

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sabato"

DESARROLLO Y ESTUDIO DE UN PROCESO DE FABRICACIÓN
DE RECUBRIMIENTOS TRANSPARENTES ANTIDESGASTE
SOBRE
SUBSTRATOS ORGÁNICOS POR PLASMA CVD

por Carlos Alberto Lasorsa

Director
Dr. Adolfo Rodrigo

Tesis presentada para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología,*
mención materiales

República Argentina

2005

A todos aquellos que de una manera u otra colaboraron con la concreción de este trabajo.

Agradecimientos

Como es usual en este tipo de empresas, la magnitud de la misma hace necesario la participación de muchas personas, y de las mas variadas disciplinas, son tantos los que han colaborado en este trabajo que seria imposible nombrarlos a todos, sin embargo, la dedicatoria los implica a todos.

No obstante, el particular esfuerzo de algunos de ellos merece a mi criterio una mención especial.

En primer lugar debo agradecer al Dr. Adolfo Rodrigo, mi maestro, director de tesis y amigo. Como maestro debo agradecerle el haberme enseñado todo lo que se de este apasionante tema, como director de tesis su exigencia, que me permitió lograr objetivos que suponía fuera de mi alcance, y como amigo el haber trabajado codo a codo conmigo en cualquier menester que fuera, desde armar un equipo hasta una medición de dureza, aconsejándome y orientándome en todo momento y con la mejor predisposición, el agradecimiento por esta actitud no puede ser expresado en palabras.

Agradezco a la Dra. Cristina Oviedo sus análisis de XPS, sus opiniones y consejos, que siempre fueron más allá de un resultado y que tan útiles me resultaron en su momento, también agradezco el trabajo, en el mismo tema, de Flavio Conde, nuestros divagues mantenidos sobre las maltrechas muestras son memorables para mi.

Agradezco al Dr. Pedro Morando sus trabajos de espectroscopia infrarroja, su buena predisposición y su participación en nuestra publicación de las experiencias realizadas.

Agradezco a Fernando Rodrigues y Diego Pedreira la ayuda brindada en la construcción y puesta en marcha del equipo.

Agradezco al Dr. Osamu Takai de la universidad de Nagoya-Japón- las mediciones de índice de refracción y composición química a diferentes profundidades, sus consejos y permanente asesoramiento desde el comienzo y durante todos los años que duro este trabajo.

Agradezco al los Dres. Alicia Sarce y Miguel Ipohorski sus permanentes palabras de aliento y ayuda en temas administrativos.

Debo concluir diciendo que un logro de esta tesis, en lo personal, fue haberme permitido conocer, mediante el trabajo compartido, a un grupo de profesionales cuyos méritos no necesitan ser mencionados por obvios, sin embargo, debo destacar sus calidades humanas, su responsabilidad y sentido de equipo, tal es el concepto que inspiraron en mí.

RESUMEN

Se ha desarrollado un proceso de fabricación de recubrimientos antiabrasivos transparentes sobre substratos de policarbonato en base a un proceso de plasma CVD, utilizando diferentes compuestos orgánicos siliconados en fase vapor con la adición de oxígeno y metano como gases reactivos. Se realizaron aproximadamente unos 1000 procesos de deposición utilizando diferentes compuestos de aporte de silicio -principalmente MTMOS, TEOS, HMDS- con diferentes valores de las variables de control del proceso. En esas condiciones, se han estudiado en detalle los procesos fisico-químicos responsables de la formación del recubrimiento y su relación con sus propiedades funcionales y las variables de control del proceso. Como resultado, ha sido posible encontrar condiciones óptimas de compromiso para el proceso, de acuerdo a las condiciones experimentales del presente trabajo, para producir recubrimientos con propiedades mecánicas, ópticas y de comportamiento que son satisfactorias como protección antiabrasiva para substratos orgánicos y, en particular, para lentes oftálmicos orgánicos.

ABSTRACT

A fabrication process for transparent wear resistant coatings on polycarbonate substrates has been developed, based on plasma enhanced CVD deposition with different silicon precursors and oxygen and methane as reacting gases. A total of approximately 1000 deposition experiments were performed using different silicon precursors –mainly MTMOS, TEOS HMDS- with different values of the process control variables. Under those conditions, the physical and chemical processes responsible for film formation and their relation with the coating functional properties and the process control variables have been studied. As a result, it has been possible to find optimal compromise conditions for the deposition process, for the present experimental arrangements, that allow to produce coatings with mechanical, optical and performance properties which are satisfactory for wear protection of organic substrates and, particularly of ophthalmic organic lenses.

NOTA PRELIMINAR

Antecedentes del presente trabajo y organización de la presentación

El presente trabajo fue motivado por una consulta del importador local de lentes orgánicos de la firma SOLA Internacional al Grupo Recubrimientos y Tratamientos Superficiales de la CNEA, a mediados de 1996, sobre la posibilidad de desarrollar un proceso de plasma y su correspondiente equipo para producir recubrimientos duros protectores para lentes orgánicos. El estudio realizado para responder a la consulta puso en evidencia una limitada información sobre el tema en la literatura especializada, tanto desde el punto de vista de la aplicación práctica como del proceso de recubrimiento en sí, lo que llevó a la conclusión de que el desarrollo solicitado estaba en una etapa embrionaria de estudio a nivel internacional. En estas condiciones, se decidió realizar un estudio experimental sobre la producción de recubrimientos duros transparentes en base a la técnica de deposición por plasma CVD (Chemical Vapor Deposition) en condiciones remotas utilizando precursores organosiliconados, con el fin de aportar resultados originales al conocimiento del tema, tanto en relación al estudio de los mecanismos básicos de formación del recubrimiento como de la optimización y puesta a punto de un proceso práctico de deposición para obtener películas con propiedades funcionales compatibles con los fines perseguidos.

La realización del estudio indicado requirió la construcción en su totalidad de un equipo de deposición por plasma CVD remoto con alimentación por radio frecuencia, la obtención de sustratos orgánicos y de diferentes compuestos organosiliconados en suficiente cantidad para completar el estudio. Si bien

esto aseguró la posibilidad de producir películas transparentes sobre sustratos orgánicos, la investigación y la optimización de las condiciones de deposición compatibles con películas de comportamiento adecuado requirió un arduo trabajo experimental en base a diferentes técnicas de caracterización de las películas. A estos efectos, en algunos casos se utilizó equipamiento existente en la CNEA (grupos químicos funcionales [FTIR], composición química [XPS], microestructura [SEM], adherencia [cinta adhesiva], espesor del recubrimiento [perfilometría de contacto], resistencia a la abrasión [indentación por rayado y abrasión esférica], transmisión de radiación en el rango visible [espectrometría óptica], integridad estructural [microscopía óptica], comportamiento en impacto y por cambios bruscos de temperatura) y, en otros casos, se recurrió a mediciones en laboratorios del exterior (dureza) [nanodurómetro], índice de refracción [elipsometría], composición química en profundidad [espectroscopia por descarga luminosa-*Glow Discharge Spectroscopy*/GDS].

Como resultado final del trabajo realizado, fue posible producir películas con buenas propiedades mecánicas y ópticas con un satisfactorio comportamiento antiabrasivo sobre sustratos orgánicos de policarbonato. En adición, el estudio permitió determinar el efecto de las principales variables del proceso de deposición sobre las propiedades de las películas producidas y encontrar condiciones óptimas de compromiso para su fabricación. Los aportes originales del trabajo están vinculados a este último aspecto.

La presentación del trabajo se ha organizado en cinco capítulos. El primero presenta una introducción general al tema, en el que se discuten los fundamentos del procesamiento por plasma y el estado actual de la fabricación

de lentes oftálmicos, en el que se describen las tendencias actuales sobre producción de recubrimientos ópticos y, en particular, las diferentes técnicas en uso para fabricación de recubrimientos antiabrasivos para lentes orgánicos. Sobre esta base, se presentan los objetivos del trabajo. El segundo capítulo, de carácter más específico, describe en detalle la técnica de deposición por plasma CVD y su aplicación a procesos de polimerización por plasma. Esta descripción sirve de base para presentar una revisión del estado actual de las investigaciones tendientes a la deposición de películas antiabrasivas transparentes sobre substratos orgánicos. En el tercer capítulo se describe el equipamiento utilizado y experiencias realizadas y, en el cuarto capítulo, se discuten los resultados de dichas experiencias. Finalmente, el quinto capítulo presenta las conclusiones del trabajo.

INDICE

1. <u>Introducción</u>	
1.1. Fundamentos del procesamiento por plasma y sus aplicaciones	1
1.2. Desarrollo histórico de los lentes oftálmicos y estado actual de la fabricación de recubrimientos duros protectores contra rayado de lentes orgánicos	5
1.3. Objetivos del presente trabajo	16
2. <u>PECVD y su aplicación a la deposición de películas de polímeros orgánicos siliconados</u>	
2.1. Fundamentos de la técnica de PECVD para la producción de recubrimientos	17
2.2. Consideraciones técnicas sobre el proceso PECVD	19
2.3. El proceso de polimerización por plasma	24
2.4. Propiedades de las películas de polímeros orgánicos siliconados producidos por PECVD	27
2.5. Estado de las investigaciones sobre fabricación de recubrimientos duros transparentes sobre sustratos orgánicos por PECVD	35
3. <u>Experiencias realizadas</u>	
3.1. Equipamiento utilizado	42
3.1.1. Reactor de plasma	42
3.1.2. Equipos y técnicas de caracterización de recubrimientos	45
3.1.3. Compuestos organosiliconados utilizados	60
3.2. Experiencias realizadas	61
3.2.1. Metodología experimental	61
3.2.2. Experiencias específicas realizadas	63
3.2.2.1. Producción de recubrimientos con vehiculización del monómero con Ar y aporte de O ₂ solamente	63

3.2.2.2. Producción de recubrimientos con vehiculización del monómero con CH ₄ y aporte de O ₂ solamente	65
3.2.2.3. Producción de recubrimientos por evaporación del monómero sin gas vehiculizante y aporte de oxígeno y metano como gases reactantes	66
4. <u>Discusión de resultados</u>	
4.1. Resultados del proceso de recubrimiento	68
4.1.1. Efecto del modo de inyección del precursor sobre la elasticidad de la película	68
4.1.1.1. Recubrimientos formados con O ₂ y TEOS vehiculizado con Ar	68
4.1.1.2. Recubrimientos formados con O ₂ y TEOS vehiculizado con CH ₄	72
4.1.1.3. Recubrimientos formados por evaporación de TEOS Con aporte de O ₂ y CH ₄ como gases reactivos	75
4.1.2. Efectos del flujo de oxígeno sobre la formación de silanol (Si-OH) en la película	83
4.1.3. Otros resultados de caracterización del proceso	88
4.1.3.1. Espesor del recubrimiento en función del tiempo para condiciones de proceso constantes	88
4.1.3.2. Espesor del recubrimiento en función de la potencia de RF para condiciones de proceso constantes	90
4.2. Caracterización de las propiedades de las películas	92
4.2.1. Estructura de la película	92
4.2.2. Perfil de elementos químicos en la sección transversal de la película	93

4.2.3. Propiedades mecánicas	96
4.2.3.1. Dureza	96
4.2.3.2. Adherencia	98
4.2.4. Propiedades ópticas	99
4.2.4.1. Transmisión de radiación óptica	99
4.2.4.2. Claridad	101
4.2.4.3. Índice de refracción	102
4.2.5. Ensayos de comportamiento	104
4.2.5.1 Comportamiento en condiciones de desgaste	104
4.2.5.2. Comportamiento en condiciones de impacto	107
4.2.5.3. Comportamiento en condiciones de shock térmico	109
5. <u>Conclusiones y sugerencias para futuros trabajos</u>	111
5.1. Conclusiones	111
5.2. Sugerencias para futuros trabajos	114
<u>REFERENCIAS</u>	116
<u>PUBLICACIONES</u>	129

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Fundamentos del procesamiento por plasma y sus aplicaciones.

Un plasma es una clase particular de gas ionizado, que se comporta como un medio cuasi neutro cuyas especies con carga eléctrica tienen un comportamiento colectivo [1].

Un medio gaseoso cuasi neutro puede definirse como aquel en que la concentración de cargas positivas y negativas se encuentra prácticamente equilibrada, por lo que el gas es eléctricamente neutro. Por otra parte, se entiende por comportamiento colectivo a la capacidad de las cargas libres de distribuirse espacialmente, de modo que, de producirse una perturbación electrostática en el gas, el plasma quedará aislado de dicha perturbación y preservará su condición de neutralidad eléctrica. Por ejemplo, la existencia de un cuerpo cargado negativamente produce un flujo de iones positivos hacia el cuerpo y un flujo de electrones en dirección opuesta. Esto determina la generación de una delgada lámina alrededor del mismo con carga espacial positiva, la que anula la perturbación y mantiene la neutralidad eléctrica del plasma. La región de carga espacial se denomina lámina de plasma [1], [2 cap.2], [3].

Si bien, de acuerdo a lo indicado arriba, un plasma corresponde estrictamente a condiciones especiales de un gas ionizado, en la práctica es usual utilizar esta denominación en forma genérica para referirse a todo gas ionizado. Se utilizará este criterio en el presente trabajo [4].

Para el procesamiento de materiales la formación del plasma se produce generalmente en base a una descarga eléctrica en un gas a baja presión, en la que el campo eléctrico de la descarga aporta energía cinética a las especies cargadas. Estas especies son los electrones libres e iones atómicos y moleculares. Los iones tienen, casi en su totalidad, carga positiva. Los iones y las especies neutras del gas (átomos y moléculas no ionizados) constituyen las denominadas especies pesadas del plasma, en vista de que su masa es considerablemente mayor a la de los electrones libres. El cociente entre la concentración de especies cargadas y de especies neutras, expresada en porcentaje, se define como el grado de ionización del plasma.

Si se considera el movimiento de las cargas eléctricas bajo los efectos del campo eléctrico aplicado en una descarga gaseosa, se concluye que los electrones libres, por su menor masa, son los principales receptores del trabajo realizado por el campo eléctrico [5 cap.2].

Dado que los electrones pierden sólo una fracción de su energía cinética al colisionar elásticamente con las especies pesadas (iones positivos y neutros), se establece para los electrones libres una función de distribución de velocidades caracterizada por una energía cinética media mucho mayor que la de los iones y la de los neutros. Los iones positivos, por su mayor masa, transfieren eficientemente la energía recibida del campo eléctrico a las especies neutras como resultado de colisiones elásticas y, por esa razón, tanto los neutros como los iones positivos alcanzan en condiciones de equilibrio una energía cinética media similar para ambas especies, que es considerablemente inferior a la de los electrones [5 cap.2].

Se puede decir que, desde el punto de vista térmico, un plasma producido por una descarga eléctrica en un gas a baja presión está formado por dos fluidos diferentes: uno, compuesto por los electrones libres, tiene propiedades similares a las de un gas de alta temperatura en tanto que el otro, compuesto por los elementos pesados, se comporta como un fluido de baja temperatura. Por su alta temperatura ($\sim 1-10$ eV), [2 cap.2], [3] los electrones transfieren energía interna a las especies pesadas del plasma, activándolas y permitiéndoles reaccionar químicamente. Como resultado, se producen reacciones químicas en fase gaseosa y, en particular, sobre la superficie de un sustrato inmerso en el plasma por deposición de especies activadas, lo que da lugar al crecimiento de un recubrimiento. Esta constituye la base de los procesos reactivos de deposición por plasma [5 cap.9].

Por cuanto el calentamiento de un sustrato dentro del plasma resulta del aporte de energía térmica por las especies pesadas y, siendo esa energía muy baja, el calentamiento es mínimo y, en algunos casos, la deposición puede tener lugar con sustratos con temperatura próxima a la ambiente, lo que permite el tratamiento de materiales sensibles al calor como, por ejemplo, compuestos orgánicos.

Por otra parte, la aceleración de iones positivos resultante de asignar al sustrato un potencial negativo de referencia con respecto al plasma (potencial de polarización o de "bias") genera un bombardeo iónico ("sputtering") sobre el sustrato, lo que da por resultado mejores condiciones de limpieza del sustrato y permite el control de la estructura del recubrimiento a efectos de optimizar sus propiedades mecánicas.[5 cap.2], [6 cap.9].

En conclusión, se puede afirmar que los dos principales efectos del plasma en los procesos de tratamiento superficial son la activación de especies pesadas para promover reacciones químicas y el bombardeo iónico para control de las propiedades del recubrimiento y para tratamiento superficial, en general (procesos termoquímicos, limpieza, etc.).

Sobre la base de los conceptos anteriores, se han desarrollado distintas técnicas de procesamiento por plasma. Las de uso más generalizado son las de deposición física y deposición química asistidas por plasma (PEPVD – “Plasma Enhanced Physical Vapor Deposition” y PECVD- “Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”, respectivamente) , y los procesos termoquímicos asistidos por plasma.

Las principales ventajas de las técnicas de procesamiento de materiales por plasma resultan, fundamentalmente, de la posibilidad de obtener recubrimientos de una amplia variedad de materiales – incluyendo algunos que no son posibles de producir por otras técnicas, de excelentes propiedades como resultado del control de su composición química y estructura, con baja temperatura de proceso y con mínimo impacto ambiental [5 cap.1].

En cuanto a las aplicaciones, estas comprenden casi todas las áreas donde se hace necesario recurrir a superficies recubiertas en base a materiales orgánicos e inorgánicos (recubrimientos funcionales para las industrias metalmecánica, electrónica, óptica y textil, recubrimientos decorativos, diversas aplicaciones en medicina) como así también en el caso de modificación superficial de materiales por procesos termoquímicos (nitruración, carburización) y de conformación superficial, entre otros [5 cap.1], [7 caps.6 y 7].

1.2 Desarrollo histórico de los lentes oftálmicos y estado actual de la fabricación de recubrimientos duros protectores contra rayado de lentes orgánicos.

La fascinación por mirar a través de vidrios de colores como distracción, moda y visión magnificada de objetos se practicó desde la antigüedad, pero se considera que fue en el siglo XIII, en el norte de Italia, donde empezó el uso consistente de lentes oftálmicas montadas en un marco metálico, en forma similar a los actuales anteojos, que se expandieron rápidamente al resto de Europa [8], [9].

Los primeros lentes eran inicialmente de cristal de roca y a partir del siglo XIV comenzó su fabricación en vidrio [9]. Eran un elemento de estatus y estaban limitados a un público muy limitado, de alto poder adquisitivo. La invención de la imprenta en 1456, inicialmente, y la introducción de la iluminación eléctrica a fines del siglo XIX y de la televisión en la década de 1940, fueron hitos cruciales para extender el uso de lentes oftálmicas a un público cada vez mayor. A partir de comienzos del siglo XX, la industria óptica adquirió relevancia económica y la demanda creciente de lentes promovió un rápido progreso en el desarrollo de mejoras de diseño óptico, de nuevos materiales y de recubrimientos funcionales. Este progreso continúa al momento en forma acelerada.

Originalmente, el vidrio fue la opción para la fabricación industrial de lentes, por ser un material duro y químicamente muy estable. A medida que se perfeccionó la técnica de su fabricación y se avanzó en la comprensión del fenómeno de refracción se lograron excelentes propiedades ópticas y, hacia

fines del siglo XIX, se fabricaban lentes con corrección por aberraciones esféricas y astigmatismo, como así también lentes bifocales [9].

Los lentes oftálmicos de vidrio, sin embargo, eran pesados y gruesos, particularmente en caso de correcciones severas de visión. En adición, la fragilidad del vidrio constituye un riesgo de consideración en caso de accidentes. Estas desventajas y el desarrollo de la industria de materiales orgánicos a partir de comienzos del siglo XX dieron lugar a la búsqueda de nuevos materiales como reemplazo al vidrio. En Inglaterra, hacia fines de 1930, se desarrollaron los lentes acrílicos en base a Polimetilmetacrilato (PMMA), denominados corrientemente "lentes plásticos" [9], que pertenecen a la familia de los plásticos termofijables ("thermosetting").

Estos lentes podían producirse por inyección en moldes metálicos [10] con un muy bajo costo de fabricación en condiciones de producción masiva, a diferencia de los lentes de vidrio que se fabricaban individualmente por tallado y pulido. Los lentes acrílicos tenían, en adición, un peso inferior en un factor 2 a los de vidrio [11] lo que les daba otra ventaja adicional importante. No obstante, estos lentes no tuvieron aceptación en el mercado por su fragilidad, propensión al cambio de color y facilidad de rayado, al ser el acrílico mucho más blando que el vidrio. A pesar de este fracaso inicial, las potenciales ventajas de los lentes plásticos despertaron el interés de la industria óptica, por lo que continuó el desarrollo de materiales orgánicos con miras a mejorar las desventajas indicadas.

Dentro de la línea de lentes plásticos, en 1962, la Pittsburg Plate Glass Company creó un nuevo polímero, el CR39, cuya denominación corresponde

a "Columbia Resin No. 39", por ser la trigésimo novena fórmula de resina desarrollada por los laboratorios Columbia para lentes plásticos. El CR39 es una resina dura cuyo nombre químico es "Alil Diglicol Carbonato" y por sus cualidades ópticas y dureza constituyó la primera alternativa de consideración frente al vidrio. El CR 39 es un material más liviano y menos propenso al daño por impacto que el vidrio y su alta resistencia a al daño por abrasión no exige estrictamente un recubrimiento antirraya [10]. Sus desventajas radican en su bajo índice de refracción (1.49), lo que da como resultado lentes muy gruesas en caso de correcciones severas y dificulta la posterior aplicación de recubrimientos antireflectantes. En adición, a diferencia de los lentes acrílicos, los lentes de CR39 deben producirse en moldes de vidrio a fin de obtener un alto pulido superficial, lo que encarece su fabricación [12].

En 1972, la Food and Drug Administration de los EE. UU. determinó que todos los lentes oftálmicos debían pasar mandatoriamente pruebas de daño por impacto de una esfera de acero de 1.59 cm (5/8") arrojada desde una altura de 127 cm (50"). Este requisito promovió el desarrollo de materiales oftálmicos de alta resistencia al impacto. Dentro de esta tendencia, la Gentex Corporation de los EE.UU. lanzo al mercado en 1983 un nuevo polímero llamado policarbonato (PC), de excelente resistencia al impacto y especialmente diseñado para la industria aeroespacial [13].

El PC es un material termoplástico, fabricado por inyección en moldes metálicos en base a dos grupos fenilo y dos grupos metilo unidos al mismo carbono en una unidad estructural repetitiva. El policarbonato es naturalmente opaco al UV por lo que no requiere recubrimientos protectores para esa radiación, es más liviano que los lentes plásticos convencionales y tiene un

alto índice de refracción (1.59), lo que permite la fabricación de lentes más delgados y, por tanto, más estéticos. Su alta resistencia al impacto lo hace particularmente indicado para lentes de quienes practican deportes o están expuestos a actividades riesgosas (bomberos, policía, etc).

Dentro de las desventajas del PC están su menor resistencia a la abrasión con respecto al CR39, lo que hace mandatorio el uso de recubrimientos antirraya, y una menor calidad óptica con respecto a otros materiales orgánicos alternativos, lo que favorece la distorsión de imágenes [14].

La tendencia actual del desarrollo de materiales para lentes está centrada en los plásticos de alto índice de refracción, producidos en base a la incorporación de grupos moleculares altamente polarizables en el polímero utilizado para fabricación del lente [15]. Estos materiales son particularmente apropiados para casos en que se requiere una gran corrección visual. En este momento, es posible obtener de la industria óptica lentes en materiales plásticos denominados de "alto índice" ("high index lenses") con un índice de refracción de 1.74 como máximo al momento, lo que permite producir lentes mas delgados, por lo tanto más livianos y más estéticos. Estos valores son suficientemente próximos a los obtenibles para lentes de vidrio (1.9) [16], [17].

La principal ventaja de estos nuevos materiales son su bajo peso y espesor. Sus desventajas radican en su baja resistencia a la abrasión -requieren recubrimientos antirraya- y en su menor resistencia al impacto y mayor costo en relación a los lentes de PC.

El vidrio, los materiales plásticos (CR 39 y plásticos de alto índice de refracción) y el policarbonato son las opciones de la industria óptica al momento para fabricación de lentes oftálmicos. No obstante, existe actualmente un marcado dominio del mercado por el policarbonato, en tanto que la demanda de lentes de CR39 y particularmente, de vidrio, ha caído considerablemente.

Actualmente, los lentes plásticos de alto índice de refracción constituyen una opción altamente atractiva en el mercado si bien, al momento, su mayor costo con respecto a los lentes de PC constituye un factor limitante para su comercialización.

Desde la fabricación de las primeras lentes de acrílico, se hizo evidente que la facilidad con que se rayaba su superficie constituía un problema crucial que debía ser resuelto. Una solución parcial fue el desarrollo del CR39, por su mayor dureza superficial. No obstante, la posterior introducción del policarbonato, de menor dureza que el CR39, pero con ventajas sobre mismo, recreó el problema que presentaban los primitivos acrílicos y este problema se manifiesta también para los lentes de alto índice de refracción.

La necesidad de hacer competitivos a los lentes orgánicos en relación a los de vidrio, obligo a recurrir a tratamientos superficiales que los dotaran de mayor dureza para evitar su daño por abrasión. A partir del desarrollo inicial de recubrimientos duros transparentes para lentes, también denominados antirraya ("antiscratch"), se desarrollaron otros tratamientos superficiales para obtener propiedades adicionales, no inherentes al material. Como resultado, existen hoy en el mercado lentes orgánicos con recubrimientos multicapa que

ofrecen simultáneamente protección antirraya, contra radiación ultravioleta, contra el resplandor producido por reflexión de luz en superficies (recubrimientos anti-reflectantes o "A-R") y contra reducción de visión por mojado o por adhesión de pequeñas partículas (recubrimientos hidrofóbicos y anti-estáticos) [13], [18], [19], [20], [21].

En el caso de protección contra excesiva iluminación existen recubrimientos espejados puramente reflectantes en diferentes colores, asociados a anteojos para sol, y recubrimientos fotocromáticos, cuya transmisión se ajusta automáticamente de acuerdo al nivel de iluminación ambiente [22].

La Fig.1.1 ilustra esquemáticamente un recubrimiento multicapa típico para lentes orgánicos de última generación.

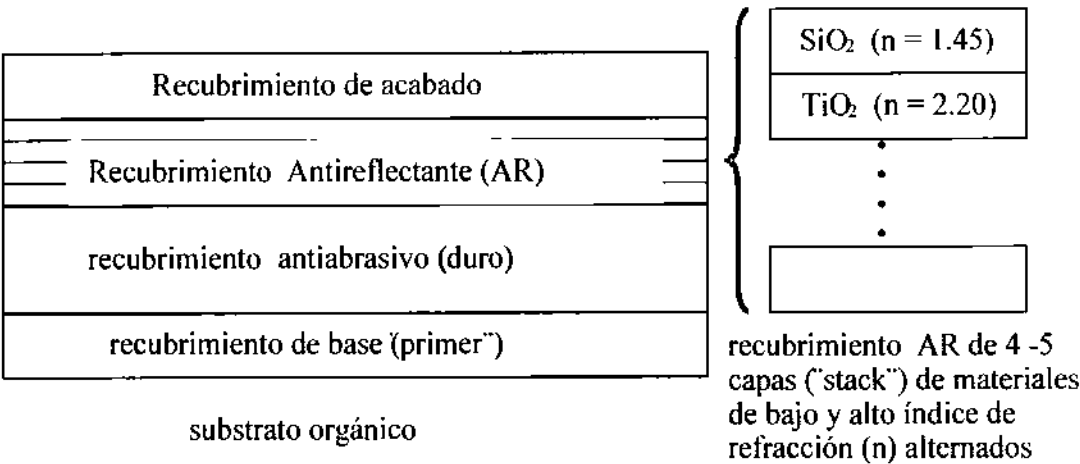


Fig. 1.1. Recubrimiento multicapa estándar para lentes oftálmicos [19].

Los recubrimientos duros deben proveer una adecuada protección contra la abrasión, acompañar las deformaciones del sustrato sin fisurarse y sin fallas

de adhesión y servir de base para deposición del recubrimiento antirreflectante.

Las diferentes propiedades termo-mecánicas y químicas de los materiales del sustrato orgánico y del recubrimiento duro son factores limitantes para el diseño de este último y para su proceso de fabricación. Un primer aspecto a considerar es la diferencia que existe entre los coeficientes de expansión térmica del material orgánico ($\sim 9\text{-}12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para CR39 [18]) y de un recubrimiento duro tal como SiO_2 ($\sim 5,5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [23]). Si bien existen variaciones de los valores indicados resultantes de la composición química y del proceso de fabricación de ambos materiales, es evidente que una diferencia de más de dos órdenes de magnitud entre ambos coeficientes de expansión requiere un recubrimiento elástico de base ("primer"), como se indica en la Fig. 1.1, de aproximadamente $0.1 \mu\text{m}$ de espesor [18] o bien una interfase elástica de composición variable orgánica-inorgánica entre el sustrato y el recubrimiento duro [18], [24]. Otra razón para la existencia de un recubrimiento "primer" elástico es la de mejorar la resistencia al impacto del material recubierto, al amortiguar en base a su elasticidad las tensiones que se desarrollan entre el sustrato y el recubrimiento duro [18]. La existencia de un "primer" amortiguador elástico es todavía más crítica de existir una película AR depositada sobre el recubrimiento duro, por cuanto en esas condiciones aumenta la fragilidad del conjunto multicapa y disminuye su resistencia al impacto [25].

Otra limitación importante está vinculada con la estabilidad térmica dimensional de los sustratos orgánicos, que requieren una temperatura durante el proceso de deposición del recubrimiento inferior a $\sim 100^\circ\text{C}$. Esta

limitación condiciona severamente el tipo de proceso de fabricación del recubrimiento duro [18].

En adición, en ciertos casos, la formación de grupos silanol (Si-OH) -altamente higroscópicos- durante el crecimiento del recubrimiento duro por polimerización de compuestos organosiliconados puede dar lugar a degradación de la adhesión del compuesto a largo plazo, como resultado adsorción de vapor de agua del medio ambiente y posteriores reacciones químicas que generan tensiones internas [26].

Debe tenerse en cuenta, en adición, que dada la baja dureza del material orgánico del substrato (~ 15 Hv para PC y ~ 70 Hv para CR39 con 25g de carga, medidos en este trabajo) y el bajo espesor del recubrimiento duro, la dureza compuesta del conjunto lente orgánico-recubrimiento duro es relativamente baja, a pesar de la dureza intrínseca del material de recubrimiento. La posibilidad de aumentar la dureza compuesta en base a un recubrimiento duro más grueso está limitada por el incremento de las tensiones internas en la película, que aumentan su fragilidad y limitan el espesor a valores del orden de $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ [18].

En consecuencia, en el diseño de un recubrimiento antiabrasivo, la dureza ha dejado de ser actualmente un objetivo fundamental, en tanto que el comportamiento tribológico del conjunto multicapa ha pasado tener un papel dominante. Desde este punto de vista, la elasticidad y dureza de los recubrimientos "primer" y duro, respetivamente, y el coeficiente de fricción del recubrimiento externo, participan en una compleja interacción tendiente a extender la vida útil de los lentes orgánicos oftálmicos [27], [28].

Considerando las técnicas de fabricación de recubrimientos duros, pueden distinguirse dos grandes grupos: las de tipo húmedo (wet technologies) [5 cap.12], [18], [29] y las de vacío (vacuum technologies) [18].

Dentro del primer grupo, la tecnología tradicional empleada para producción masiva de recubrimientos duros se ha basado en la aplicación de lacas de alta dureza, formadas por acrilatos con curado fotoquímico [30].

Una mejora substancial con respecto al uso de recubrimientos orgánicos puros la constituye el uso de híbridos orgánicos-inorgánicos, formados por mezcla de organosiloxanos o acrilatos con silicio coloidal de 10 a 40 nm de diámetro –i.e. de menor tamaño que la longitud de onda de la luz visible, lo que asegura la transparencia del recubrimiento- con un curado termoquímico a baja temperatura o bien de tipo fotoquímico por radiación UV. La adición de silicio coloidal al compuesto orgánico mejora la resistencia a la abrasión de los recubrimientos resultantes [18], [30], [31].

Al momento, la mayor parte de los recubrimientos oftálmicos sobre lentes orgánicos se produce en base a esta tecnología [18]. Tanto en el caso de recubrimientos orgánicos puros como de recubrimientos híbridos la deposición se produce por inmersión o rotación ("spin-on") en condiciones altamente controladas, con espesores de $\sim 1 - 2 \mu\text{m}$.). Las ventajas de estas técnicas residen en su bajo costo de implementación (no requieren equipamiento de alta tecnología) y en su sencilla ejecución.

Dentro de los procesos de recubrimiento por vía húmeda, cabe mencionar también la técnica de sol-gel [5 cap.12], [32]. Estos recubrimientos se obtienen a partir de soluciones de compuestos organometálicos por hidrólisis y condensación y requieren un tratamiento de curado posterior a su aplicación para maximizar su densidad [18]. Las técnicas de deposición son similares a las utilizadas para los recubrimientos por lacas duras [5 cap.12]. Los procesos por sol-gel han sido utilizados exitosamente para producir recubrimientos delgados sobre vidrio, pero la relativamente alta temperatura de curado no es apropiada para producir recubrimientos sobre materiales orgánicos [33]. No obstante, la técnica de sol-gel es la opción dominante para fabricación de las nanopartículas de silicio empleadas en recubrimientos híbridos [31].

Las técnicas de evaporación en vacío para fabricar recubrimientos a baja temperatura por deposición física en fase vapor (PVD) se han utilizado para producción de filtros ópticos de interferencia y recubrimientos AR sobre lentes de vidrio desde mediados del siglo XX [34] y aún hoy siguen siendo utilizadas ampliamente para recubrimientos AR oftálmicos. Si bien es factible producir un recubrimiento de SiO_2 a baja temperatura por evaporación en vacío sobre un sustrato orgánico, la película resultante es frágil y tiende a fracturarse y delaminarse fácilmente debido a las diferentes propiedades de expansión térmica de ambos materiales [35].

Las técnicas de deposición en vacío asistidas por plasma, en sus variantes PEPVD y PECVD, constituyen una alternativa posible para fabricar recubrimientos duros de buena calidad y han comenzado a recibir atención creciente en los últimos años. Estas técnicas utilizan equipamiento de deposición de alta tecnología, por lo que requieren una mayor inversión de

capital en relación a las técnicas húmedas, pero tienen la ventaja de integrar en un solo equipo todo el proceso de producción de recubrimientos multicapa (duro, AR, hidrofóbico-antiestático), de producir recubrimientos de alta calidad con un preciso control de sus características y propiedades, y de tener ciclos de proceso cortos, lo que es atractivo económicamente. Si bien se han incorporado recientemente o están en vías de incorporarse al mercado recubrimientos duros -como parte de recubrimientos multicapa- producidos industrialmente en base a esta tecnología [36], [37] la misma está todavía en una etapa temprana de desarrollo y cabe esperar que la misma tendrá un impacto importante en la industria óptica en el mediano plazo.

Las técnicas convencionales de PEPVD tienden a producir un excesivo calentamiento del sustrato, lo que limita su aplicación para recubrimiento de materiales orgánicos. Sin embargo, existen variantes de esta técnica que utilizan haces iónicos energéticos para densificar el material del recubrimiento en condiciones de baja temperatura y controlar sus tensiones internas [38], [39]. Esta es la base de la tecnología utilizada al momento por Leybold Optics [40], cuyos detalles específicos son propiedad de la empresa.

Dentro de los procesos de producción de recubrimientos duros por PECVD, el más difundido es el de polimerización por plasma remoto (RPECVD) a baja temperatura [7]. En este tipo de procesos, se utilizan plasmas de baja densidad y energía formados por una descarga eléctrica –usualmente de RF- en una mezcla gaseosa de monómeros organosiliconados en presencia de oxígeno y eventualmente otros gases reactivos (i.e.: metano). Las especies activadas por el plasma y adsorbidas superficialmente por el sustrato orgánico reaccionan

químicamente sobre el mismo y forman el recubrimiento, cuyas propiedades pueden controlarse en base a las condiciones del proceso.

Esta técnica se discutirá en detalle en el capítulo 2 del presente trabajo.

1.3. Objetivos del presente trabajo

El objetivo central del trabajo es el desarrollo de un proceso de fabricación de un recubrimiento duro transparente antiabrasivo para protección de lentes orgánicos para uso oftálmico utilizando la técnica de plasma CVD remoto, y la determinación de las condiciones óptimas de las variables del control del proceso.

El trabajo implica la construcción del equipamiento necesario para la fabricación del recubrimiento, el estudio de los fenómenos físico-químicos de formación y crecimiento de la película y del efecto de las variables del proceso sobre dichos fenómenos, a fin de optimizar en base a estos conocimientos las propiedades mecánicas, ópticas y de comportamiento de la misma.

A estos efectos, el trabajo requiere la puesta a punto y utilización de diferentes técnicas de caracterización de dichas propiedades.

2. PECVD Y SU APLICACIÓN A LA DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE POLÍMEROS ORGÁNICOS SILICONADOS.

2.1 Fundamentos de la técnica de PECVD para la producción de recubrimientos.

La técnica de recubrimiento por PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) se basa en un proceso en el que los electrones libres del plasma activan a las especies pesadas contenidas en mismo, las que reaccionan químicamente, preferencialmente al depositarse sobre el sustrato, donde forman una película sólida [41 cap.1]. Las reacciones químicas sobre el sustrato tienen lugar en condiciones complejas, bajo efecto simultáneo del bombardeo de especies energéticas y de radiación electromagnética provenientes del plasma y, generalmente, de la energía térmica del propio sustrato en caso de que el mismo esté calefaccionado. Estos factores, junto con el flujo de especies activadas provenientes del plasma y las características de la estructura molecular de dichas especies, condicionan la cinética de las reacciones químicas de formación del recubrimiento.

A diferencia del CVD térmico, cuyos principios básicos se establecieron a fines del siglo XIX [41], en PECVD son los electrones libres del plasma –por su alta energía cinética– los responsables de la activación de las especies en fase gaseosa. La gran ventaja del PECVD reside en que el proceso tiene lugar a una temperatura considerablemente menor que la del CVD térmico, debido a que en las descargas eléctricas a baja presión la temperatura de las especies pesadas –que es la que determina la temperatura del sustrato– es próxima a la

temperatura ambiente. Esta ventaja amplía considerablemente la variedad de materiales que pueden ser procesados y, en el caso particular de materiales muy sensibles a la temperatura –tal como en el caso de los materiales orgánicos- es posible alejar el sustrato de la zona de la descarga principal sin afectar la efectividad del proceso. En este caso, el mismo se define como PECVD remoto y se designa RPECVD.

La técnica de RPECVD se desarrolló originalmente para deposición de películas dieléctricas para aplicaciones en microelectrónica hacia fines de la década de 1970 [42]. En este caso, el sustrato se ubica fuera de la región de generación del plasma y el monómero, al menos, se introduce separadamente de los restantes gases, en la proximidad del sustrato. De esta forma se evita la descomposición del monómero en la región de generación del plasma y se obtiene un mejor control de las reacciones de polimerización en la zona adyacente al sustrato [43]. Esta configuración también evita un eventual daño al sustrato por bombardeo iónico y por radiación UV, en caso de materiales sensibles a estos agentes [44], y también provee un mejor control de su temperatura. Por permitir un mejor control de las diferentes variables que determinan el crecimiento de la película, la técnica de RPECVD es atractiva para la investigación de los aspectos básicos del proceso de recubrimiento en el presente trabajo.

Los pasos que llevan a la formación del recubrimiento, en el caso de PECVD o RPECVD, se pueden sintetizar del siguiente modo:

1. Introducción de gases de proceso a la zona de reacción.
2. Ionización de la mezcla gaseosa en base a una descarga eléctrica a baja

presión.

3. Activación de las especies pesadas del plasma en base a colisiones inelásticas con los electrones libres del plasma.
4. Transporte de especies activadas a la superficie del sustrato.
5. Adsorción de especies activadas en la superficie del sustrato.
6. Procesos físico-químicos generadores del recubrimiento sobre el sustrato.
7. Separación de las especies formadas ajenas a la composición del recubrimiento, y su eliminación por transporte por la corriente gaseosa fuera de la cámara de reacción [6].

2.2. Consideraciones Técnicas sobre el Proceso PECVD

Reactores de PECVD

Existe una gran variedad de diseños de reactores de PECVD, cuyos detalles dependen de las condiciones del proceso y de consideraciones prácticas específicas para el mismo. No obstante, es posible definir algunos diseños característicos de acuerdo a su geometría y al tipo de fuente eléctrica utilizada para ionización del gas. En general, se utilizan fuentes de alimentación eléctrica de corriente continua, de radiofrecuencia (RF) y de micro-ondas [45].

En el caso particular de procesos de polimerización, se utilizan generalmente fuentes de RF, con distintas formas de acople y diferentes geometrías de la cámara de vacío, según se ilustra en la Fig. 2.1.

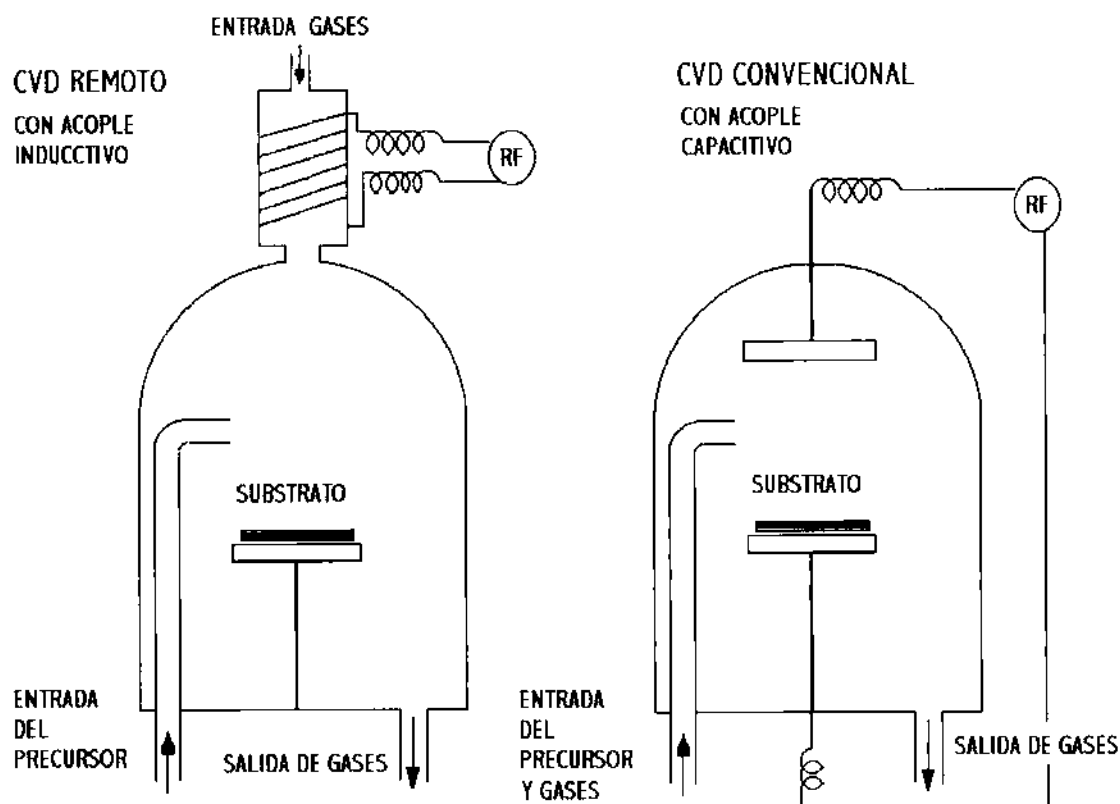


Fig.2.1. Representación esquemática de la configuración de un reactor de plasma CVD en sus variantes convencional y remota [45]

Variables del proceso

En todo proceso de deposición por PECVD, existe un número limitado de variables que pueden ajustarse a voluntad, inclusive durante el proceso, que condicionan las propiedades del recubrimiento resultante. Las principales variables de control y sus efectos son las siguientes [7 caps.1 y 2], [45 cap. 4].

- Flujo de ingreso de los gases de proceso al reactor: El flujo de gas se define como la cantidad de moléculas que ingresan al reactor por unidad de tiempo y

se expresa en unidades de centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm), partiendo de la base de que un centímetro cúbico estándar tiene 2.69×10^{19} moléculas, independientemente del tipo de gas considerado [46].

Cada una de las especies gaseosas o vapores participantes en el proceso tiene su propio flujo de ingreso. El conjunto de estas variables determina la velocidad de deposición del recubrimiento, su estequiometría y la calidad de su microestructura, condicionando por tanto sus propiedades mecánicas.

- Presión total de la mezcla gaseosa : La presión afecta la energía cinética de los electrones del plasma y condiciona, por tanto, la cinética de activación en fase gaseosa. En adición, la presión es inversamente proporcional a la distancia de recorrido libre de las especies del plasma y afecta las condiciones de transporte de las especies activadas en el plasma hacia la superficie del sustrato, lo que a su vez afecta las condiciones de formación de la película. Es importante tener en cuenta que la presión de llenado de la cámara de vacío, antes de encender la descarga, se establece como resultado de un balance dinámico entre el flujo total de gases que ingresa a la cámara y el flujo de gases hacia la bomba de vacío. No obstante, al formarse el plasma, las reacciones de polimerización en fase gaseosa y los productos de reacción modifican la presión inicial en forma significativa. En consecuencia, es importante al definir la presión de la mezcla gaseosa aclarar en qué condiciones se determina [45 cap. 4].

- Potencial eléctrico de referencia del sustrato con respecto al potencial local del plasma : En general, se asigna al sustrato un potencial negativo con

respecto al plasma, de modo de inducir un bombardeo de iones positivos sobre su superficie [7 cap. 2].

El bombardeo iónico promueve un reacomodamiento de las especies adsorbidas, la liberación de impurezas y estimula un calentamiento del sustrato que promueve procesos de difusión en la película en crecimiento. Esto da por resultado una mejor microestructura y, por consiguiente, mejores propiedades mecánicas. Dado el carácter de aislante eléctrico de las películas de polímeros, el control del potencial del sustrato sólo es posible si se ubica el mismo en un electrodo adicional cuyo potencial pueda controlarse ya sea en base a una fuente adicional de RF, o bien en base a un capacitor [7 cap. 2].

Para sustratos montados sobre un soporte aislado, o conectado a masa como en el caso del presente trabajo, no es posible controlar el bombardeo de iones sobre el mismo dado que el sustrato adquiere un potencial fijo con respecto al plasma.

- Temperatura del sustrato: La temperatura del sustrato controla los procesos de difusión de las especies depositadas sobre el mismo durante el crecimiento de la película y, por tanto, es una variable importante para determinar la microestructura y las propiedades mecánicas del recubrimiento [7 cap. 2].

La temperatura del sustrato está determinada en parte por la energía aportada por el bombardeo de iones positivos y, en adición, puede ser controlada en forma externa en base a un calefactor adecuado. En el caso de sustratos sensibles al calor, la temperatura afecta su estabilidad dimensional y debe

mantenerse por debajo de límites estrictos; tal el caso de los sustratos orgánicos, donde la temperatura no debe superar valores del orden de los 100 °C. En este caso, el sustrato debe ubicarse usualmente fuera del plasma principal –PECVD remoto- lo que limita sensiblemente los procesos de difusión superficial.

- Tiempo de deposición: Controla, esencialmente, el espesor del recubrimiento. Dado que las tensiones residuales en el recubrimiento tienden a aumentar con su espesor, a igualdad de flujo de ingreso de gases y de potencia eléctrica aplicada por la fuente de poder, el tiempo de deposición determina indirectamente las tensiones internas de la película y, por tanto, su estabilidad mecánica ante variaciones de temperatura.

- Potencia de la descarga eléctrica: Controla la ionización del plasma, la energía de los electrones libres y la cinética de reacciones en fase gaseosa [45 cap. 4]. En general, para polimerización por RF, la velocidad de formación de la película aumenta linealmente con la potencia de RF inicialmente, aunque para potencias demasiado grandes este efecto se invierte, tal como se discute en el punto 4.3.1.2.

En adición a las variables discutidas arriba, existen también otros factores tales como la frecuencia de la fuente de poder, los materiales utilizados, la limpieza previa del sustrato, el diseño de los electrodos y la geometría de entrada y salida de gases, que afectan el proceso de recubrimiento [7 cap. 1]. Estos factores son propios del diseño del equipo o de las condiciones del experimento y no son modificables durante el proceso de deposición, por lo

que debe extremarse el cuidado de planificación integral del proceso y del diseño del equipamiento de deposición para obtener resultados óptimos.

2.3. El proceso de polimerización por plasma

Cuando se introducen vapores de compuestos orgánicos en una descarga luminosa (glow discharge), se observa que sobre las superficies expuestas a la descarga aparece una película polimérica. Si bien este fenómeno se conoce desde 1874, recién a partir de 1950 se utilizó el proceso de polimerización por plasma para producción de recubrimientos. [45 cap. 4].

Desde un punto de vista clásico, el proceso de polimerización se refiere a la unión de moléculas con una estructura química básica común (monómeros) para formar una molécula más grande (polímero), cuya estructura es una repetición de monómeros enlazados formando largas cadenas. Así como un monómero contiene un número considerable de átomos, un polímero también está formado por un gran número de monómeros. El uso del término polimerización en procesos de plasma puede resultar engañoso, porque estos difieren notablemente del proceso clásico de polimerización. A diferencia de lo que ocurre en el caso clásico, en los procesos de plasma, la estructura molecular del monómero original no se conserva, y éste sirve básicamente como fuente de elementos atómicos, los que son usados en la construcción de nuevas macromoléculas. Por tanto, los polímeros formados por una descarga eléctrica gaseosa no pueden ser identificados a partir de la estructura molecular del monómero original .

El proceso de polimerización por plasma es muy complejo. Sin embargo, es posible identificar algunos mecanismos básicos en este tipo de polimerización, que ayudan a dar una idea general de los mecanismos en juego. Existen, en principio, dos mecanismos posibles para la polimerización, que normalmente ocurren simultáneamente: la polimerización inducida por plasma y la polimerización por plasma [45 cap. 4].

El primero es un proceso de polimerización clásica, en el que el plasma simplemente cataliza la unión de los monómeros del precursor sin alterar su estructura. Por el contrario, el segundo, que puede ocurrir sólo en un plasma, implica la modificación de la estructura del monómero del precursor por fragmentación o descomposición a nivel atómico, y la generación de nuevos compuestos que dan lugar a la formación de un polímero diferente al producido por el mecanismo clásico. En este caso, se forman numerosas uniones covalentes entre las cadenas del nuevo polímero, que generan un entrecruzamiento (crosslinking) entre las cadenas, en una proporción mucho mayor que la existente en polímeros formados en forma clásica. El entrecruzamiento puede reforzar el polímero resultante y modificar sus propiedades de difusión de especies y de permeación, las que pueden controlarse a través de las variables del proceso de polimerización por plasma. El ángulo de los enlaces covalentes dependen de las condiciones del plasma y de la estructura molecular del monómero y afecta significativamente las propiedades de la película. Para ángulos de valor elevado, los recubrimientos son física y químicamente estables, lo que los hace aptos para su uso en aplicaciones mecánicas, térmicas y eléctricas.

La figura 2.2. ilustra las diferencias de entrecruzamiento entre polímeros clásicos y por los formados por plasma.

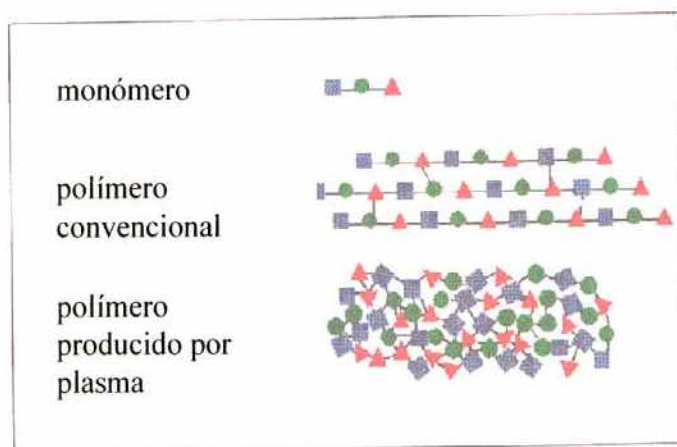


Fig. 2.2. Entrecruzamiento de cadenas para polímeros clásicos y polímeros formados por plasma.

En la práctica, las características químicas del monómero y las condiciones de la descarga de formación del plasma determinan cual de los mecanismos indicados es dominante en la formación del recubrimiento. Las propiedades de este último están determinadas por el balance entre ambos procesos y también por procesos de ablación del material superficial.

Este último proceso consiste, esencialmente, en la remoción de material del recubrimiento por bombardeo de especies pesadas energéticas y radiación ultravioleta provenientes del plasma, el que pasa a la fase gaseosa y es eliminado con los gases que van a la bomba de vacío [45 cap. 4].

2.4. Propiedades de las películas de polímeros orgánicos siliconados producidos por PECVD.

Se discuten a continuación algunas propiedades de las películas de polímeros orgánicos siliconados producidas por PECVD.

Microestructura: En general, las películas de polímeros producidas por plasma son estructuras amorfas, si bien en condiciones extremas de potencia de formación del plasma y de temperatura del sustrato puede observarse la formación de una estructura microcristalina [7 cap. 3]. Para las condiciones de las presentes experiencias, la estructura del recubrimiento es amorfa, como se discute en el Capítulo 4.

Otro aspecto de consideración en la microestructura es la eventual presencia de una estructura bifásica, formada por partículas de geometría esférica, de aproximadamente 1 μm de diámetro medio, embebidas en una matriz continua [7 cap.3]. Se considera que las partículas citadas, usualmente denominadas "polvo", se forman por reacciones de polimerización en fase gaseosa en casos en que la velocidad de polimerización es grande, y se depositan posteriormente sobre la película en crecimiento como macromoléculas, dando lugar a la citada microestructura, que desmejora sensiblemente las propiedades de la película. Este aspecto se discute en el capítulo 4, punto 4.1.3.1. para las presentes experiencias. Otro factor determinante de la microestructura es la temperatura del sustrato, como se indicó con anterioridad al discutir las variables del proceso. Este efecto es sensible para altas temperaturas y tiende a reducir la presencia de partículas esféricas en el recubrimiento. En ciertos casos, las películas

organosiliconadas presentan una porosidad a nivel nanométrico, atribuida usualmente a uniones Si-CH₃ [47].

Densidad de la película: El principal condicionante de la densidad de una película organosiliconada producida por PECVD es el entrecruzamiento (crosslinking) resultante de la polimerización por plasma, que otorga a estos compuestos una mayor densidad con respecto a los producidos por polimerización convencional. En este caso, las condiciones del proceso –en particular la frecuencia de la descarga- determinan la concentración de especies activas en el plasma y, por tanto, la densidad final del recubrimiento, al modificar el grado de entrecruzamiento.

En estas condiciones, se observa un incremento de la densidad del compuesto de recubrimiento en la dirección perpendicular al sustrato a partir de su superficie externa, como resultado del mayor grado de entrecruzamiento de las capas mas profundas, que están sujetas a un tiempo de proceso más prolongado [7 cap.3]. Otro mecanismo asociado a la densificación de la película es el bombardeo iónico, que se produce en el caso de polarizarse negativamente el sustrato [48].

Por el contrario, la presencia de grupos Si-CH₃ en la película produce porosidad a nivel nanométrico y reduce su densidad [47]. Este aspecto se discutirá en mayor detalle en este mismo punto en relación con las propiedades mecánicas.

Índice de refracción: Es importante que el índice de refracción "n" del recubrimiento coincida tanto como sea posible con el del sustrato, a fin de

evitar la aparición de franjas de interferencia que se manifiestan en forma visible en un lente oftálmico.

El índice de refracción de películas de SiOxCy fluctúa entre aproximadamente 1.4 y 1.9 [7 cap. 3]. Estos valores se adaptan adecuadamente al índice de refracción de los substratos orgánicos utilizados corrientemente en la industria óptica y el valor para una aplicación específica puede ser ajustado en base a las condiciones del proceso de deposición. El índice de refracción depende de la presencia de helio u otro gas inerte al proceso, de la temperatura del substrato, de la relación precursor/oxígeno, de la potencia de la fuente de generación del plasma y de la presión de trabajo. También puede modificarse por copolimerización, partiendo de polímeros con diferentes valores de n [7 cap. 3]. En general, la variación del porcentaje de carbono en la película no produce variaciones significativas en el índice de refracción [49], [50].

Finalmente, una falta de uniformidad en el espesor del recubrimiento sobre un lente oftálmico puede producir efectos ópticos indeseables, tales como franjas de interferencia o bien variaciones en la transmisión o reflexión con respecto un substrato no recubierto [51]. Los requisitos de uniformidad en el espesor de un recubrimiento son del orden de un 1% de su espesor para cada capa de una película antirreflectante [18], [23], lo que representa un severo desafío para la geometría de deposición de este tipo de recubrimientos.

En el caso particular de recubrimientos duros producidos por PECVD, si bien no se han encontrado referencias sobre los requisitos de uniformidad, la

experiencia del presente trabajo sugiere que variaciones del orden de 5 % con respecto al espesor no introducen efectos ópticos apreciables.

Hidrofobicidad: La hidrofobicidad se refiere a la propiedad de la superficie de un sólido de no favorecer la adherencia de gotas de líquido sobre la misma. Esta propiedad está vinculada con las tensiones interfaciales en la superficie de contacto sólido-líquido. En el caso particular de lentes oftálmicos, la hidrofobicidad es deseable, por cuanto implica que el lente tiende a rechazar gotas de agua y permite una visión satisfactoria aún en caso de lluvia o condiciones similares. Si una gota de agua cae sobre una superficie plana, en el caso de un material hidrofóbico tiende a mantener una forma aproximadamente esférica y el grado de hidrofocibidad se mide en base al ángulo de contacto entre el plano y la superficie de la gota en la zona de contacto, según se ilustra en la Fig. 2.3.

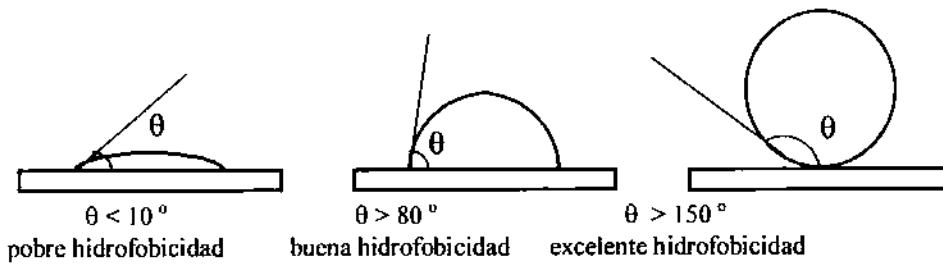


Fig.2.3. Hidrofobicidad y ángulo de contacto θ

Un material cuya superficie posee una baja energía libre es básicamente hidrofóbico. En el caso de polímeros depositados por plasma de alta frecuencia, los ángulos de contacto medidos se encuentran en el rango de $120^\circ < \theta_{120} \leq 180^\circ$, lo cual implica que estos compuestos son más hidrofóbicos que los polímeros fluocarbonados convencionales. La hidrofobicidad de los

substratos recubiertos esta fuertemente ligada al espesor del recubrimiento [7 cap. 3].

Propiedades térmicas: Las propiedades térmicas relevantes de las películas de polímeros organosiliconados producidas por PECVD son las vinculadas a su expansión superficial, a efectos de transición de fase y a su termoestabilidad [7 Cap. 3]. Considerando la expansión térmica de recubrimientos de SiO₂ puro o con un alto contenido de SiO₂, la gran diferencia entre los módulos de elasticidad de la película (SiO₂ ~ 71,7 GPa) y el sustrato (policarbonato ~ 2,7 GPa) y entre los correspondientes coeficientes de expansión térmica ($5,5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ y $9-12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, respectivamente) [23] limitan severamente la adhesión y promueven fallas por fractura frente a variaciones térmicas. Soluciones a este problema se discutirán en 2.5.

Los fenómenos de transición de fase se producen como resultado de la absorción de vapor de agua de la atmósfera por la película, cuya concentración varía con la temperatura, lo que afecta sus propiedades fisicoquímicas y modifica su espesor [7 cap. 3]. Finalmente, la estabilidad térmica se refiere a la degradación estructural y pérdida de peso por evaporación de elementos volátiles, como resultado de una temperatura excesiva. Este último efecto no es significativo para temperaturas del orden de los 100 °C, utilizadas regularmente en procesos de deposición PECVD de películas organosiliconadas sobre substratos orgánicos.

Propiedades mecánicas: Dentro de las propiedades mecánicas de una película, la adherencia y las tensiones internas, por un lado, y la dureza y resistencia al desgaste, por otro, son las más relevantes desde un punto de vista funcional.

Las tensiones internas condicionan en gran parte la adhesión de la película y la existencia de defectos estructurales y superficiales [23]. Los recubrimientos de polímeros producidos por plasma tienen tensiones internas, usualmente compresivas, cuyas causas no están todavía suficientemente estudiadas [7 cap. 3].

En general, se considera que la existencia de tensiones internas ligeramente compresivas promueve una buena adherencia. No obstante, en el caso de sustratos suficientemente elásticos, estas tensiones pueden llegar a deformarlo y, por tanto, deben reducirse en base a un adecuado control de las condiciones de proceso, o bien utilizando tratamientos de liberación de tensiones post-proceso. [7 cap. 3]. En adición, los compuestos resultantes de polimerización por plasma pueden, en ciertos casos, ser muy higroscópicos. En esas condiciones, la presencia de moléculas de agua adsorbidas por el recubrimiento e incorporadas a su estructura con posterioridad al proceso de deposición pueden generar tensiones internas suficientemente grandes como para producir la falla del recubrimiento por fractura, tanto en forma espontánea (falla inmediata o a largo plazo) como por variaciones de temperatura. Frente a este problema, es necesario controlar las condiciones de proceso de modo de reducir tanto como sea necesario la formación de grupos orgánicos higroscópicos [7 cap. 3].

La dureza y la resistencia a la abrasión de la película dependen significativamente de los grupos orgánicos en su estructura, de su concentración, de las propiedades de enlace atómico y del grado de entrecruzamiento de las cadenas del compuesto. Todos estos factores están

condicionados, a su vez, por las condiciones del proceso de formación del recubrimiento [52].

En particular, en el caso de películas de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, la presencia de grupos Si-CH_3 en la estructura da lugar a nano-poros en la película, presumiblemente asociados a las características de los enlaces del grupo CH_3 [47], lo que incrementa su elasticidad y reduce su dureza. Concentraciones de CH_3 del orden de 1-5 % pueden incrementar la elasticidad en dos o tres órdenes de magnitud, en ciertos casos [7 cap. 3], reduciendo consecuentemente la dureza de la película. A fin de incrementar la dureza, es necesario eliminar el carbono. Este resultado puede obtenerse en base a la incorporación una suficiente concentración de oxígeno durante el proceso de formación de la película [53], bien en base a un tratamiento en un plasma de oxígeno con *posterioridad a la formación de la película* [54]. En este tratamiento, la porosidad de la película a nivel nanométrico permite la difusión del oxígeno en su interior a fin de eliminar el carbono. En ambos casos, las uniones Si-CH_3 son reemplazadas con uniones Si-O_x , lo que lleva a la eliminación del carbono y a una estructura de mayor dureza rica en uniones Si-O-Si . Otro factor que contribuye a incrementar la dureza es la existencia de un bombardeo iónico, ya sea por irradiación con un haz iónico o por asignación de una polarización negativa al sustrato [55].

Desde un punto de vista funcional, la dureza de un recubrimiento duro protector para lentes oftálmicos de PC debe ser considerablemente superior a la del sustrato (~ 14 Hv). En vista de que para lentes de CR 39 no se considera necesario contar con protección antirraya por la dureza del material (~ 70 Hv), este valor de dureza puede considerarse como un límite práctico

inferior para recubrimientos duros depositados sobre PC. No obstante, considerando que los vidrios oftálmicos utilizados corrientemente tienen una dureza del orden de 200-500 Hv [56], es evidente que una dureza > 200 Hv es un valor de referencia deseable para recubrimientos duros sobre PC. Debe tenerse en cuenta que este valor es substancialmente menor que el asociado a SiO_2 puro, que es del orden de 1100 Hv [23].

La resistencia a la abrasión es, por definición, la propiedad parcial a este efecto, como ya se señaló anteriormente en el Punto 1.2. En la práctica, un buen comportamiento en condiciones de abrasión depende de un compromiso entre la dureza compuesta del conjunto recubrimiento-substrato, de su capacidad de deformación elástica y del coeficiente de fricción del recubrimiento. Este compromiso se determina empíricamente al presente. Existe un conjunto de ensayos [35] a efectos de determinar la resistencia a la abrasión de un recubrimiento oftálmico, que establece patrones de referencia para evaluar y optimizar el comportamiento de un recubrimiento oftálmico sujeto a estas condiciones. Se ha demostrado que la resistencia a la abrasión aumenta si el proceso de polimerización favorece la formación de uniones Si-O-Si frente a uniones Si-OH, y que aumenta linealmente con la microdureza del recubrimiento [57]. En particular, tal como confirman los resultados fundamental de los recubrimientos duros oftálmicos para evitar daño por rayado. El hecho de que la dureza exterior del recubrimiento sea elevada es importante en relación a este objetivo, pero es solamente un requisito del presente trabajo, según se discutirá posteriormente en el punto 4.2.5.1, la presencia de un recubrimiento elástico aplicado directamente sobre el substrato de PC con una composición variable en su espesor, que termina con un compuesto de mayor dureza en su exterior, tiene un mejor comportamiento

en desgaste abrasivo en comparación con un recubrimiento duro de composición uniforme.

Finalmente, la adhesión del recubrimiento a la superficie del sustrato es otra de las propiedades fundamentales de estas películas. Esta propiedad se ve favorecida por una baja velocidad de deposición, pequeño espesor (i.e.: bajas tensiones internas) y por una superficie polar del sustrato [7 cap. 3]. En adición, es posible mejorar la adhesión de la película sobre un sustrato orgánico en base a un pre-tratamiento de su superficie con un plasma de oxígeno, como resultado de la micro-rugosidad inducida por el ataque químico del oxígeno, lo que incrementa el área de contacto entre la película y el sustrato [58].

2.5. Estado de las investigaciones sobre fabricación de recubrimientos duros transparentes sobre sustratos orgánicos por PECVD.

De acuerdo a lo discutido precedentemente en el Punto 1.2, la fabricación de recubrimientos duros sobre sustratos orgánicos por la técnica de PECVD ha comenzado a recibir atención a partir de la década de 1990 y sido utilizada en forma limitada por la industria a la fecha. En líneas generales, puede decirse que esta tecnología todavía está en una fase de investigación y desarrollo en la que cabe esperar avances importantes en el futuro. Considerando la problemática asociada a esta tecnología, deben satisfacerse los siguiente requisitos prácticos:

1. Mantener la temperatura del sustrato inferior a $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante el proceso de recubrimiento para asegurar una adecuada estabilidad dimensional

2. Adaptación de los coeficientes de expansión térmica recubrimiento-substrato para evitar fallas de adherencia y fracturas por variaciones de temperatura

3. Obtención de un recubrimiento que satisfaga las normas estándar de la industria óptica en términos de propiedades mecánicas y ópticas:

- resistencia a variaciones bruscas de temperatura (shock térmico)
- estabilidad estructural en el largo plazo
- adherencia y dureza funcionalmente aceptables
- resistencia al daño por impacto
- resistencia al desgaste por abrasión
- índice de refracción compatible con el substrato
- uniformidad de espesor para evitar variaciones del índice de refracción

4. Posibilidad de depositar sobre el recubrimiento otro tipo de películas (recubrimientos AR, recubrimientos antiestáticos, tintes, etc.).

La mayor parte de estos problemas han sido señalados con anterioridad en el Punto 1.2 y se discutirán en detalle a continuación.

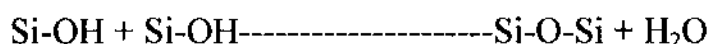
La máxima temperatura de operación continua sin pérdida de estabilidad dimensional de los materiales orgánicos utilizados para fabricación de lentes ópticos es del orden de los 100 °C (100 °C para CR 39 y 132°C para el PC) [59], [60]. Tanto la técnica de PECVD como la de RPECVD permiten satisfacer ese requisito adecuadamente [26], [61], [62], por lo que este aspecto no plantea mayores requisitos de investigación y desarrollo adicionales.

La compatibilización de los coeficientes de expansión térmica entre un substrato orgánico y una película dura es un requisito mandatorio, en vista de

la diferencia de más de dos órdenes de magnitud existente entre ellos, según lo indicado previamente en los puntos 1.2 y 2.4. Una solución a este problema ha sido crear una película de composición química variable en el espesor del recubrimiento, partiendo de un compuesto elástico híbrido orgánico-inorgánico, con una relativamente alta concentración de carbono a nivel de la interfase con el sustrato, y terminando con un compuesto inorgánico duro similar SiO_2 en la superficie externa del recubrimiento [18], [24]. Esta solución se basa en el efecto elastizante asociado a la incorporación de carbono en la película, según lo indicado precedentemente en 2.4, lo que puede lograrse en base al agregado de metano, o compuestos gaseosos equivalentes, que se disocian en el plasma y aportan carbono en una concentración mayor que la provista por el propio monómero. En estas condiciones, la concentración de carbono en el plasma –y en consecuencia en la película- pasa a depender del flujo del compuesto gaseoso de carbono que ingresa al reactor y puede controlarse a voluntad. Reduciendo gradualmente la concentración de carbono a medida que crece la película, es posible obtener una transición suave entre una película elástica y blanda a una película dura y frágil, de propiedades similares a las del SiO_2 . Si bien el procedimiento indicado es efectivo para adaptar el coeficiente de expansión térmica del sustrato orgánico al del recubrimiento duro externo, la optimización de dicho proceso está abierta todavía a un esfuerzo importante de investigación y desarrollo. En particular, las características óptimas de la película de transición (gradiente de composición química y propiedades mecánicas, espesor), la selección de los monómeros organosiliconados y gases reactantes más adecuados para el proceso y las condiciones de la técnica de fabricación en sí, son algunos aspectos que deberían recibir atención en relación a este tema.

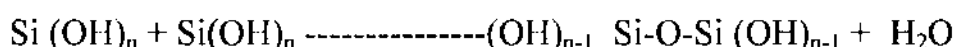
En condiciones en las que existe una capa elástica y de buena adherencia entre el sustrato y el recubrimiento duro externo, la integridad estructural y adherencia a largo plazo de este último, y su resistencia a shock térmico, están vinculadas fundamentalmente a la concentración de silanol (Si-OH) en la película, si bien también inciden en este aspecto su espesor y la magnitud de sus tensiones internas [26].

En la deposición de películas por PECVD utilizando precursores organosiliconados, el silanol se produce tanto en fase gaseosa como sobre el sustrato. Dado que las uniones por hidrógeno son relativamente débiles, si la temperatura del sustrato es suficientemente alta ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) la unión Si-OH tiende a romperse, lo que promueve selectivamente la formación de uniones covalentes Si-O-Si, de acuerdo a la reacción:



Como resultado, se produce una película dura con una baja concentración de silanol, de propiedades similares al SiO_2 .

A baja temperatura [63] la reacción indicada arriba también tiene lugar, si bien con menor velocidad. En estas condiciones, si la velocidad de deposición es suficientemente lenta, también es posible conseguir una eliminación substancial del silanol [64], [65]. No obstante si la velocidad de deposición es alta [66], [67], el silanol se conserva y reacciona sobre la superficie del sustrato de acuerdo a:



lo que preserva su existencia en la red de silicatos que forman la película. La concentración relativa de silanol, por lo tanto, resulta de una competencia entre los procesos de termólisis y los de hidrólisis, según las dos reacciones indicadas [63].

También es posible reducir la concentración de silanol y conseguir películas de mejores propiedades mecánicas y mayor pureza de Si-O-Si en base a un proceso de “curado” a 100°C-200°C por un período prolongado (~ 2 horas), presumiblemente como resultado de reacciones de termólisis. Se ha observado que la temperatura de curado depende del precursor utilizado [68].

De acuerdo a lo discutido precedentemente, una película con una concentración importante de silanol es intrínsecamente inestable, pues es hidrófila y tiene tensiones internas altas que producen fracturas y delaminación del recubrimiento. En particular, estas películas son blandas y tienen mala adherencia [63], no soportan shock térmico ni ambientes húmedos salinos [26] y, en adición, tienen un índice de refracción que depende de la concentración de silanol [50], por lo que son inadecuadas para recubrimientos ópticos [26].

Si bien el conocimiento existente sobre este tema es suficientemente amplio como para entender en líneas generales el mecanismo de formación de silanol y reducir su concentración en la película, no es claro al momento el límite máximo de concentración de silanol admisible en la práctica para la fabricación de recubrimientos oftálmicos de buena calidad, ni tampoco se considera agotado el estudio de cómo inhibir más efectivamente su formación

en base al control del proceso de fabricación. Esto obliga, actualmente, a un ajuste de las condiciones de dicho proceso en base a prueba y error, de modo que el sustrato recubierto cumpla con las normas de funcionalidad establecidas por la industria. Las limitaciones indicadas sugieren, en consecuencia, la necesidad de un esfuerzo adicional de investigación y desarrollo en este tema, con el objetivo de optimizar y sistematizar el proceso de eliminación de silanol en películas organosiliconadas para protección antiabrasiva de lentes oftálmicos orgánicos .

En relación a la resistencia al daño por impacto, se ha indicado previamente en 1.2 que la existencia de una interfaz elástica entre el recubrimiento duro y el sustrato mejora la resistencia al impacto del material recubierto [18], lo que es particularmente importante de existir una película AR depositada sobre el recubrimiento duro [69]. La mejora resulta del efecto amortiguador de la interfaz o "primer" elástico sobre las tensiones generadas por un impacto sobre el recubrimiento duro externo. La utilización de un sustrato de PC, de por sí de alta resistencia al impacto, con un recubrimiento duro soportado por un primer elástico, constituye una adecuada solución para este tipo de recubrimientos en relación a su comportamiento en condiciones de impacto.

La elasticidad asociada a la interfaz entre el recubrimiento duro y el sustrato permite cierto grado de deformación del primero, lo que también favorece su comportamiento en desgaste, en comparación al caso de un recubrimiento duro de iguales características sin una interfaz elástica de soporte. Este comportamiento, sumado a una relativamente alta dureza, ayuda a un buen desempeño tribológico de este tipo de recubrimientos.

En cuanto a los restantes requisitos funcionales, los resultados obtenidos, según consta en publicaciones especializadas, son en general satisfactorios y no sugieren la necesidad de mayores innovaciones con respecto al conocimiento y tecnología disponibles.

3. EXPERIENCIAS REALIZADAS

3.1 EQUIPAMIENTO UTILIZADO

3.1.1. Reactor de Plasma

Se utilizó un reactor de RPECVD con una fuente de potencia eléctrica de RF (NISSIN NRF-01M , 13.56 MHz de 1200 watts) con acople capacitivo y adaptación de impedancia, cuyas características están ilustradas en la Fig. 3.1. Este equipo fue diseñado y construido expresamente para el presente trabajo.

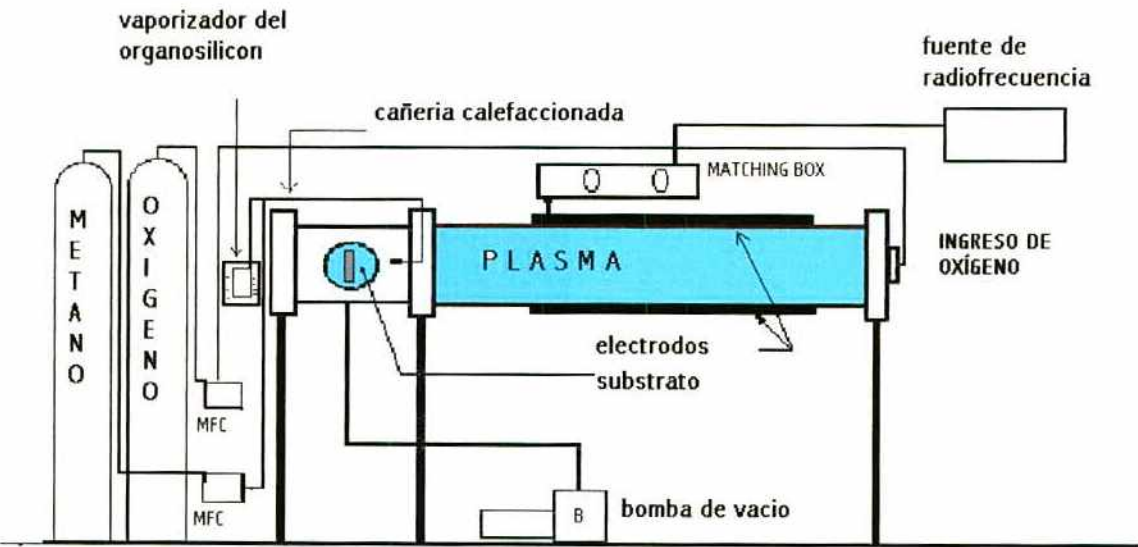


Fig.3.1a Ilustración esquemática del reactor RPECVD



Fig. 3.1b. Fotografía del reactor RPECVD

La cámara de vacío del reactor está formada por un tubo de vidrio pirex de 140 cm de longitud y 15 cm de diámetro interno. En uno de sus extremos tiene un acople en cruz de acero inoxidable AISI 316 de 50 cm de longitud, en dirección paralela al eje de la cámara de vacío, y 15 cm de diámetro interno, con dos ventanas laterales de pirex de 8 cm de diámetro, que se utilizan para observación y diagnóstico del plasma y también como acceso directo para introducción y remoción de sustratos. Los sustratos se fijan utilizando cinta adhesiva sobre un soporte de aluminio conectado a masa, cuya posición relativa con respecto al plasma puede controlarse axialmente utilizando una barra cilíndrica de acero inoxidable AISI 316, que ingresa al reactor a través de un sello deslizante de vacío, ubicado en el extremo de la cruz de acople. El ingreso de oxígeno se hace por el extremo de la cámara de vacío más alejado al sustrato, en tanto que el metano y el vapor del monómero de trabajo ingresan por el extremo opuesto de la cámara, a través de una tobera que distribuye uniformemente el gas y el vapor frente al sustrato. Esta

configuración es típica de los equipos de RPECVD, y reduce las reacciones de polimerización del monómero en fase gaseosa, dado que éste no pasa por la zona de generación del plasma. En este caso, el ingreso del metano junto con el monómero tuvo también por objeto evitar la descomposición del gas en el plasma de alta energía en la zona de generación de la descarga. El flujo de oxígeno y de metano se midieron utilizando controladores automáticos de flujo MKS Mod. 1479A, específicos para cada gas, en tanto que el flujo del monómero se calculó midiendo el aumento de presión en la cámara, para un flujo dado de los gases de trabajo. A tal efecto, se utilizó un medidor de presión capacitivo Leybold CMH10. Para evacuación de la cámara de vacío se utilizó inicialmente una bomba rotativa de vacío Edwards E2M12 ($14.3 \text{ m}^3/\text{h}$) y, para la etapa final de experiencias, una Leybold Mod. TRIVAC D65BCS ($65 \text{ m}^3/\text{h}$). La presión última se midió utilizando un cabezal Penning (Edwards, Mod. CP25-KP).

En una primera etapa de trabajo se introdujo el monómero utilizando argón, y posteriormente metano, como gases vehiculizantes. En la etapa final de trabajo, habiéndose decidido no utilizar gas de arrastre con el fin de aumentar la proporción del monómero en la mezcla gaseosa, éste se alojó en una ampolla de vidrio sumergida en un baño de agua termalizado automáticamente (YAMATO Mod. BF 200, control $\pm 1^\circ\text{C}$). En estas condiciones, el monómero se incorporó a la cámara de vacío en fase gaseosa por su propia presión de vapor, a través de un conducto de acero inoxidable calefaccionado para evitar la condensación del vapor.

3.1.2. Equipos y técnicas de caracterización de recubrimientos

Las películas producidas se caracterizaron en base a un conjunto de técnicas, de acuerdo a equipamiento disponible en la Comisión Nacional de Energía Atómica, y también en el exterior, en el Laboratorio de Ingeniería de Procesamiento de Materiales de la Universidad de Nagoya, en Japón. En lo que sigue se describen las principales técnicas y equipos utilizados.

3.1.2.1. Caracterización química

Composición química superficial

La composición química de las películas se caracterizó en base a espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X (XPS/ESCA). El equipo fue un Vacuum Generator, Mod. ESCA 3 MARK II. La técnica de XPS, también conocida como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), se basa en el análisis de la energía de los electrones emitidos por una sustancia al ser irradiada con rayos X. La muestra a ser analizada se irradiada con un flujo de fotones cuasi-monoenergéticos de rayos X, de energía conocida $h\nu$. Estos fotones son absorbidos por la muestra, perdiendo su energía en el proceso de fotoemisión: parte es empleada en arrancar los electrones de los distintos orbitales atómicos, superando la energía de ligadura que los une al núcleo y el resto es cedida a los mismos como energía cinética. En general, se usa como radiación X las líneas k_α del Mg y del Al ($h\nu=1253,6$ y $1486,6$ eV respectivamente). Dado que cada elemento químico posee una estructura electrónica propia, la determinación del espectro de energía de los electrones generados permite la inmediata identificación de los elementos

emisores. De esta forma es posible hacer un *análisis composicional cualitativo* del material superficial de las muestras en forma sencilla. Se utilizan dos clases de espectros: amplios (wide) y angostos (narrow). Los primeros abarcan un mayor rango de energías (0 -1100 eV) y permiten la rápida identificación de los elementos constitutivos de las últimas capas superficiales de la muestra. Los segundos se miden sobre un rango de energías pequeño (~10 eV), centrados en un pico característico y con alta resolución en energías. Esto permite obtener información sobre el estado de combinación química del elemento de interés, por cuanto la energía de ligadura de los electrones emitidos es sensible al entorno químico que rodea al átomo del cual provienen y sus valores difieren según se trate de un elemento puro o si se halla combinado con otros.

Composición química en profundidad

Se utilizó un espectrómetro para descarga luminosa de RF marca ORIBA, mod. JY-500FR-OES (GDS), perteneciente al Departamento de Ingeniería de Procesamiento de Materiales de la Universidad de Nagoya, Japón, en donde se realizaron las mediciones. En esta técnica [70], la muestra a ser analizada se coloca en una cámara de vacío y se utiliza un cañón de iones de argón para erosionar por sputtering el material superficial. Estos equipos tienen una alta velocidad de erosión por sputtering y trabajan en un régimen de vacío intermedio, lo que permite un rápido análisis con una gran simplicidad operativa. La superficie erosionada forma un cráter de paredes verticales, lo que asegura en todo momento una superficie expuesta coplanar y bien definida. Por medio de una descarga eléctrica auxiliar de RF, se produce un plasma en base al material de la muestra en fase gaseosa. Los electrones

energéticos del plasma colisionan inelásticamente con las especies pesadas del plasma y estimulan la emisión de radiación de línea, que es característica de los elementos constituyentes de la película. En estas condiciones, la radiación emitida se analiza en base a espectroscopía óptica de emisión utilizando un policromador, que permite registrar simultáneamente y con continuidad en el tiempo la radiación emitida en diferentes longitudes de onda. Para una velocidad de sputtering constante, las señales obtenidas son proporcionales al perfil de concentración en profundidad de las especies constitutivas de la película. El esquema operativo de esta técnica se ilustra en la Fig.3.2.

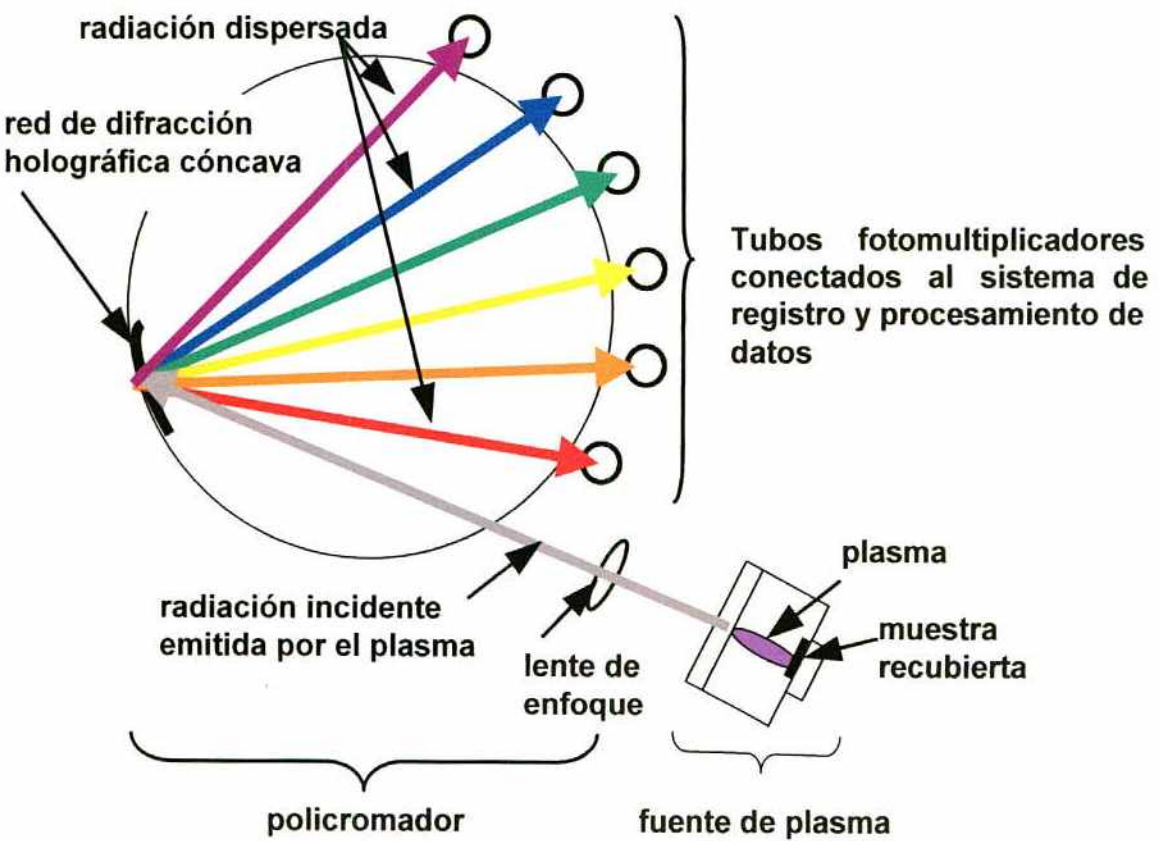


Fig.3.2. Ilustración esquemática de un sistema de espectroscopía por descarga luminosa

Grupos químicos funcionales

Se utilizó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para identificar los grupos funcionales presentes en la película. Se utilizó un equipo perteneciente a la U.A. Química (CNEA) y, en forma muy parcial, inicialmente, otro al INTI, Sector Plásticos.

La técnica de FTIR es de particular importancia para determinar los grupos funcionales constitutivos de las moléculas de la película. Esta técnica se basa en la determinación del espectro de absorción de radiación infrarroja (IR) por el material del recubrimiento, utilizando un espectrómetro FTIR. Un espectrómetro de este tipo consta de una fuente de radiación luminosa con emisión en el IR cercano a medio (i.e.: $\sim 10,000$ to 400 cm^{-1}), un selector de longitud de onda (un interferómetro de Michelson), un portamuestra donde se ubica el material a estudiar, un detector de radiación piroeléctrico y un sistema digital de procesamiento de datos. Este sistema realiza la transformada de Fourier de la radiación IR que atraviesa la película a efectos de determinar el espectro de absorción del material.

Para todas las mediciones relevantes para el presente trabajo se utilizó un espectrómetro Nicolet Mod. MAGNA 560 equipado con un separador de haz de KBr ($7000\text{-}350\text{ cm}^{-1}$) y un detector de telururo de cadmio y mercurio enfriado con nitrógeno líquido. El software utilizado fue el Omnic. Se registraron espectros IR por transmisión de recubrimientos depositados sobre discos de KBr, utilizando discos sin recubrir como fondo. Cada espectro fue el resultado del promedio de 256 barridos.

3.1.2.2. Caracterización mecánica

Adherencia

De acuerdo a la American Society for Testing Materials (ASTM) [71] , la adherencia se define como la condición por la cual dos superficies se mantienen unidas por fuerzas de carácter atómico, por fuerzas de anclaje mecánico o por ambos efectos simultáneamente. La adherencia es uno de los atributos más importantes un recubrimiento, por cuanto determina predominantemente su comportamiento funcional. Las fallas de adherencia de un recubrimiento pueden ser de tipo adhesivo (falla a nivel de la interfaz recubrimiento-substrato) o cohesivo (fractura en material de recubrimiento y/o sustrato) [23]. En este último caso, si la falla se extiende también a la interfaz, se denomina de tipo cohesivo-adhesivo. La adherencia de una película a un sustrato depende de numerosos factores, siendo los más importantes la naturaleza de los materiales del recubrimiento y del sustrato, la rugosidad superficial del sustrato y las características del proceso de deposición [23].

Existen numerosos métodos para determinar la adherencia de un recubrimiento a un sustrato [72]. Algunos de estos métodos permiten determinar cuantitativamente la tensión de falla de adherencia (por tracción o por corte) a nivel de la interfaz, si bien sus resultados están sujetos a errores experimentales significativos por dificultades técnicas intrínsecas a su aplicación. Por otra parte, no existen métodos suficientemente precisos para determinación cuantitativa de fallas cohesivas de adherencia. Por estas razones, en la práctica es frecuente el uso de métodos cualitativos, que

permiten obtener un valor de referencia de la adherencia con fines comparativos, en tanto el ensayo se realice en las mismas condiciones.

Una prueba cualitativa de adherencia utilizada frecuentemente en la industria óptica para lentes orgánicos recubiertos es la de la "cinta adhesiva" [23]. En este caso, se pega una cinta adhesiva con un determinado poder adhesivo sobre el recubrimiento, y se la quita en dirección perpendicular al mismo en un tiempo dado. La cantidad de material de recubrimiento removido por la cinta da una medida de la bondad de la adherencia del mismo. El poder adhesivo de la cinta, la superficie de contacto, el tiempo de quitado de la cinta y la preparación de la superficie de contacto del recubrimiento, están definidos por normas. Esta prueba califica fundamentalmente la adherencia del recubrimiento a nivel de la interfaz con el sustrato. La figura 3.3. ilustra esquemáticamente la prueba de adherencia en base a la técnica de cinta adhesiva.

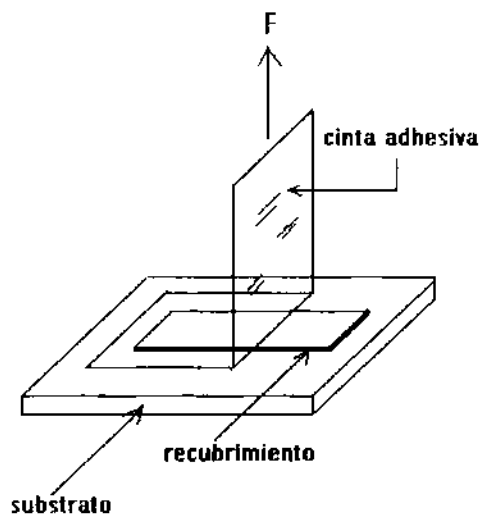


Fig. 3.3. Ilustración esquemática de la prueba de adherencia por cinta adhesiva

En el presente trabajo, se utilizó esta prueba de acuerdo a las condiciones exigidas por la norma MIL-M-13830B. Esta norma exige pegar una cinta adhesiva de 10 a 12 mm de ancho sobre el recubrimiento, en una longitud de 25 mm, con una fuerza adhesiva de 9.8 N en la superficie de contacto. La cinta debe despegarse luego manualmente, tirando de uno de sus extremos en dirección perpendicular al sustrato, con distintos tiempos de remoción (remoción lenta: 2-3 seg, rápida: 1 seg, brusca: $\ll$ 1 seg), que representan diferentes grados de intensidad del ensayo. La norma exige que, para ser satisfactorio, el recubrimiento no debe mostrar fallas de adhesión bajo una inspección visual.

Dureza

La dureza de una película se determina utilizando un indentador con una punta dura –usualmente diamante- para producir una deformación elasto-plástica en su superficie utilizando una fuerza conocida. La dureza se define, en esas condiciones, como el cociente entre la fuerza aplicada y la superficie de la impronta [72]. Existen diferentes geometrías de la punta del indentador que determinan variantes prácticas de esta técnica y diferentes escalas de medición de la dureza. Así, por ejemplo, se define la dureza Vickers (Hv) como la que resulta de utilizar un indentador piramidal de sección cuadrada en donde la superficie de la impronta se toma como la superficie total deformada. Hv se expresa usualmente en unidades de kg/mm^2 , o bien en GPa. En el caso de la dureza Knoop (Hk), se utiliza un indentador piramidal con diferentes diagonales y se toma la proyección plana de la superficie de la indentación. Se utilizan también indentadores esféricos en el caso de dureza Brinell y dureza Rockwell.

Uno de los principales problemas al medir la dureza de una película delgada es que usualmente la deformación elasto-plástica producida por el indentador no sólo afecta a la película sino también al sustrato de soporte. Como regla general, si la profundidad de la impronta supera un 10% del espesor del recubrimiento, la dureza medida contiene contribuciones tanto de la película como del propio sustrato y, en esas condiciones, la dureza medida se denomina "dureza compuesta". Si bien existen modelos semi-empíricos para obtener la dureza propia de la película conociendo el valor de la dureza compuesta y el módulo de elasticidad y tensión de fluencia de los materiales del recubrimiento y de la película [73], en general los valores calculados están sujetos a errores difíciles de estimar. Una alternativa para medir en forma directa la dureza de una película delgada es aplicar una fuerza de indentación suficientemente pequeña como para que la deformación producida sea apreciablemente menor que el 10% del espesor del recubrimiento. Este resultado puede lograrse utilizando cargas de indentación muy inferiores a 1 gr y los equipos a tal efecto se denominan nanodurómetros o nanoindentadores.

En el presente trabajo la dureza de las películas producidas se midió utilizando un nanoindentador marca Hysitron Mod. Triboscope en el Departamento de Ingeniería de Procesamiento de Materiales de la Universidad de Nagoya, Japón. Independientemente, se realizaron mediciones en la CNEA utilizando un microdurómetro Akashi Mod. MVK-H2, con una carga mínima de indentación de 1g. Este calcula automáticamente la dureza Vickers en base a la relación entre la carga aplicada y la superficie de la impronta, que se determina en base a un microscopio óptico conectado a un monitor de video.

Espesor

Se utilizó un perfilómetro mecánico Mitutoyo Mod. Surftest SV-400 para la determinación del espesor de las películas, empleando a ese efecto el escalón generado en la transición entre la superficie enmascarada por el soporte del substrato y la superficie recubierta. El sensor se desplaza sobre la superficie a medir a lo largo de una línea recta con velocidad constante y presenta los resultados automáticamente en forma impresa, indicando los valores de interés de rugosidad y el perfil de rugosidad (eje Y) en función de la distancia lineal recorrida. El error de medición instrumental es del orden de $0.05\ \mu\text{m}$.

3.1.2.3. Caracterización óptica

Índice de refracción

El método utilizado corrientemente para medición del índice de refracción de películas delgadas transparentes es el de elipsometría [74]. Este método utiliza un haz de luz incidente polarizado y determina el cambio de amplitud y de fase de las componentes perpendicular y paralela del campo eléctrico (con respecto al plano definido por los haces incidente y reflejado) del haz reflejado, resultante de la reflexión en la superficie recubierta. Estos cambios contienen información sobre el espesor de la película y sobre sus propiedades ópticas, lo que permite determinar su índice de refracción. La Fig.3.4. ilustra esquemáticamente la técnica de elipsometría.

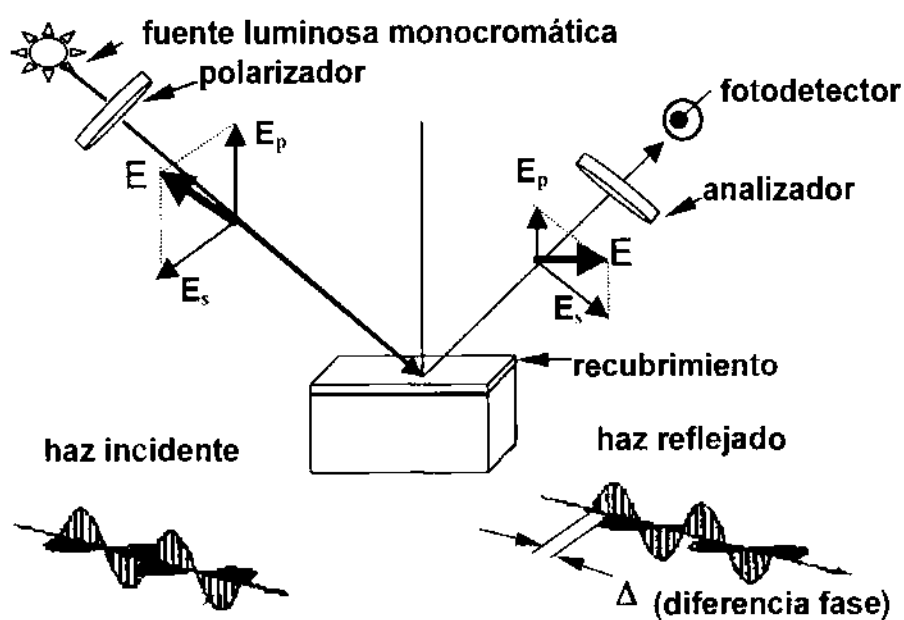


Fig.3.4. Ilustración esquemática de la técnica de elipsometría

De acuerdo a la ecuación fundamental de la elipsometría [74], la relación entre los coeficientes de reflexión de Fresnel para luz polarizada, en la dirección paralela y perpendicular al plano que contiene los haces incidente y reflejado, r_p y r_s , respectivamente, puede escribirse:

$$r_p/r_s = \tan \psi \times \exp(i\Delta)$$

donde ψ es el denominado ángulo elipsométrico y Δ es la diferencia de fase entre las oscilaciones perpendicular y paralela del campo eléctrico del haz reflejado. El elipsómetro mide ψ y Δ y en base a la ecuación indicada arriba puede calcularse el índice de refracción del material del recubrimiento.

En el presente caso, se utilizó un elipsómetro marca Nikon modelo NPDM-1000 con un láser de He-N4 (632.8 nm) como fuente luminosa, perteneciente al Departamento de Ingeniería de Procesamiento de Materiales de la Universidad de Nagoya, Japón.

Transmisión de radiación óptica

Se utilizó un monocromador de barrido en el rango óptico SPEX Mod. 1870 (CNEA), con el que se registró la transmisión de substratos recubiertos y sin recubrir en el rango de 400-650 nm en condiciones de baja resolución espectral ($\sim 1\text{nm}$). La intensidad de la radiación observada se detectó utilizando un tubo fotomultiplicador RCA IP-28 y las señales se registraron utilizando un graficador X-Y marca Hewlett Packard Mod. 7045A. Se utilizó óptica de cuarzo para la ventana de observación del plasma y para enfoque de la radiación emitida.

3.1.2.4. Caracterización de comportamiento

Desgaste

El desgaste puede definirse como un proceso de remoción de material superficial como resultado del contacto entre dos cuerpos en movimiento relativo [75]. Existen diferentes mecanismos que contribuyen al desgaste, entre los que pueden citarse el desgaste abrasivo, el adhesivo, el corrosivo, el de impacto, el de fatiga y el producido por alta temperatura [75]. Las condiciones del contacto determinan los mecanismos dominantes en el desgaste y las características del daño al material. El resultado final de los

procesos indicados es similar, en cuanto produce una pérdida de comportamiento funcional del material, ya sea éste un sólido homogéneo o un cuerpo recubierto.

Desde el punto de vista del presente trabajo, el mecanismo relevante es el desgaste abrasivo. Este se produce cuando la superficie de uno de los cuerpos en contacto es más dura que la del otro (desgaste abrasivo de dos cuerpos) o cuando se introducen partículas duras en la zona de contacto entre ambos (desgaste abrasivo de tres cuerpos). En estas condiciones, las asperezas de la superficie dura o las partículas duras deforman y penetran en la superficie más blanda, removiendo material y dejando surcos o rayas en su superficie. Dentro del desgaste abrasivo, suelen reconocerse tres modos fundamentales de remoción de material [75]:

- Abrasión por rayado (*scratching abrasion*): este es el modo menos severo, en el que el desgaste se produce por la acción de rayado de la superficie por asperezas o partículas duras de geometría cortante que deslizan sobre la superficie. El daño resultante depende de la velocidad, de la geometría y de la dureza de las partículas abrasivas, y de la fuerza de contacto con la superficie y de sus propiedades mecánicas [76].
- Abrasión por tercer cuerpo (*grinding abrasion*): esta es una forma más severa de desgaste que se produce cuando partículas duras quedan atrapadas entre dos superficies en movimiento. Las partículas pueden fragmentarse si las fuerzas de compresión son suficientemente grandes y remover material de las superficies y eventualmente producir fallas cohesivas del material superficial.
- Abrasión por corte (*gouging abrasion*): este es el tipo más severo de desgaste abrasivo y se produce cuando a los modos de abrasión ya

descriptos se agregan fuerzas de impacto, lo que produce un efecto similar al de una herramienta de corte actuando sobre la superficie [76].

- En el caso de recubrimientos duros sobre lentes orgánicos, el desgaste puede incluir, en principio, los tres modos de daño indicados. No obstante, con un cuidado adecuado, el mecanismo de daño más frecuente es el de abrasión por partículas duras durante la limpieza del lente, ya sea como resultado de arrastre de partículas de polvo y de otros contaminantes sólidos adheridos electrostáticamente a su superficie, o bien por efecto de partículas duras presentes en el material de limpieza del lente.

Existen diferentes técnicas para evaluar el daño por abrasión de recubrimientos sobre lentes orgánicos, cuyo común denominador es la utilización de un material abrasivo (polvo abrasivo, papel de lija, arena, lana de acero) que se aplican sobre la superficie a ensayar utilizando diferentes geometrías y fuerzas de contacto de acuerdo a normas de ensayo preestablecidas, tales como las ASTM D 4060, ASTM 1424 A, ASTM D 1242 B, ASTM G 65, entre otras [77], [78], [79]. La pérdida de material (peso) de la muestra luego del ensayo o la pérdida porcentual de transmisión de radiación óptica de la zona desgastada (*haze*), se toman como indicadores cuantitativos del desgaste sufrido.

Dado que las condiciones de los ensayos indicados no son estrictamente las mismas que las que determinan el rayado del recubrimiento de un lente orgánico en la práctica, no existe un criterio único de evaluación de este tipo de comportamiento. En adición, la dificultad de reproducir con precisión las condiciones de ensayo con diferentes equipos de un mismo tipo, afecta la comparación de resultados obtenidos por distintos laboratorios. Un ensayo

adicional y de uso frecuente de caracterización de comportamiento de desgaste es el basado en pruebas de rayado [77],[78] y [79]. Este ensayo constituye una buena aproximación a los procesos que ocurren durante el desgaste abrasivo de un material, es altamente controlable y, en el caso particular del estudio por rayado de recubrimientos para lentes orgánicos, constituye una aproximación razonable a las condiciones prácticas de daño que sufre este tipo de materiales.

En el presente trabajo se utilizó un equipo de rayado RHESCA modelo CSR-02. El equipo es apto para películas delgadas y utiliza un indentador de diamante de 5 μm de radio, que tiene la posibilidad de oscilar transversalmente a la dirección de rayado con amplitud variable (0-100 μm). El indentador permanece en una posición fija, en tanto la muestra desliza bajo el mismo montada sobre una plataforma inclinada móvil, que se desplaza con velocidad controlable (3-30 $\mu\text{m}/\text{seg}$). La velocidad de aplicación de la carga depende de la inclinación de la plataforma y de la velocidad de avance de la plataforma móvil. El equipo está controlado digitalmente. Esto permite determinar la carga aplicada en cada punto de la raya y la longitud de la misma. La raya puede observarse con un microscopio óptico conectado a un monitor de video. En base a la observación visual de la raya, puede determinarse la "dureza de rayado H_r " (*scratch hardness*), definida como la relación entre la carga aplicada en un punto dado de la raya y el ancho de la misma en ese punto, elevado al cuadrado [77]. La dureza de rayado constituye un parámetro de referencia para evaluar la resistencia a la abrasión por rayado de la superficie del recubrimiento.

En forma complementaria, se utilizó un equipo de desgaste esférico CSEM tipo Calotest (CNEA) y otro de desgaste por rayado (Departamento de

Ingeniería de Procesamiento de Materiales de la Universidad de Nagoya, Japón) para realizar estudios comparativos del desgaste de los recubrimientos producidos en relación a una oblea de silicio en iguales condiciones de ensayo.

Impacto

Las pruebas de impacto se realizaron de acuerdo a la reglamentación 21 CFR 810.410 de la FDA (Food and Drug Administration, EE.UU.) para lentes orgánicos de uso regular (*dress eyewear*). Esta reglamentación exige dejar caer una esfera de acero de 15.9 mm (5/8") de diámetro y 16 g de peso desde una altura de 130 cm (50") sobre el recubrimiento y observar daños por fractura o saltado de material de su superficie. De no registrarse daño alguno, el recubrimiento pasa la prueba de impacto.

Shock térmico

Se entiende por "shock térmico" una variación brusca de la temperatura del conjunto recubrimiento-substrato, realizada por inmersión en un líquido a alta temperatura seguida por inmersión en líquido a temperatura ambiente, en forma cíclica y por un cierto número de veces. Esta prueba, por su severidad, es de fundamental importancia para determinar la capacidad del recubrimiento para mantener su integridad estructural y adherencia.

La resistencia al shock térmico se evaluó sumergiendo el substrato recubierto en una solución de agua salina (5% de ClNa en peso) a 100 °C durante un tiempo de 1 minuto, seguido de su inmersión en agua de red a temperatura ambiente por 1 minuto. Este procedimiento se repitió 10 veces en forma

consecutiva. Las muestras se observaron posteriormente con un microscopio con una magnificación de 1000X a fin de detectar fracturas en la película. El criterio de aceptabilidad fue la ausencia total de fracturas en la totalidad del recubrimiento.

3.1.3. COMPUESTOS ORGANOSILICONADOS UTILIZADOS (PRECURSORES)

Se emplearon los compuestos usuales para este tipo de recubrimientos (i.e.: TEOS, TMS y TMOS), provistos por el Laboratorio de Ingeniería de Procesamiento de Materiales de la Universidad de Nagoya, Japón. y otros no usuales, provistos por Dow Corning de Argentina, que apoyó esta investigación desde sus comienzos. Estos últimos (HMDS, HTMOS, VTS y GPS), con pocos antecedentes de uso, presentan características generales de interés para el presente trabajo.

Los compuestos seleccionados presentan en su composición química uno o mas átomos de Si, componente esencial del recubrimiento, tienen baja toxicidad e inflamabilidad y no son corrosivos, por lo que se los puede manipular sin precauciones especiales. Asimismo, su temperatura de ebullición es baja, lo que permite evaporarlos con facilidad, y sus vapores son fácilmente ionizables, lo que permite formar plasmas estables en un amplio rango de presiones y potencias de radiofrecuencia. Aunque existe una gran variedad de compuestos similares clorados potencialmente aptos para el proceso de interés, éstos fueron desechados por ser corrosivos y, por tanto, perjudiciales para los materiales de la bomba rotativa de vacío del reactor de plasma.

Los compuestos utilizados se listan a continuación, indicando en paréntesis el nombre comercial de los mismos de acuerdo a Dow Corning. En particular, el MTMOS fué el más utilizado en las experiencias de esta tesis.

Nombre	Fórmula química	Designación abreviada
Tetraethoxysilane	$(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$	TEOS
Tetramethylsilane	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	TMS
Tetramethoxysilane	$(\text{OCH}_3)_4\text{Si}$	TMOS
Hexamethyldisilazane	$\text{CH}_3\text{SiNHSiCH}_3$	HMDS (Z6079)
Methyltrimethoxilane	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(Z6070)
Vinyltrimethoxysilane	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	VTMOS (9-6300)
Glycidoxypropyltrimethoxysilane	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	GP(Z6040)

3.2. EXPERIENCIAS REALIZADAS

3.2.1. Metodología Experimental.

Partiendo del objetivo fijado para el presente trabajo, descrito en el Punto 1.3. se realizó un conjunto de experimentos tendientes a determinar el efecto

de distintas variables del proceso sobre las propiedades de los recubrimientos producidos, a efectos de determinar empíricamente el rango de condiciones de deposición compatibles con las propiedades de interés de los recubrimientos, discutidas previamente en el punto de referencia y, al mismo tiempo, entender los mecanismos físico-químicos responsables de estos resultados con miras a optimizar el proceso de deposición.

Las variables del proceso estudiadas en estas experiencias fueron el flujo relativo de los gases de trabajo, la presión de la mezcla gaseosa, la potencia de radiofrecuencia, y el tiempo de proceso. Se utilizaron todos monómeros portadores de silicio mencionados precedentemente (con y sin vehiculización por Ar y CH₄) y sustratos de policarbonato. Por otra parte, se mantuvo constante la geometría del equipo y la posición relativa del sustrato con respecto al plasma y a la tobera de ingreso del monómero. En relación al estudio del efecto de las variables del proceso, se adoptó la metodología de realizar varias deposiciones modificando una sola variable dentro de un rango amplio de valores en tanto se mantenían valores "constantes" para el resto de las variables. En general, dada la interdependencia entre algunas de las variables consideradas (i.e.: en las presentes experiencias, dada la falta de sistemas automáticos de regulación, la presión variaba con el flujo relativo de gases y también la potencia de RF estaba vinculada a la presión como resultado de variaciones en la disipación de potencia en el plasma), resultó casi imposible estudiar rigurosamente el efecto de una única variable sobre las condiciones de deposición. Sin embargo, los experimentos realizados permitieron inferir cualitativamente el efecto general de las variables consideradas sobre las propiedades de interés de los recubrimientos producidos. En particular, a medida que se fue ganando experiencia, fue posible predecir la tendencia de comportamiento de las diferentes variables,

lo que permitió, en las últimas fases de la investigación, acotar las experiencias de manera más ordenada, disminuyendo la cantidad de ensayos necesarios para obtener los resultados buscados.

3.2.2. Experiencias específicas realizadas.

Se realizó un conjunto de experiencias aplicando la metodología general descrita en el punto anterior, partiendo de condiciones iniciales fijadas tentativamente y que se fueron modificando luego, en función de los resultados obtenidos y la experiencia adquirida. Este conjunto de experiencias pueden describirse como sigue:

- experiencias con vehiculización del monómero (dos monómeros)
 - vehiculización con Ar
 - vehiculización con CH₄
- experiencias sin vehiculización del monómero (varios monómeros)
 - producción de monocapas elásticas
 - producción de monocapas duras
 - producción de películas de composición variable

Se describen a continuación los aspectos más relevantes de cada uno de estos conjuntos de experiencias.

3.2.2.1. Producción de recubrimientos con vehiculización del monómero con Ar y aporte de O₂ solamente.

Se utilizó argón de alta pureza (99.999%) que se inyectó en el recipiente del monómero para vehiculizarlo. El caudal de argón se determinó en base a un

controlador automático de flujo y el flujo del monómero se podía calcularse en base a la relación de presiones parciales del argón y el monómero. En estas experiencias, el recipiente del monómero se mantuvo a temperatura ambiente y se utilizaron TEOS (Tetraetoxysilano- $\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$) y, alternativamente, GPS (Z6040 – Glycidoxypopyltrimetoxysilano - $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), como portadores de silicio. En estas experiencias, se utilizó solamente oxígeno como gas reactivo.

En estas condiciones, se produjeron recubrimientos utilizando como variables del proceso la potencia de RF (300-1200 W), la presión de trabajo (150- 500 mTorr) y los caudales de oxígeno (25 -100 sccm) y de Ar-TEOS o Ar-GPS (5-20 sccm) en forma independiente. Partiendo de la base de que la presión de vapor de TEOS a temperatura ambiente es del orden de 1.5 Torr y de que la presión de argón en el recipiente que contiene el TEOS era de 760 Torr, se calculó el flujo de TEOS (Γ_{TEOS}) en base a la relación $\Gamma_{\text{TEOS}} = \Gamma_{\text{Ar}} (p_{\text{TEOS}}/p_{\text{Ar}})$, en la hipótesis de que la relación de flujos saliente del recipiente de TEOS es igual a la relación de presiones en el mismo. Los resultados obtenidos fueron similares para ambos monómeros.

Los resultados de estas experiencias se discutirán en la Sección 4.1.1. del presente trabajo. Es oportuno indicar aquí, no obstante, que la utilización de Ar como gas vehiculizante del monómero produjo películas con un alto contenido de SiO_2 , tal como se determinó por XPS, que se fracturaban espontáneamente para espesores de recubrimiento superiores a $\sim 0.2 \mu\text{m}$ para ambos monómeros. Por esta razón, se optó por abandonar las experiencias de vehiculización con argón y se decidió utilizar metano como gas vehiculizante, a fin de obtener una película con mayor contenido de carbono y mejorar sus

propiedades elásticas. Este cambio apunta a alcanzar un mayor espesor de recubrimiento sin fallas por fractura.

3.2.2.2. Producción de recubrimientos con vehiculización del monómero con CH₄ y aporte de O₂ solamente.

Estas experiencias fueron similares a las indicadas en 3.2.2.1., utilizando CH₄ en lugar de argón y TEOS y Z6070 como monómeros. En ambos casos, se utilizó la potencia de RF (300-1200 W), el caudal de gases (O₂: 25 -100 sccm, CH₄-TEOS o CH₄-Z6040: 5-20 sccm) y las relaciones de caudales O₂/CH₄-monómero como variables del proceso. El caudal del monómero se calculó de acuerdo a lo indicado en el punto precedente. Las experiencias se realizaron para diferentes valores de la presión total de la mezcla gaseosa (150, 250, 400 y 500 mTorr). En este caso, las fallas por fractura de la película se produjeron para espesores de $\sim 1 \mu\text{m}$.

La mejora en el espesor de falla de la película confirma una mayor elasticidad, que puede vincularse a la mayor concentración de carbono con respecto al caso de vehiculización con argón. No obstante, este incremento se consideró insuficiente a los efectos del presente estudio. En adición, como se discutirá en 4.1.2., se determinó que el incremento de la concentración de carbono en la película no respondía tanto al incremento del flujo de carbono en el reactor como a la concentración de los restantes compuestos reactivos. Desde este punto de vista, la vehiculización del monómero con metano –o con cualquier otro gas- demostró ser inadecuada para controlar independientemente el flujo de los distintos componentes de la mezcla gaseosa y, en particular, para alcanzar un alto flujo de ingreso del monómero al reactor. Finalmente, la baja

velocidad de deposición de la película ($\sim 0.5 \mu\text{m/h}$) hizo evidente la necesidad de reemplazar la bomba rotativa de vacío por otra de mayor velocidad de bombeo, a fin de poder aumentar el caudal de los gases de trabajo y aumentar la velocidad de deposición.

Por lo indicado arriba, se decidió hacer ingresar el monómero por evaporación directa sin utilizar un gas de arrastre, tal como se ilustra esquemáticamente en la Fig.3.1a. y agregar independientemente O_2 y CH_4 como gases reactivos. Asimismo, se decidió incorporar una bomba rotativa de vacío de $65 \text{ m}^3/\text{h}$ de velocidad de bombeo. El incremento de la velocidad de bombeo en un factor de aproximadamente 4 con respecto al utilizado previamente permitió aumentar proporcionalmente los caudales de los gases de trabajo a valores en el rango de 100-500 sccm.

3.2.2.3. Producción de recubrimientos por evaporación del monómero sin gas vehiculizante y aporte de oxígeno y metano como gases reactantes.

A fin de controlar la presión de vapor del monómero, se sumergió la ampolla de vidrio que lo contiene en un baño de agua termalizado, lo que permitió controlar su temperatura dentro de un intervalo de $\pm 1^\circ\text{C}$ alrededor del valor de ajuste fijado, dentro del rango de temperatura comprendido entre 30°C y 80°C . Complementariamente, se calefaccionó la cañería de alimentación del monómero a la tobera de inyección en el reactor de plasma, para evitar su condensación. En estas condiciones, se utilizaron varios monómeros, con aporte de oxígeno y metano, y se produjeron películas de SiOxCy dentro de un amplio rango de valores de las variables del proceso (potencia de RF, presión de la mezcla gaseosa, relaciones de flujo de los gases del proceso).

En líneas generales, el conjunto de experiencias realizadas con incorporación directa del metano demostraron la factibilidad de controlar adecuadamente las propiedades de las películas producidas en base a la regulación del flujo de metano y la importancia de la relación de flujos oxígeno/monómero para obtener películas de propiedades adecuadas a los efectos del presente trabajo. En estas condiciones, se produjeron películas de SiO_xC_y de composición química constante de hasta 10 μm de espesor con diferentes monómeros, con estabilidad estructural en el largo plazo (> 2 años) y resistentes a pruebas de shock térmico, y películas de composición variable en dirección perpendicular al sustrato de hasta $\sim 4 \mu\text{m}$, partiendo de un compuesto elástico de SiO_xC_y aplicado sobre la superficie del sustrato y terminando en la superficie externa con una película dura, con un alto contenido de uniones Si-O-Si. En particular, estas películas también mostraron un buen comportamiento estructural a largo plazo (> 2 años) y pasaron la prueba de shock térmico.

Las muestras obtenidas en este conjunto de experiencias se caracterizaron utilizando las técnicas descritas anteriormente en el Punto 3.1.2. En particular, en estas experiencias se analizó en detalle el mecanismo de formación de silanol (Si-OH) para el caso de películas elásticas y el efecto de la relación entre los flujos de oxígeno y del monómero de trabajo sobre la formación de las mismas.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. RESULTADOS SOBRE EL PROCESO DE RECUBRIMIENTO

4.1.1. Efecto del modo de inyección del precursor sobre la elasticidad de la película

En este punto, se discuten las experiencias y resultados que determinaron la modalidad de inyección del precursor y gases reactivos en el presente trabajo.

4.1.1.1. Recubrimientos formados con O₂ y TEOS vehiculizado con Ar

Estas experiencias se realizaron en las condiciones de deposición descriptas previamente en 3.2.2.1. Considerando que en dichas condiciones no fue posible evitar fallas por fisura espontánea del recubrimiento para espesores de la película superiores a los 0,2 µm, se decidió determinar la composición química del compuesto obtenido, en busca de una explicación de este resultado. A tal efecto, se utilizó la técnica de espectroscopia de electrones generados por rayos X (XPS) y se analizaron los espectros de los elementos identificados. La Fig. 4.1 muestra un espectro amplio (*wide*) de una película típica producida utilizando TEOS como precursor.

El espectro ilustrado está caracterizado por picos XPS de silicio, oxígeno y carbono, todos ellos elementos constitutivos de la molécula de TEOS [(OC₂H₅)₄Si]. El pico de Ag corresponde a la pintura de pegamento de la muestra. A efectos de determinar el estado de composición química de los

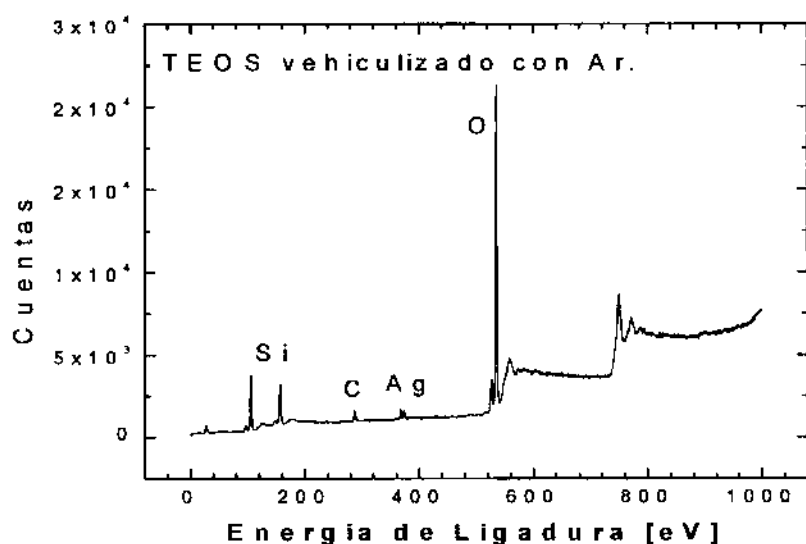


Fig.4.1. Espectro amplio de XPS de un recubrimiento producido en base a O_2 (50 sccm) y TEOS (0.02 sccm) vehiculizado con Ar (10 sccm)

misimos, se analizaron los espectros de los picos individuales (narrow) de estos elementos, medidos con alta resolución en energía.

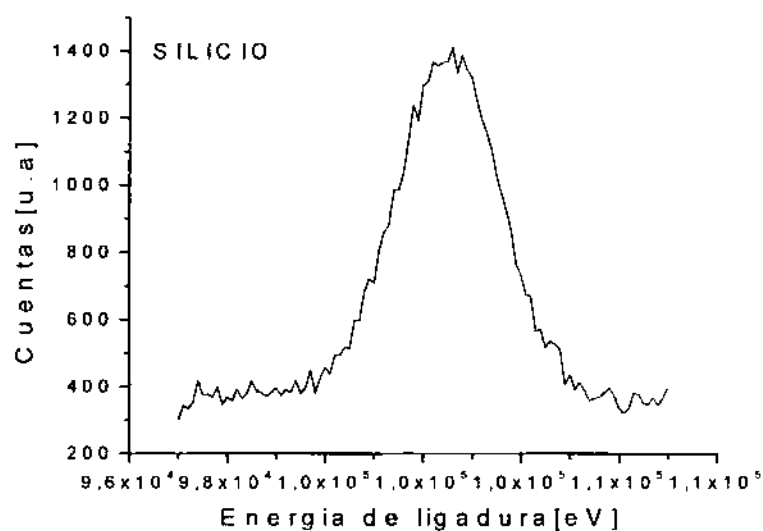


Fig.4.2. Espectro angosto correspondiente a Si 2p de la película producida con O_2 y TEOS vehiculizado con Ar

En el espectro de la Fig. 4.2, la energía de ligadura de 102.6 ± 0.2 eV coincide con la correspondiente a SiO_2 formado por oxidación térmica de Si, y difiere substancialmente de la del Si puro (99.2 eV) y de la de otros óxidos de Si tales como SiO (102.5 eV), Si_2O (100.9 eV) y Si_2O_3 (103.1eV) [80], [81].

La formación de SiO_2 también está corroborada por el espectro de O 1s, ilustrado en la Fig. 4.3. que presenta un pico bien definido con una energía de ligadura de $532,4 \pm 0.1$ eV, propio de la combinación del oxígeno con silicio formando dióxido de silicio [81].

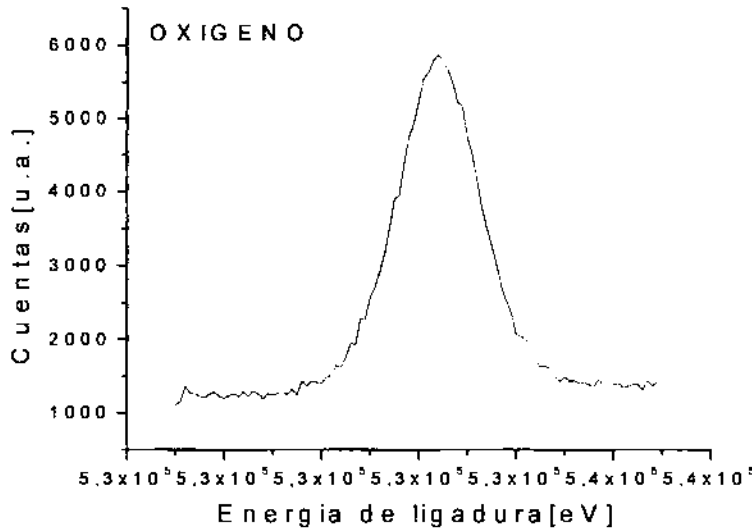


Fig.4.3. Espectro de O 1s de la película producida con O_2 y TEOS vehiculizado con Ar

La Fig.4.4. ilustra el espectro de C 1s, que puede aproximarse en base a la superposición de dos picos, uno de ellos con una energía de ligadura de 283.5 ± 3 eV, atribuible a la existencia de uniones Si-C [82] y otro, con una energía de 284.5 ± 3 eV, que puede atribuirse a uniones C-C o C-H [82]. De hecho, la presencia de compuestos de carbono tales como SiC, SiCH₃, CH₃ y CH₂ en recubrimientos organosiliconados está confirmada en el presente trabajo en base a mediciones por XPS y FTIR, tal como se indica en los puntos 4.1.1.1. y 4.1.1.3. del presente capítulo.

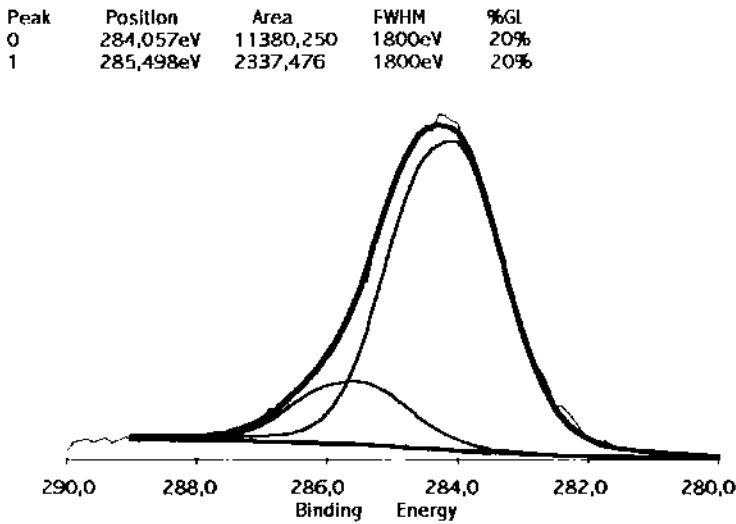


Fig.4.4. Espectro angosto de C 1s (línea gruesa) y deconvolución de los picos constituyentes (energía de ligadura en eV; amplitud: U.A.)

En base a los resultados obtenidos por XPS, puede concluirse que las películas producidas utilizando una mezcla gaseosa de oxígeno y TEOS vehiculizado con argón están formadas mayoritariamente por SiO₂, con compuestos adicionales minoritarios de carbono. En estas condiciones, considerando la gran diferencia entre el coeficiente de expansión térmica de una película de

SiO_2 con respecto al material orgánico del sustrato, según lo señalado en 1.2. y su falta de elasticidad, resulta evidente que las fallas cohesivas y de adherencia observadas son un resultado directo de las propiedades termomecánicas de la película. Estas propiedades las hacen inadecuadas como recubrimientos duros protectores para lentes de policarbonato o de CR39 [18], [35]. Una conclusión adicional de estas experiencias es que la concentración de carbono que aporta el TEOS a la película es insuficiente para incrementar su módulo elástico a un valor que le permita acompañar sin fallas los cambios dimensionales del sustrato [7], [47].

Por lo indicado, se decidió reemplazar el Ar por CH_4 para vehiculizar el TEOS, a fin de incorporar carbono adicional a la película e incrementar su elasticidad

4.1.1.2. Recubrimientos formados con O_2 y TEOS vehiculizado con CH_4

En estas experiencias, el interés estuvo centrado en verificar si se producía un incremento en la concentración de carbono en las películas obtenidas y en determinar si este incremento era suficiente para modificar las propiedades elásticas del recubrimiento, al punto de evitar fallas cohesivas o adhesivas del mismo frente a fluctuaciones térmicas propias del medio ambiente.

La Fig. 4.5 muestra un espectro amplio de XPS correspondiente a una película típica obtenida con vehiculización del TEOS con CH_4 .

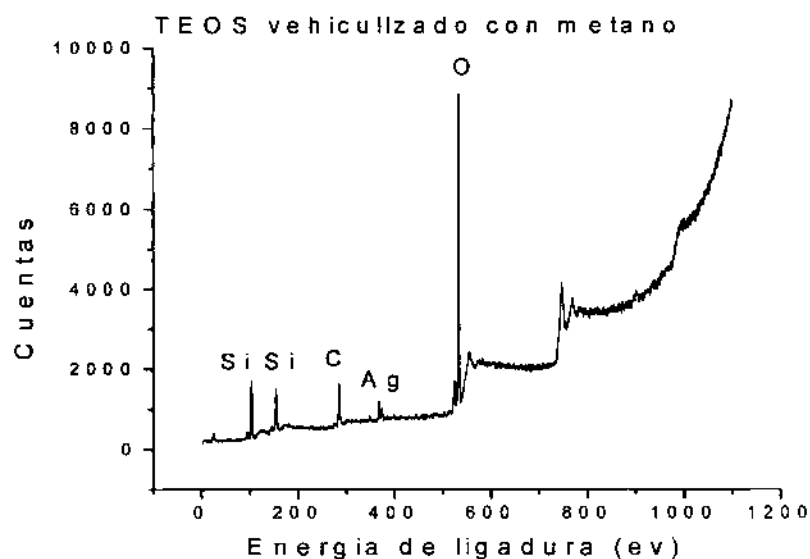


Fig. 4.5. Espectro amplio del recubrimiento producido en base a O_2 (30 sccm) y TEOS (0.02 sccm) vehiculizado con CH_4 (10 sccm).

En el caso de vehiculización con argón, el flujo de carbono que ingresa al reactor es el asociado exclusivamente al TEOS. En esas condiciones, un flujo de argón de 10 sccm corresponde a un flujo de TEOS de ~ 0.02 sccm, de acuerdo al criterio de cálculo indicado en 3.2.2.1. Considerando que cada molécula de TEOS tiene 8 átomos de carbono, el flujo entrante de átomos de carbono es $\Gamma_{\text{carbono}} \sim 0.16$ sccm. Repitiendo el análisis para el caso de vehiculización con CH_4 con un flujo de 10 sccm, el flujo de átomos de carbono que ingresa al reactor resulta $\Gamma_{\text{carbono}} \sim 10.16$ sccm, teniendo en cuenta el aporte de metano y el TEOS. Es evidente, por lo indicado, que en el caso de vehiculización con metano el número de átomos de carbono que ingresa al reactor por unidad de tiempo supera en un factor ~ 100 al correspondiente al del caso de vehiculización con argón. No obstante, comparando las Figs. 4.1. y 4.6. puede observarse que la diferencia entre los respectivos picos de carbono es apenas un factor ~ 5 . Este resultado sugiere que,

independientemente del flujo de carbono incorporado al plasma, su concentración en la película depende de la concentración de los elementos en superficie en condiciones de reaccionar con el mismo. Una vez saturada su capacidad de reacción, el carbono excedente se elimina directamente a través del sistema de vacío bajo la forma de compuestos gaseosos tales como CH_4 , CO_2 , etc.

El cambio introducido en el proceso permitió alcanzar un espesor de recubrimiento del orden de $1\text{ }\mu\text{m}$ sin fisuras en la película. Para espesores mayores, se observaron fallas cohesivas espontáneas del recubrimiento. Puede concluirse, en consecuencia, que la vehiculización del TEOS con CH_4 incrementa la concentración de carbono en la película y su elasticidad, como lo demuestra el mayor espesor del recubrimiento asociado a fallas cohesivas espontáneas, pero no permite por sí sola producir películas que satisfagan los requisitos del presente trabajo. Otra conclusión importante de esta experiencia es que la concentración de carbono en la película no puede incrementarse indefinidamente con un mayor aporte de carbono a la mezcla gaseosa y que existe un límite a dicha concentración, determinado por la concentración de los demás reactantes y por la cinética de reacción. En consecuencia, son los flujos del conjunto de gases reactantes y del monómero los que determinan, en última instancia, las propiedades de la película, para condiciones de proceso dadas.

Es evidente, por lo indicado, que las presentes condiciones de deposición no son adecuadas para alcanzar un espesor de recubrimiento de relevancia práctica. En adición, la vehiculización del TEOS con CH_4 impide controlar independientemente el flujo de ingreso de ambos compuestos al reactor de

plasma y, en particular, limita significativamente el valor del flujo del monómero con respecto al de los gases reactantes, por cuanto éste es una fracción del flujo del gas vehiculizante. Otro problema, no menos importante de acuerdo a lo que se discutirá en el punto 4.1.2, es que al vehiculizar el monómero, la relación de flujos oxígeno/monómero es muy grande (~ 1500 para las condiciones correspondientes a la Fig. 4.5), lo que favorece la formación de silanol. La presencia de silanol también es indeseable desde el punto de vista evitar fallas de la película por fractura y delaminación. Por todas estas razones, se decidió incorporar tanto el oxígeno como el metano en forma individual y no utilizar un gas vehiculizante para el monómero. En estas condiciones, el flujo de ingreso del monómero al reactor de plasma se controló modificando su presión de vapor, sumergiendo el recipiente que lo contiene en un baño de agua cuya temperatura podía ajustarse a voluntad utilizando un termostato. Finalmente, tal como se indicó previamente en 3.2.2.2., se reemplazó la bomba rotativa de vacío del reactor de plasma por otra con una velocidad de bombeo ~ 4 veces superior y una presión última un orden de magnitud inferior a la utilizada hasta este momento, con el principal objetivo de poder utilizar un mayor flujo de gases e incrementar así la velocidad de deposición.

4.1.1.3. Recubrimientos formados por evaporación de TEOS con aporte de O_2 y CH_4 como gases reactivos

En las presentes condiciones, fue posible operar con flujos de gas considerablemente superiores a los utilizados previamente, con valores típicos de 100-400 sccm para O_2 y 200-300 sccm para el monómero, en el rango de presiones propio de las experiencias anteriores. En particular, el cambio más

notable resultante de las nuevas condiciones de trabajo fue el incremento del flujo del monómero en un factor $\sim 10^4$.

La Fig.4.6 ilustra un espectro amplio de XPS para un recubrimiento producido en base a TEOS (230 sccm) y con O₂ (40 sccm) como gas reactivo.

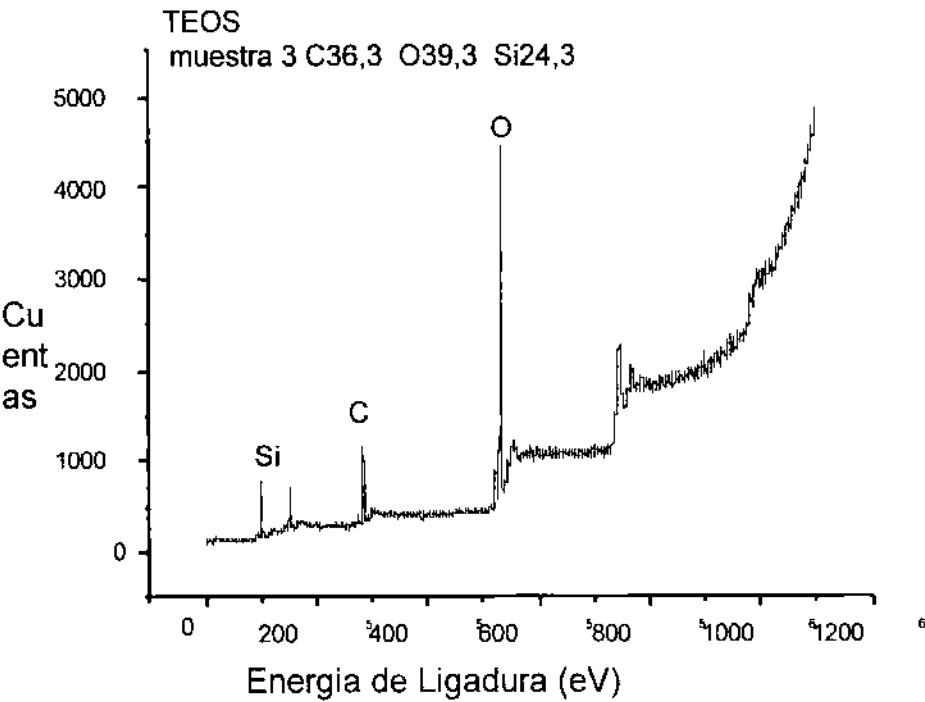


Fig. 4.6. Espectro amplio de un recubrimiento producido en base a O₂ (40 sccm) y TEOS (230 sccm) sin vehiculización y sin aporte de metano.

En las presentes condiciones de ingreso del monómero, la concentración total de carbono en la película es 36.3 % mayor que en el caso de vehiculización con CH₄. Los porcentajes de carbono en la película para los tres métodos de ingreso del monómero estudiados se indican en la Tabla 4.1.

Modo de ingreso del monómero	% total de carbono en la película
vehiculización con argón	7.0
vehiculización con metano	22.5
ingreso directo	36.3

Tabla 4.1. Porcentaje total de carbono en la película (TEOS) para los diferentes modos de ingreso del monómero estudiados, a igualdad de presión de la mezcla gaseosa y de potencia de RF

Es evidente, de los resultados presentados en la Tabla 4.1. que la mayor concentración total de carbono en la película corresponde al caso de ingreso directo del monómero. Aún en condiciones de ingreso directo del monómero en el reactor de plasma, si la concentración total de carbono en la película no es suficientemente alta, es posible observar fracturas espontáneas en la misma. Esta observación está ilustrada en la Fig.4.6, que muestra la imagen de la superficie de dos películas producidas en base a TEOS y oxígeno de aproximadamente el mismo espesor ($\approx 1\mu\text{m}$) y que difieren solamente en su concentración de carbono. Como un resultado general de este estudio, puede concluirse que en las presentes condiciones experimentales y para el caso particular de TEOS como precursor, la concentración de carbono en la película debe ser superior a 36% para asegurar condiciones de estabilidad estructural a largo plazo para espesores del orden de $1\mu\text{m}$.

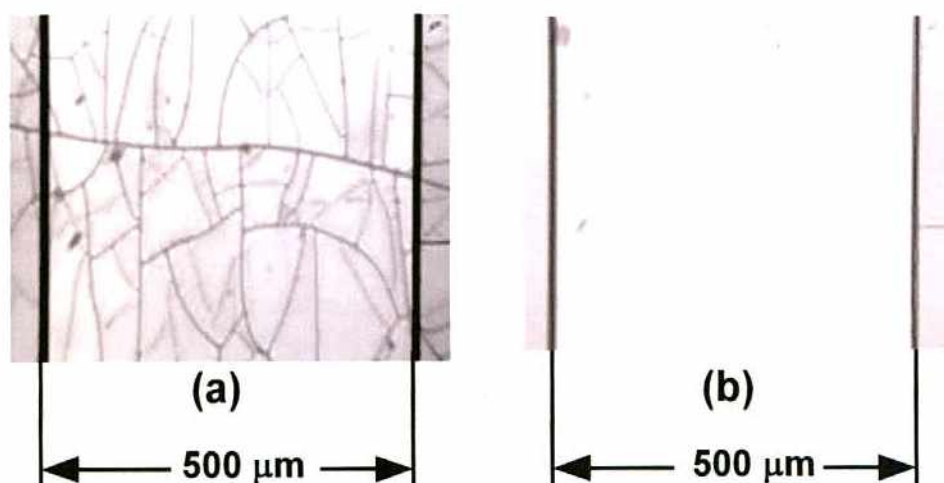


Fig.4.7. Imágenes de la superficie de dos películas de igual espesor producidas en base aTEOS y O₂, con diferente concentración de carbono (a: 22,5% ; b: 36.3%).

Con ingreso directo del monómero y utilizando MTMOS con adición de O₂ y CH₄, fue posible producir películas de composición uniforme de hasta 10 μm de espesor, sin que experimentaran fallas espontáneas por fractura en períodos > 2 años, lo que indica que es posible alcanzar una concentración de carbono en el material compatible con películas elásticas y estables. También fue posible, modificando el flujo de CH₄ durante el proceso de deposición, producir películas de hasta 5 μm de espesor con una concentración variable de carbono en dirección perpendicular al sustrato, comenzando por una película “*primer*” elástica aplicada directamente sobre el sustrato y terminando con una película “*dura*”, de menor concentración de carbono, en la superficie externa del recubrimiento. En el caso de MTMOS, y de la mayoría de los otros monómeros estudiados, se determinó que el agregado de CH₄ es un requisito mandatorio para la formación de películas suficientemente elásticas y estables en el tiempo. Por el contrario, en ausencia de CH₄, las películas experimentan

-en la mayor parte de los recubrimientos producidos- fallas por fractura espontánea a corto o largo plazo.

La Fig. 4.8 ilustra dos espectros de FTIR para películas producidas con MTMOS, con y sin agregado de CH_4 . Puede observarse que en el caso de agregado de metano, el pico de SiCH_3 es apreciablemente mayor que el obtenido sin agregado de CH_4 , lo que está asociado a un mayor contenido total de carbono en la película. En vista de la superposición de los picos de Si-C y de Si-O-Si no es posible discriminar el aumento relativo de cada uno de ellos, si bien es evidente el aumento del pico resultante de esta superposición con el agregado de CH_4 . Finalmente, cabe destacar la importante reducción del pico de silanol (Si-OH) que se produce con el agregado de metano, como así también el aumento del pico de C-H en iguales condiciones. Estos resultados sugieren, en consecuencia, que la incorporación de metano es altamente beneficiosa no sólo como elemento elastizante de la película, sino también porque el incremento de las reacciones Si-C y C-H asociadas a la mayor concentración de carbono abren vías competitivas a las reacciones de formación de silanol, reduciendo por tanto su concentración en la película. De estos resultados puede concluirse que la mayor concentración de C resultante de la incorporación de metano cumple la función dual de incrementar la elasticidad de la película y, simultáneamente, reducir la concentración de silanol.

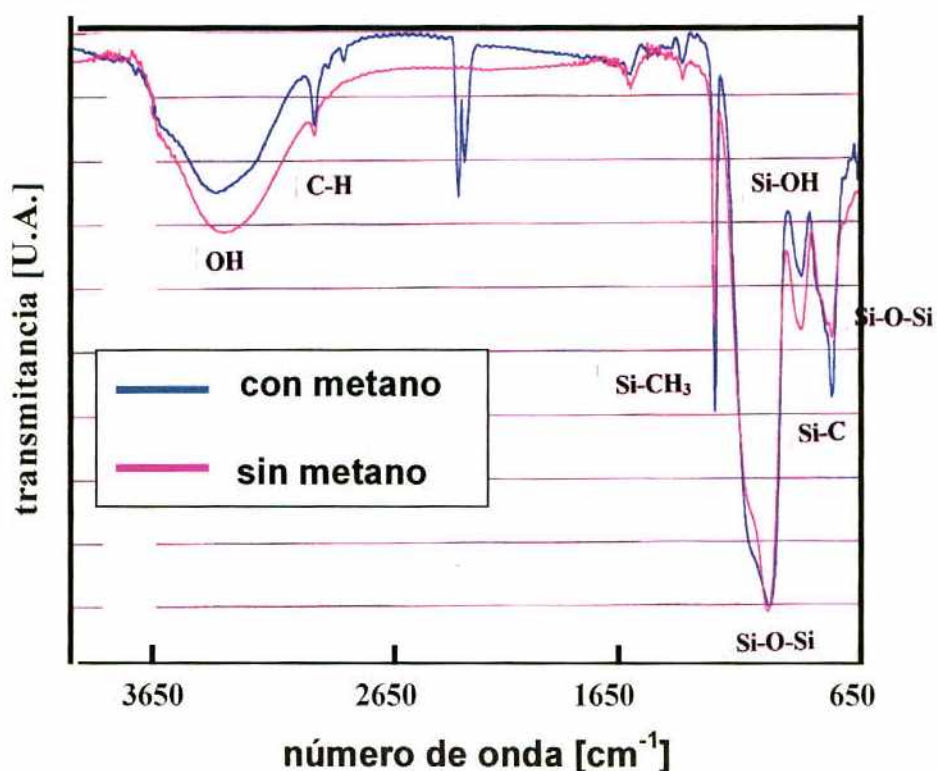


Fig. 4.8. Espectros FTIR de películas de MTMOS con y sin agregado de metano, en presencia de O_2 (500 sccm).

La Fig. 4.9 muestra presenta las fotografías de la superficie de las películas cuyos espectros FTIR se ilustran en la Fig. 4.8, en donde puede apreciarse claramente las microfrazas que se producen en ausencia de CH_4 . Las microfrazas se producen espontáneamente luego del proceso de recubrimiento.

Más allá de estas consideraciones, comparando los espectros amplios de XPS ilustrados en las Figs. 4.5 y 4.6 puede observarse que no existe, en líneas generales, un cambio cuantitativamente importante en la amplitud relativa de los picos de O, C y Si en los casos de inyección directa de TEOS y de su vehiculización con metano.

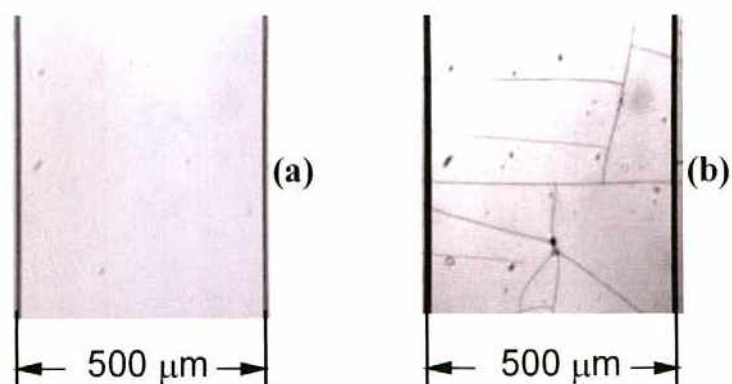


Fig. 4.9. Microfotografías de la superficie del recubrimiento (MTMOS) con (a) y sin (b) agregado de metano.

Considerando que en el caso de inyección directa el flujo total de átomos de carbono ($\Gamma_{\text{carbono}} \sim 1840 \text{ sccm}$) es aproximadamente 181 veces superior al utilizado en el caso de vehiculización del TEOS con CH_4 , que el flujo de átomos de silicio ($\Gamma_{\text{silicio}} \sim 230 \text{ sccm}$) es aproximadamente 11.500 veces superior y que el flujo de átomos de oxígeno ($\Gamma_{\text{oxígeno}} \sim 1000 \text{ sccm}$) es tan sólo 16.6 veces superior al utilizado en dicho caso, cabe preguntarse cuales son las diferencias relevantes entre ambos casos y cómo afectan dichas diferencias las propiedades de la película resultante.

En primer lugar, en el caso de inyección directa del precursor, existe un exceso considerable de concentración de C y de Si en fase gaseosa, en relación al caso de vehiculización del monómero con metano. No obstante, la similitud de las amplitudes de los picos de Si, C y O en los espectros amplios de XPS sugiere que la química de reacciones superficiales para formación de la película no experimenta cambios cuantitativos de importancia en ambos casos. En esas condiciones, en el caso de ingreso directo del monómero, cabe

esperar que sólo una fracción pequeña del silicio y carbono presentes participe en las reacciones de formación de la película (el resto se elimina a través del sistema de evacuación) y que el oxígeno, por su menor concentración relativa, sea la especie que controla la velocidad de reacción. Bajo esta hipótesis, para un flujo dado de oxígeno, la velocidad de reacción -y por tanto la velocidad de deposición de la película- está limitada por la disponibilidad de oxígeno en condiciones de reaccionar con Si y con C, tanto en fase gaseosa como en la superficie del substrato [83]. En estas condiciones, para una presión total de la mezcla gaseosa constante, la velocidad de crecimiento de la película debería variar linealmente con el flujo de oxígeno. Esta hipótesis se verificó experimentalmente para el caso de MTMOS, y los resultados se ilustran en la Fig. 4.10.

Si bien cabría esperar que, para el caso considerado, variaciones menores del

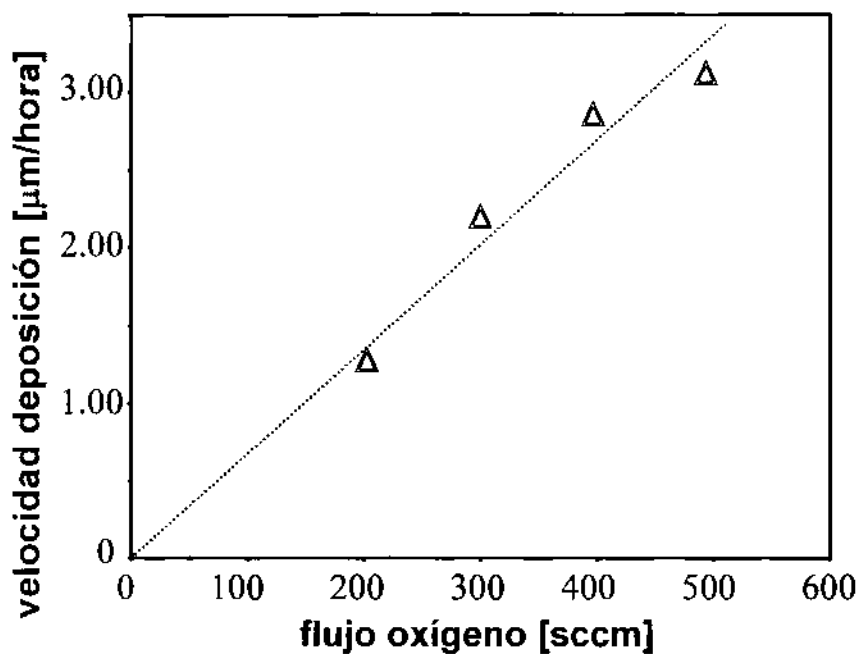


Fig. 4.10. Velocidad de crecimiento de la película (MTMOS)
con el flujo de oxígeno. $P_{\text{RF}} = 1 \text{ kW}$, $p_{\text{total}} = 150 \text{ mTorr}$

flujo de compuestos de Si y de C no tengan un efecto dominante en la determinación de la velocidad de crecimiento de la película, estas variaciones sí pueden tener un efecto importante en la química de reacciones en fase gaseosa y de formación de los compuestos constituyentes de la película, tal como se indicó al discutir la Fig. 4.9.

En adición, a pesar de que la velocidad de crecimiento de la película aumenta en forma prácticamente lineal con el flujo de oxígeno que ingresa al reactor de plasma, existe un límite práctico a los valores del flujo de oxígeno y velocidad de deposición, que está determinado por la velocidad de formación de silanol, según se discute en 4.1.2.

4.1.2. Efectos del flujo de oxígeno sobre la formación de silanol (Si-OH) en la película

En este punto, se discuten los resultados obtenidos sobre el efecto del flujo de oxígeno en la formación de silanol en la película, para flujos constantes de metano y del monómero, y potencia de RF constante.

Una vez lograda la obtención de películas elásticas por medio de una adecuada dosificación de carbono, de acuerdo a lo discutido precedentemente en 4.1, se observó que, en ciertos casos, se producían fallas por fractura espontánea del recubrimiento después de un tiempo de días o semanas posteriores a la deposición. Este fenómeno se atribuyó tentativamente a la presencia de silanol (Si-OH) en la película, según lo expuesto en 2.5. A fin de confirmar esta hipótesis, se realizó un estudio detallado de los grupos funcionales de composición de las películas producidas, utilizando la técnica de

espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). En esas condiciones, se produjeron películas delgadas de SiO_xC_y utilizando diferentes precursores (Methyltrimethoxysilano $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, Tetramethoxysilano $(\text{OCH}_3)_4\text{Si}$, Tetraethoxysilano $(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$, Tetramethylsilano $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, Hexamethyldisilazano $\text{CH}_3\text{SiNHSiCH}_3$ y Vinyltrimethoxysilano $\text{C}_2\text{H}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) en un amplio rango de condiciones experimentales. En lo que sigue, nos limitaremos al análisis de los resultados obtenidos con Methyltrimethoxysilane (MTMOS), con una potencia de RF de 1kW y flujos constantes de MTMOS (230 sccm) y de CH_4 (300 sccm), con un flujo de oxígeno variable entre 100 y 500 sccm [84]. Dado que el reactor RPECVD utilizado no tenía un control automático de presión al incrementarse el flujo de oxígeno, la presión de trabajo se incrementó de 80 a 140 mTorr al aumentarse el flujo de oxígeno de 100 a 500 sccm. Para flujos de oxígeno inferiores a 300 sccm, se obtuvieron películas relativamente blandas y elásticas, apropiadas como una interfaz entre el substrato de PC y una película externa dura. Para flujos superiores al indicado, se obtuvieron películas de creciente dureza y menor elasticidad. Ninguna de las películas producidas experimentó fallas espontáneas a largo plazo (> 24 meses), con la excepción de aquellas producidas con flujos de oxígeno superior a 500 sccm. Por el contrario, sólo las producidas con un flujo de oxígeno inferior a 200 sccm pasaron sin inconvenientes la prueba de shock térmico. Estas fallas son atribuibles a un cambio en las propiedades de expansión térmica de la película, resultantes de una mayor dureza y rigidez estructural al aumentar su concentración de oxígeno, como así también a una mayor de concentración de silanol en la misma.

La Fig.4.11 muestra los espectros FTIR de absorción para diferentes flujos de O_2 , para películas de MTMOS depositadas sobre discos de KBr en las mismas condiciones de proceso que las utilizadas para substratos de PC. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros investigadores en condiciones similares [26], [66].

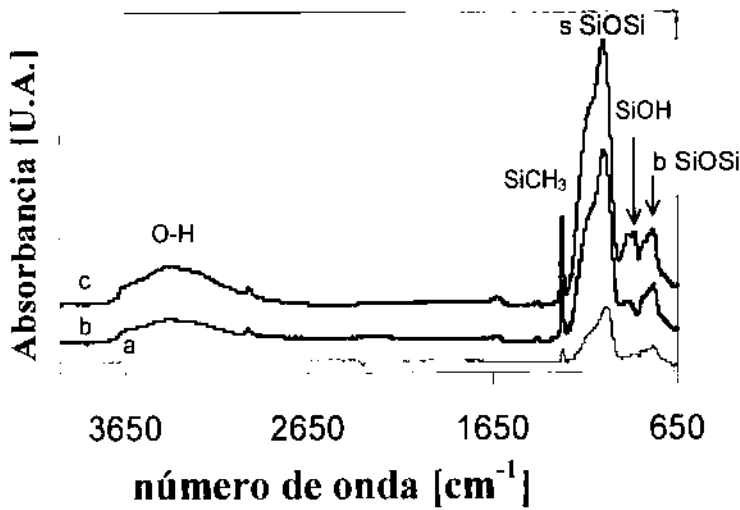


Fig.4.11. Espectros FTIR de películas de MTMOS para flujos de oxígeno de 100 (a), 400 (b) y 600 (c) sccm.

En la figura se aprecian las bandas de vibraciones de tensión o estirado (stretching), y vibraciones de deformación o giro (bending) de Si-O-Si en los rangos $1100-1030\text{ cm}^{-1}$ y $820-780\text{ cm}^{-1}$, como así también la banda característica de la unión $SiCH_3$ próxima a 1270 cm^{-1} . El espectro muestra también una banda ancha entre 840 y 960 cm^{-1} , formada por la superposición de dos bandas atribuibles a bandas de estirado (stretches) de SiOH y SiC, respectivamente [65]. También puede observarse el pico característico de agua y de grupos SiOH entre los números de onda $3700-3000\text{ cm}^{-1}$.

A fin de evaluar el efecto de la variación del flujo de oxígeno sobre la variación relativa de intensidad de las bandas de Si-O-Si y de Si-OH, se determinó la amplitud de los picos característicos. El cociente de amplitudes correspondientes al pico Si-O-Si (1050 cm^{-1}) y al pico Si-OH (930 cm^{-1}) en función del flujo de oxígeno se indica en la Fig. 4.12, normalizado a un espesor de película constante.

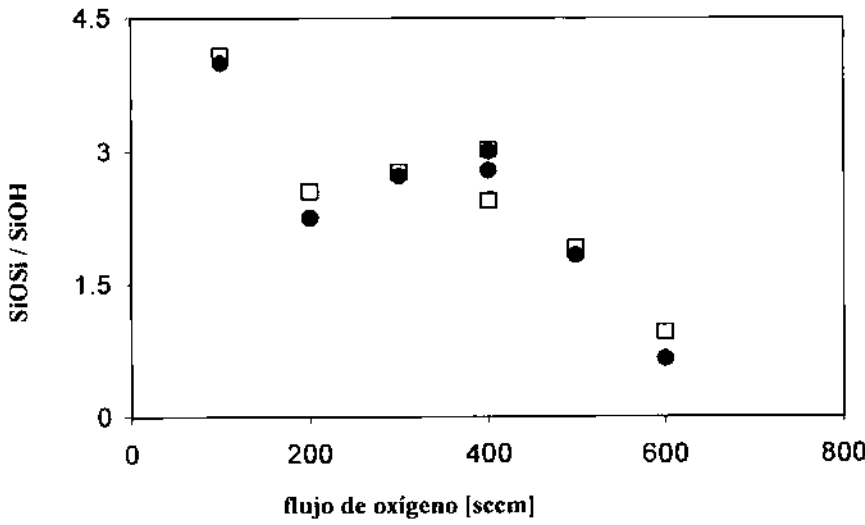
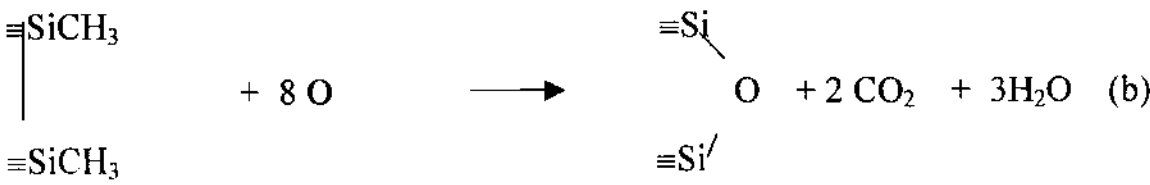
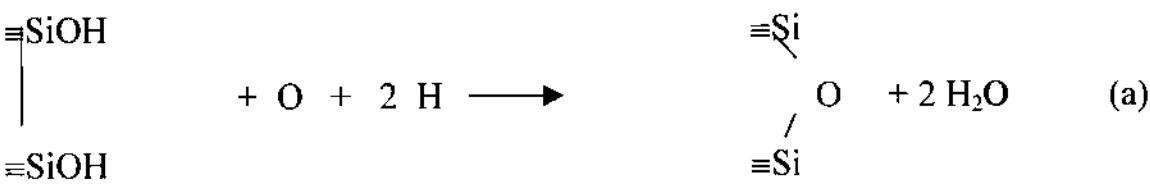


Fig.4.12. Relación de amplitudes de picos FTIR de Si-O-Si/Si-OH en función del flujo de oxígeno, vibraciones de tensión o estirado (stretching) (□), y vibraciones de deformación o giro (bending) (●).

Los resultados de la Fig.4.12. pueden interpretarse como una competición entre los procesos de formación de Si-O-Si y Si-OH a medida que aumenta la concentración de oxígeno. Suponiendo que el silanol se forma predominantemente en fase gaseosa y se deposita luego sobre el sustrato [65],

[85], a medida que aumenta el flujo de oxígeno aumenta proporcionalmente la velocidad de formación de silanol en el plasma y, por tanto, su concentración en superficie. Al mismo tiempo, aumenta la formación de Si-O-Si en superficie por reacciones de deshidratación de silanol y de reacciones que involucran al SiCH₃, tal como se muestra en las ecuaciones (a) y (b) presentadas a continuación.



donde $\equiv$ representa un conjunto de lazos que unen a las especies depositadas a la película superficial.

En base a estas ecuaciones, los resultados de la Fig. 4.12. pueden interpretarse cualitativamente considerando que, para un bajo flujo de oxígeno (< 100 sccm), la concentración de Si-OH en el plasma será pequeña y, por tanto, la mayor parte del material depositado superficialmente será rico en uniones Si-O-Si. En estas condiciones, la relación Si-O-Si/Si-OH tiene un valor relativamente alto, como puede verse en la Fig.4.12. A medida que aumenta el flujo de oxígeno, aumenta también la incorporación de silanol en la película y

la relación de picos en la Fig.4.12 decrece, hasta que se alcanza un equilibrio dinámico en las velocidades de formación de Si-OH y de Si-O-Si, en el rango de flujos de oxígeno comprendidos entre 200 y 400 sccm. Para flujos de oxígeno superiores a 400 sccm, la formación de silanol en el plasma y posterior deposición sobre la superficie aumenta y determina que la concentración superficial de silanol domine sobre la de Si-O-Si, con lo que la relación de picos decrece en la Fig. 4.12.

En base a esta interpretación, puede concluirse que la generación de silanol en el plasma y su incorporación en la película en crecimiento es dominante más allá de un cierto flujo de oxígeno, lo que produce películas de baja calidad. En las presentes experiencias, solamente fue posible obtener un buen compromiso entre calidad de película y velocidad de deposición para valores de flujo de oxígeno coincidentes con el rango de equilibrio de la amplitud de picos (flujo oxígeno ~ 200 – 300 sccm). Dado que estas condiciones dependen de la presión de operación y de la potencia de RF, es evidente que existe un balance delicado y complejo entre las diferentes variables que controlan la formación de la película.

4.1.3. Otros resultados de caracterización del proceso

4.1.3.1. Espesor del recubrimiento en función del tiempo para condiciones de proceso constantes

La Fig. 4.13 muestra la variación del espesor del recubrimiento en función del tiempo del proceso, para condiciones constantes del mismo, utilizando una mezcla gaseosa de TEOS vehiculizado con argón y oxígeno.

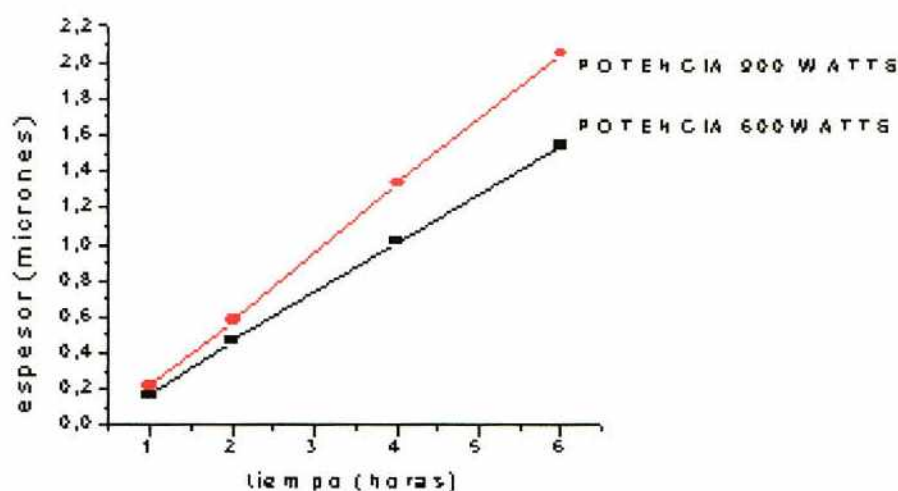


Fig. 4.13. Espesor del recubrimiento en función del tiempo ($\Gamma_{\text{TEOS} + \text{Ar}} = 0.10 \text{ sccm}$, $\Gamma_{\text{O}_2} = 0.50 \text{ sccm}$ $p = 250 \text{ mTorr}$)

Como es propio para procesos de deposición por plasma, para condiciones constantes de proceso la película aumenta su espesor linealmente con el tiempo de proceso. Dado que un mayor espesor de película está asociado usualmente a mayores tensiones internas, que promueven fallas cohesivas de adherencia, es evidente que para cada condición de proceso existirá un tiempo de máximo que no debe excederse a fin de obtener películas de propiedades mecánicas satisfactorias funcionalmente. Los resultados de la Fig. 4.13 también indican que a mayor potencia de RF mayor velocidad de crecimiento de la película, lo que puede explicarse considerando que cuanto mayor es la potencia de la descarga tanto mayor es la generación de especies reactivas en el plasma -y por tanto la concentración de especies en condiciones de reaccionar sobre el substrato- y tanto mayor es la temperatura del substrato. Ambos efectos contribuyen a incrementar la velocidad de las reacciones químicas de formación de la película.

4.1.3.2. Espesor del recubrimiento en función de la potencia de RF para condiciones de proceso constantes

En la Fig. 4.13 puede observarse un aumento de la velocidad de crecimiento de la película al aumentar la potencia de RF. Este aspecto se estudió en mayor detalle, según se describe en este punto, determinando el espesor resultante de la película para un tiempo de proceso de 1 hora para en el rango de potencia de RF de 300-1200 W, tomando como parámetros el flujo de la mezcla gaseosa de TEOS vehiculizado con Ar y el flujo de O₂, manteniendo constante la relación de flujos $\Gamma_{\text{TEOS+Ar}} / \Gamma_{\text{O}_2} = 0.2$. La presión total de la mezcla gaseosa se mantuvo constante en todos los casos ($p = 150$ mTorr). A este efecto, se reguló la velocidad de bombeo del sistema de vacío variando la apertura de la válvula de conexión entre la cámara y la bomba de vacío al modificar el flujo de los gases de trabajo.

Los resultados obtenidos están ilustrados en la Fig. 4.14. Puede observarse que, en todos los casos estudiados, la velocidad de deposición (espesor del recubrimiento) aumenta en forma aproximadamente lineal con la potencia de RF, hasta un cierto valor crítico de potencia, a partir del cual se producen cambios bruscos en la variación de la velocidad de deposición. El incremento lineal de la velocidad de deposición con la potencia de RF puede explicarse utilizando los mismos argumentos presentados arriba en relación al aumento de la velocidad de reacciones químicas de formación de la película. En particular, al aumentar el flujo de gases que ingresan en el reactor, también aumenta la concentración de especies reactivas –en particular de oxígeno- y, por lo discutido en relación a la Fig. 4.13 cabe esperar un aumento de la velocidad de deposición, como es evidente en los resultados de la Fig. 4.14.

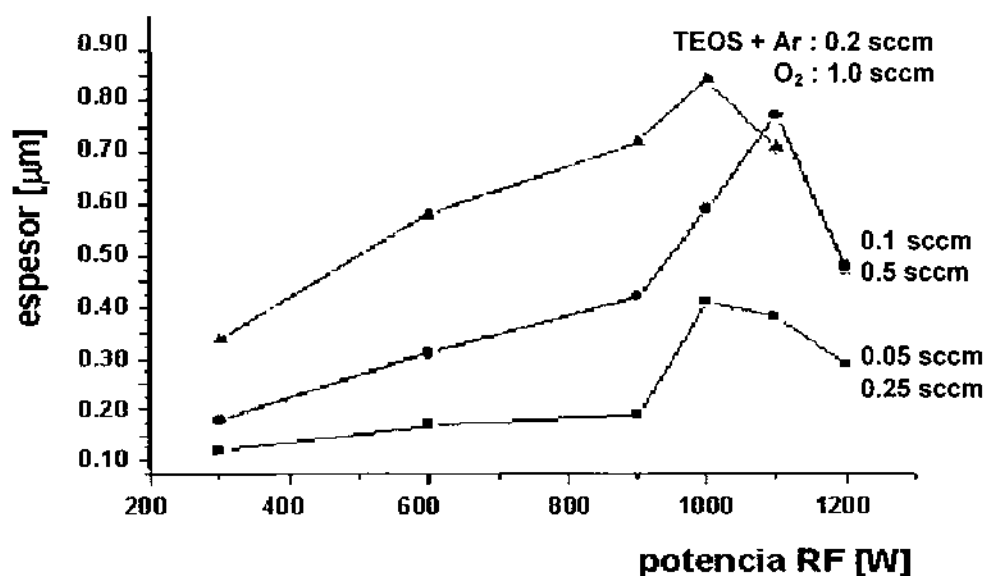


Fig.4.14. Variación del espesor del recubrimiento (TEOS) con la potencia de RF y con el flujo de los gases de trabajo

El aumento brusco y posterior caída de la velocidad de deposición que se observan a partir de los 900 W de potencia de RF están asociados, presumiblemente, a cambios en las condiciones de reacción en fase gaseosa. En este sentido, es sabido que bajo condiciones de alta potencia, pasan a ser dominantes las reacciones de polimerización en fase gaseosa sobre las que ocurren en la superficie del sustrato [7]. Cuando esto ocurre, se forma un polvo en el gas que se deposita sobre las paredes y ventanas del reactor de plasma, incluyendo al propio sustrato. Este efecto se observó, precisamente, en las condiciones indicadas. En particular, la formación de polvo depende de la presión de trabajo, del flujo de ingreso de los gases reactantes, del tiempo de residencia de las especies relevantes, de las características de reacción propias de los monómeros utilizados y de la potencia de formación del plasma. En otras condiciones de proceso en el presente trabajo fue posible trabajar con una potencia de RF de 1 kW sin formación de polvo.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS

Los resultados que se presentan a continuación, corresponden a los recubrimientos obtenidos que cumplen las condiciones requeridas para ser considerados aptos como recubrimiento antirraya sobre sustratos orgánicos. A fin de tener un único patrón de referencia para comparar los resultados, se utilizó mayoritariamente MTMOS como precursor para preparación de las muestras. En algunos ensayos, se utilizaron en adición otros precursores y los resultados obtenidos en condiciones óptimas de deposición mostraron ser coincidentes con los obtenidos con MTMOS. Esta coincidencia sugiere que, en líneas generales, es posible obtener películas de propiedades aceptables a los fines del presente trabajo utilizando diferentes precursores, en tanto las condiciones de deposición se ajusten a sus valores óptimos, que son diferentes de acuerdo al precursor utilizado.

4.2.1. Estructura de la película

La Fig.4.15 ilustra una imagen obtenida por difracción de electrones en un microscopio electrónico de transmisión para una película de SiO_xC_y producida en base a TEOS + O_2 .

La ausencia de anillos o puntos bien definidos en la imagen ilustrada, propios de una red cristalina, sugieren que el material de recubrimiento producido es amorfo. Este resultado es consistente con el observado generalmente para recubrimientos producidos por PECVD en base a compuestos organosiliconados [7].



Fig. 4.15. Micrografía obtenida con un microscopio electrónico de transmisión PHILIPS EM300 con una energía de 100kV

4.2.2. Perfil de elementos químicos en la sección transversal de la película

Los resultados que se presentan a continuación, corresponden a los recubrimientos producidos en condiciones óptimas de deposición, en las que se obtiene un máximo de velocidad de crecimiento de la película compatible con una adecuada elasticidad y propiedades mecánicas, ópticas y de comportamiento adecuadas a los fines del presente trabajo.

Se utilizó la técnica de análisis químico por espectroscopía en una descarga luminosa (GDS, *Glow Discharge Spectroscopy*)[86], descrita en el punto 3.1.2 precedentemente, y las mediciones se realizaron en el Departamento de Ingeniería de Procesamiento de Materiales de la Universidad de Nagoya, Japón. Se analizaron muestras de recubrimientos producidos en base a HMDS,

depositados sobre una oblea de silicio, bajo diferentes condiciones de proceso. La Fig.4.16. ilustra el perfil de concentración en profundidad de los elementos constitutivos de un recubrimiento de composición variable.

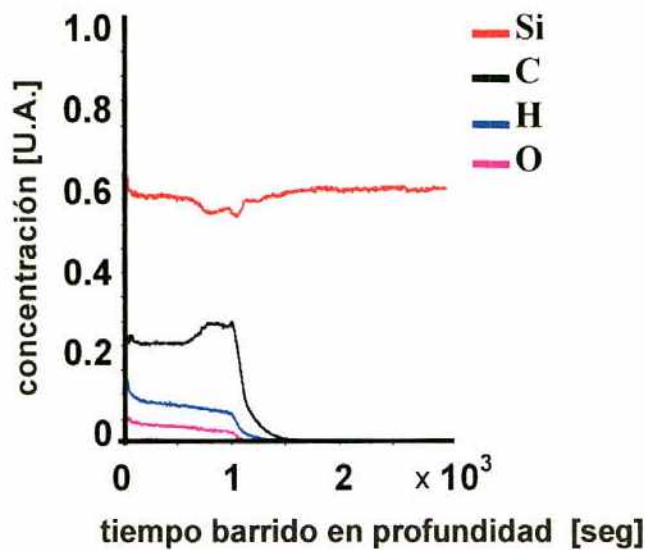


Fig.4.16. Distribución de elementos químicos en la sección transversal de una película de HMDS de 4.5 μm de espesor

Esta película se obtuvo modificando el flujo de metano y tiene una capa *primer* elástica depositada sobre el sustrato de PC, con abundante agregado de metano, seguida de una capa de transición y terminada en su parte externa con una capa dura, sin agregado de metano. El flujo de HMDS y el de oxígeno se mantuvieron constantes en 230 sccm y 200 sccm, respectivamente, en tanto que el de metano fue de 300 sccm inicialmente y luego se cortó totalmente para formar las capas externas del recubrimiento.

Al analizar los resultados, debe tenerse en cuenta que las amplitudes de las señales de los distintos elementos no son comparables entre sí. Dicho de otra

forma, una pequeña señal asociada a un elemento dado de la muestra no significa que la concentración de dicho elemento sea menor que la de otro de la misma muestra, cuya señal sea apreciablemente mayor. Para el análisis, en consecuencia, sólo cuenta la variación relativa de cada señal individual. En esas condiciones, puede considerarse que la amplitud de una señal dada es proporcional a la concentración del elemento que representa y que la constante de proporcionalidad difiere para los distintos elementos analizados. Otra consideración a tener en cuenta al analizar la Fig.4.16 es que existe una zona de transición entre las señales propias del material del substrato (Si) y las del recubrimiento propiamente dicho. Las señales correspondientes a la zona de transición están fuertemente influenciadas por los procesos de formación de la película, en tanto que para el recubrimiento propiamente dicho y para el substrato las señales son representativas de variaciones graduales en sus respectivos materiales constitutivos. En particular, en el caso del recubrimiento propiamente dicho, dichas señales son indicativas de sus propiedades y de las condiciones del proceso de deposición y son, por tanto, las que interesan a los efectos del presente análisis.

Hechas las consideraciones precedentes y considerando el caso de carbono en la Fig.4.16 se observa que a partir del establecimiento del recubrimiento propiamente dicho, luego de la zona de transición, existe una relativamente alta concentración de C que se mantiene aproximadamente constante en un cierto espesor de la película, a partir del cual la concentración disminuye aproximadamente un 18% con respecto al valor pico.

Luego de esta disminución, la concentración de C se mantiene nuevamente constante hasta la superficie externa del recubrimiento. El comportamiento de la señal de C puede vincularse al uso de CH_4 en la fase inicial de formación de la película, y a su posterior eliminación a fin de producir una película de mayor dureza. Por lo discutido previamente en el punto 4.1.1.3, la disminución de la concentración de C no es explicable cuantitativamente en términos simples en base a los flujos de átomos de carbono con y sin agregado de metano, pero ciertamente la disminución observada es consistente cualitativamente con la desaparición del CH_4 en la etapa final de formación de la película. La variación de las señales de oxígeno y de hidrógeno no indican cambios importantes a partir del establecimiento del recubrimiento propiamente dicho y, en el caso del Si, es evidente que si bien existe una perturbación menor en su concentración durante el agregado de CH_4 , la misma se mantiene aproximadamente constante y de magnitud comparable a la vinculada al sustrato de Si.

El presente análisis confirma experimentalmente la posibilidad de modificar la concentración de carbono en la película a través control del flujo de metano.

4.2.3. Propiedades mecánicas

4.2.3.1. Dureza

Se utilizó para esta medición un nanoindentador marca Hysitron modelo TriboScope perteneciente al Departamento de Ingeniería de Procesamiento de Materiales de la Universidad de Nagoya, Japón. Con este equipo, se midieron 3 muestras con recubrimientos producidos sobre policarbonato en base a

HMDS (hexamethyldisilazano), con y sin aporte de metano y con espesores comprendidos entre 1.4 y 7 μm . Los valores de dureza obtenidos se indican en la tabla 4.1.

muestra	tipo	espesor total [μ]	Dureza [GPa]
1	Capa blanda (con metano)	1.4	0.79
2	Capa blanda seguida de una capa dura	4.5	1,24
3	Capa dura (sin metano)	7	1.20

Tabla 4.1. Valores de dureza obtenidos por nanoindentación para recubrimientos fabricados utilizando HMDS

Los valores obtenidos son aproximadamente 9 veces superiores a los del policarbonato (~ 0.14 GPa) de base, pero inferiores en un 34% a los de un mínimo aceptable para un vidrio de uso óptico (~ 2.00 GPa) [87]. Ciertamente, la comparación de la dureza de los recubrimientos producidos con la del SiO_2 (~ 11 GPa [23]) es netamente desfavorable, pero debe tenerse en cuenta que la mayor parte de los vidrios de uso comercial tienen durezas en el rango de 2 - 5 GPa [73]. Teniendo en cuenta que en el comportamiento al rayado no sólo incide la dureza sino también la elasticidad de la película y su coeficiente de roce, y que, como se verá en el punto 4.2.5.1 más adelante, este comportamiento es satisfactorio, se toman como aceptables los valores de dureza obtenidos a los efectos del presente trabajo.

En cuanto a las mediciones realizadas con el microdurómetro AKASHI MVK-H2 de CNEA, las improntas producidas con una carga de un gramo eran suficientemente profundas como para incluir en la medición de dureza el efecto del sustrato. La incertidumbre asociada al proceso de obtener la dureza de la película en base a la dureza compuesta medida hizo que estas mediciones no fueran tenidas en cuenta en el trabajo.

4.2.3.2. Adherencia

Se utilizó la prueba de cinta adhesiva bajo la norma MIL-M-13830B para evaluar la adhesión del recubrimiento al sustrato, según lo ya indicado en el punto 3.1.2.2..

A fin de realizar este ensayo, se probaron distintas cintas adhesivas hasta encontrar una que cumpliera los requisitos de la norma (fuerza adhesiva ≥ 9.8 N para una superficie de contacto de 12 x 25 mm) y se realizaron ensayos con los tres diferentes tiempos de remoción de la cinta. Los ensayos se repitieron 3 veces en cada caso con el máximo nivel de intensidad (remoción brusca) y se realizaron para recubrimientos de espesores comparables producidos utilizando **MTMOS**, **TEOS** y **TMS** como precursores, con características óptimas de deposición en cada caso. Se observó posteriormente la superficie del recubrimiento, buscando cualquier evidencia de remoción del recubrimiento.

En todos los casos, el recubrimiento permaneció sin fallas observables visualmente, por lo que se concluye que los recubrimientos producidos satisfacen los requisitos de adhesión de la norma **MIL-M-13508C**

4.2.4. Propiedades ópticas

4.2.4.1. Transmisión de radiación óptica

Un requisito práctico de un recubrimiento para lentes orgánicos es que la película no introduzca una distorsión de color con respecto al mismo lente sin recubrimiento. A fin de verificar el cumplimiento de este requisito, se determinó la distribución espectral de transmisión en el rango de radiación visible (400-700 nm) para un substrato recubierto y otro igual sin recubrir. Se utilizó a este efecto un recubrimiento de 1.5 μm producido en base a TEOS, sobre un substrato de policarbonato. Para la determinación del espectro de transmisión se utilizó una fuente luminosa incandescente común de 60 W, cuya radiación se enfocó con un lente sobre la ranura de un monocromador de barrido automático SPEX Mod. 1451X , provisto de un tubo fotomultiplicador RCA Mod. IP-28 como detector de radiación. La señal del fototubo se registró utilizando un graficador Y-t Hewlett Packard Mod. 7045A . Las muestras evaluadas se insertaron en un soporte delante de la ranura de entrada del monocromador.

La Fig.4.17. ilustra esquemáticamente el arreglo experimental para esta medición.

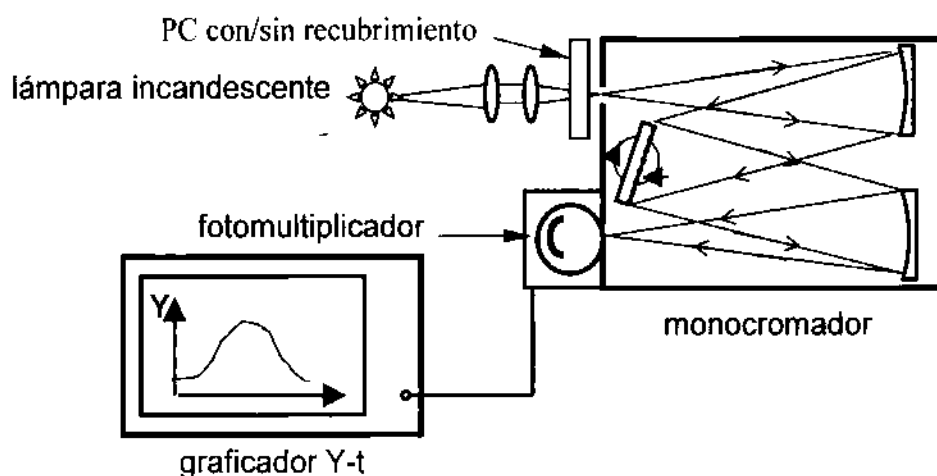


Fig.4.17. Ilustración esquemática del sistema experimental para medición de transmisión del recubrimiento en el rango visible

Los resultados obtenidos en el rango de longitudes de onda 400-600 nm se ilustran en la Fig.4.18.

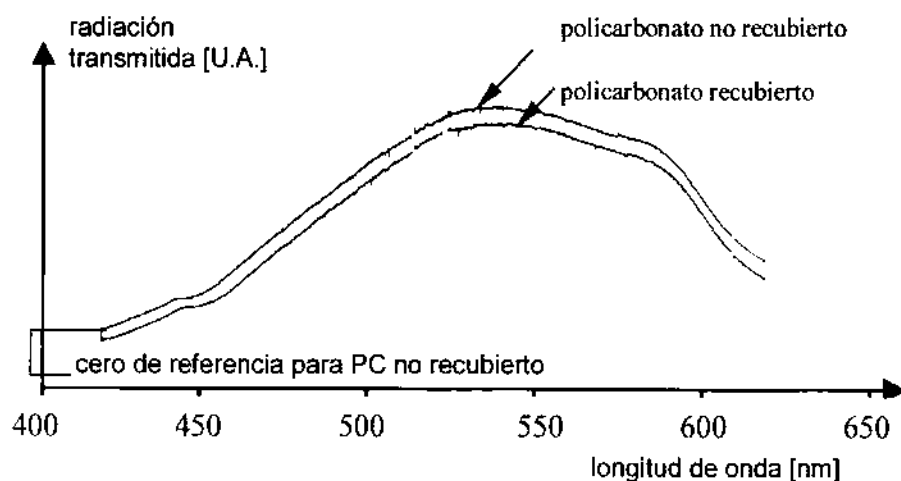


Fig.4.18. Transmisión de radiación electromagnética de PC recubierto y sin recubrir

En el gráfico de la Fig.4.18 los resultados para PC recubierto y sin recubrir se registraron desplazados en el eje Y, a fin de comparar directamente cualquier diferencia en la radiación transmitida. El cero de intensidad para PC recubierto coincide con el eje X, en tanto el cero de referencia para PC no recubierto se indica en el gráfico. Los resultados obtenidos indican que no existe prácticamente diferencia entre la distribución espectral de radiación para el PC recubierto y para el PC sin recubrir, lo que demuestra claramente la neutralidad cromática del recubrimiento. Si bien no están incluidos en el gráfico los resultados en el rango 300-400 nm y en el de 600-700 nm, los registros obtenidos en ambos casos son similares a los ilustrados, lo que permite concluir que el recubrimiento es cromáticamente neutro en el rango 300-700 nm, que cubre en exceso el rango visible. Los recubrimientos producidos utilizando otros compuestos fueron observados visualmente y en ningún caso se detectó una distorsión cromática con respecto a los sustrato.

4.2.4.2. Claridad

La claridad se define como el cociente entre la intensidad de radiación visible transmitida (I_t) por el sustrato recubierto y la radiación incidente (I_o), según se ilustra en la Fig. 4.19. y su medición está reglamentada por la norma ASTM D-1746 [87].

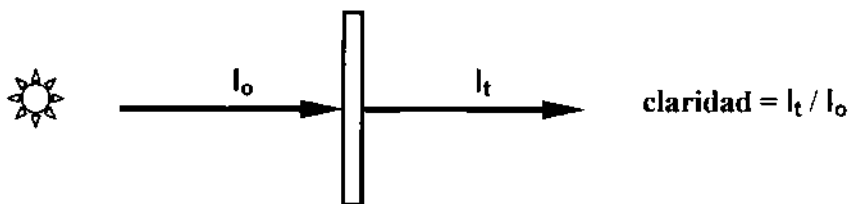


Fig.4.19. Definición de la claridad de un material recubierto

En el presente caso, se utilizó el mismo arreglo experimental indicado en el punto 2.2.2.1 y se registró la intensidad de radiación a 500 nm con el sustrato de PC recubierto en base a TEOS y sin el mismo. La claridad determinada en base al promedio de tres mediciones independientes fue de 0.920, lo que indica un 8% de atenuación de la radiación incidente.

Dado que la intensidad promedio de la radiación transmitida con el sustrato recubierto y el sustrato sin recubrir difiere en sólo 0.6 %, lo que está dentro de las fluctuaciones estadísticas del sistema de medición ($\sim 2\%$), puede concluirse que el recubrimiento no introduce una atenuación apreciable de la radiación incidente (claridad ≈ 1.0) y que la atenuación medida es intrínseca del sustrato. En estas condiciones, la atenuación del 8 % medida puede atribuirse a la reflexión de aproximadamente 4% en cada una de las caras del sustrato, de acuerdo a la teoría de Fresnel de reflexión en la superficie entre dos medios dieléctricos (aire-PC) cuando el ángulo de incidencia es de 90° [88].

4.2.4.3. Índice de refracción

En el presente caso, se utilizó un elipsómetro marca Nikon modelo NPDM-1000 con un láser de He-Ne (632.8 nm) como fuente luminosa, perteneciente al Departamento de Ingeniería de Procesamiento de Materiales de la Universidad de Nagoya, Japón.

Se analizaron un total de 6 muestras recubiertas, en todos los casos con silicio como sustrato y con espesores de recubrimiento comprendidos entre 2 y 6

µm. En tres casos, se utilizó HMDS (hexamethyldizilasano-Dow Corning Z6079) como precursor, con agregado de oxígeno solamente, y en las tres restantes se utilizó MTMOS con adición de oxígeno y con diferentes concentraciones de metano. Para cada muestra se realizaron 9 mediciones del índice de refracción. Los resultados se presentan abajo en la Tabla 4.2.

Precursor	O2	CH4	rango n	n promedio
MTMOS	si	no	1.24-1.44	1,39
MTMOS	si	no	1.38-1.44	1,42
MTMOS	si	no	1.30-1.38	1,36
HMDS	si	no	1.42-1.46	1,44
HMDS	si	si	1.35-1.41	1,38
HMDS	si	si	1.42-1.43	1,43

Tabla 4.2. Valores obtenidos del índice de refracción de recubrimientos producidos en base a MTMOS (methyltrimethoxysilano) y HMDS (hexamethyldizilasano) con agregado de oxígeno y metano.

Es evidente que, a pesar de las diferentes condiciones de deposición utilizadas en la producción de los recubrimientos, el índice de refracción resultante no difiere significativamente entre las distintas muestras analizadas, obteniéndose para el conjunto un valor medio de $n = 1.40 \pm 0.04$ (2.8%).

4.2.5. Ensayos de Comportamiento

4.2.5.1. Comportamiento en condiciones de desgaste

En el presente trabajo se utilizó un equipo de rayado RHESCA modelo CSR-02 a fin de determinar la dureza de rayado[75] de los recubrimientos producidos y se la comparó con los valores correspondientes a otros materiales, según lo indicado previamente en el punto 3.1.2.4.

Se tomó como referencia para este ensayo un recubrimiento duro producido en base a MTMOS depositado sobre PC. A los efectos de obtener resultados comparables, en todos los casos se midió el ancho de la raya producida a 300 μm del punto de contacto del indentador con el material, correspondiente a una carga de 2 g.

Los resultados obtenidos se indican en la Fig. 4.20, en donde se ha graficado la denominada "dureza de rayado H_r " (*scratch hardness*), definida como la relación entre la carga aplicada y el ancho de la raya elevado al cuadrado [76], y la dureza Vickers H_v de los materiales ensayados. Este último dato fue obtenido con un microdurómetro AKASHI Mod. MVK-H2, con una carga de 1g para materiales blandos (recubrimientos orgánicos de SiO_xC_y , PC) y de 50 g para materiales duros (Si, TiN, SiO_2 puro, vidrio).

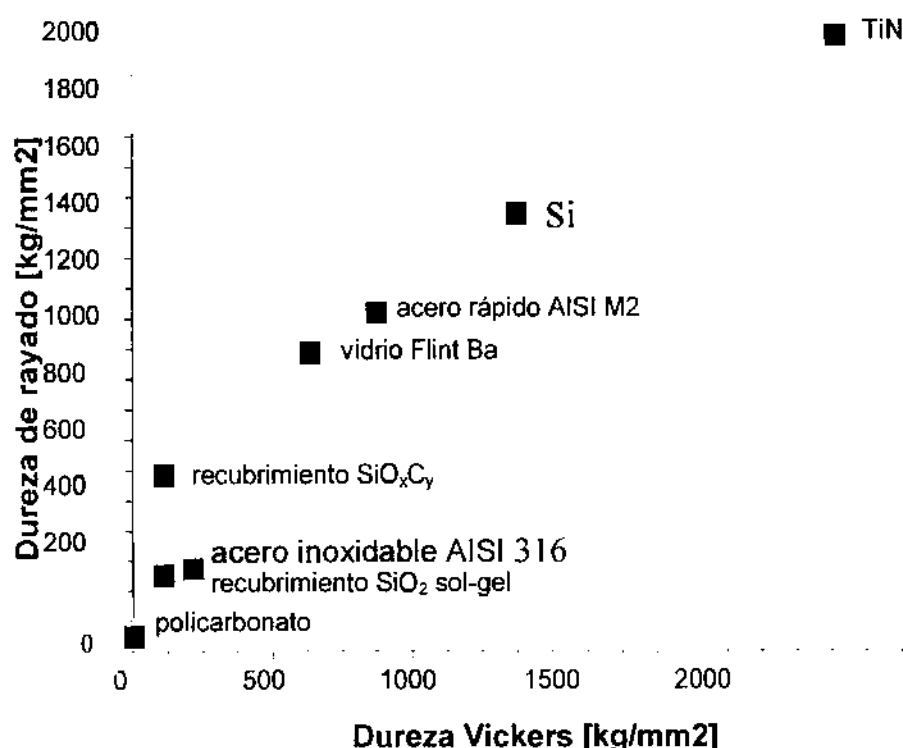


Figura 4.21. Dureza de rayado vs. dureza Vickers para diferentes materiales

En forma complementaria, se comparó el desgaste abrasivo de recubrimientos duros en base a MTMOS depositados sobre PC con el correspondiente a una oblea de Si, en igualdad de condiciones. Como se indicó en el precedentemente, estos ensayos se realizaron en la CNEA y en la Universidad de Nagoya, Japón. En la medición realizada en la CNEA, se utilizó un equipo de abrasión esférica CSEM Mod. Calotest. Se obtuvo un volumen desgastado de $6.3 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ para el recubrimiento de SiO_xC_y y de $4.9 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ para Si, utilizando en ambos casos una esfera de acero de 25.4 mm de diámetro con una película abrasiva de polvo de diamante de 0.5-1.0 μm de tamaño medio en una suspensión líquida, con un tiempo de abrasión de 20 segundos. Por el

contrario, en las mediciones realizadas en la Universidad de Nagoya, realizadas por desgaste por rayado, la tasa de desgaste de ambos materiales fue prácticamente la misma, según se indica en la Tabla 4.3.

MUESTRA (MTMOS sobre Si)	Profundidad de raya en [nm] (10 rayas con carga de 20 µN)			Profundidad promedio [nm]
1	54,0	48,7	57,0	53,2
2	54,3	57,8	60,4	57,5
3	51,5	51,6	45,7	49,6
Promedio mediciones para las 3 muestras				53,4

Tabla 4.3. Profundidad de desgaste de recubrimientos duros producidos en base a MTMOS sobre Si de acuerdo a las mediciones realizadas por rayado.

La profundidad promedio de la raya para el desgaste de Si en iguales condiciones experimentales (3 mediciones de 10 rayas con carga de 20 µN) fue de 56.8 nm, lo que representa un desgaste ligeramente mayor para el Si que para el recubrimiento duro.

De las mediciones realizadas, puede concluirse que la dureza de rayado del recubrimiento de SiO_xC_y producido en este trabajo es prácticamente un orden de magnitud superior al del PC y un 40% inferior al del Si puro. Por otra parte, si bien los resultados de los ensayos de desgaste no son comparables directamente con los de rayado y se limitan a la comparación del recubrimiento de SiO_xC_y con Si, es evidente que en ambos casos la resistencia al desgaste de ambos materiales es similar. Los resultados obtenidos sobre el

comportamiento de los recubrimientos producidos sugieren, en consecuencia, un desempeño comparable al del Si en condiciones de desgaste abrasivo y uno muy superior al del PC en condiciones de rayado.puro. Dado que el objeto principal del recubrimiento es proveer una protección antirraya al sustrato de policarbonato de un lente orgánico, puede concluirse que el recubrimiento producido es altamente efectivo a dicho efecto.

4.2.5.2. Comportamiento en condiciones de impacto

En el presente caso, se realizó el ensayo de impacto de acuerdo a la reglamentación 21 CFR 810.410 de la FDA (Food and Drug Administration, EE.UU.) para lentes orgánicos de uso regular (*dress eyewear*).

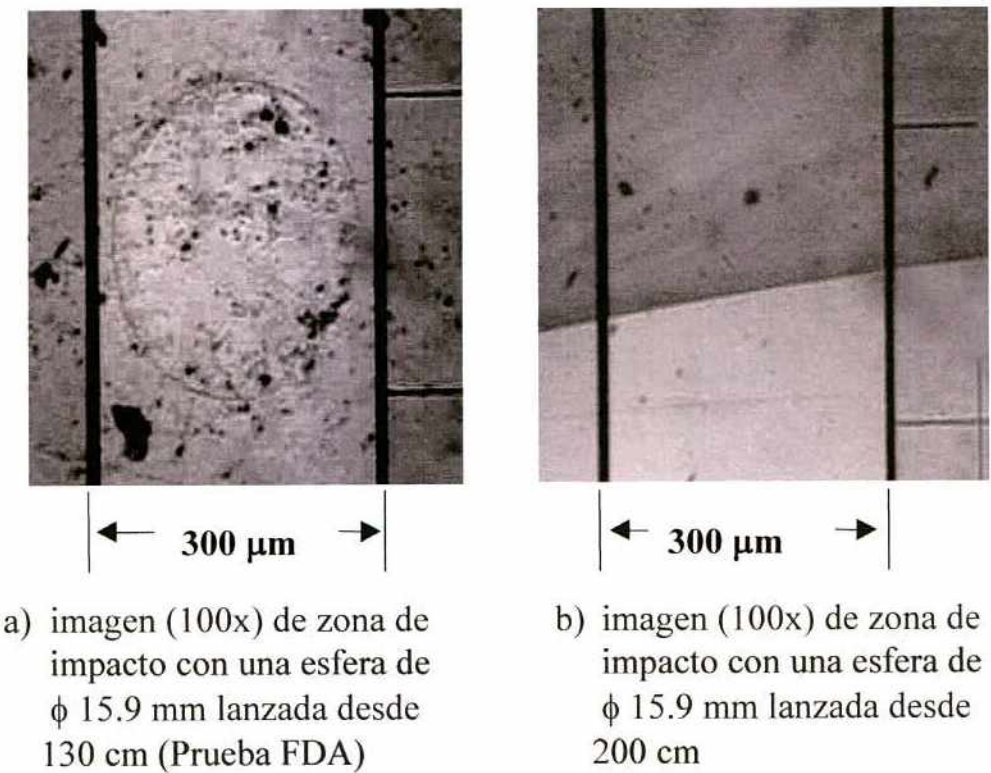
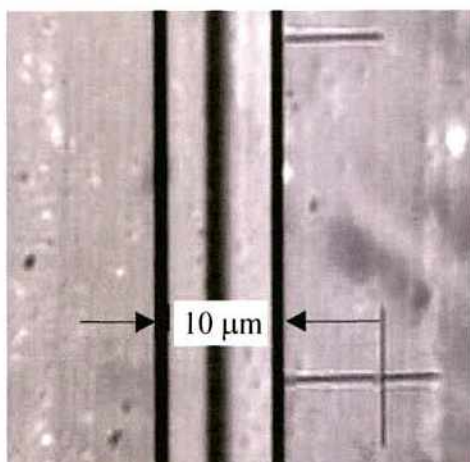


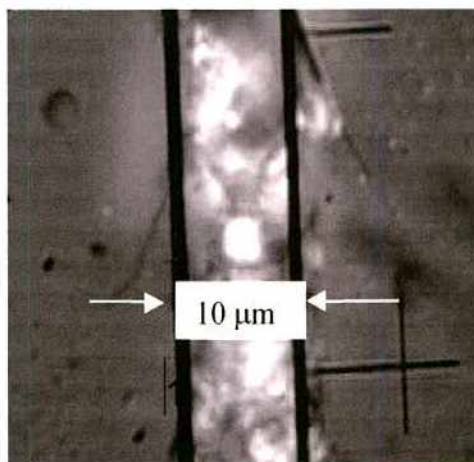
Fig. 4.21. Zona de impacto de una esfera de acero de 15.9 mm de diámetro lanzada desde diferentes alturas sobre recubrimientos duros de MTMOS.

Se empleó un sustrato plano de policarbonato de 50 x 50 mm y 2 mm de espesor y un recubrimiento duro producido en base a MTMOS de 5 μ m. El impacto de la esfera desde una altura de 130 cm solamente produjo una ligera marca sobre la superficie del recubrimiento, sin desprendimiento o fractura del mismo, como se ilustra en la Fig. 4.21a. A fin de evaluar el comportamiento ante un impacto mayor, se dejó caer la esfera desde una altura de 200 cm, lo que produjo una fractura cohesiva de forma circular del sustrato sin desprendimiento del recubrimiento. La ausencia de fracturas en el recubrimiento en este caso se ilustra en la Fig. 4.21b, donde puede verse una línea de fractura neta del sustrato, sin fallas de desprendimiento o cuarteado en la superficie recubierta. Este comportamiento se ilustra en mayor detalle en la Fig 4.22a, donde puede verse la fractura con una magnificación de 1000x. Como referencia de un caso de fractura del recubrimiento, en la Fig 4.22b se ilustra este tipo de falla para el caso de rayado del mismo con una carga de 500 g, en donde puede apreciarse la diferencia con la falla por impacto ilustrada en la Fig. 4.22a.

En base a este ensayo, puede concluirse que el recubrimiento producido soporta adecuadamente las condiciones de impacto que establece la reglamentación 21 CFR 810.410 de la FDA.



a) imagen (1000x) de fractura del sustrato sin desprendimiento del recubrimiento por impacto de una esfera de 15.9 mm de diámetro lanzada desde una altura de 200 cm



b) imagen (1000x) de la falla del recubrimiento producida por rayado con una carga de 500 g

Fig. 4.22. Ilustración de la diferencia visual entre fractura del sustrato sin falla del recubrimiento y de la falla del recubrimiento por rayado

4.2.5.3. Comportamiento en condiciones de shock térmico

La prueba de shock térmico es una de las más severas para determinar la resistencia del recubrimiento a cambios bruscos de temperatura. En el presente caso, se siguió un procedimiento de uso industrial [89], consistente en la inmersión del sustrato recubierto en agua hirviendo con un 5% (peso) de cloruro de sodio en solución, durante un minuto, seguido inmediatamente por su inmersión por igual tiempo en agua a temperatura ambiente. Este procedimiento se repitió secuencialmente por 10 veces y se examinó luego el recubrimiento por fallas de cuarteado o desprendimiento de material. Esta

prueba se realizó para recubrimientos producidos en base a MTMOS como precursor, con y sin adición de metano, y con espesores en el rango de 2-6 μm . De estas pruebas se concluyó que solamente aquellas películas producidas en condiciones óptimas de deposición, con una intercapa suficientemente elástica sobre el sustrato y bajo contenido de silanol, pasaban satisfactoriamente la prueba. En dichas condiciones, fue posible obtener recubrimientos duros de hasta 6 μm sin fallas por shock térmico.

5. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA FUTUROS TRABAJOS

5.1. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un proceso de fabricación de recubrimientos antiabrasivos transparentes sobre sustratos de policarbonato en base a un proceso de plasma CVD, utilizando diferentes compuestos orgánicos siliconados en fase vapor con la adición de oxígeno y metano como gases reactivos. Se realizaron aproximadamente unos 1000 procesos de deposición utilizando diferentes compuestos de aporte de silicio -principalmente MTMOS, TEOS, HMDS- con diferentes valores de las variables de control del proceso.

En esas condiciones, se han estudiado en detalle los procesos fisico-químicos responsables de la formación del recubrimiento y su relación con sus propiedades funcionales y las variables de control del proceso. Como resultado general de dichos estudios, ha sido posible encontrar condiciones óptimas de compromiso para el proceso, de acuerdo a las condiciones experimentales del presente trabajo, para producir recubrimientos con propiedades mecánicas, ópticas y de comportamiento que son satisfactorias como protección antiabrasiva para sustratos orgánicos y, en particular, para lentes oftálmicos orgánicos.

En base a las experiencias realizadas, pueden extraerse las siguientes conclusiones puntuales:

Proceso de deposición

La deposición de una película relativamente dura de SiO_xC_y de buen comportamiento antiabrasivo sobre un substrato orgánico requiere generar un gradiente de composición química en el espesor del recubrimiento, partiendo de una concentración de carbono relativamente alta en la interfaz con el substrato, que decrece luego y tiende a anularse en su cara externa. La presencia de carbono aporta elasticidad a la película en su interfaz con el substrato, lo que le permite acomodar sin fallas cambios dimensionales asociados a variaciones de temperatura. A su vez, una baja concentración de carbono en la cara externa del recubrimiento promueve una mayor dureza, que es deseable para un material protector antiabrasivo. Para las presentes condiciones experimentales, con una mezcla de TEOS y O_2 , se determinó que la concentración atómica de carbono a nivel de la interfaz debía ser $\sim 36\%$ para evitar fallas de la película por efectos térmicos, para espesores de $\sim 1\ \mu\text{m}$.

Una alta concentración de carbono en la interfaz sólo pudo lograrse, en las presentes experiencias, con evaporación directa del precursor y con agregado de metano, para aporte adicional de C.

La formación de silanol (Si-OH) debe reducirse a un mínimo para obtener películas de buena adherencia y estabilidad estructural en el largo plazo, con un buen comportamiento antiabrasivo. Las experiencias realizadas indican que la formación de silanol depende fuertemente de la relación entre el flujo de oxígeno y del precursor. Para las condiciones experimentales del presente trabajo, con una potencia de la fuente de RF de generación del plasma de 1

kW y con una presión total de la mezcla gaseosa de ~ 100 mTorr, utilizando MTMOS como precursor, se determinó que una relación flujos $\Gamma_{O_2}/\Gamma_{MTMOS} \sim 1$ era adecuada para producir recubrimientos con propiedades satisfactorias.

La presencia de carbono entre las especies de formación de la película establece reacciones Si-C y C-H, que constituyen vías competitivas a las reacciones de formación de silanol y que, por, tanto, contribuyen a reducir su concentración en la película.

Las condiciones óptimas para una concentración de silanol aceptable dependen no sólo de la relación de flujos de oxígeno, metano y del precursor, sino también de la potencia de la fuente de generación del plasma y de la presión de trabajo. Se concluye que existe un balance delicado y complejo entre las diferentes variables que controlan la formación de la película.

Es posible obtener películas con un comportamiento funcional similar utilizando diferentes compuestos orgánicos siliconados, ajustando en cada caso las condiciones del proceso para un óptimo comportamiento de la película.

La velocidad de deposición de la película, que es un factor de interés práctico, aumenta linealmente con la potencia de RF para formación del plasma y con el flujo de ingreso de oxígeno, dentro de ciertos límites determinados por las condiciones del proceso.

Propiedades del recubrimiento

La dureza medida de las películas obtenidas excede en casi un orden de magnitud a la del policarbonato (~ 0.14 GPa) , pero es a su vez casi un orden de magnitud inferior a la del SiO_2 (11 GPa). No obstante, su comportamiento en desgaste indica un comportamiento similar al del Si en desgaste abrasivo, y un comportamiento un orden de magnitud superior al del policarbonato en condiciones de rayado puro, por lo que se considera que los recubrimientos producidos cumplen satisfactoriamente su función de protección antiabrasiva para sustratos orgánicos.

Finalmente, los recubrimientos producidos tienen propiedades de adherencia, ópticas y de comportamiento en condiciones de impacto y de shock térmico satisfactorias, de acuerdo a normas estándar para la industria óptica.

5.2. SUGERENCIAS PARA FUTUROS TRABAJOS

Las condiciones de proceso necesarias para producir películas libres de silanol, o con una concentración mínima de dicho compuesto, es ciertamente un aspecto de interés para investigaciones futuras. De acuerdo a los resultados del presente trabajo, este límite fué encontrado empíricamente para cada precursor de Si utilizado. Sería deseable poder establecer un modelo de las reacciones químicas relevantes que permitiera estimar cómo depende la concentración de silanol de las diferentes variables en juego en el proceso.

De igual manera, la relación entre la concentración de especies químicas en fase gaseosa que ingresan al reactor de plasma, de acuerdo a los flujos del

precursor y de los gases reactantes, y la concentración de los elementos químicos en la película, es ciertamente otro tema para investigaciones futuras. Es evidente de estas experiencias que la relación entre la concentración de especies químicas que ingresan al reactor de plasma en fase gaseosa y su concentración en la película no es de manera alguna lineal, como lo demuestra el hecho de que un incremento en cuatro órdenes de magnitud del flujo de ingreso de TEOS al reactor de plasma sólo produce un incremento en la concentración de carbono en la película del orden de 14%. La posibilidad de predecir en base a un modelo esta relación sería un aporte importante al conocimiento de este tipo de procesos.

Finalmente, desde un punto de vista tecnológico, sería importante el diseño de un equipo y de un proceso adecuadamente ajustado para producción de este tipo de recubrimientos en escala industrial.

REFERENCIAS

- [1] F.F.Chen, "Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion", Plenum Press, New York, p 143-149, 1984

- [2] "Handbook of Plasma Processing Technology" Cap 2, Ed. by S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo & W. D. Westwood, Noyes Publications, New Jersey, (1990)

- [3] M. Lieberman, A Lichtenberg, " Principles of Plasma Discharges and Materials Processing" p 8-9. Wiley & Sons, New York, (1994)

- [4] B. Chapman "Glow Discharge Processes" p.77 , John Wiley and Sons, New York (1980)

- [5] "Deposition Technologies for Films and Coatings" Cap. 2 Ed. R- F. Bunshah et al, Noyes Pblications, New Jersey (1982)

- [6] "Handbook of Thin-Films Deposition Processes and Techniques",Cap 9. Ed. K. Schuegraf, Noyes Publications, New Jersey (1988)

- [7] "Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers" Caps 6-7. Ed. Ricardo D'Agostino, Academic Press, New York, (1990)

- [8]"A Fascinating Historical Time Line on Lenses" <http://www.optima-hiper.com.eyetests/timeline.htm>, (registrado 03/02/2004)

[9] D.A. Bohling, D.R. Diggins, M.A. Morris, P. Murphy "A Look at Lenses" Vacuum & Thin Film, Nov./Dec. 1998, http://www.sola.com/professional/corner/look_at_lenses.pdf (registrado 24/02/2004)

[10] FAQ, <http://www.relay.intercast.it/faq/desbe.html> (registrado 15/02/04)

[11] PlasticOpticsSunexInc. <http://www.sunex.com/CustomOptics/plastic.optic.htm> (registrado 15/02/04)

[12] Technical Publications Cerac "Coating Materials News" Volume 10, Issue 4, December 2000, http://www.cerac.com/pubs/cmn/cmn10_4.htm (registrado 22/02/04)

[13] "ForSpectacleUsers" http://www.webhealthcentre.com/general/ec_spect.htm (registrado 23/02/04)

[14] "Comparing Lens Materials", <http://www.optima-hyper.com/advances/lens3htm> (registrado 22/02/04)

[15] "Chapter 1-Introduction: Optical Spectacle Lens" <http://www.scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12202001-135718/unrestricted/ThesisChapter1.PDF> (registrado 26/03/2004)

[16] S. Breivogel, "Studying Up on High Index Materials" http://www.visioncareproducts.com/04/lenses_studying.html (registrado 26/03/2004)

[17] "Lens Materials-High Index Lenses"

http://www.agapel.com/lens_materials.htm (registrado 26/03/2004)

[18] Frank Sampson "Ophthalmic lens coatings" Surface and Coatings Technology 81 (1996) p79-86

[19] "Southwall Technologies Antireflective Products Description"
<http://www.southwall.com/products/product-pdf/AR-Products.pdf>, (registrado 24/03/2004)

[20] "A Look at Lenses" Vacuum & Thin film Nov/Dec 1998,
http://www.sola.com/professional/corner/look_at_lenses.pdf, (registrado 24/03/2004)

[21] D. Meister, "Teflon Easycare White Paper",
http://www.solateflon.com/professionals/Teflonpaper_r1002.pdf, (registrado 24/03/2004)

[22] C.B.Greenberg "Optically switchable thin films: a review" Thin Solid Films, 251 (1994) p 81-93

[23] M.Ohring "The Materials Science of Thin Films" p 552, Academic Press. San Diego (1992)

[24] C. Misiano, E.Simonetti, P. Laganà, S.Menichella, G.Parone, G. Taglioni "Reactive Sputtering Deposition and PECVD for Ophthalmic

Applications" Proc. 36th Annual Technical Conference, Society of Vacuum Coaters, p 57-61 (1993)

[25] J-P Degand et al "US Patent Application 20020071091" June 13, 2002, <http://appft1.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO2&Sect2=HITOFF&p=.../2002007109> (reg. 10/03/04)

[26] S. Menichella, C. Misiano, E. Simonetti, C. DeCarlo, M. Carrabino "PE-CVD hardening and matching coating for ophtalmic plastic lenses", p 37-40, 37th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters, (1994)

[27] W. Lobsiger, <http://www.easyinfor.co.za/hm/custom/metallux.techinfo.htm>, (registrado 30/03/2004)

[28] K. Lamparelli, Ophtalmic Lens Report 2001 "Plain talk on lens coatings", http://www.revoptom.com/body/articles/6_2001/ro0601f3.htm, (registrado 03/02/2004)

[29] H. Schmidt, M. Menning "Wet Coating Technologies for Glass", <http://www.solgel.com/.../articles/Nov00/coating.htm>, (registrado 03/02/2004)

[30] D.A. Bohling, D.R. Diggins, M.A. Morris, P. Murphy "A Look at Lenses", Vacuum and Thin Film, Nov./Dec. 1998, http://www.sola.com/professional/corner/look_at_lense.pdf (registrado 24/03/2004)

[31] C. Simon "Nano Structured coatings with high wear resistance and superior photostability/weatherability" <http://www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/featur../0%2C1846%2C105010%2Coo.htm>, (registrado 24/03/2004)

[32] Y.Huang, H. Zheng, I. Ball, Z. Luo, "Advances in Sol-Gel Technology", http://www.ceramicindustry.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP_Features_Item/0%2C2710%2C68710%2C00.html, (registrado 31/03/2004)

[33] C.M.Chan, G.Z. Cao, H. Fong, M. Sarikaya, R. Robinson, L. Nelson "Nanoindentation and adhesion of sol-gel-derived hard coatings on polyester" J. Mater. Res. 15 (2000)

[34] "Hard coatings for plastic lenses" <http://www.claeyssens.be/faqfolder/hardelagene.html>, (registrado el 19/03/2004)

[35] D.Bohling, M.Coda, R.Blacker, C. Burton, R. Gove, P. Murphy "Abrasion resistant and optical thin film coatings for ophtalmic lenses" 43rd Annual Technical Conference Proceedings, p 222-229, Society of Vacuum Coaters, (2000)

[36] LeyboldOptics, http://www.leyboldoptics.co./images/pdf/syrusproMappe/aps_neu_tk.pdf, (registrado 02/04/2004)

[37] M. Kuhr, M. Schiller "Coating on Prescription" (Schott-CarlZeiss).
http://www.zeiss.com/C125679B0029303C/EmbedTitelIntern/Inno_8e_27_27.pdf, (registrado 02/04/2004)

[38] A. Anders "From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends" Surface and Coatings Technology 156 p 3-12 (2002)

[39] G.K. Hubler, J.A. Sprague, "Energetic particles in PVD technology: particle-surface interaction processes and energy-particle relationships in thin film deposition" Surface and Coatings Technology 81 p 29-35. (1996)

[40] Leybold Optics GmbH, "Plasma Ion Assisted Deposition" (PIAD)
[Leybold Optics, http://www.leybold-optics.co./images/pdf/syrusproMappe/aps_neu_tk.pdf, (registrado 02/04/2004)

[41] H O. Pierson " Handbook of Chemical Vapor Deposition" Noyes publications, Cap. 1, (1992)

[42] G. Lucovsky, D.V.Tsu, R. A. Rudder, R.J. Markunas "Formation of inorganic films by remote plasma enhanced chemical vapor deposition" Cap. IV-2 en "Thin Film Processes" , vol. II, Ed. J.L.Vossen, W. Kern, Academic Press, San Diego, CA (1991)

[43] M. Schiller, W. Kulisch "Plasma properties at the transition from remote to direct plasma", p 1590-1599, Surface and Coatings Technology, 98 (1998)

[44] Ch. Bayer, E. Bapin, Ph. R. von Rohr, "Overall kinetics of SiO_x remote PECVD using different organosilicon monomers" Surface and Coatings Technology, p 116-119 y 874-878, (1999)

[45] H. Yasuda "Glow Discharge Polymerization" Cap. IV-2 en "Thin Film Processes, Eds. J.L. Vossen, W. Kern, Academic Press, San Diego, CA (1978)

[46] D. L. Book, "NRL Plasma Formulary", Publicación Naval Research Laboratory No. 0084-4040 (1987)].

[47] H.J. Lee, H.S. Oh, C.K. Choi, "The mechanical properties of the SiOC(-H) composite thin films with a low dielectric constant" Surface and Coatings Technology 171 p 296-301 (2002)

[48] L. Zajickova, V. Bursiková, J. Janca "Protection coatings for polycarbonates based on PECVD from organosilicon feeds" Vacuum 50, p 19-21, (1998)

[49] H. Sugimura, M. Nakade, T. Abe and O. Takai "Silicone Oxide Films of Controlled Refractive Indices Prepared by RF Plasma CVD" 1st International Conference on Processing Materials for Properties, Ed. By Henein and T. Oki, The Minerals, Metals & Materials Society, p 1117-1120, 1993

[50] Y. Song, T. Sakurai, K. Kishimoto, K. Maruta, S. Matsumoto and K. Kikuchi "Syntheses and Optical Properties of Low-Temperature SiO_x Thin Films Prepared by Plasma Enhanced CVD" Vacuum Volume 51 p 525-529, (1998)

[51] L. De Caro, M.C. Ferrara "Simple method for the determination of optical parameters of inhomogenous thin films" Thin Solid Films 342 p 153-159, (1999)

[52] A. Mackova, V. Perina, Z. Stryhal, J. Pavlic, M. Svec, A. Quédé, P. Supiot, G. Borvon, A. Granier, P. Raymond "The combined study of the organosilicon films by RBS, ERDA and AFM analytical methods obtained from PECVD and PACVD" Surface Science p 1143-1146, (2004)

[53] Y. Inoue, O. Takai, "Properties of silicon oxide films deposited by plasma-enhanced CVD using organosilicon reactants and mass analysis in plasma" Thin Solid Films 341 p 47-51, (1999)

[54] M.F.A.M. van Hest, A. Klaver, D.C. Schram, M.C.M van de Sanden "Argon-oxygen plasma treatment of deposited organosilicon thin films" Thin Solid Films 449 p 40-51, (2004)

[55] D. Rats, V. Hajek, L. Martinu "Micro-scratch analysis and mechanical properties of plasma-deposited silicon-based coatings on polymer substrates" Thin Solid Films, 340 p 33-39, (1999)

[56] B. W. Mott "Micro-indentation hardness testing" Butterworths Scientific Publications, London, p 254, (1956)

[57] J. Martínez Urreaga, M.C. Matías, V. Lorenzo, M.U. de la Orden "Abrasion resistance in the Tumble test of sol-gel hybrid coatings for ophthalmic plastic lenses" Materials Letters 45 p 293-297, (2000)

[58] D. Hegemann, U. Vohrer, C. Oehr, R. Riedel "Deposition of SiO_x films from O₂/HMDSO plasmas" Surface and Coatings Technology, 116-119 y 1033-136, (1999)

[59] <http://www.amptiac.alionscience.com/pdf/1999MaterialEase8.pdf>, (registrado 29/05/2004)

[60] http://www.dresserinstruments.com/products/common_pi_pages/ASH-PI-46.pdf, (registrado 29/05/2004)

[61] C. Wohlrab, M. Hofer "Plasma polymerization of optical coatings on organic substrates: equipment and processes" Society of Vacuum Coaters, Proc. 38th Annual Technical Conference, p 222-230, (1995)

[62] R.J.Dykhouse, J.R. Dykhouse, T. Hu, P.J.O'Connor "An inorganic polymer protective finish" Society of Vacuum Coaters, Proc. 40th Annual Technical Conference, p 40-43, (1997)

[63] N. Selamoglu, J. Mucha, D. Ibbotson, and D. Flamm "Silicon Oxide Deposition from Tetraethoxysilane in a Radio Frequency Downstream reactor: Mechanisms and Step Coverage" J. Vac. Sci. Technol., B7 p 1344-1351 (1989)

[64] A. Takamatsu, M. Shibata, M. Ishida, H. Sakai, and T. Yoshimi "Evaluation of Plasma Silicon-Oxide Film (P-SiO) by Infrared Absorption" J. Electrochem. Soc. Vol. 133, p 443-445, (1985)

[65] S. Nguyen, D. Dobuzinsky, D. Harmon, R Gleason and S Fridmann “ Reaction Mechanisms of Plasma- and Thermal-Assisted Chemical Vapor Deposition of Tetraethylorthosilicate Oxide Films” J. Electrochem. Soc. Vol. 137, p 2209-2215, (1990)

[66] C. Shashank, Deshmukh and E. Aydil “ Investigation of SiO₂ Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Through Tetraethoxysilane Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy” J. Vac. Sci. Technol., B13, p 2354-2367 , (1995)

[67] C. Shashank, Deshmukh and E. Aydil “ Investigation of Low Temperature SiO₂ Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” J. Vac. Sci. Technol., B14, p738-743, (1996)

[68] A. Pecheur, J. Autran, J. Lazarri, P.Pinard “ Properties of SiO₂ Films Deposited on Silicon at Low Temperatures by Plasma Enhanced decomposition of Hexamethyldisilazane” J. Of Non Crystalline Solids 245 p 20-26, (1999)

[69] J-P Degand et al “US Patent Application 20020071091” June 13, 2002, <http://appft1.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO2&Sect2=HITOFF&p=.../2002007109>

[70] R.Payling, D.Jones, A.Bengtson (Eds.), “Glow Discharge Optical Emission Spectrometry” John Wiley & Sons (1997)

[71] American Society for Testing Materials, D907-70, Philadelphia, USA (1970)

[72] P.R.Chalker, S.J.Bull, D.S.Rickerby "A review of the methods for evaluation of coating-substrate adhesion" Materials Science and Engineering, A140, p 110-115, (1991)

[73] B. W. Mott "Micro-indentation hardness testing" Butterworths Scientific Publications, London, p 34-38, (1956)

[74] The Optical Industry & Systems Directory, Vol.2: Encyclopedia & Dictionary, E-94 (1979), The Optical Publishing Co.Inc., Pittsfield, Mass., EE.UU

[75] K. Holmberg, A. Matthews "Coatings Tribology" Elsevier Science B.V. , Holanda, p 34-38, (1994)

[76] "Factors Contributing to Wear", www.alloysteel.net/english/4_wear_factors.asp (registrado 24 Noviembre 2004)].

[77] K.G.Budinski "Resistance to particle abrasion of selected plastics", Wear 203-204 (1997)

[78] S. Smeets "Evaluation of scratch resistance test methods for organic coatings", 7th Nürnberg Congress, European Coatings Show, (2003) Nürnberg, Alemania

[79] www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP_Features_Item/0%2C1846%2C120848%2C00.html, (registrado 01/01/2004)

[80] S.K.Rau, C.K.Maiti, S.K.Lahiri, N.B.Chakrabarti "Properties of silicon dioxide films deposited at low temperatures by microwav plasma enhanced decomposition of tetraethylorthosilicate" J. Vac. Sci. Technol. B 10(3), p 1139-1150, (1992)

[81] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Inc. Ed. J. Chastain, R. King (1995)]

[82] E.B.Halac, H.Huck, C.Oviedo, M.E.Reynoso, M.A.R.Benyacar "Growth of amorphous $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ thin films using a methane-silane high energy ion beam" Surface and Coatings Technology 122, p 51-55, (1999)

[83] A.Rodrigo, C. Lasorsa, M. Shimosuma, F. Alvarez, P. Perillo "Dominant plasma species for TiN film formation by plasma CVD, J. Phys.D: Appl. Phys. 30, 2397-2402, (1997)

[84] C. Lasorsa, P.J. Morando, A. Rodrigo "Effects of the plasma oxygen concentration on the formation of SiO_xC_y films by low temperature PECVD" Surface and Coatings Technology 195, p 42-47, (2005)

[85] Y. Inoue, O. Takai, "Spectroscopic studies on preparation of silicon oxide films by PECVD using organosilicon compounds" Plasma Sources Sci. Technol. 5 (1996)

[86] R. Payling, D. Jones, A. Bengtson (Eds.), "Glow Discharge Optical Emission Spectrometry" John Wiley & Sons (1997)

[87] "Key properties, Optics determination methods" http://www.film-bopp.com/key_properties/optic_det.htm, (registrado 29/11/2004)

[88] K-J, Jochen, B. Mahltig "Ellipsometry"
www.ipf-analysis.de/nariz/depart_analysis/methods/Ellipsometry.pdf
(registrado 20/02/2005)

[89] S. Mengali, C. Misiano, E. Simonetti, R. Aimo, K. Pischow "A low-cost industrial process to produce hard-coatings by PE-CVD on optical plastic substrates" Proc. 42nd Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters, p 302-309, (1999)

PUBLICACIONES

C. Lasorsa, P.J.Morando, A. Rodrigo “Effects of plasma oxygen concentration on the formation SiO_xC_y films by low temperature PECVD” Surface and Coatings Technology 194 (2005).

C. Lasorsa, P. J. Morando, C. Oviedo “Recubrimientos duros transparentes sobre substratos orgánicos” SAM/CONAMET 2005 –Mar del Plata-