

RECUBRIMIENTOS ESPECIALES POR TÉCNICA DE PROCESAMIENTO POR PLASMA

Resumen:

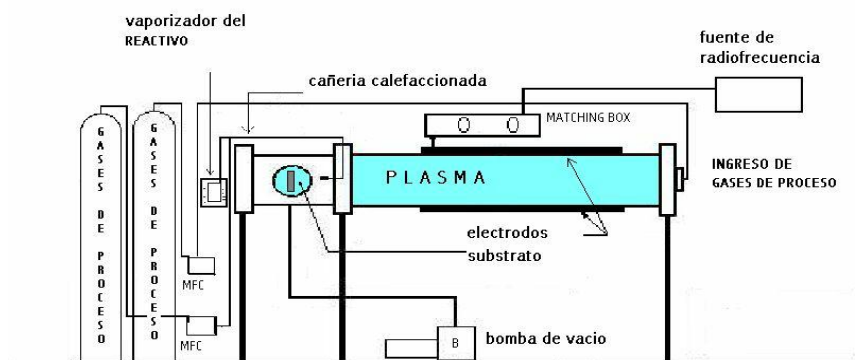
Se propone la construcción de un reactor de plasma, constituido por:

Un cuerpo o cámara de reacción construido de Pirex transparente (fines didácticos), como fuente de potencia un equipo de radiofrecuencia o corriente continua, una bomba de vacío, cilindros de gases de proceso, controladores de flujo de gases, medidor de presión, equipo termalizador del reactivo a utilizar, (el reactivo, así como los gases dependerán del recubrimiento buscado), porta muestras termalizado, banco de apoyo, elementos de conexión (instalación eléctrica y de vacío).

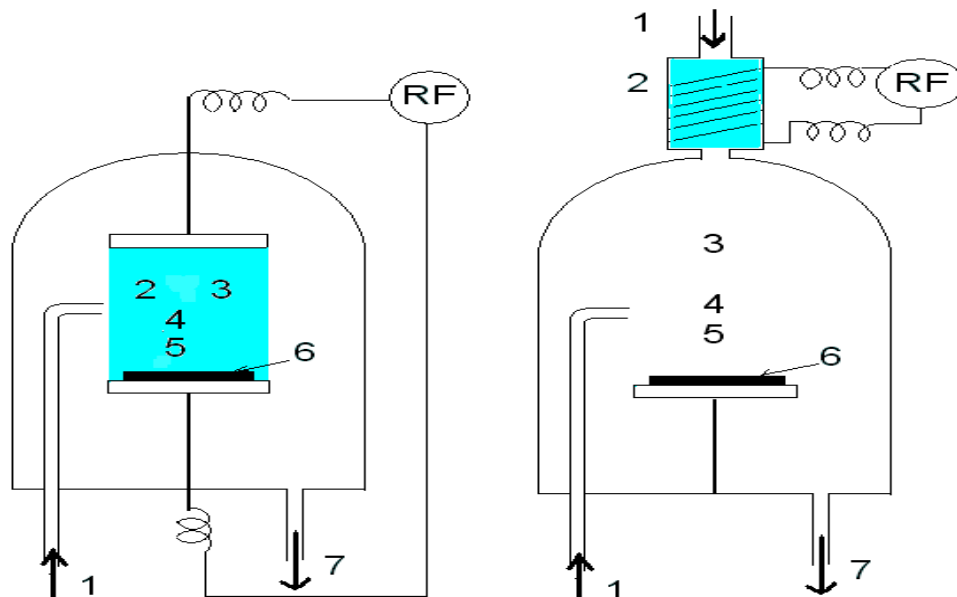
Se requerirá un local de no menos de 20m² con instalación de fuerza motriz, agua corriente, desagües y control de acceso por razones de seguridad e higiene (las condiciones óptimas de proceso recomiendan un cuarto de atmósfera controlada –cuarto limpio-), no obstante, se pueden realizar estos procesos guardando un mínimo de higiene.

La producción de recubrimientos de última generación, algunos de los cuales se fabrican en el país (nitruro de titanio TiN), y otros no, cuya tecnología esta fuertemente restringida por el secreto industrial P/ej. (dióxido de silicio de alta pureza para uso electrónico), o en última etapa de investigación P/ej. (Si_xO_yC_z) para uso óptico sobre substratos orgánicos, cuyo ingreso al área industrial es muy reciente, y se reduce a países como Japón o EEUU, y nitruro de silicio con fines electrónicos, estarán entre los recubrimientos que se espera producir.

Esquema del reactor propuesto:



PECVD y su Aplicación a los Recubrimientos Orgánicos e Inorgánicos - Fundamentos de la Técnica PECVD para la Producción de Recubrimientos:



Representación esquemática de la configuración de un reactor de plasma CVD en sus variantes convencional y remota.

Fases del Proceso:

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.

Estado del Tema:

En la siguiente tabla se detallan las aplicaciones de los procesos por plasma mas usuales en la actualidad.

APLICACIONES DEL PROCESAMIENTO POR PLASMA

AREA DE APLICACIÓN	USO ESPECÍFICO	MATERIALES USADOS
recubrimientos protectores	antidesgaste	TiN, TiC, TiCN, TiAlN
	anticorrosión	TiN, BN, CrN, TiB
	lubricación sólida	TiN, TiC, CrN, TiB
	barrera de difusión	TiN, Ti
	barrera térmica	ZrO ₂
Medicina	biocompatibilidad para insertos quirúrgicos	HA(hidroapatita), TiN TiO
	compat. Fluido sanguíneo	Polímeros
	lentes de contacto e intraoculares	Polímeros
	esterilización de instrumental	peróxido de oxígeno
	recubrimientos decorativos	utensillos de cocina bandas y pulseras para relojes marcos para anteojos bijouterie/joyería
recubrimientos ópticos	antirraya transparente para lentes orgánicos	SiO ₂ , DLC
	filtros ópticos	dieléctricos(MgF, Al ₂ O ₃)
	control de reflectividad	Al, Ag, Au, Cu, dieléctricos
	control ambiental	dieléctricos
	conductores eléctricos transparentes	SnO ₂ , In ₂ O ₃ , compuestos In-Sn-O (ITO)
	decorativos para edificios	metales, dieléctricos
	Microelectrónica	resistencias y capacitores de película delgada
contactos eléctricos para circuitos integrados		siliciuros de metales nobles (Pd-Si)
circuitos integrados(VLSI, ULSI)		ataque químico seco(SF ₆ +Cl ₂)
memorias magnéticas		garnets (Y-Fe-O), aleaciones
tratamientos textiles	repelentes de agua	Polímeros
	antiarrugas	Polímeros
	antiestáticos	Polímeros

	antiencogimiento	Polímeros
	efectos estéticos/decorativos	Polímeros
modificación superficial	endurecimiento superficial limpieza superficial control de topografía superficial	nitruración, carburización ataque químico-sputtering ataque químico-sputtering
control ambiental	membranas selectivas acondicionamiento térmico de edificios	polímeros recubrimientos metalicos o dieléctricos

Ref:[Dr.A.Rodrigo, "Procesamiento de materiales por plasma" 3° Curso Latinoamericano,CNEA-JICA año2000].

Antecedentes del Autor del Proyecto:

El proyecto propuesto constituyo el tema de tesis doctoral del suscripto cuyo título fue:
DESARROLLO Y ESTUDIO DE UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DUROS
TRANSPARENTES POR PLASMA CVD SOBRE SUSTRATOS ORGANICOS.

Sobre el mismo tema el suscripto publicó en 2005 dos trabajos:

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-

Asimismo el suscripto es coautor de las siguientes publicaciones referidas al tema:

Effects of selected process parameters on the characteristics of TiN coatings produced by plasma CVD, C. Lasorsa, M Shimosuma, A. B. Rodrigo, IEEE 1994 International Conference on Plasma Science, Santa Fe, EE.UU. (1994).

Plasma Species responsible for TiN formation during plasma-CVD processing for fusion reactor applications, A.B. Rodrigo, C. Lasorsa, Technical Committee Meeting on Research Using Small Tokamaks (RUST), Madrid 1994.

P.G. Fernandez, M. Hipohorski, A.B. Rodrigo, S. Othani, C. Lasorsa, "Parametric Study of Adherence and Hardness of TiN films Produced by Plasma CVD", Anales de la Asociacion Quimica Argentina, 83 (1995) 369-372 (Presentacion al Primer Simposio Bilateral Argentino Norteamericano sobre Ciencia e Ingenieria de Materiales, Buenos Aires 12-16 Nov. 1995.

P. G. Fernandez, M. Hipohorski, S. Othani, C. Lasorsa, F. Alvarez, A. Vertanessian, "Adherencia de Recubrimientos de TiN sobre Acero", Jornadas SAM, 11-14 Junio 1996, Jujuy, Argentina.

F. Alvarez, C. Lasorsa, P. Perillo, A. Rodrigo, R. Urao, A. Vertanessian, "Nitruración Asistida por Plasma en Acero M2, Reunion 1996 Asociacion Fisica Argentina, Tandil (1996).

Participación en congresos referidos al tema:

V Congreso Internacional de Química de Superficies 1996 TSUKUBA- JAPÓN
En calidad de participante invitado. Tsukuba Japón, marzo 1996.

Seminar on Plasma Processing of Materials August 1997 Buenos Aires Argentina

Becas:

Beca otorgada por JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION ASOCIATION (JICA)
Realizada en JAPÓN (1995/1996).

Actividad Científica Actual sobre el Tema:

(1992-actual)

Investigador Especializado (CNEA)

Estudios de procesos por plasma para recubrimientos superficiales de características especiales.

Lugar de actividades: Laboratorio de Superficies. CENTRO ATÓMICO CONSTITUYENTES.

Cursos de Especialización:

Japón, Periodo 15/12/1995 a 15/04/1996

Nombre del curso realizado: PROCESOS POR PLASMA PARA ACTIVIDADES INDUSTRIALES.

Lugar de actividades: OSAKA INTERNATIONAL CENTER	Ciudad: OSAKA
NISSIN ELECTRIC	Ciudad: KIOTO
UNIVERSIDAD DE NAGOYA	Ciudad: NAGOYA
UNIVERSIDAD DE TSUKUBA	Ciudad: TSUKUBA
UNIVERSIDAD DE HOKKAIDO	Ciudad: HOKKAIDO

OSAKA INTERNATIONAL CENTER: Curso intensivo de idioma japonés 18/12/1995 a 19/01/1996.

NISSIN ELECTRIC: Programa de practica y mantenimiento del REACTORES DE PLASMA.

UNIVERSIDAD DE NAGOYA: Estudio y operación de reactores de plasma. Estudio y operación de equipos de caracterización de superficies.

UNIVERSIDAD DE TSUKUBA: Estudio de equipos de plasma. Visita a centros de investigación.

Asistencia al Simposio Internacional de Química de materiales.

UNIVERSIDAD DE HOKKAIDO: Estudio y operación de reactores de plasma.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Química de Superficies: Reacciones en Superficies modelo.

Prof. Brian Hayden de la Universidad de Southampton, Gran Bretaña. Año 1998.

Fecha de Aprobación: 28/11/1997.

Participante en Proyectos de Investigación:

AUMENTO DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE POR IMPLANTACIÓN DE IONES EN UHMPWPE PARA REEMPLAZO DE ARTICULACIONES

LABORATORIO DE TRIBOLOGIA Y BIOMATERIALES FRBA UTN.

PROGRAMA SUL-AMERICANO DE APOIO AS ATIVIDADES DE COOPERACAO EM CIENCIA E TECNOLOGIA.
CONCELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTIFICO E TECNOLÓGICO DO BRASIL.

Justificación del Proyecto:

Introducción al tema:

El procesamiento por plasma se refiere, a un número de técnicas que utilizan “plasmas” –un tipo muy particular de gas ionizado- para la modificación superficial o volumétrica de materiales.

En el caso de procesos superficiales, los mismos incluyen tanto la deposición de un recubrimiento delgado sobre un sustrato de un material diferente, como la modificación de las capas superficiales de un material, alterando su morfología, limpieza o composición química. En ambos casos, el objetivo de la modificación es adaptar de la manera más efectiva posible las propiedades superficiales del material tratado. Así por ejemplo, puede mejorarse la resistencia al desgaste o a la corrosión de un material dado, su compatibilidad fisicoquímica con determinados medios, su apariencia estética, etc.

Se puede decir que, desde el punto de vista térmico, un plasma producido por una descarga eléctrica en un gas a baja presión se comporta como una mezcla de 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.

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.). En síntesis, la función más importante del plasma es producir especies químicamente activas, que luego reaccionaran siguiendo las vías convencionales.

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.

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 metalmeccánica, electrónica, óptica y textil, aeronáutica, 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. Ref:[A.Rodrigo, “Procesamiento de materiales por plasma” 3° Curso Latinoamericano,CNEA-JICA año2000].

Sin embargo, la justificación más importante del tema esta explicitada en el punto Objetivos Generales, que a continuación se expone, poniéndose énfasis en la importancia de la Universidad, y en particular aquella de formación Tecnológica, en tareas de investigación, en tecnologías de punta y con la directa participación de los que serán nuestros futuros ingenieros.

Objetivos:

El proyecto propuesto consiste en la construcción de un reactor de plasma, con los siguientes objetivos:

Objetivos Generales:

Con el avance de la tecnología en general, y en la ciencia de materiales en particular, los requerimientos de la industrias, y especialmente mecánica y aeronáutica, en el área de materiales y recubrimientos, han alcanzado un nivel de exigencia tal, que dichos requerimientos no pueden ser satisfechos en su totalidad con producción convencional de origen nacional.

La compra de tecnología extranjera, con los costos que implica, redundan en un elevado costo de competitividad en el mercado internacional, y un retroceso desde el punto de vista de la tecnología nacional, esta investigación de punta, no es realizada por el sector industrial, y solo se produce en forma parcial en algunos centros de investigación estatal, (CNEA, UBA), con este proyecto, se pretende ayudar a desarrollar, formando a nuestros alumnos en el conocimientos de dichas tecnologías, su aplicación, y posibilidades futuras, tratando de crear en ellos la capacidad de investigación, la fascinación por el descubrimiento, y la convicción de que lo producido en el extranjero no es inalcanzable para nosotros si está en nuestro objetivo realizarlo, también, ubicarlo en nuestra realidad, y los límites que nos impone nuestra propia capacidad y recursos materiales.

Objetivos Específicos:

- A) **Experimentales;** Realizar, sobre muestras de reducidas dimensiones (5cm x 5cm aprox.) recubrimientos duros P/ej nitruro de titanio (TiN), de uso en mecánica como recubrimiento de herramientas de corte y matricería, recubrimientos transparentes P/ej dióxido de silicio (SiO₂) en uso óptico ó electrónico, o algún otro que fuera menester estudiar, con el objeto de introducir al estudiante en el conocimiento de esta nueva técnica de producción de recubrimientos de última generación.
- B) **De estudio;** estudio de descarga en gases, física de plasmas, comportamientos de fluidos en alto vacío bajo la acción de campos electromagnéticos de elevada intensidad, etc. Con el objeto de introducir al estudiante en la física de campos, en sus aspectos teórico y experimental. Este último punto es coincidente con los programas de Física de todas las carreras de ingeniería, reactores experimentales como el propuesto y sus instalaciones complementarias para uso didáctico en recubrimientos de alta tecnología y el estudio de física de plasmas solo se encuentran en las Facultades de Ingeniería y Exactas de la UBA, la puesta en marcha del equipo mencionado podrá asistir no solo al ámbito educativo de la Prov. de Buenos Aires, sino que podrá brindar asesoramiento a la industria Mecánica, Óptica, Electrónica y otras en una amplia área de influencia.
- C) **Otros:** Dada la relevancia del tema, a nivel industrial y tecnológico, la Comisión Nacional de Energía Atómica, donde me desempeño como investigador del área recubrimientos especiales, y el Gobierno de Japón, por convenio, han creado un Curso Internacional de Procesamiento por Plasma, con becas para investigadores de Universidades e Industria de toda Latinoamérica, que se dicta anualmente en las instalaciones de Centro Atómico Constituyentes, se prevé, con posibilidades concretas, la interacción con dicho Curso a través de la asistencia de alumnos de UTN al mismo, así como la interacción con otras Universidades extranjeras en el tema recubrimientos especiales.

Metodología:

Definido el sector de emplazamiento del reactor de plasma, para cuya construcción se espera contar con el aporte de materiales en desuso existentes en la Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes, a partir del convenio existente entre la misma y la UTN, y personal de la facultad, (en la medida

de sus posibilidades), lo que implicará una puesta en marcha relativamente rápida (no mayor de seis meses), una vez lograda su construcción, y definido el tipo de recubrimiento o recubrimientos a producir, se diagramará un plan de trabajos destinados a alumnos (recubrimientos tipo standard), y de investigación y desarrollo, lo que hará necesaria la incorporación de becarios (recubrimientos especiales), esta última fase implicará un trabajo interdisciplinario con las áreas de Materiales, Química y Física, así como una estrecha relación con los grupos de usuarios interesados en el tema, Mecánica, Aeronáutica y Electrónica, como receptores de servicios y tecnología.

Resultados esperados:

Con el reactor en marcha, se esperan producir recubrimientos de nitruro de silicio y dióxido de silicio de calidad para recubrimientos en óptica y de alta pureza para uso electrónico, y nitruración por plasma, dichos recubrimientos se producirán en pequeña escala, solo con fines didácticos, siendo el reactor a construir, un reactor de investigación, se lo dotará de la flexibilidad operativa necesaria como para incursionar sobre otro tipo de procesos y recubrimientos, investigación a cargo de tesis dirigidos por los docentes del grupo, y sobre temas propuestos por las áreas referidas en el punto precedente.

Impactos previstos:

Se prevé contactar a las empresas nacionales que trabajan en el tema, las que siendo pocas en cantidad y dependiendo tecnológicamente de las empresas multinacionales proveedoras de equipos y tecnologías podrán, de cumplirse con los objetivos previstos, encontrar en la UTNRH un centro de consulta y asesoramiento, asimismo, otras industrias como P/ej la industria óptica serán convocadas a interiorizarse y participar del proyecto.

A partir de un curso anual sobre recubrimientos por plasma, dictado en el Centro Atómico Constituyentes (CNEA), y con participación del gobierno de Japón (JICA), destinado a participantes de toda Latinoamérica, se buscará una estrecha vinculación con universidades latinoamericanas, en un principio, a fin de lograr un intercambio de experiencias e información, buscando proyectar nuestro desempeño en el ámbito internacional.

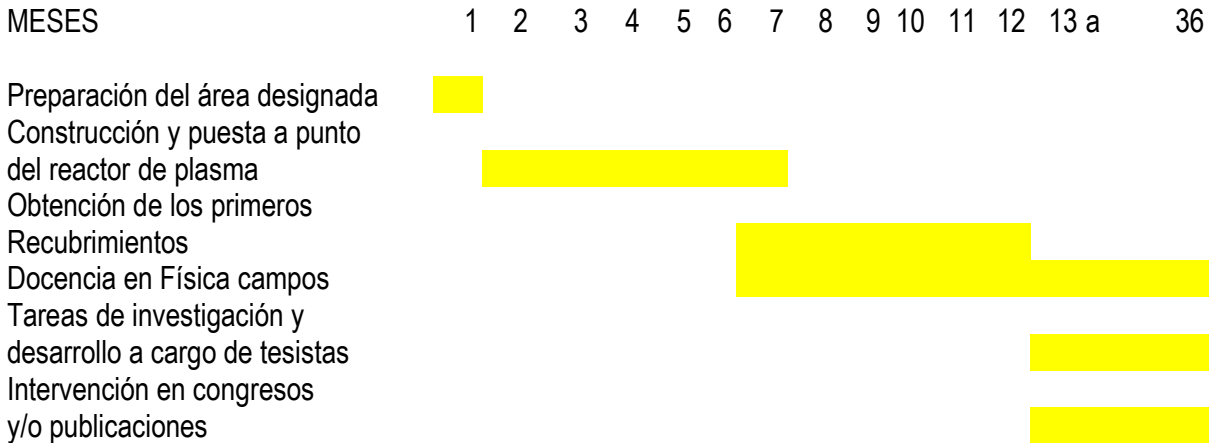
Beneficiarios previstos:

Los beneficiarios previstos serán en primera instancia los alumnos, en su calidad de alumnos regulares o tesis, los que tendrán acceso a una tecnología de punta en el área de recubrimientos, hasta el momento, y según la información disponible, solo existen laboratorios con equipos de recubrimiento superficial en la Universidad de Buenos Aires –Facultad de Ingeniería, y Facultad de Ciencias Exactas, y solo se hace nitruración por plasma en la Facultad de Rosario y UTN Reg. Concepción del Uruguay, ante la evidente falta de oferta en difusión de conocimientos y tareas de investigación en esta área, este proyecto apunta a una gran masa de alumnos, de esta y otras regionales de la UTN, así como de otros centros de estudio de Cap. Fed. y Prov. de Bs. As.

Difusión de los resultados:

La difusión de resultados se realizará en publicaciones científicas arbitradas (nacionales e internacionales), así como la participación con trabajos de investigación en congresos nacionales e internacionales sobre el tema, podrá llegarse al caso, brindarse conferencias o elaborarse folletos si el interés de algún área de la facultad así lo requiere.

CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES PREVISTAS



Equipos y materiales:

Equipo de radiofrecuencia de aprox. 13.56 MHz de 1200 watts) con acople capacitivo y adaptación de impedancia.

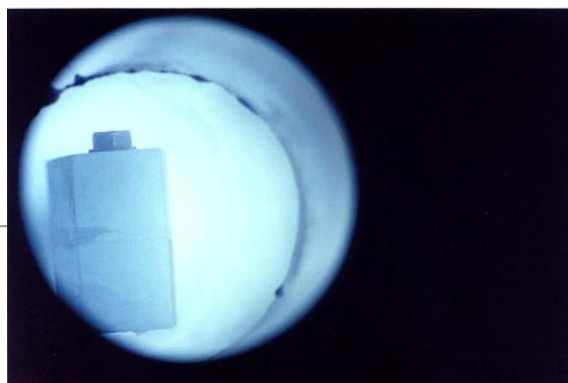
La cámara de vacío del reactor estará formada por un tubo de vidrio pirex de aprox. 80cm de longitud y 15 cm de diámetro interno. En uno de sus extremos estará provisto de un acople en cruz de acero inoxidable AISI 316 de 50 cm de longitud, en dirección paralela al eje de la cámara de vacío, y 15 cm 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.

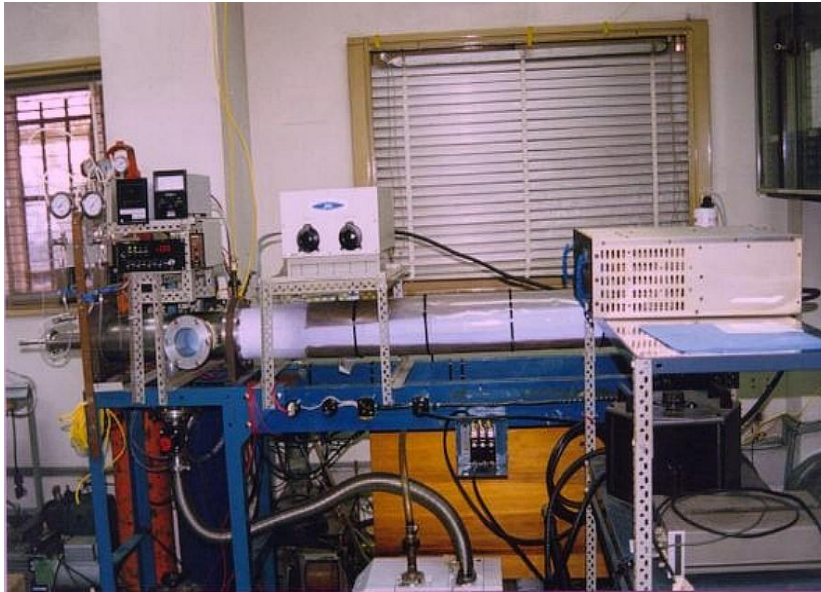
El ingreso de los gases de proceso se hace por el extremo de la cámara de vacío más alejado al sustrato, en tanto que los reactivos químicos ingresan por el extremo opuesto de la cámara, a través de una tobera que distribuye uniformemente el mismo frente al sustrato.

Esta configuración es típica de los equipos de RPECVD. El flujo de oxígeno y de metano se medirán utilizando controladores automáticos de flujo tipo MKS, específicos para cada gas, para el control general de la presión en la cámara del reactor se utilizará un medidor de presión capacitivo tipo Leybold CMH10. Para evacuación de la cámara de vacío se utilizará una bomba rotativa de vacío tipo Leybold Mod. TRIVAC D65BCS de aprox.(65 m³/h) y la presión última de se midira utilizando un cabezal tipo Penning (Edwards, Mod. CP25-KP).

Será necesario dotar al equipo de un sistema de termalización del reactivo químico con un rango de variación de temperatura de 30°C a 80°C, así como de calefaccionar las cañerías de acceso al reactor.



Muestra inmersa en plasma –interior del reactor-



Fotografía de un reactor de plasma durante el proceso, puede apreciarse la luminosidad característica del plasma en el tubo del reactor.

Características Químicas de los Recubrimientos Esperados:

Composición Química Superficial:

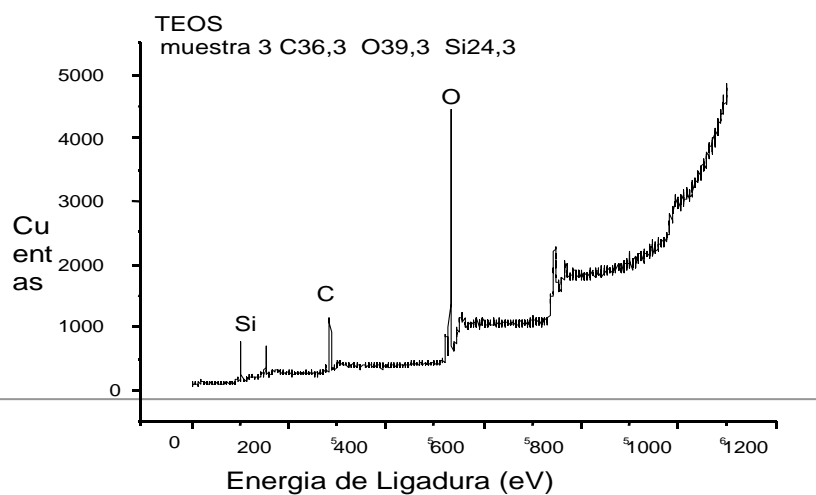
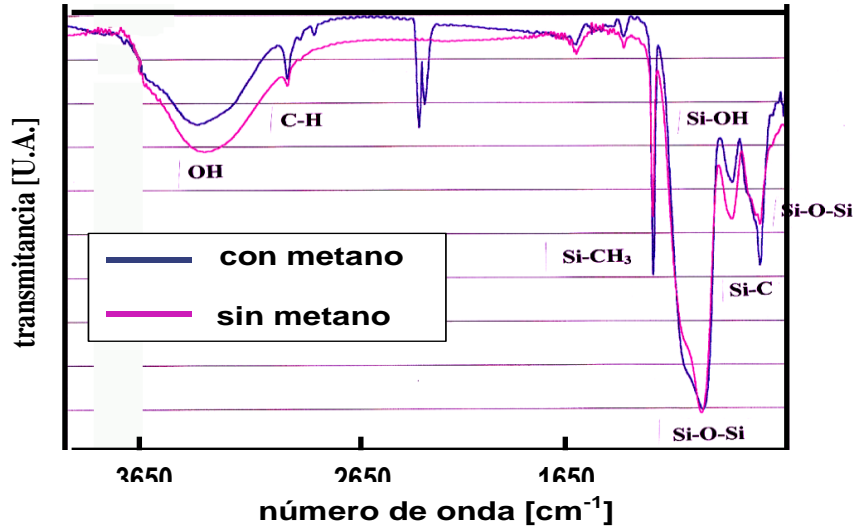


Diagrama extendido de XPS (electrón Spectroscopy for Chemical Analysis)-Espectroscopia de fotoelectrones generados por rayos X.

Características Mecánicas De Los Recubrimientos Esperados:



Espectros FTIR de películas de MTMOS con y sin agregado de metano, en presencia de O₂ (500 sccm). Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

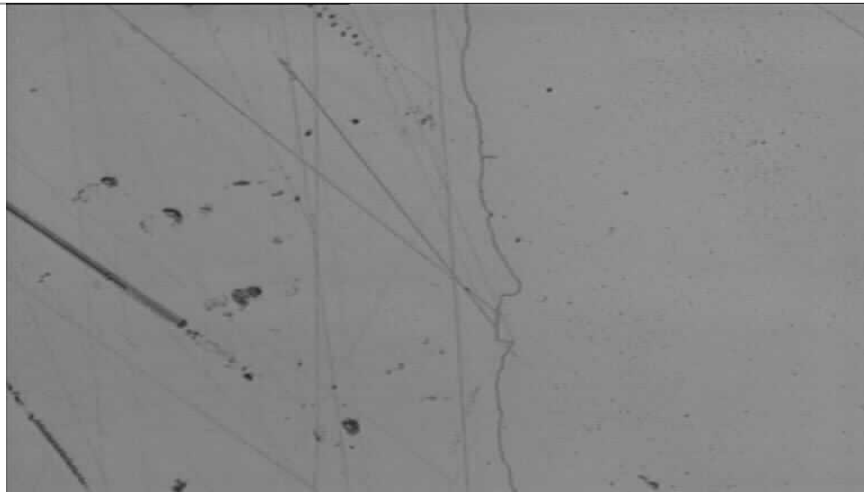
Dureza

Policarbonato (~ 0.14 GPa)
Recubrimiento (~1,24 Gpa)
vidrio de uso óptico (≥2.00 GPa)

Adherencia

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

Policarbonato parcialmente recubierto sometido a abrasión



Área sin recubrimiento

Área recubierta

Comportamiento en condiciones de impacto de acuerdo a norma de la (Food and Drug Administration EE.UU.)



← 300 →

a) imagen (100x) de zona de impacto con una esfera de ϕ 15.9 mm lanzada desde 130



← 300 →

b) imagen (100x) de zona de impacto con una esfera de ϕ 15.9 mm lanzada desde 200