção 5.3.1, cuja legenda foi simbolizada por “E0”.

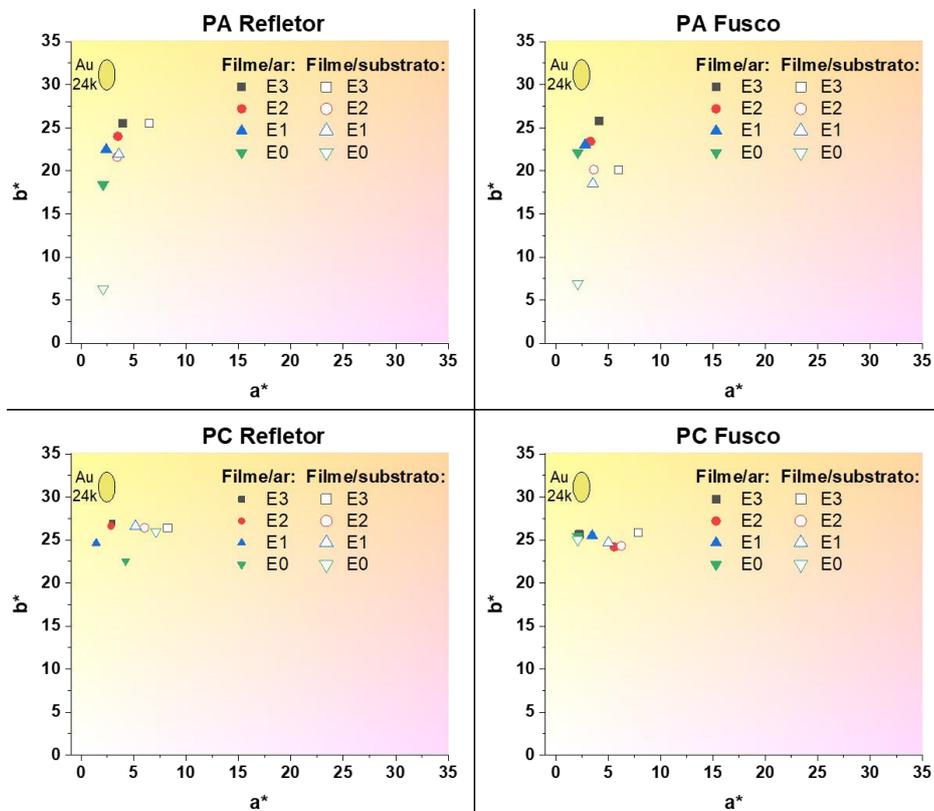


Figura 5.25. Resumo das análises CIE a^*b^* realizadas durante as estratégias de otimização de cor, para os quatro polímeros em estudo.

Observando a Figura 5.25, onde a estratégia 3 sobressai em relação às outras estratégias utilizadas, é possível verificar uma melhoria geral ao longo do capítulo 5.3 da caracterização CIE a^*b^* na interface filme/substrato, mas também na interface filme/ar. A proximidade entre os valores obtidos de CIE a^*b^* nestas duas interfaces foi a principal razão do estudo deste subcapítulo, tendo sido completado com sucesso.

Após ter sido demonstrada a evolução CIE a^*b^* ao longo das estratégias abordadas, na Figura 5.26 foi representada a evolução do número de *pinholes* ao longo deste subcapítulo.

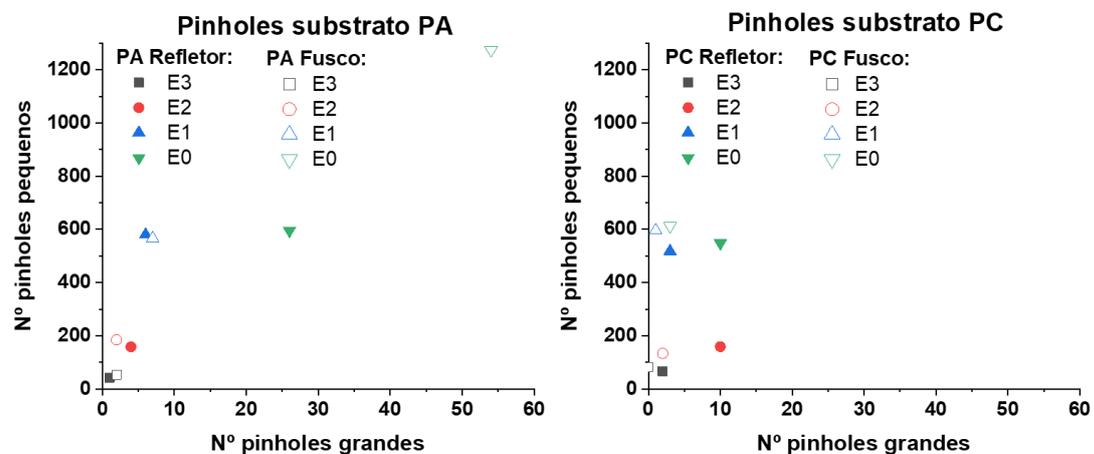


Figura 5.26. Resumo das análises do número de *pinholes* realizadas durante as estratégias de otimização de cor na interface filme/substrato, para o PA e PC.

É possível verificar a diminuição substancial do número de *pinholes* ao longo das estratégias aplicadas, tornando-se também a estratégia 3 a melhor para esta caracterização.

Com as condições otimizadas de cada estratégia, foi depositada uma amostra de silício fixa num suporte próprio para a caracterização das tensões residuais.

Tendo sido depositados filmes de Ti-N com uma espessura de aproximadamente 200 nm para todas as condições, definiu-se o módulo de *Young* (E_s) como $1,69 \times 10^{11}$ Pa e o coeficiente de *Poisson* (ν_s) como 0,22 [56]. O valor do raio de deflexão do filme (r) e do substrato (t_s), foram obtidos após a análise dos revestimentos. Recorrendo ao rugosímetro *Mitutoyo* foi possível analisar os valores obtidos segundo direções opostas (x e y) para a mesma amostra de silício, demonstrados na Figura 5.27.

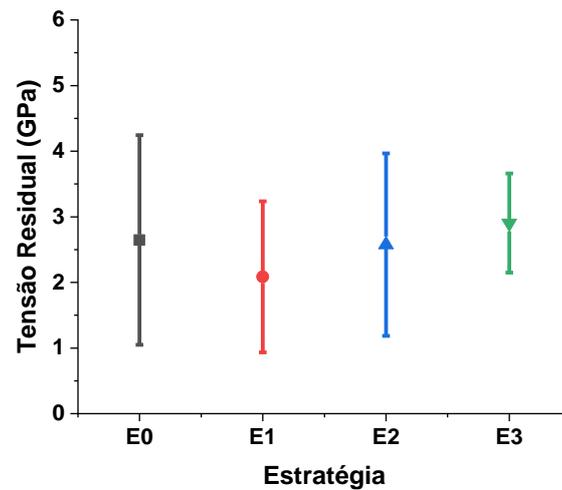


Figura 5.27. Resumo da análise das tensões residuais realizadas durante as estratégias de otimização de cor na interface filme/substrato.

Comparando os valores obtidos da tensão residual por estratégia de deposição, é possível concluir que as diferentes condições de limpeza da câmara de deposição não provocaram grandes variações nos valores das tensões residuais. Isto era esperado pois a espessura dos filmes depositados era muito baixa (150 nm) e a temperatura de substrato foi mantida abaixo dos 110°C.

6. RESULTADOS PARA O SISTEMA CR

6.1. Seleção da potência aplicada no alvo

Tendo em conta a utilização de substratos poliméricos com baixo ponto de Tg, foi necessário realizar um estudo preliminar sobre a perda de refletividade nos filmes depositados de Cr *versus* aumento de potência aplicada ao alvo. O objetivo passaria por realizar um aumento de potência aplicada ao alvo até o filme de Cr depositado apresentar uma redução significativa de refletividade, depositando sempre filmes com aproximadamente 500 nm de espessura. Quando fosse registada esta ocorrência, a potência de deposição ficaria definida. A utilização posterior de plasma *etching* antes da deposição de crómio, melhoraria as qualidades do filme depositado, resolvendo o problema apresentado.

O estudo foi iniciado com uma potência aplicada de 500W (2,5W/cm²) onde não se verificou qualquer fissuração, sendo mais tarde aumentada para 850W (4,25W/cm²) e 1000W (5W/cm²). Contudo, apenas com P = 1200W (6 W/cm²) foi observada uma redução de refletividade no filme depositado de Cr.

Como condições de deposição do filme de Cr ficaram definidos os seguintes parâmetros: P = 1200W; fluxo de árgon de 38 sccm; pressão de deposição de 3,7x10⁻¹ Pa; sem aplicação de *bias*.

6.2. Seleção dos parâmetros plasma *etching*

Uma vez definida a potência a aplicar ao alvo na deposição do filme de Cr, foi introduzido o plasma *etching* antes da deposição, com o objetivo de remover as impurezas dos substratos, melhorar a refletividade, remover camadas de óxidos nativos e ativar quimicamente a superfície do substrato para melhorar a adesão do filme depositado através da formação de sítios de nucleação [57].

O plasma é produzido pela dissipação de energia elétrica para o meio, nomeadamente para os eletrões. Os eletrões ao serem carregados de energia, colidem com os átomos e moléculas existentes no interior da câmara de deposições, formando átomos, radicais e iões que por sua vez tornam o plasma uma mistura muito complexa de espécies químicas. Numa

última fase, o plasma existente interage com as paredes e superfícies das amostras podendo sofrer adsorção, dependendo da afinidade química e da temperatura de superfície. Se o substrato for volátil, vai ser desorvido na fase de plasma e provocar o *etching* do material. Caso não seja volátil, vai ser formado um filme fino na superfície da amostra [58].

Na Tabela 6.1 demonstra-se a variação de parâmetros realizado no plasma *etching* antes da respetiva deposição.

Tabela 6.1. Condições de aplicação de plasma *etching* à deposição de Cr.

Voltagem bias (V)	Duração (sec)	Pressão (Pa)	Potência aplicada (W)
Sem aplicação de plasma <i>etching</i>			
-300	150	4×10^{-1}	400
-300	300	4×10^{-1}	400
-300	450	4×10^{-1}	400
-300	150	1	400
-300	300	1	400
-300	450	1	400
Sem bias	150	4×10^{-1}	400
Sem bias	300	4×10^{-1}	400
Sem bias	450	4×10^{-1}	400
Sem bias	300	4×10^{-1}	1200
-350	300	4×10^{-1}	400
-400	300	4×10^{-1}	400
-450	300	4×10^{-1}	400

6.2.1. Análise de resultados

6.2.1.1. Refletividade

A deposição de filmes de crómio por pulverização catódica, para além da componente qualitativa, tinha como objetivo apresentar o menor valor de refletividade *versus* comprimento de onda. Recorreu-se ao espectrofotómetro *ColorEye XTH* para a caracterização da refletividade apresentada pelas amostras poliméricas após a deposição do revestimento de crómio. Na Figura 6.1 e Figura 6.2, é apresentada a refletividade em função do comprimento de onda para os substratos PA e PC, respetivamente.

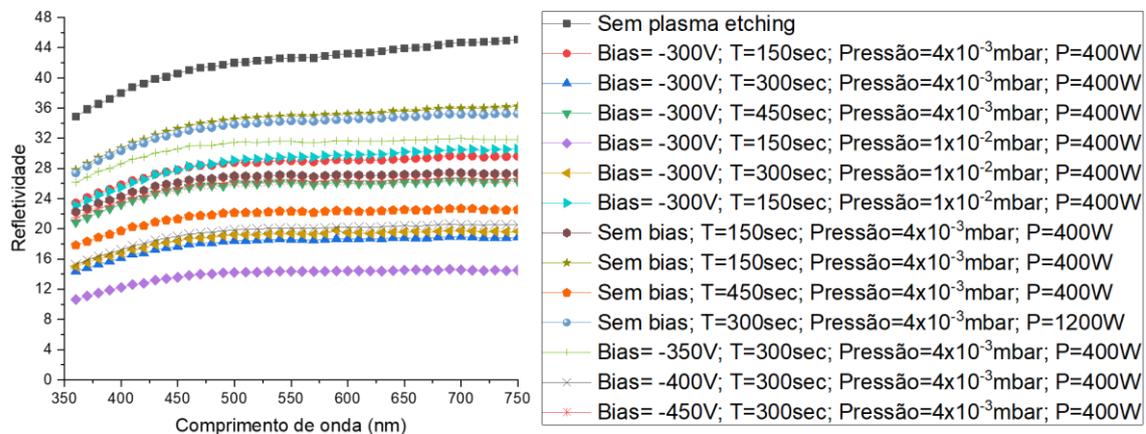


Figura 6.1. Refletividade do substrato PA em função do comprimento de onda à esquerda e a respetiva legenda das condições de plasma *etching* à direita.

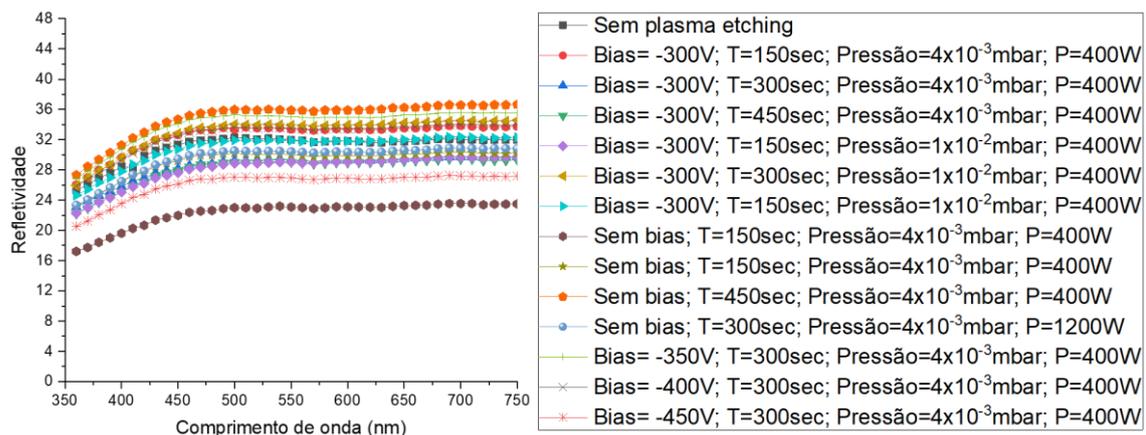


Figura 6.2. Refletividade do substrato PC em função do comprimento de onda à esquerda e a respetiva legenda das condições de plasma *etching* à direita.

Através da análise das figuras apresentadas, é possível concluir que os melhores parâmetros de plasma *etching* para um dos substratos, pode não se repetir no outro substrato. Recorreu-se a outras caracterizações com o objetivo de aplicar as mesmas condições de plasma *etching* para os dois polímeros.

6.2.1.2. Pinholes

A caracterização do número de *pinholes* pequenos *versus* grandes realizado aos substratos poliméricos PA e PC, pode ser observada na Figura 6.3 e Figura 6.4, respetivamente, em função das características de plasma *etching* aplicado.

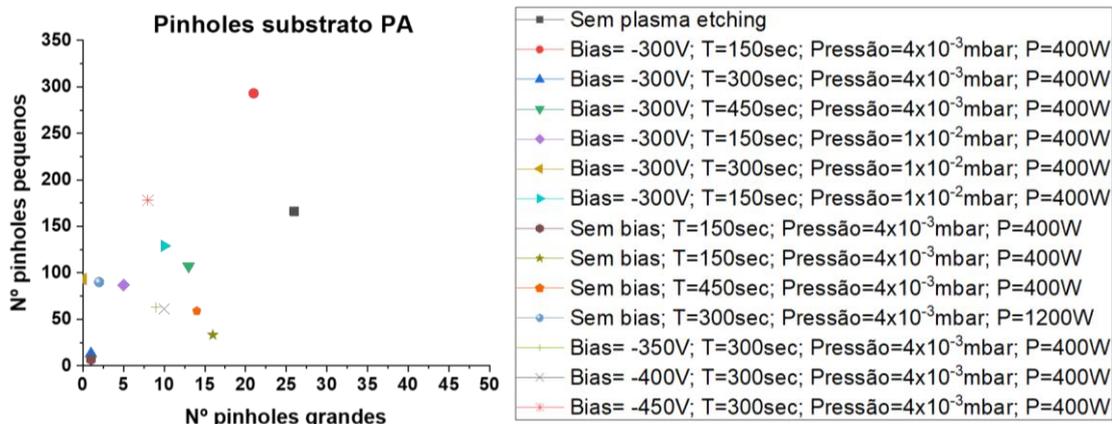


Figura 6.3. Caracterização do número de *pinholes* pequenos *versus* grandes realizado ao substrato polimérico PA, em função das características aplicadas no plasma *etching*.

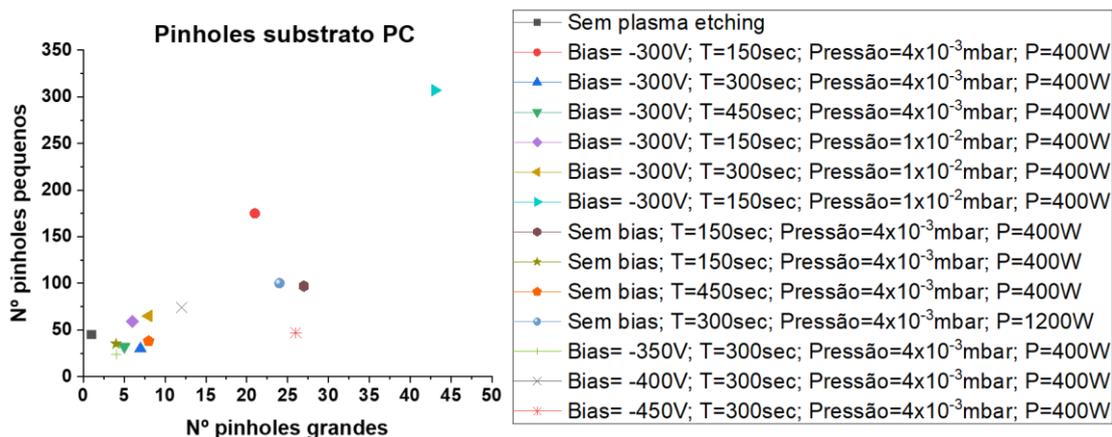


Figura 6.4. Caracterização do número de *pinholes* pequenos *versus* grandes realizado ao substrato polimérico PC, em função das características aplicadas no plasma *etching*.

Tal como na caracterização da refletividade, também aqui se verificou diferentes resultados para os dois substratos em análise.

No Apêndice E é possível verificar o agrupamento de figuras relativas à caracterização dos *pinholes*.

6.2.1.3. Fissuração

Numa terceira análise aos substratos depositados com as diferentes condições de plasma *etching*, foi verificada a possível fissuração dos respetivos revestimentos. Na Tabela

6.2 encontra-se resumida a informação sobre a fissuração dos substratos poliméricos PA e PC, respetivamente.

Tabela 6.2. Possível fissuração dos revestimentos nos substratos poliméricos PA e PC, respetivamente, com as diferentes condições de aplicação de plasma *etching* à deposição de Cr.

Voltagem <i>bias</i> (V)	Duração (sec)	Pressão (Pa)	Potência aplicada (W)	Substrato PA Fissurado	Substrato PC Fissurado
Sem aplicação de plasma <i>etching</i>				✓	✓
-300	150	4×10^{-1}	400	✓	✗
-300	300	4×10^{-1}	400	✓	✗
-300	450	4×10^{-1}	400	✓	✗
-300	150	1	400	✓	✓
-300	300	1	400	✓	✗
-300	450	1	400	✓	✗
Sem <i>bias</i>	150	4×10^{-1}	400	✓	✗
Sem <i>bias</i>	300	4×10^{-1}	400	✓	✗
Sem <i>bias</i>	450	4×10^{-1}	400	✓	✗
Sem <i>bias</i>	300	4×10^{-1}	1200	✓	✗
-350	300	4×10^{-1}	400	✓	✗
-400	300	4×10^{-1}	400	✓	✗
-450	300	4×10^{-1}	400	✓	✗

Embora todos os revestimentos de cromo aplicados no substrato polimérico PA se encontrem fissurados, o mesmo já não se verifica no substrato PC.

6.2.1.4. Tensões residuais

A análise das tensões residuais teve por base a equação Stoney (4.2), apresentada no subcapítulo 4.6. Tendo como base os valores registados pelo rugosímetro *Mitutoyo*, modelo *SURFTEST SJ-500* para as deposições com diferentes parâmetros de plasma *etching*, foi possível calcular o seu valor. Tendo sido depositados filmes de cromo com uma espessura

aproximada de 500 nm para todas as condições, definiu-se o módulo de *Young* (E_s) como $1,69 \times 10^{11}$ Pa e o coeficiente de *Poisson* (ν_s) como 0,22 [56]. O valor do raio de deflexão do filme (r) e do substrato (t_s), foram obtidos após a análise dos revestimentos. Após utilização da equação (4.2) com os valores anteriormente, apresentou-se na Figura 6.5 os resultados obtidos. De forma a simplificar a elaboração do gráfico, cada deposição corresponde a um número de plasma *etching*, demonstrado na legenda respetiva.

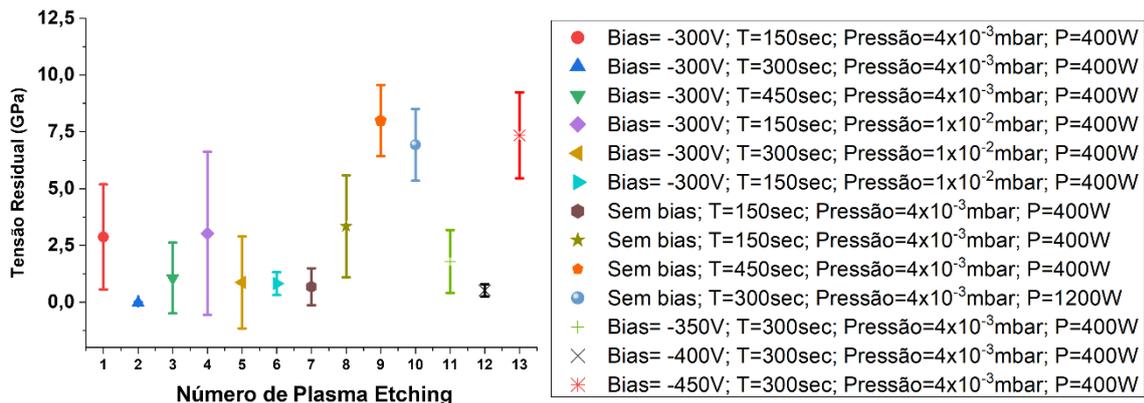


Figura 6.5. Análise de tensões residuais ao silício consoante as condições de plasma *etching*.

Conforme verificado nas outras análises, também na caracterização das tensões residuais ocorre uma variação de resultados consoante as condições de plasma *etching* aplicadas.

6.3. Resumo do capítulo 6

O início do estudo de cromo depositado por pulverização catódica em substratos poliméricos, PA e PC, baseou-se na seleção da potência aplicada ao alvo. Depositando filmes de cromo de 500 nm, após quatro potências analisadas (500 W, 850 W, 1000 W e 1200W), foi verificada uma diminuição visual da refletividade nos substratos poliméricos quando recorrida a $P = 1200$ W. Tendo como características de deposição definidas como $P = 1200$ W, pressão = $3,7 \times 10^{-1}$ Pa e fluxo de argon de 38 sccm, foi otimizado o plasma.

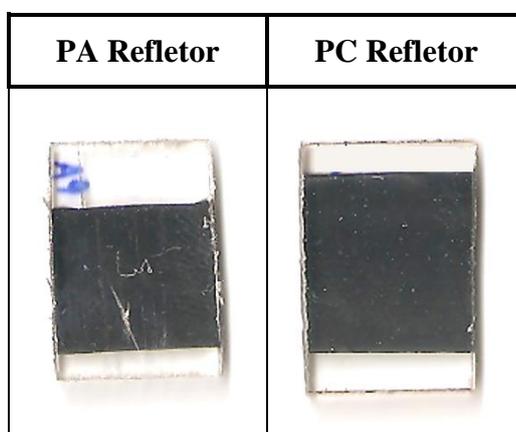
Recorrendo-se a diversas condições de plasma *etching*, a análise das caracterizações de refletividade, *pinholes*, fissuração e de tensões residuais, demonstrou a variedade de resultados possíveis de obter alterando os seus parâmetros. Contudo, apesar desta dispersão de resultados, o plasma *etching* aplicado cujas condições são *bias* = -300 V; T = 300 sec; pressão = 4×10^{-1} Pa e P = 400 W verificou ser aquele que melhores resultados globais apresenta. Ao apresentar valores de refletividade em função do comprimento de onda

bastante baixos e um número de *pinholes* pequenos e grandes bastante reduzido, apenas fissurando o substrato PA (tal como as outras deposições), e o menor valor de tensão residual, justifica a razão da sua escolha como características de plasma *etching* a aplicar nos substratos poliméricos PA e PC antes da deposição.

Com estes parâmetros de plasma *etching* definidos, sem deposição de crómio, foi realizada nova análise FTIR, com o objetivo de entender se houve alterações nas ligações químicas dos substratos poliméricos, possíveis de verificar no Apêndice F. Por comparação dos valores apresentados no FTIR realizado aos substratos PA e PC sem qualquer deposição e comparando com os obtidos após a realização do plasma *etching*, verificou-se que não houve alterações nos grupos funcionais que resultem numa melhoria da adesão. Contudo, a nível da rugosidade pode ter sofrido modificações que melhorem a adesão do filme depositado, sendo demonstrado pela variação de valores na análise da refletividade.

Tendo como objetivo a utilização do revestimento aplicado na interface filme/substrato, uma vez que se encontra protegido pelo polímero, após a seleção dos melhores parâmetros a utilizar nos substratos PA e PC de plasma *etching* e da respetiva deposição de crómio, foram realizadas deposições de menor espessura, com o objetivo de obter um filme com a menor espessura possível sem perder a opacidade e sem fissurar. Verificou-se que um revestimento de Cr de aproximadamente 100 nm de espessura com as condições referidas para o plasma *etching* e respetiva deposição, era a menor espessura possível para manter a opacidade, sendo a utilizada no restante estudo. Na Tabela 6.3 é possível verificar as amostras poliméricas obtidas na deposição de 100 nm com os parâmetros otimizados.

Tabela 6.3. Amostras poliméricas obtidas após deposição de 100nm de crómio.



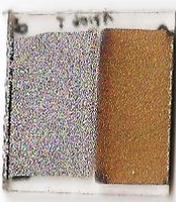
7. RESULTADOS PARA A DEPOSIÇÃO COM MÁSCARA DOS SISTEMAS DE TI-N/CR

Após otimização dos resultados para o sistema Ti-N e Cr, foi realizado um breve estudo sobre a deposição combinada destes dois sistemas, através da utilização de máscaras. A utilização de máscaras foi feita de duas formas distintas.

A primeira estratégia consistiu numa deposição alternada feita em dois passos: 1º) tapou-se com uma chapa de alumínio parte do substrato que não se pretendia revestir e fez-se a deposição de um primeiro material na zona não bloqueada (neste caso Cr); 2º) removeu-se a chapa de alumínio e depositou-se o segundo material na zona não revestida (Ti-N). Note-se que a chapa de alumínio estava ligada ao veio do *shutter* do equipamento de deposição, para poder ser manipulada em tempo real durante a deposição. Esta era uma estratégia que faria sentido em termos industriais, pois permitiria a deposição do sistema Cr/Ti-N lado a lado numa só deposição alternada. Contudo, os resultados obtidos não apresentaram o efeito desejado, já que os revestimentos estavam sobrepostos na interface com um gradiente de cor. Assim, procedeu-se à utilização de uma segunda estratégia. A segunda estratégia consistiu em usar fita adesiva como máscara para tapar metade do substrato, que seria revestido numa primeira deposição com um material (neste caso Ti-N) com os parâmetros otimizados no capítulo 5. De seguida, tirou-se a fita adesiva e fez-se uma segunda deposição com outro material na parte não revestida do substrato (neste caso Cr) com as características otimizadas no capítulo 6.

Na Tabela 7.1 podem ser observadas as amostras poliméricas de PA e PC revestidas seguindo esta estratégia, com duas deposições distintas.

Tabela 7.1. Fotografia das amostras poliméricas após deposição combinada dos sistemas Ti-N/Cr.

	PA Refletor	PA Fusco	PC Refletor	PC Fusco
Posição: filme/ar				
Posição: filme/substrato				

Através deste processo de máscara e das otimizações realizadas ao longo da dissertação, é possível obter uma amostra polimérica com duas tonalidades diferentes. Apesar da maioria das amostras poliméricas apresentar a cor ouro-dourado (da deposição Ti-N) e cor cromada (da deposição Cr), foram também obtidas outras cores como o roxo. Para melhor compreensão das cores obtidas, seria necessária a realização de um estudo aprofundado sobre a deposição combinada do sistema Ti-N/Cr, o que está fora do âmbito da presente dissertação.

8. CONCLUSÕES

Visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica na Universidade de Coimbra, especialidade Projeto e Produção, foi realizado um estudo sobre a metalização de substratos poliméricos, que tem grande aplicação nas diversas indústrias, recorrendo-se a técnicas verdes. Para isso recorreu-se à técnica de pulverização catódica para se depositar dois sistemas conhecidos: o Ti-N (cor ouro-dourado) e o Cr (cor cromada).

A maior limitação da deposição de filmes finos em substratos poliméricos prende-se com a baixa temperatura de transição vítrea dos polímeros comumente usados na indústria, não permitindo utilizar condições de deposição habituais para se obterem filmes de alta qualidade (por exemplo pré-tratamento de *etching* longo, aquecimento de substrato durante a deposição ou *baking* da câmara), que permitem minimizar a incorporação de oxigénio de contaminação, melhorar a adesão e diminuir a quantidade de defeitos de crescimento do filme.

8.1. Sistema Ti-N

O estudo do sistema Ti-N foi dividido em duas secções, onde numa primeira fase foi abordada a otimização na interface filme/ar e posteriormente a interface filme/substrato.

Para o estudo da cor na interface filme/ar e tendo como objetivo depositar com a maior taxa de deposição possível, permitindo deposições mais curtas, este estudo teve como início a seleção da potência aplicada ao alvo (1600 W). Para essa potência, foi realizada a curva de histerese respetiva para determinar qual o fluxo de gás reativo que permitia ter resultados CIE a^* b^* mais próximos da cor ouro-dourado (8 sccm de N_2). Verificou-se que, devido à incorporação de altos teores de oxigénio, os filmes mostravam cores acastanhadas. Ao ser introduzida a polarização no porta-substratos (*bias*) durante a deposição, permite-se que ocorra um maior bombardeamento iónico na superfície da amostra, reduzindo o teor de oxigénio e as propriedades óticas dos filmes. Após estudo da curva de histerese com *bias*, os parâmetros de deposição finais do filme Ti-N ficaram definidos para a interface filme/ar ($P = 1600$ W, *bias* = -65 V e fluxo de $N_2 = 10,5$ sccm).

Após serem detetadas discrepâncias de cor nas interfaces filme/ar e filme/substrato, constatou-se que existia um gradiente de concentração de oxigénio (maior junto ao

substrato). Surgiu então o estudo da otimização de cor na interface filme/substrato, que tinha como objetivo não só apresentar coordenadas CIE a^*b^* semelhantes em ambas as interfaces, como também melhorar os resultados óticos e qualitativos. A primeira estratégia de otimização consistiu em anular o tempo de paragem entre o processo de limpeza do alvo e a deposição, verificando-se de imediato uma melhoria dos parâmetros analisados. A segunda estratégia de otimização teve por base simplificar o processo de limpeza + deposição, implementando parâmetros similares na limpeza e na deposição ($P = 1600 \text{ W}$, $bias = -65 \text{ V}$ e $10,5 \text{ sccm N}_2$) e usando menores tempos para a limpeza (5 min). Isso permitiu uma melhoria na qualidade dos filmes. Na terceira estratégia e última, aumentou-se o valor da $bias$ (-300V), o que permitiu reduzir a sua duração (2 min 30 sec). Obteve-se então valores CIE a^*b^* mais próximos da cor ouro-dourado e com uma qualidade de filme otimizada (os melhores resultados combinados de todo o estudo).

Houve uma clara evolução ao longo do estudo do sistema Ti-N, não só a nível de aproximação da cor ouro-dourado, como também a nível qualitativo (*pinholes*, fissuração, adesão e composição química). No final deste estudo, filmes de Ti-N com as condições otimizadas foram depositados em substratos de vidro, apresentando excelentes valores CIE $a^* b^*$, em ambas as interfaces ($a^* = 4$ e $b^* = 30$ para a interface filme/ar e $a^* = 4$ e $b^* = 33$ para a interface filme/substrato). Isto demonstra uma vez mais, que foi realizada uma correta otimização da cor.

8.2. Sistema Cr

O estudo do sistema Cr, tal como realizado para o Ti-N, teve como início a seleção da potência a aplicar no alvo, sendo definida como $P = 1200\text{W}$ assim como uma pressão de $3,7 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ e fluxo de árgon de 38 sccm . Tendo em vista a melhoria da adesão do revestimento de Cr, assim como da refletividade, foi idealizado todo um conjunto de diferentes condições de plasma *etching* a aplicar antes da deposição. Do diverso conjunto de resultados onde foi caracterizada a refletividade, os *pinholes*, a fissuração e as tensões residuais, resultaram como melhores condições: $bias = -300 \text{ V}$; tempo = 300 sec; pressão = $4 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ e $P = 400 \text{ W}$.

Apesar de através da análise FTIR ser possível concluir que o plasma *etching* não alterou significativamente os grupos funcionais, alterou a rugosidade da superfície dos substratos poliméricos (demonstrado pela análise de refletividade).

O revestimento de crómio tinha como requerimento, para além do aspeto ótico e qualidade de filme, a sua opacidade. Sendo um dos objetivos o filme depositado estar protegido pelo polímero estando em contacto com o exterior a interface filme/substrato, onde não sofre impactos externos (como de pedras, corrosão, riscos etc), foi realizado um breve estudo onde se conclui que 100 nm de espessura (aproximado) era o suficiente para garantir a opacidade.

O estudo do sistema Cr demonstrou a obtenção de um revestimento de crómio sobre as amostras poliméricas com excelentes propriedades óticas (cor cromada metálica) e qualitativas (*pinholes*, fissuração) após a otimização do plasma *etching*.

8.3. Deposição com máscara dos sistemas de Ti-N/Cr

Neste último capítulo experimental, cujo objetivo foi apenas ilustrativo, foi realizada uma deposição combinada de Ti-N e Cr, através do processo de máscara.

Com este capítulo foi possível combinar as cores obtidas pela deposição dos sistemas Ti-N e Cr abordados ao longo da dissertação, demonstrando que os parâmetros definidos podem vir a ser aplicados na indústria trocando peças metálicas por poliméricas sem comprometer o aspeto ótico, resultando numa redução de peso dos componentes que se traduzirá em vantagens.

8.4. Sugestões para trabalhos futuros

A aplicação de bias no porta-substratos durante o processo de pré-limpeza do alvo permitiu algum bombardeamento iónico das superfícies dos substratos, que se traduziu numa melhoria global da qualidade dos filmes. Sabe-se que o tratamento por plasma *etching* em amostras traduz-se num efeito benéfico no que concerne a uma melhoria da adesão por remoção de impurezas, ativação química da superfície e/ou incremento local de temperatura. Neste estudo usou-se uma fonte PDC (D.C. pulsada) ligada ao porta-substratos, que torna o uso de materiais não condutores mais desafiante. Pela experiência do grupo, verificou-se que as dimensões dos substratos face às características do porta-substratos são um fator determinante em permitir um tratamento por plasma *etching* com sucesso. Dimensões maiores que as usadas neste trabalho, para a câmara de deposição *NanoClusters*, já se

traduziriam num tratamento heterogéneo das superfícies poliméricas (maior bombardeamento iónico junto às arestas dos substratos).

Assim, é importante referir que, no âmbito industrial, para o qual este trabalho é mais vocacionado, seria necessário utilizar uma fonte R.F. (radio frequência) para permitir o plasma etching de substratos isolantes com maiores dimensões. Outra sugestão, seria o uso de um canhão de iões para o tratamento das superfícies poliméricas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] “Compreender o Regulamento REACH - ECHA.” <https://echa.europa.eu/pt/regulations/reach/understanding-reach> (accessed Jun. 25, 2022).
- [2] “REACH — Regulation for Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals | Safety and health at work EU-OSHA.” <https://osha.europa.eu/en/themes/dangerous-substances/reach> (accessed Jun. 25, 2022).
- [3] W. Giurlani *et al.*, “Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Development,” *Coatings 2018, Vol. 8, Page 260*, vol. 8, no. 8, p. 260, Jul. 2018, doi: 10.3390/COATINGS8080260.
- [4] H. H. Lou and Y. Huang, “120007747 1..10”, doi: 10.1081/E-ECHP-120007747.
- [5] “Electroplating Process: How does it work, its Process and Applications.” <https://interplex.com/electroplating-guide/> (accessed Jun. 25, 2022).
- [6] T. D. Hall, E. J. Taylor, and M. Inman, “Plating & Surface Finishing,” 2010.
- [7] Ribeiro, Carla de Oliveira “Comportamento de proteínas em stents vasculares modificados por pulverização catódica | Estudo Geral.” Coimbra 2009 - Dissertação de Mestrado. <https://estudogeral.sib.uc.pt/handle/10316/11945>
- [8] N. Abid *et al.*, “Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review,” *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 300, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.CIS.2021.102597.
- [9] R. Constantin and B. Miremad, “Performance of hard coatings, made by balanced and unbalanced magnetron sputtering, for decorative applications,” *Surf Coat Technol*, vol. 120–121, pp. 728–733, Nov. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00366-7.
- [10] Meyer, Joana Ferraz “Superfícies Funcionais Aplicadas a Biomateriais Inteligentes | Estudo Geral.” Coimbra 2012 – Dissertação de Mestrado <https://estudogeral.sib.uc.pt/handle/10316/20583>
- [11] M. Ohring, “The Materials Science of Thin Films,” *The Materials Science of Thin Films*, pp. 1–704, Oct. 2013, doi: 10.1016/C2009-0-22199-4.
- [12] E. Santecchia, A. M. S. Hamouda, F. Musharavati, E. Zalnezhad, M. Cabibbo, and S. Spigarelli, “Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings,” *Ceram Int*, vol. 41, no. 9, pp. 10349–10379, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2015.04.152.
- [13] R. P. van Hove, I. N. Sierevelt, B. J. van Royen, and P. A. Nolte, “Titanium-Nitride Coating of Orthopaedic Implants: A Review of the Literature,” *Biomed Res Int*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/485975.
- [14] W. D. Sproul, D. J. Christie, and D. C. Carter, “Control of reactive sputtering processes,” *Thin Solid Films*, vol. 491, no. 1–2, pp. 1–17, Nov. 2005, doi: 10.1016/J.TSF.2005.05.022.
- [15] M. Nose, M. Zhou, E. Honbo, M. Yokota, and S. Saji, “Colorimetric properties of ZrN and TiN coatings prepared by DC reactive sputtering,” *Surf Coat Technol*, vol. 142–144, pp. 211–217, Jul. 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01196-3.

- [16] R. S. Luippold *et al.*, “Lung cancer mortality among chromate production workers,” *Occup Environ Med*, vol. 60, pp. 451–457, 2003, doi: 10.1136/oem.60.6.451.
- [17] L. Zhen, L. Wang, J. Fu, Y. Li, N. Zhao, and X. Li, “Hexavalent chromium affects sperm motility by influencing protein tyrosine phosphorylation in the midpiece of boar spermatozoa,” *Reproductive Toxicology*, vol. 59, pp. 66–79, 2016, doi: 10.1016/j.reprotox.2015.11.001.
- [18] C. Liu, N. Fiol, J. Poch, and I. Villaescusa, “A new technology for the treatment of chromium electroplating wastewater based on biosorption,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 11, pp. 143–151, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.JWPE.2016.05.002.
- [19] H. Oliveira, “Chromium as an Environmental Pollutant: Insights on Induced Plant Toxicity,” *J Bot*, vol. 2012, pp. 1–8, May 2012, doi: 10.1155/2012/375843.
- [20] Costa, João Daniel Rodrigues “Estudo e Caracterização de Filmes Finos à base de Nitreto de Crómio | Estudo Geral.” Coimbra 2011 – Dissertação de Mestrado <https://estudogeral.uc.pt/handle/10316/20256>
- [21] C. G. Granqvist and E. Avendaño, “Electrochromic device technology based on nanoporous nanocrystalline thin films on PET foil,” *Device and Process Technologies for Microelectronics, MEMS, Photonics, and Nanotechnology IV*, vol. 6800, p. 680002, Dec. 2007, doi: 10.1117/12.759040.
- [22] E. Kusano, “Structure-Zone Modeling of Sputter-Deposited Thin Films: A Brief Review,” *Applied Science and Convergence Technology*, vol. 28, no. 6, pp. 179–185, Nov. 2019, doi: 10.5757/ASCT.2019.28.6.179.
- [23] G. S. Martynková *et al.*, “Polyamide 12 Materials Study of Morpho-Structural Changes during Laser Sintering of 3D Printing,” *Polymers 2021, Vol. 13, Page 810*, vol. 13, no. 5, p. 810, Mar. 2021, doi: 10.3390/POLYM13050810.
- [24] J. Hnilica, L. Potočňáková, M. Stupavská, and V. Kudrle, “Rapid surface treatment of polyamide 12 by microwave plasma jet,” *Appl Surf Sci*, vol. 288, pp. 251–257, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.APSUSC.2013.10.016.
- [25] N. Shekhawat, “Refractive index engineering in polycarbonate implanted by 100 keV N+ ions,” *Optical Engineering*, vol. 50, no. 4, p. 044601, Apr. 2011, doi: 10.1117/1.3562325.
- [26] A. M. Parshin, V. A. Gunyakov, V. Y. Zyryanov, and V. F. Shabanov, “Domain structures in nematic liquid crystals on a polycarbonate surface,” *Int J Mol Sci*, vol. 14, no. 8, pp. 16303–16320, 2013, doi: 10.3390/IJMS140816303.
- [27] W. D. Sproul, D. J. Christie, and D. C. Carter, “Control of reactive sputtering processes,” *Thin Solid Films*, vol. 491, no. 1–2, pp. 1–17, Nov. 2005, doi: 10.1016/J.TSF.2005.05.022.
- [28] P. Ganesan, V. Rajini, and R. I. Rajkumar, “Segmentation and edge detection of color images using CIELAB Color Space and Edge detectors,” *International Conference on “Emerging Trends in Robotics and Communication Technologies”, INTERACT-2010*, pp. 393–397, 2010, doi: 10.1109/INTERACT.2010.5706186.
- [29] N. Bernardo Leal Machado Orientador, D. Alexandra Vinagre Co-Orientador, and D. João Carlos Ramos, “Hidratação de fragmentos dentários: estudo in vitro”.
- [30] J. R. McGrath, M. Beck, and M. E. Hill, “Replicating Red: Analysis of ceramic slip color with CIELAB color data,” *J Archaeol Sci Rep*, vol. 14, pp. 432–438, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.JASREP.2017.06.020.
- [31] “LAB Color Space and Values | X-Rite Color Blog.” <https://www.xrite.com/pt-pt/blog/lab-color-space>

- [32] J. O'Brien, R. Hughes, and J. Hisek, "Pd/Ag membranes on porous alumina substrates by unbalanced magnetron sputtering," *Surf Coat Technol*, vol. 142–144, pp. 253–259, Jul. 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01198-7.
- [33] E. Camacho-Espinosa, A. I. Oliva-Avilés, and A. I. Oliva, "Effect of the Substrate Cleaning Process on Pinhole Formation in Sputtered CdTe Films," *J Mater Eng Perform*, vol. 26, no. 8, pp. 4020–4028, Aug. 2017, doi: 10.1007/S11665-017-2842-0/FIGURES/9.
- [34] J. Munemasa and T. Kumakiri, "Effect of the surface roughness of substrates on the corrosion properties of films coated by physical vapour deposition," *Surf Coat Technol*, vol. 49, no. 1–3, pp. 496–499, Dec. 1991, doi: 10.1016/0257-8972(91)90106-7.
- [35] J. Krysa *et al.*, "Self-organized transparent 1D TiO₂ nanotubular photoelectrodes grown by anodization of sputtered and evaporated Ti layers: A comparative photoelectrochemical study," *Chemical Engineering Journal*, vol. 308, pp. 745–753, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.CEJ.2016.09.112.
- [36] A. C. R. Caiano, "Revestimento de fios de Nitinol - uma aproximação para a reparação de dispositivos médicos," Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014. Available: <https://eg.uc.pt/handle/10316/38828?mode=simple>
- [37] A. S. F. Ramos and P. F. Rodrigues, "Utilização de multicamadas reativas no desenvolvimento de atuadores para reparação de fissuras," Universidade de Coimbra, Coimbra, 2021. Available: <https://eg.uc.pt/handle/10316/98236>
- [38] G. S. da Silva, "Otimização da deposição de filmes multicamada reativos sobre fios de tungsténio | Estudo Geral," Universidade de Coimbra, Coimbra, 2019. Available: <https://eg.uc.pt/handle/10316/96219>
- [39] P. F. M. de Magalhães and P. J. M. Carrott, "Aplicação de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) na caracterização de fibras sintéticas," Universidade de Évora, Évora, 2013. Available: <https://dspace.uevora.pt/rdpc/handle/10174/9725>
- [40] T. D. H. Ferreira, "Estudo de Ésteres Fortificados Provenientes de Colofónias de Diversas Origens," Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016 Available: <https://eg.uc.pt/handle/10316/81565?mode=full>
- [41] C. S. C. G. Veneza, "Modificação de superfícies para cultura de células neuronais," Coimbra, 2014. Available: <https://eg.uc.pt/handle/10316/38802>
- [42] P. G. de Vasconcelos, "Uma Contribuição para a Auto-Reparação de Aços em Serviço," 2011. Available: <https://eg.uc.pt/handle/10316/20048>
- [43] T. L. Chou, S. Y. Yang, and K. N. Chiang, "Overview and applicability of residual stress estimation of film–substrate structure," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 22, pp. 7883–7894, Sep. 2011, doi: 10.1016/J.TSF.2011.04.220.
- [44] F. Vaz *et al.*, "Preparation of magnetron sputtered TiN_xO_y thin films," *Surf Coat Technol*, vol. 174–175, pp. 197–203, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0257-8972(03)00416-X.
- [45] S. Borah, H. Bailung, and J. Chutia, "Decorative titanium nitride coloured coatings on bell-metal by reactive cylindrical magnetron sputtering," 2010. Available: https://www.researchgate.net/publication/243462750_Decorative_titanium_nitride_coloured_coatings_on_bell-metal_by_reactive_cylindrical_magnetron_sputtering
- [46] F. Vaz *et al.*, "Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films," *Thin Solid Films*, vol. 447–448, pp. 449–454, Jan. 2004, doi: 10.1016/S0040-6090(03)01123-4.

- [47] Ph. Roquiny * and F. Bodart, “Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100°C,” Namur, 1999. Available: https://www.academia.edu/34431288/Colour_control_of_titanium_nitride_coatings_produced_by_reactive_magnetron_sputtering_at_temperature_less_than_100_C
- [48] S. Niyomsoan, W. Grant, D. L. Olson, and B. Mishra, “Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 415, no. 1–2, pp. 187–194, Aug. 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00530-8.
- [49] C. Zgrabik and E. L. Hu, “Optimization of sputtered titanium nitride as a tunable metal for plasmonic applications,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 1, no. 6, pp. 7546–7551, 2011, doi: 10.1364/OME.5.002786.
- [50] F. Vaz *et al.*, “Physical and morphological characterization of reactively magnetron sputtered TiN films,” *Thin Solid Films*, vol. 420–421, pp. 421–428, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00812-X.
- [51] H. Zhang *et al.*, “Chemical analysis of thin-film’s colour generation during surface laser oxidation of TiN-coating,” *J Phys Conf Ser*, vol. 1124, no. 8, p. 081010, Dec. 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1124/8/081010.
- [52] X. T. Zeng, “TiN/NbN superlattice hard coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering,” *Surf Coat Technol*, vol. 113, no. 1–2, pp. 75–79, Mar. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(98)00825-1.
- [53] X. Wang, W. T. Zheng, H. W. Tian, S. S. Yu, and L. L. Wang, “Effect of substrate temperature and bias voltage on DC magnetron sputtered Fe–N thin films,” *J Magn Magn Mater*, vol. 283, no. 2–3, pp. 282–290, Dec. 2004, doi: 10.1016/J.JMMM.2004.06.002.
- [54] P. Nimnual, A. Sakulkalavek, and R. Sakdanuphab, “The influence of N₂ partial pressure on color, mechanical, and corrosion properties of TiN thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering,” *Key Eng Mater*, vol. 659, pp. 550–554, 2015, doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.659.550.
- [55] M. A. Hopcroft, W. D. Nix, and T. W. Kenny, “What is the Young’s modulus of silicon?,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 19, no. 2, pp. 229–238, Apr. 2010, doi: 10.1109/JMEMS.2009.2039697.
- [56] P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, and M. Panjan, “Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques,” *Coatings 2020, Vol. 10, Page 447*, vol. 10, no. 5, p. 447, May 2020, doi: 10.3390/COATINGS10050447.
- [57] C. Cardinaud, M. C. Peignon, and P. Y. Tessier, “Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies,” *Appl Surf Sci*, vol. 164, no. 1–4, pp. 72–83, Sep. 2000, doi: 10.1016/S0169-4332(00)00328-7.

APÊNDICE A

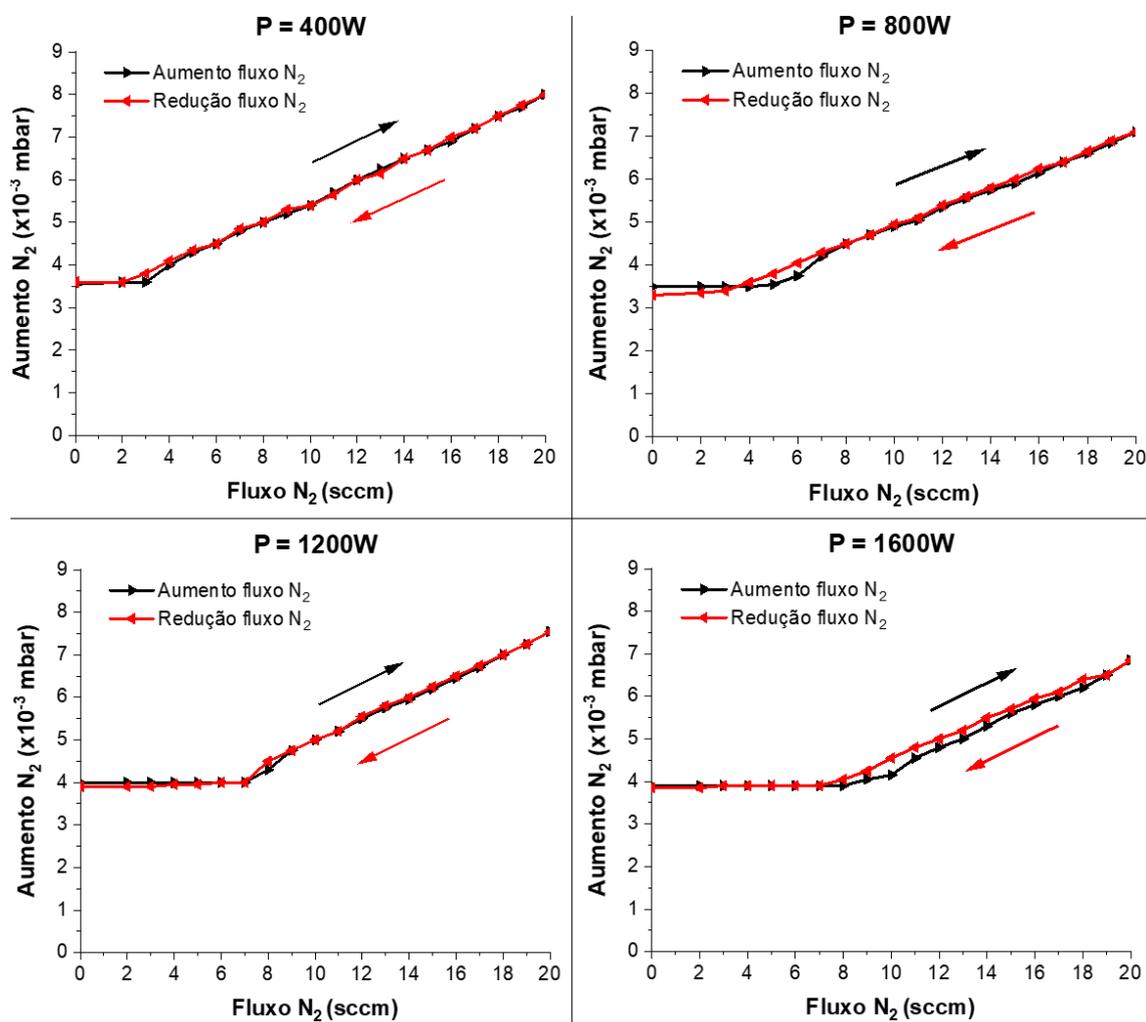


Figura A. 1. Curvas de histerese de pressão (mbar) para potências de 400W, 800W, 1200W e 1600W.

Por comparação dos gráficos apresentados, conseguiu-se perceber a evolução do ponto de envenenamento em comparação com a potência utilizada, sendo que quanto maior for a potência mais fluxo de azoto será necessário para atingir esta situação. Tal deve-se ao facto de ao estar a ser aumentada a potência está-se a aumentar o bombardeamento iónico do alvo e a ejeção de átomos da camada de envenenamento, tornando-se necessário aumentar o fluxo de gás reativo (N₂) para compensar este aumento.

APÊNDICE B

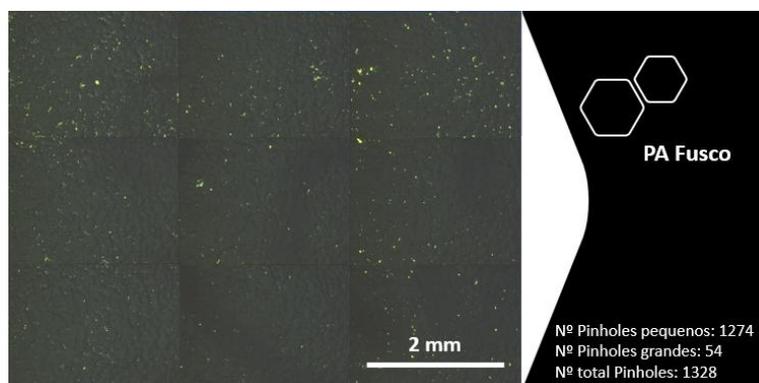


Figura B. 1. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição com pausa após limpeza cujo substrato fora PA fusco.

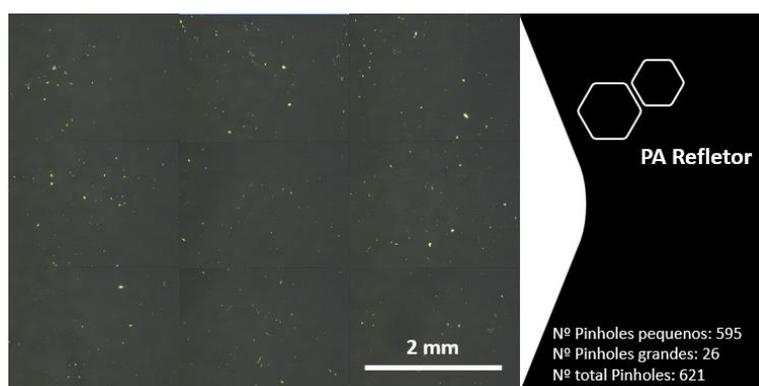


Figura B. 2. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição com pausa após limpeza cujo substrato fora PA refletor.

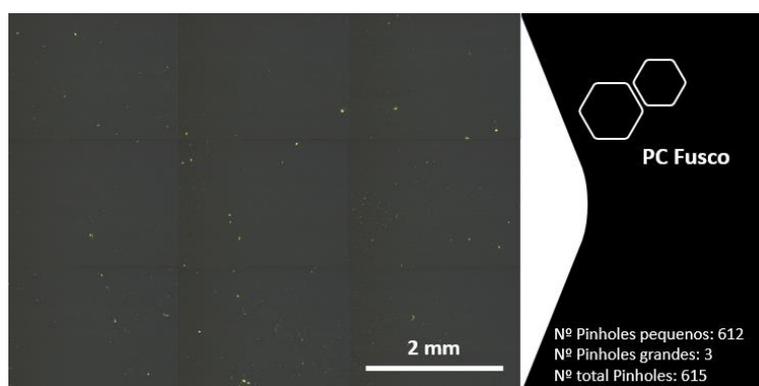


Figura B. 3. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição com pausa após limpeza cujo substrato fora PC fusco.

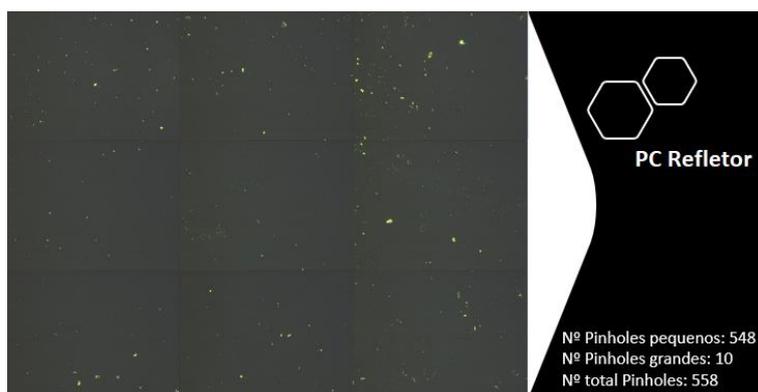


Figura B. 4. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição com pausa após limpeza cujo substrato fora PC refletor.

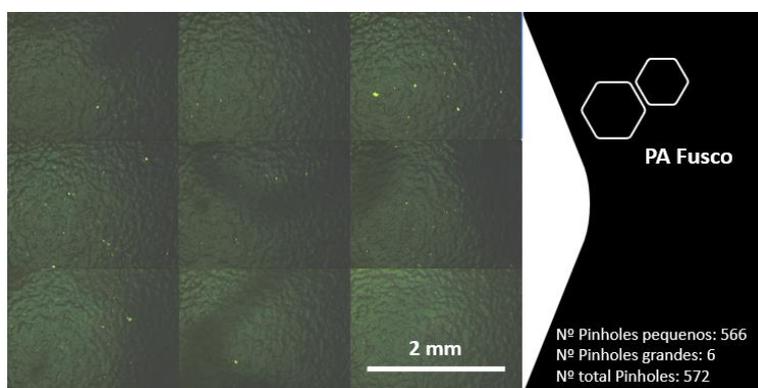


Figura B. 5. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição sem pausa após limpeza cujo substrato fora PA fusco.

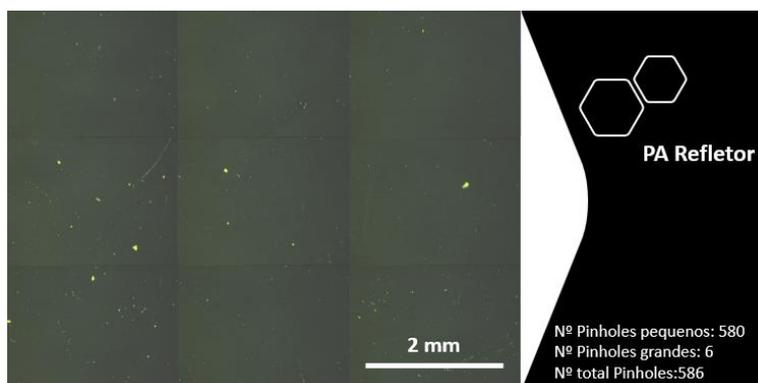


Figura B. 6. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição sem pausa após limpeza cujo substrato fora PA refletor.

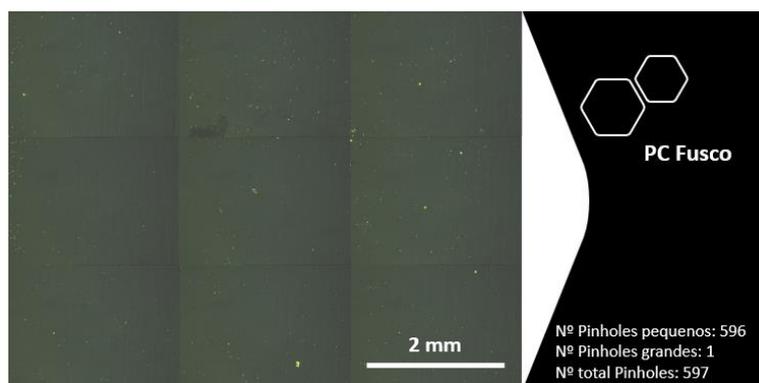


Figura B. 7. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição sem pausa após limpeza cujo substrato fora PC fusco.

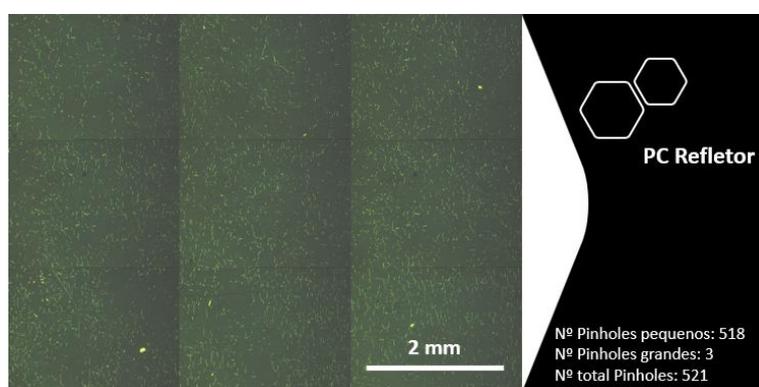


Figura B. 8. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição sem pausa após limpeza cujo substrato fora PC refletor.

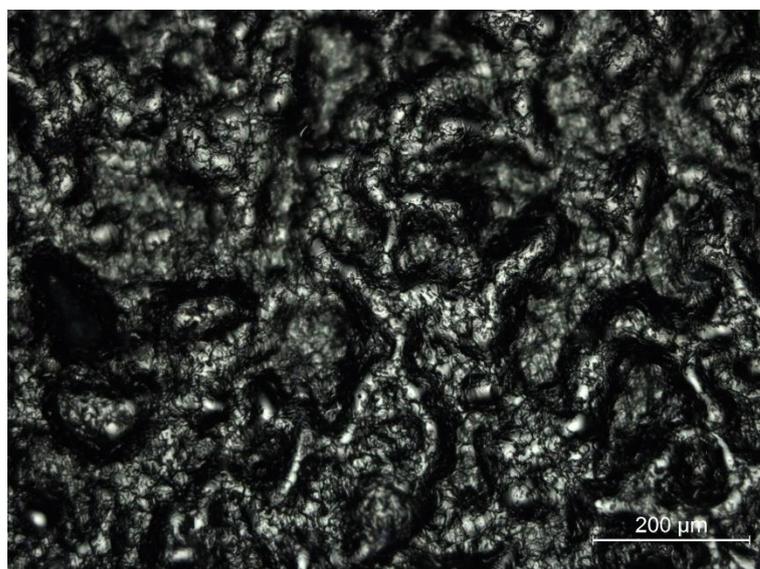


Figura B. 9. Análise microscópica da deposição com pausa após limpeza do substrato PA fusco com amplificação de 10x.



Figura B. 10. Análise microscópica da deposição com pausa após limpeza do substrato PA refletor com amplificação de 10x.

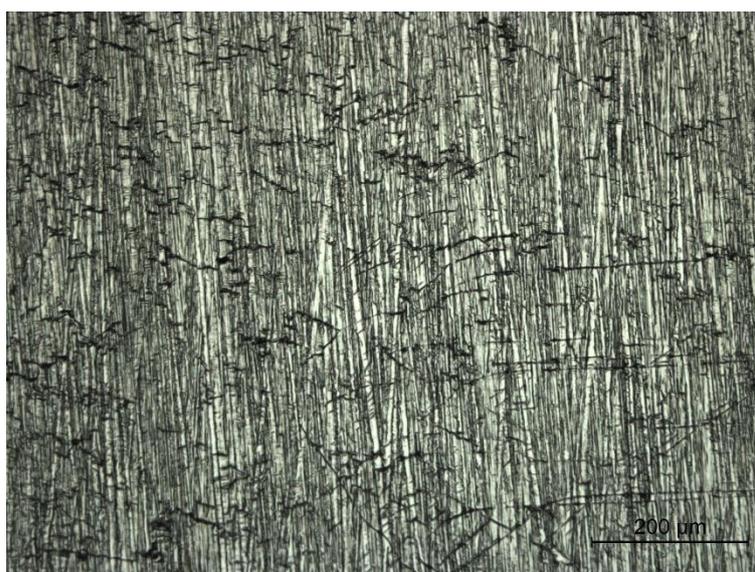


Figura B. 11. Análise microscópica da deposição com pausa após limpeza do substrato PC fusco com amplificação de 10x.

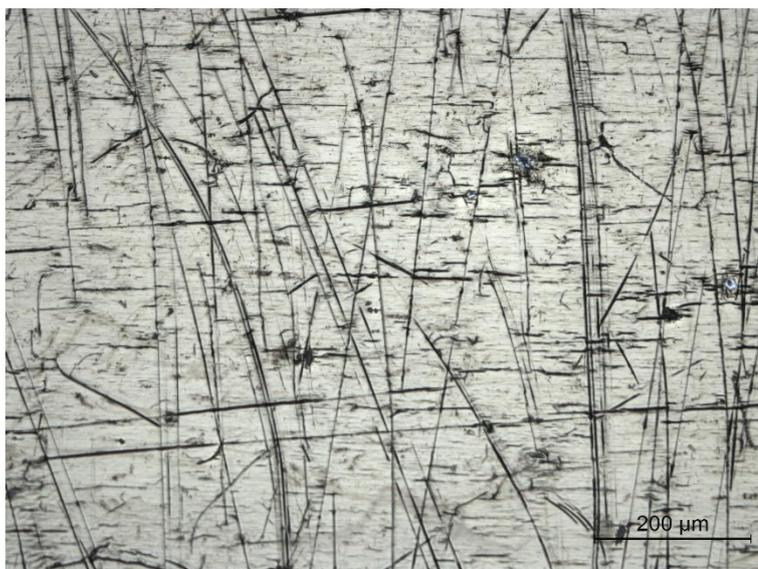


Figura B. 12. Análise microscópica da deposição com pausa após limpeza do substrato PC refletor com amplificação de 10x.

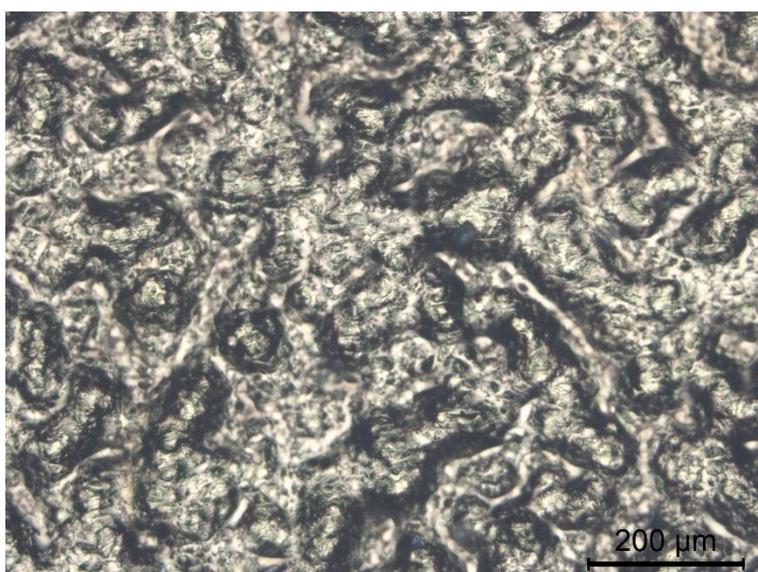


Figura B. 13. Análise microscópica da deposição sem pausa após limpeza do substrato PA fusco com amplificação de 10x.

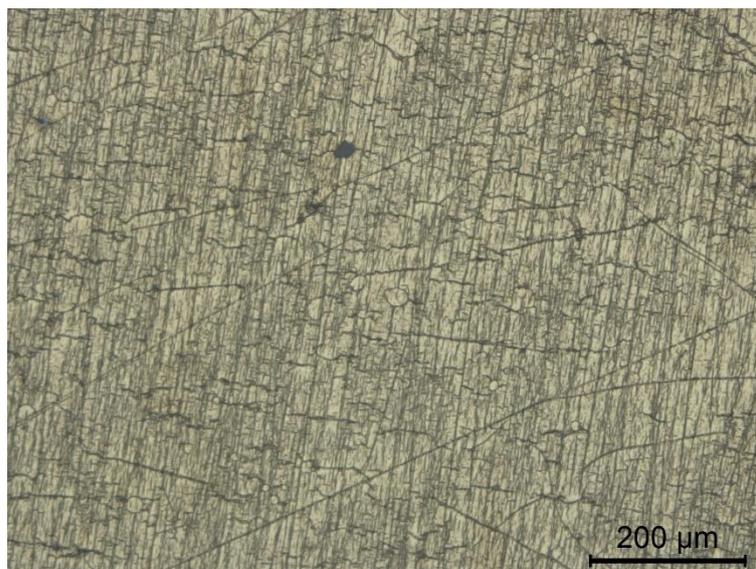


Figura B. 14. Análise microscópica da deposição sem pausa após limpeza do substrato PA refletor com amplificação de 10x.

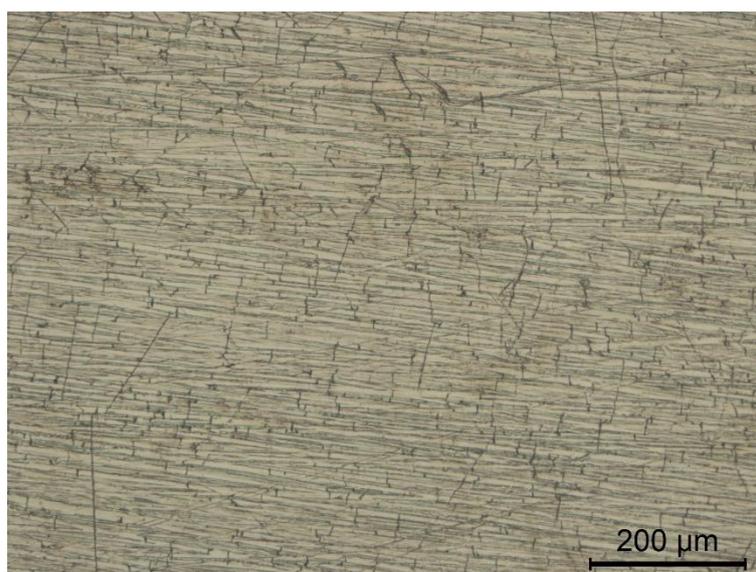


Figura B. 15. Análise microscópica da deposição sem pausa após limpeza do substrato PC fusco com amplificação de 10x.

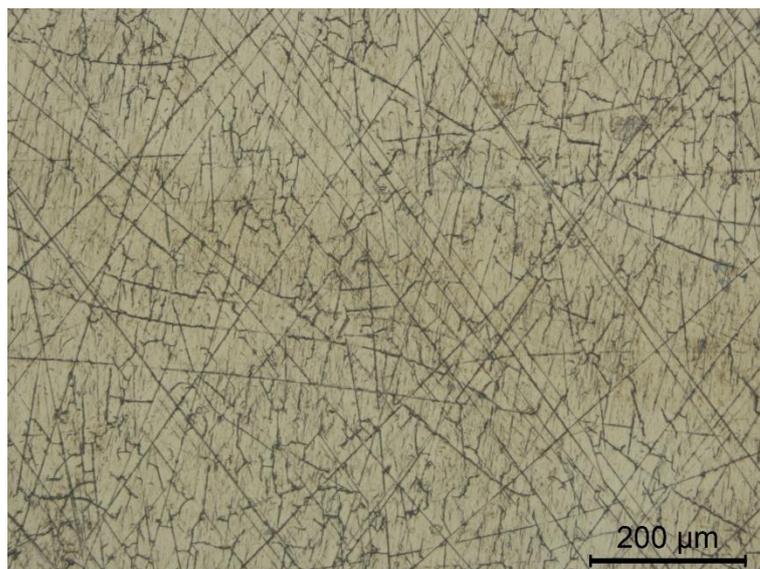


Figura B. 16. Análise microscópica da deposição sem pausa após limpeza do substrato PC refletor com amplificação de 10x.

APÊNDICE C

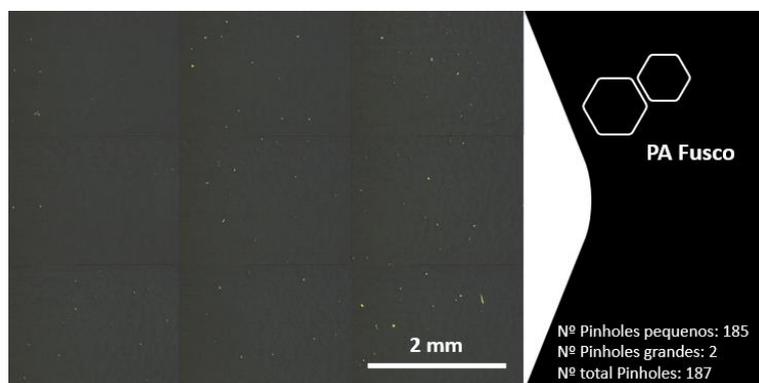


Figura C. 1. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição com 5min de limpeza cujo substrato fora PA fusco.

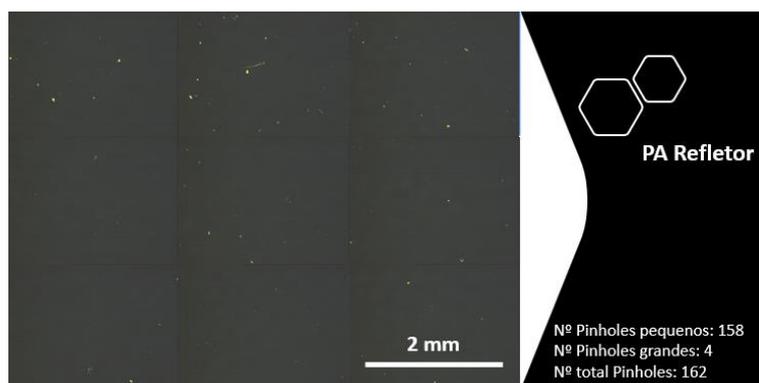


Figura C. 2. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição com 5min de limpeza cujo substrato fora PA refletor.

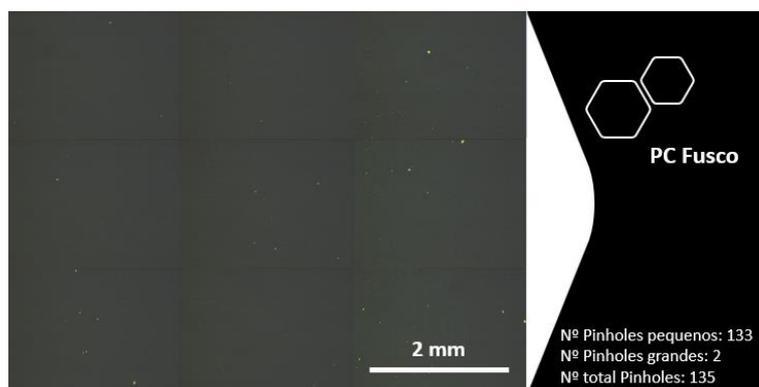


Figura C. 3. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição com 5min de limpeza cujo substrato fora PC fusco.

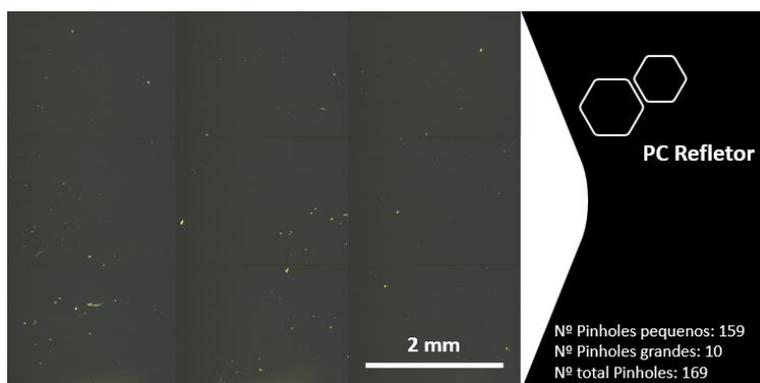


Figura C. 4 Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição com 5min de limpeza cujo substrato fora PC refletor.

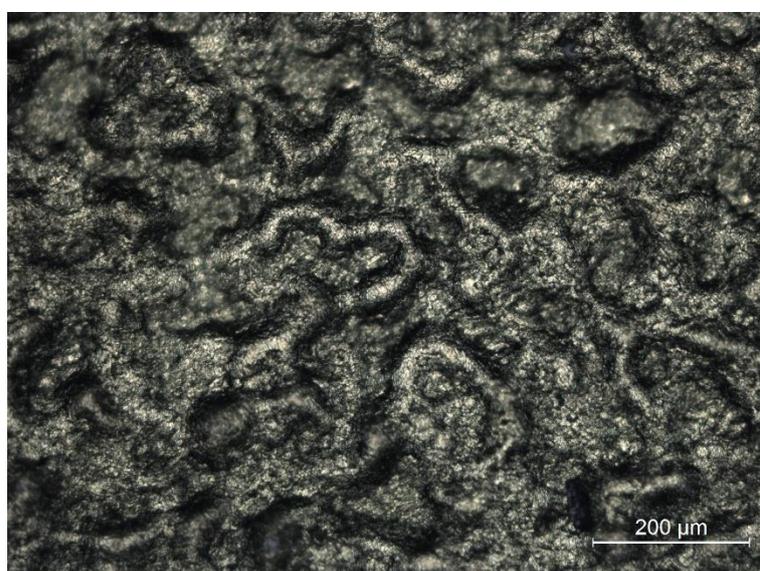


Figura C. 5. Análise microscópica da deposição com 5min de limpeza do substrato PA fusco com amplificação de 10x.

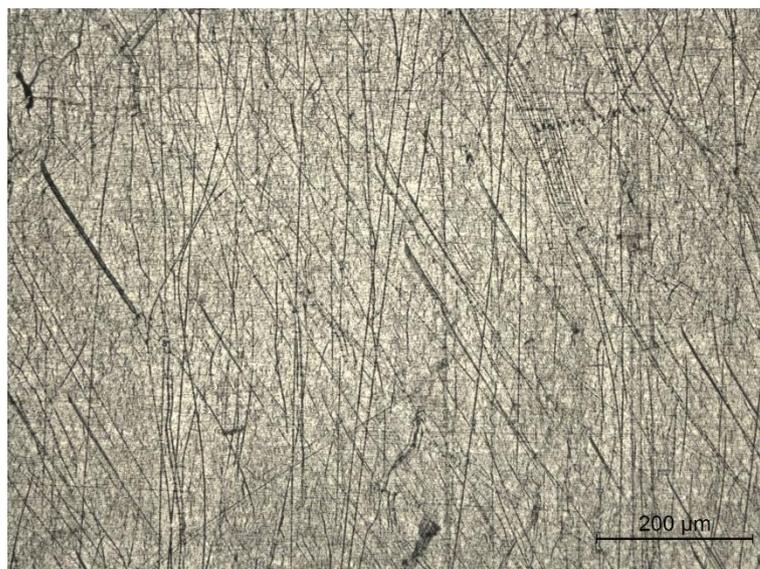


Figura C. 6. Análise microscópica da deposição com 5min de limpeza do substrato PA refletor com amplificação de 10x.



Figura C. 7. Análise microscópica da deposição com 5min de limpeza do substrato PC fosco com amplificação de 10x.



Figura C. 8. Análise microscópica da deposição com 5min de limpeza do substrato PC refletor com amplificação de 10x.

APÊNDICE D

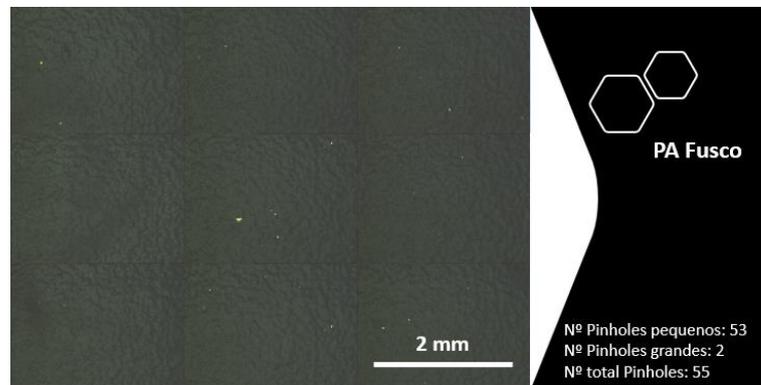


Figura D. 1. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição cuja limpeza utilizou *bias* = -300v, no substrato PA fusco.

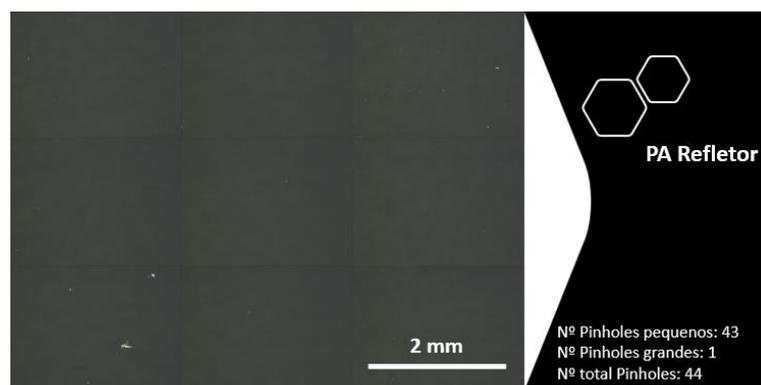


Figura D. 2. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição cuja limpeza utilizou *bias* = -300v, no substrato PA refletor.

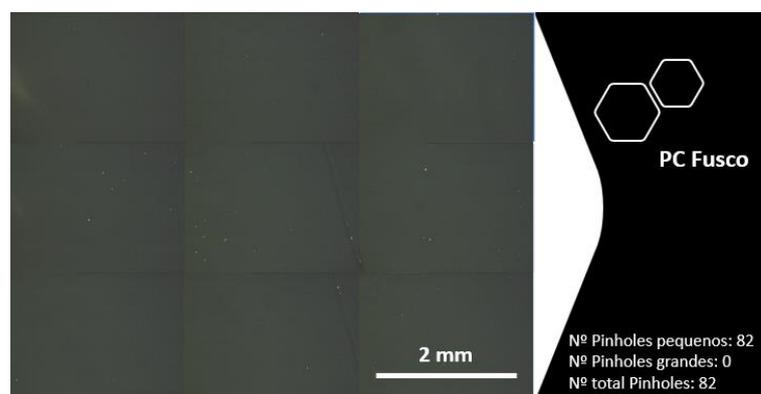


Figura D. 3. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição cuja limpeza utilizou *bias* = -300v, no substrato PC fusco.

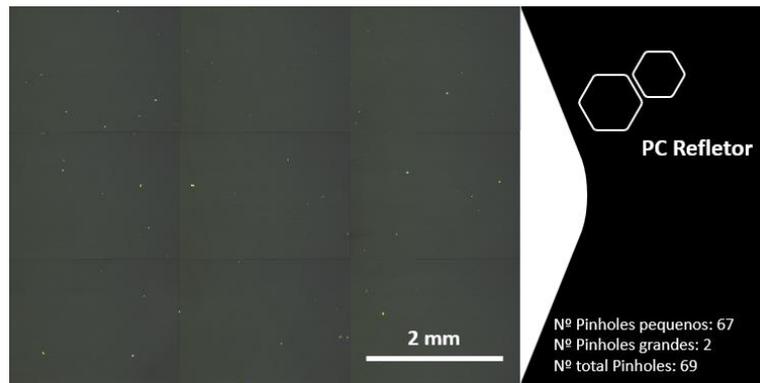


Figura D. 4. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para a deposição cuja limpeza utilizou *bias* = -300v, no substrato PC refletor.

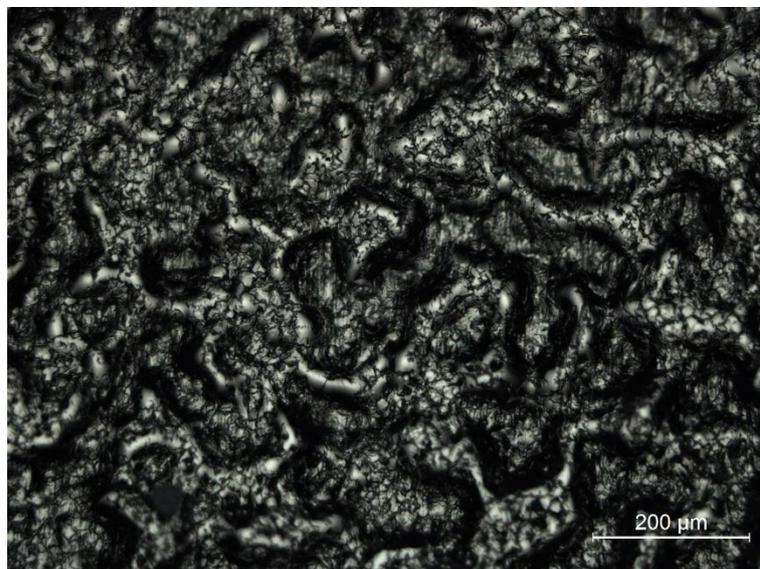


Figura D. 5. Análise microscópica da deposição cuja limpeza utilizou *bias* = -300v no substrato PA fusco com amplificação de 10x.

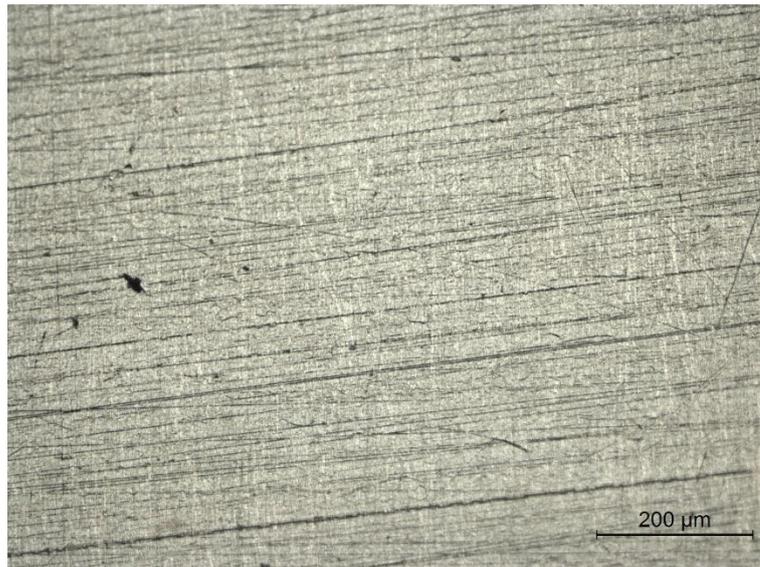


Figura D. 6. Análise microscópica da deposição cuja limpeza utilizou *bias* = -300v no substrato PA refletor com amplificação de 10x.

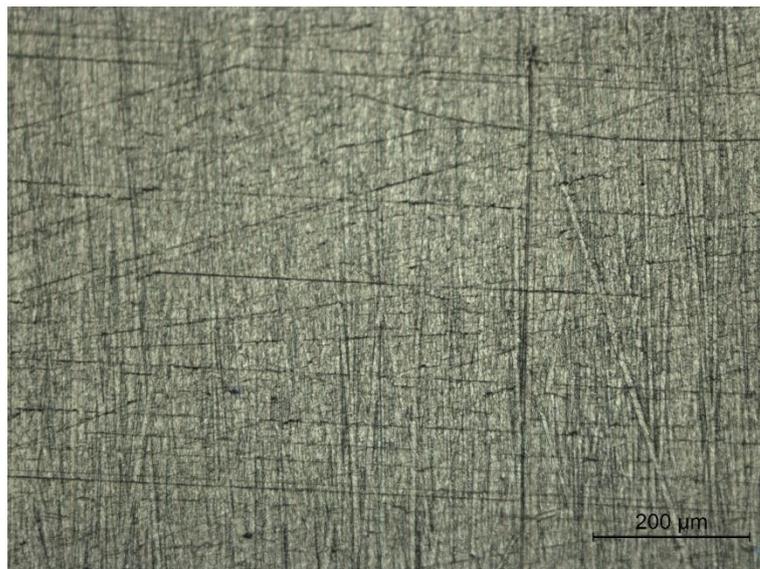


Figura D. 7. Análise microscópica da deposição cuja limpeza utilizou *bias* = -300v no substrato PC fusco com amplificação de 10x.

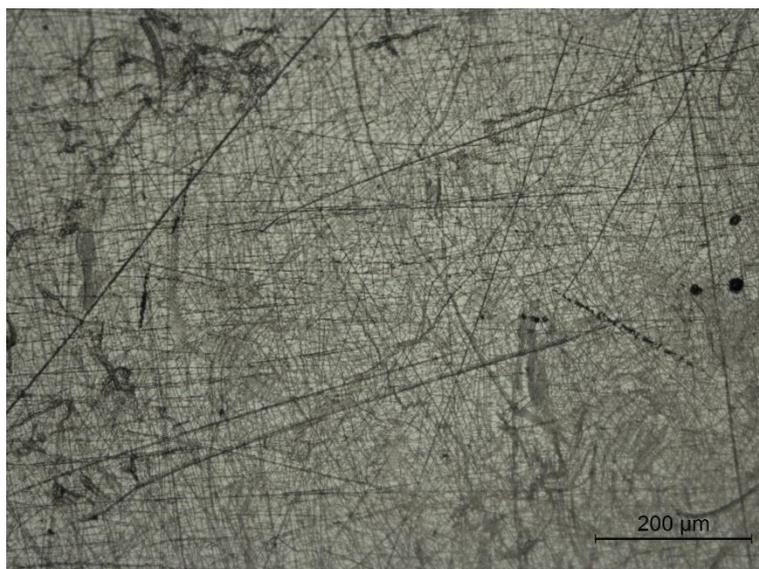


Figura D. 8. Análise microscópica da deposição cuja limpeza utilizou *bias* = -300v no substrato PC refletor com amplificação de 10x.

APÊNDICE E

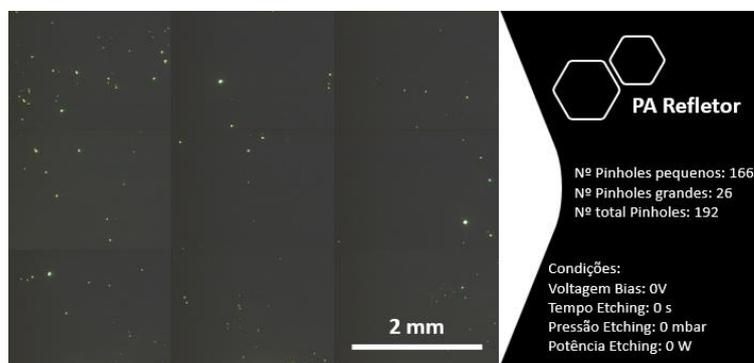


Figura E. 1. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

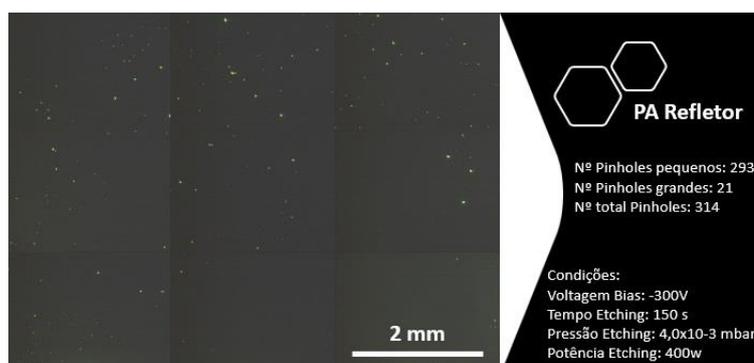


Figura E. 2. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

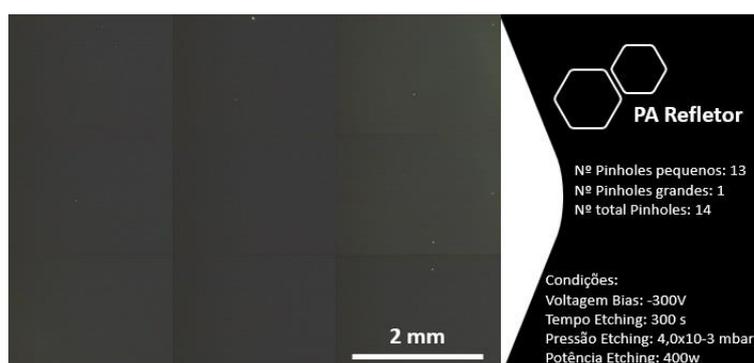


Figura E. 3. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

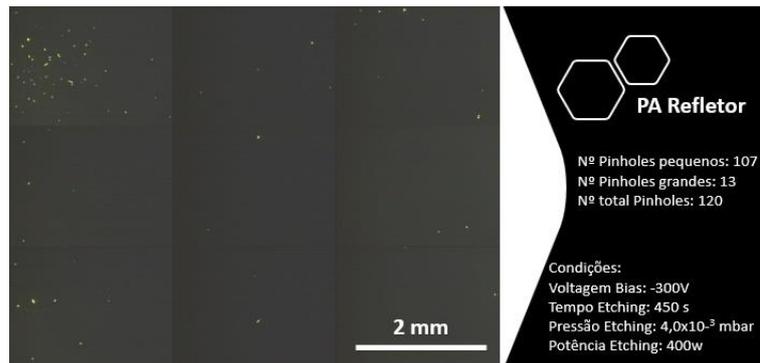


Figura E. 4. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

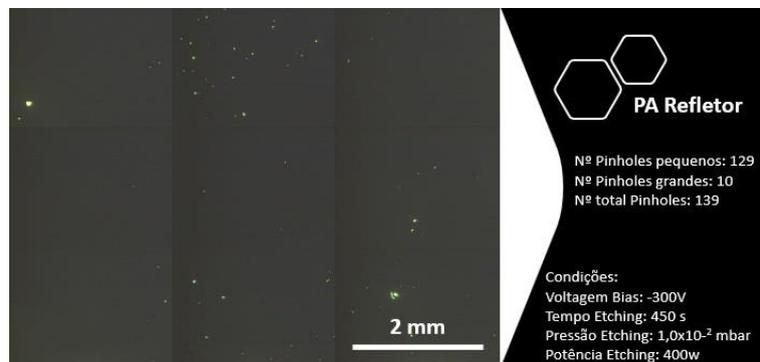


Figura E. 5. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

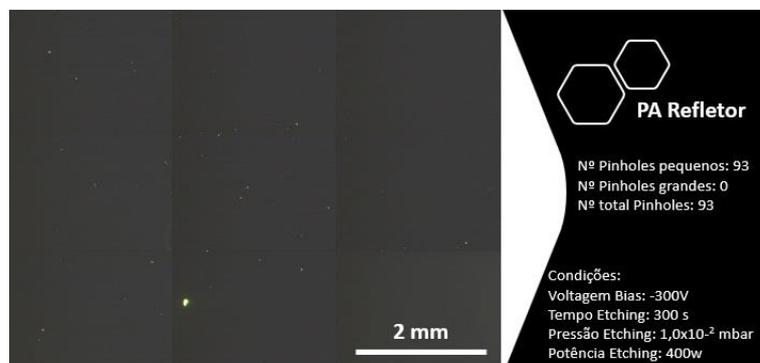


Figura E. 6. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

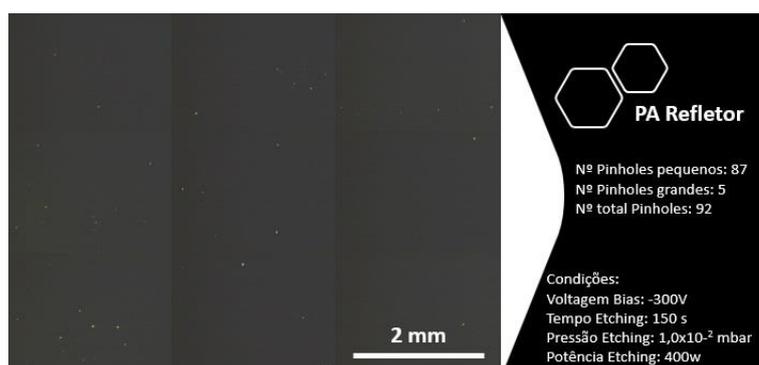


Figura E. 7. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

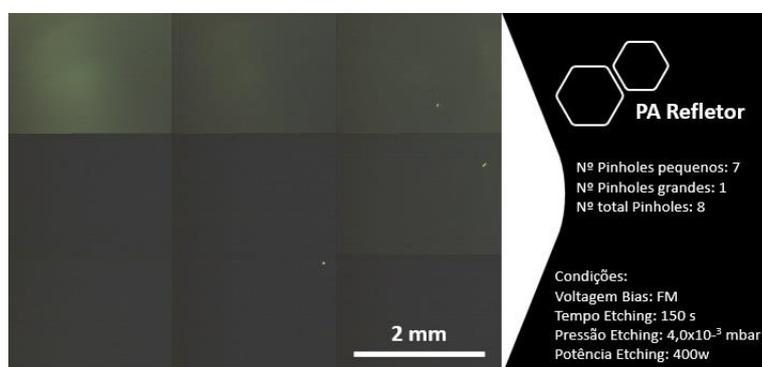


Figura E. 8. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

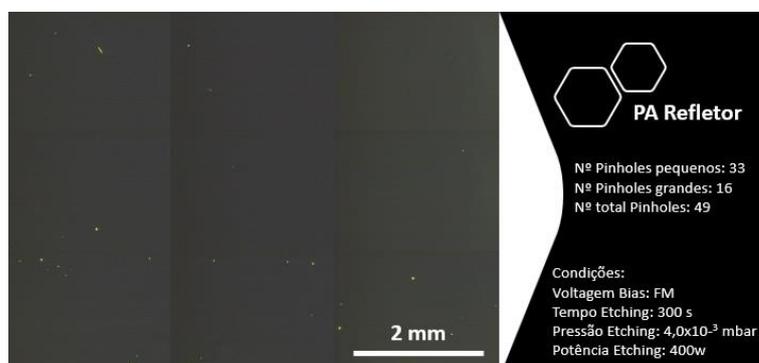


Figura E. 9. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

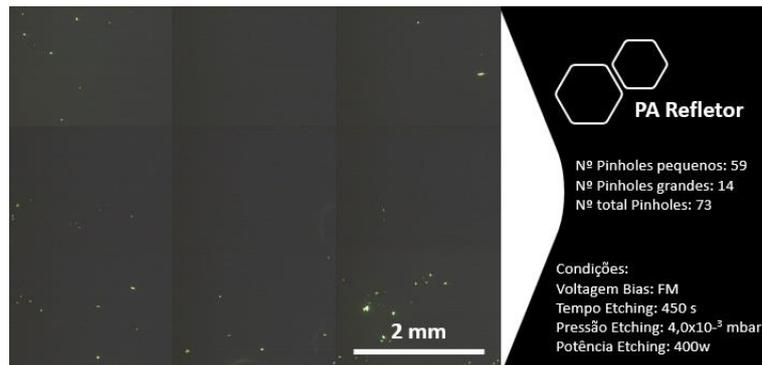


Figura E. 10. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

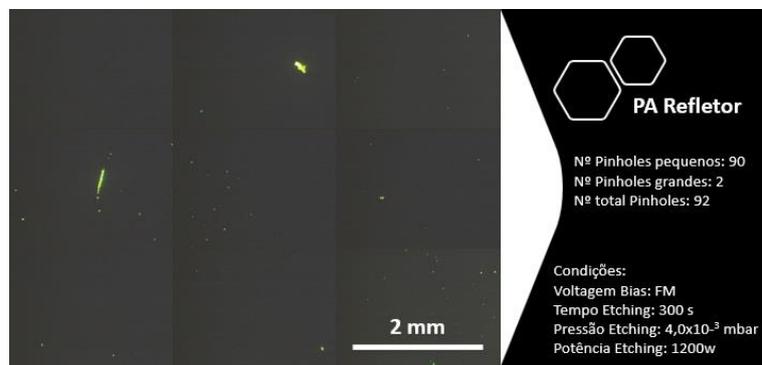


Figura E. 11. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

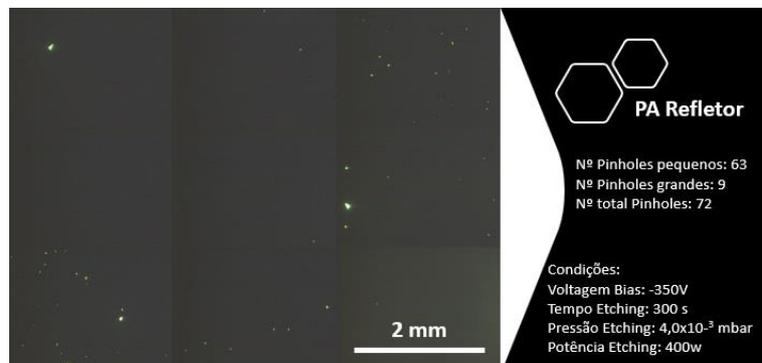


Figura E. 12. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

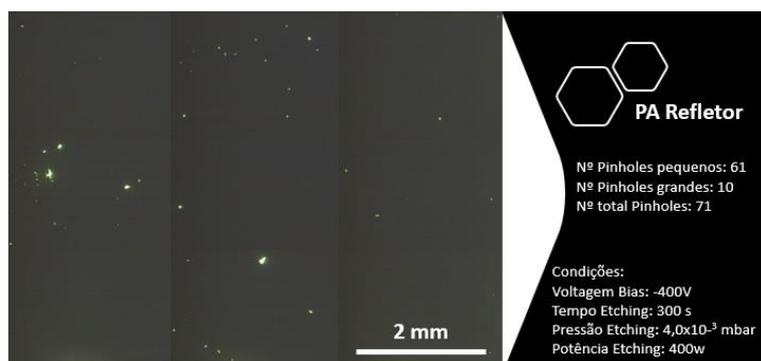


Figura E. 13. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

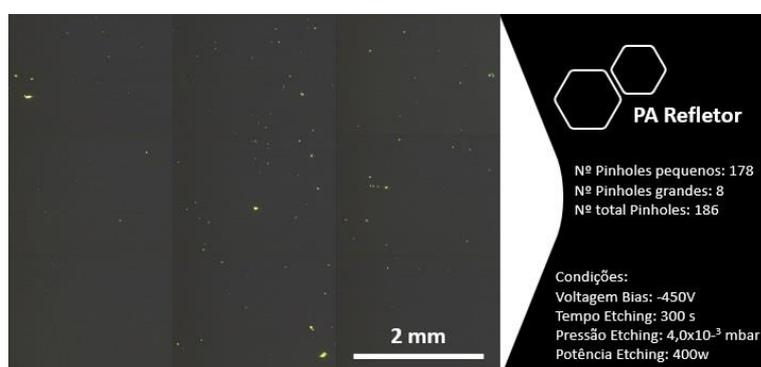


Figura E. 14. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PA.

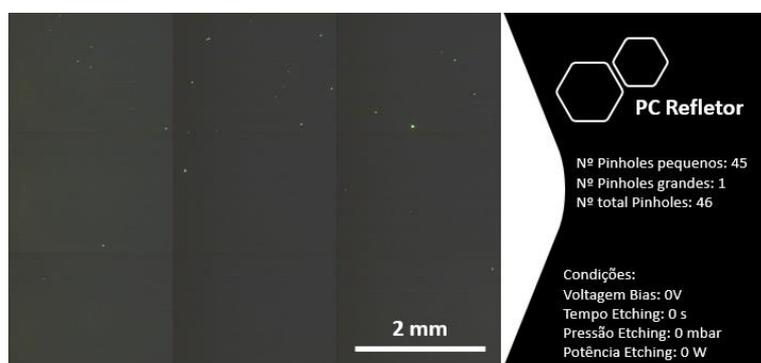


Figura E. 15. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

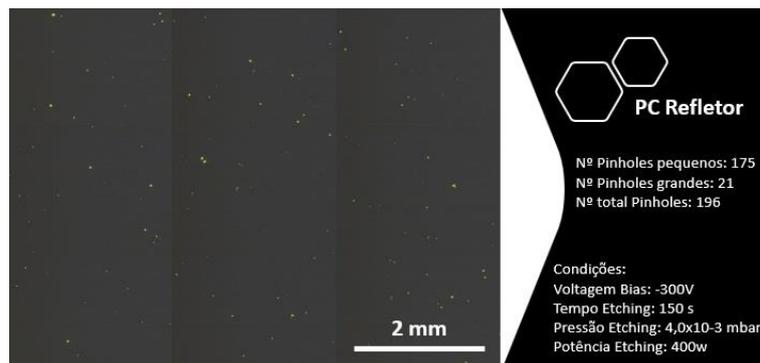


Figura E. 16. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

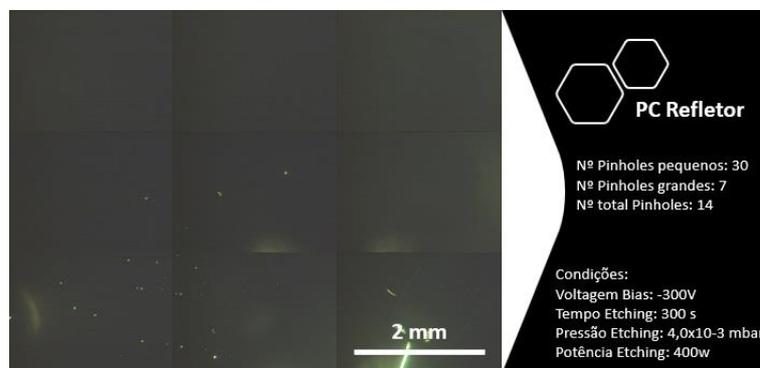


Figura E. 17. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

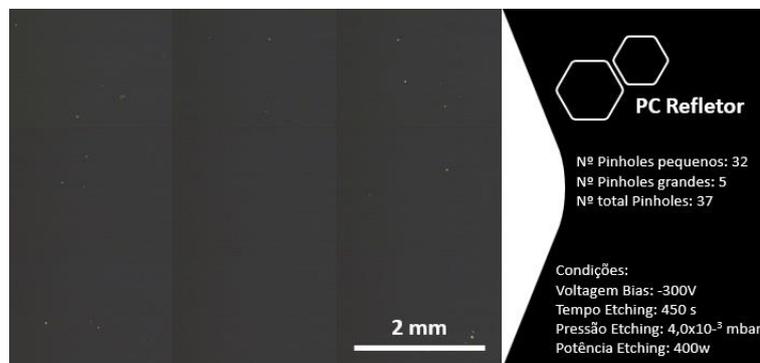


Figura E. 18. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

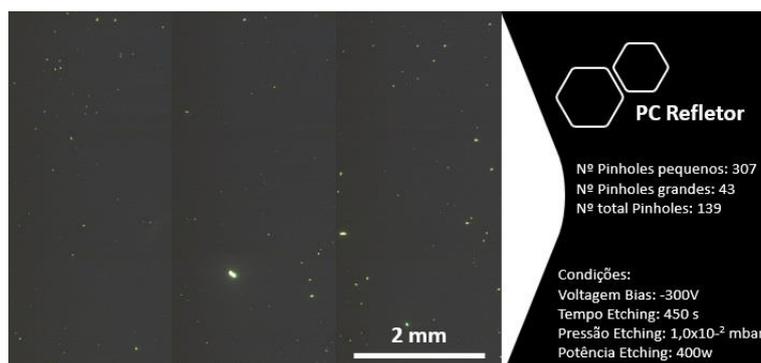


Figura E. 19. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

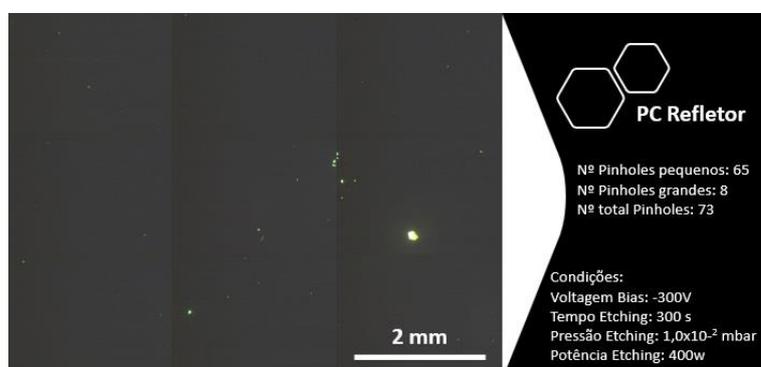


Figura E. 20. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

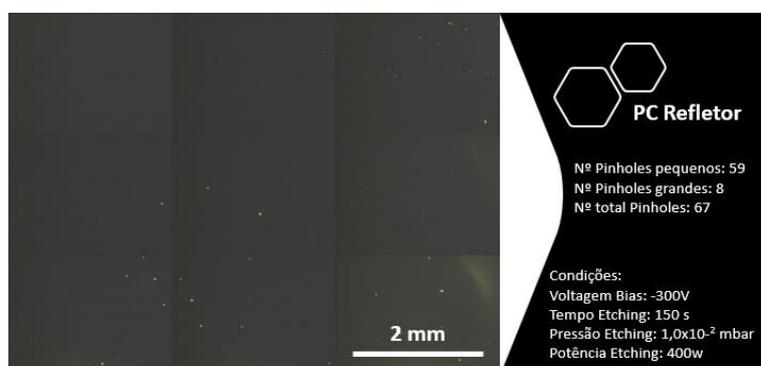


Figura E. 21. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

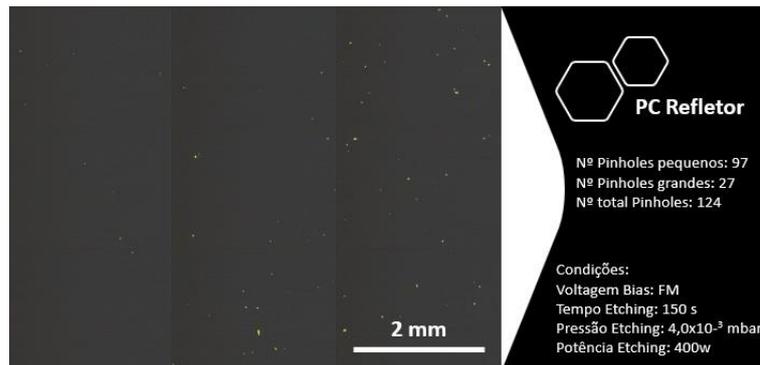


Figura E. 22. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

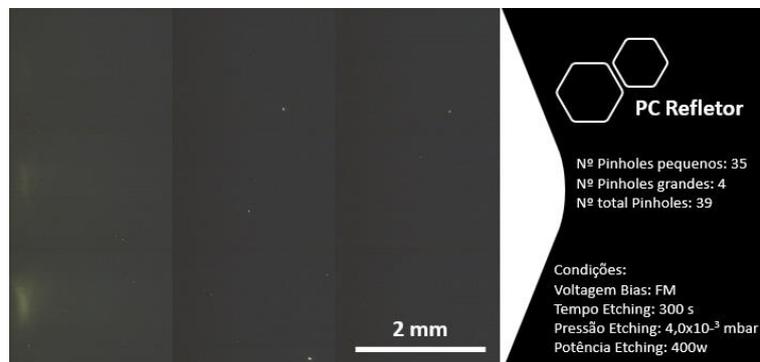


Figura E. 23. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

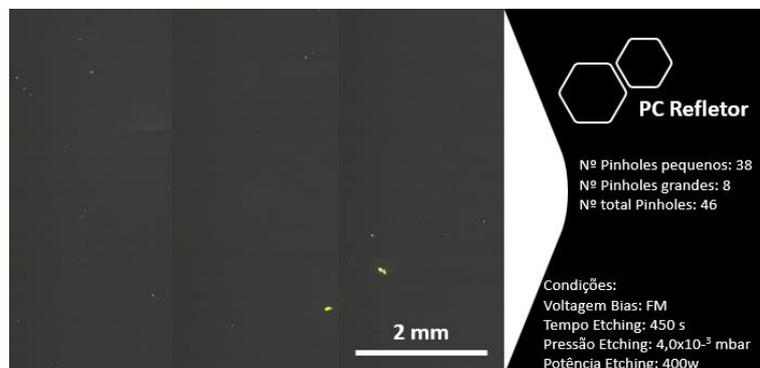


Figura E. 24. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

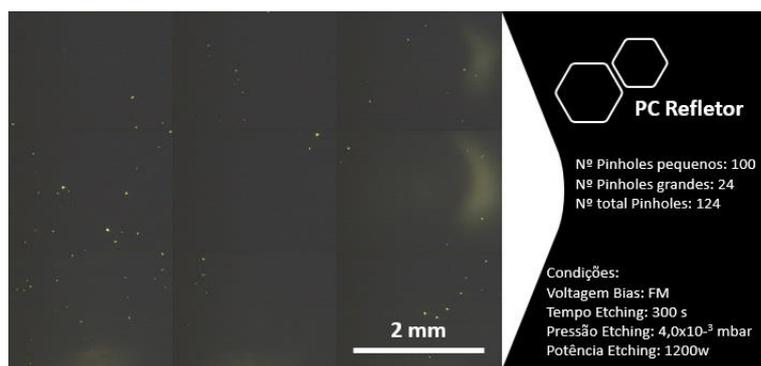


Figura E. 25. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

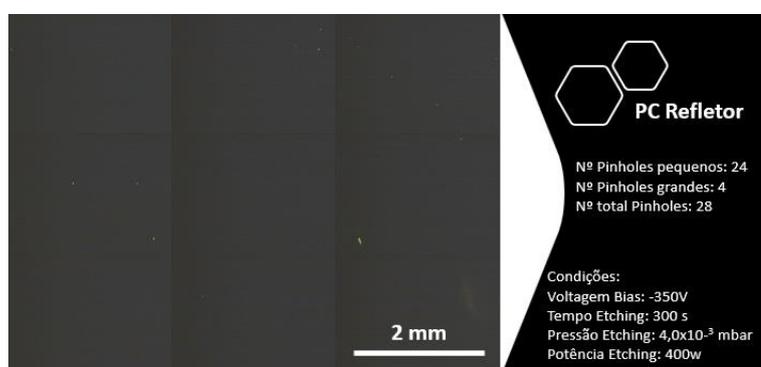


Figura E. 26. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

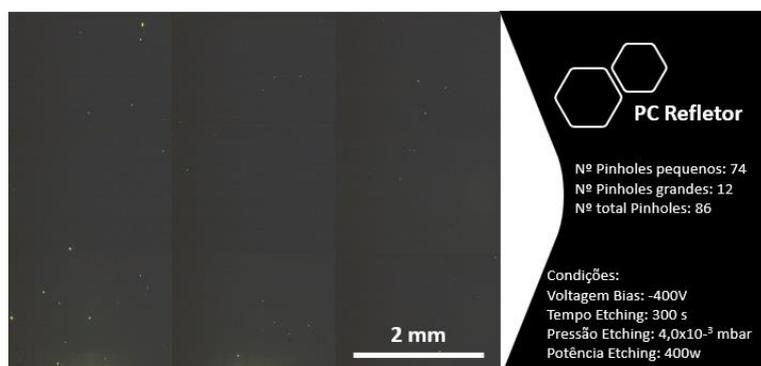


Figura E. 27. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

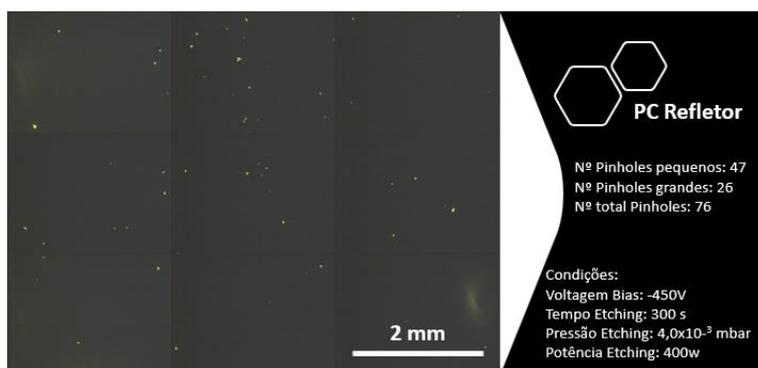


Figura E. 28. Agrupamento de imagens relativas à caracterização de *pinholes* para as diferentes condições de plasma *etching*, no substrato PC.

APÊNDICE F

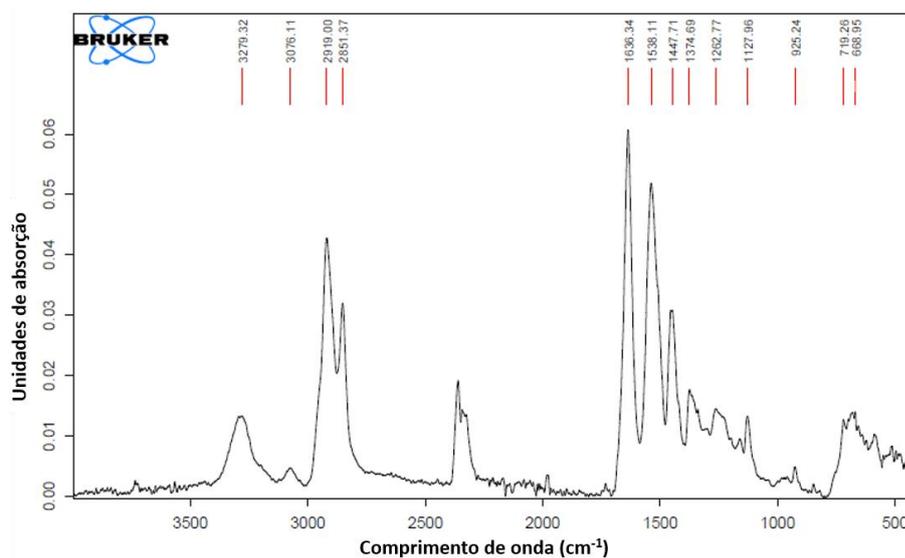


Figura F. 1. Análise FTIR realizada ao substrato PA, após a deposição do processo de plasma *etching* definido no capítulo 6.

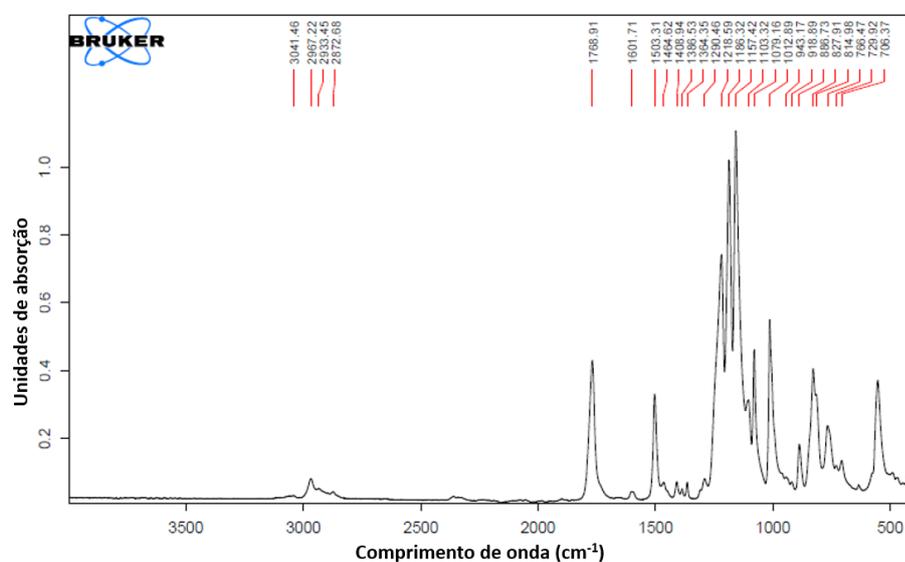


Figura F. 2. Análise FTIR realizada ao substrato PC, após a deposição do processo de plasma *etching* definido no capítulo 6.