

Rita de Cássia Cipriano Rangel

**APLICAÇÃO DA ELETROCAPILARIDADE NA MANIPULAÇÃO DE
MICROGOTAS**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção de título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência e Engenharia de Interfaces, sob a orientação do Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz

SOROCABA
2008

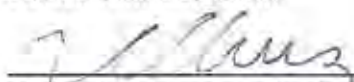
Rita de Cássia Cipriano Rangel

APLICAÇÃO DA ELETROCAPILARIDADE NA MANIPULAÇÃO DE MICROGOTAS

Dissertação apresentada como requisito à obtenção de título de Mestre à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência e Engenharia de Interfaces.

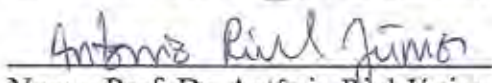
Sorocaba, 29 de julho de 2008.

Banca Examinadora:



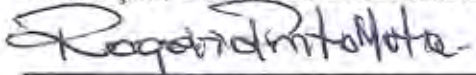
Nome (orientador): Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz

Instituição: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP - Sorocaba



Nome: Prof. Dr. Antônio Rêul Júnior

Instituição: Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR - Sorocaba



Nome: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

Instituição: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP - Guaratinguetá

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz pela orientação e por todo conhecimento transmitido.

À prof. Dr. Elidiane C. Rangel pela grande ajuda na realização e discussão do trabalho.

Ao prof. Dr. Wido H. Schreiner pelas análises de XPS.

À Gil Capote pelas medidas de espessura.

Aos prof. Dr. Steven F. Durrant e José Roberto Bortoleto.

Ao auxiliar de pesquisa Felipe que sempre esteve presente tentando resolver todos os problemas.

Aos amigos de laboratório, em especial à Daniela pela companhia e boas idéias, ao Alex pela ajuda na formatação do trabalho e ao Bruno pela amizade e disponibilidade em ajudar.

Aos alunos da graduação Alan e Felipe que me ajudaram em algumas etapas do trabalho.

À minha irmã pelo incentivo, confiança e toda a ajuda. Sem ela, hoje este trabalho não estaria concluído.

Aos meus pais, Cida e Galvão, por toda a preocupação, compreensão, ajuda, incentivo e lições de vida.

Ao Davi que mesmo longe sempre esteve tão perto me incentivando e encorajando em todos os momentos difíceis e de escolhas.

À FAPESP pelo auxílio financeiro.

RANGEL, R. C. C. **Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgotas**. 2008. 87f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba, 2008.

RESUMO

A modificação da tensão superficial de um líquido depositado sobre uma superfície sólida pela aplicação de um campo elétrico entre estes dois elementos é denominada *eletromolhabilidade*. Neste trabalho foi avaliada a eletromolhabilidade em filmes poliméricos depositados sobre amostras de alumínio pela técnica de Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma, IIDIP, usando descargas produzidas a partir de misturas de acetileno (C_2H_2) e argônio. Imediatamente após as deposições, os filmes foram expostos a plasmas de SF_6 para a obtenção de superfícies mais hidrofóbicas. Em uma primeira etapa do estudo foi variada a condição de deposição, enquanto em etapas posteriores foram variados o tempo e a potência do tratamento com SF_6 . A composição dos filmes e a estrutura química foram analisadas por espectroscopias de fotoelétrons de raios X e de absorção no infravermelho. A energia livre de superfície e a molhabilidade foram obtidas através de medidas de ângulo de contato, usando água e diiodometano como líquidos de teste. O fenômeno da eletromolhabilidade foi avaliado medindo-se o ângulo de contato em função da diferença de potencial aplicada entre um fio de cobre em contato com uma gota de água colocada sobre o filme e o substrato de alumínio. A resistividade elétrica superficial foi medida por um eletrômetro digital usando o método das duas pontas. Foi observado que as propriedades dos filmes são fortemente dependentes das condições de deposição e tratamento. Variações tão grandes do ângulo de contato quanto 45° foram obtidas com aplicação de 110 V.

Palavras-chave: Eletromolhabilidade; Filmes Finos Poliméricos; Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma; Tratamento a Plasma.

RANGEL, R. C. C. **Application of electrowetting on manipulation of microdrops.** 2008. Dissertation (Mastering Degree on Material Science and Technology) - UNESP, Sorocaba, 2008.

ABSTRACT

The modification of the superficial tension of a liquid deposited onto a solid surface by the application of an electric field between these two elements is denominated electrowetting. In this work it has been evaluated the electrowetting ability of thin polymeric films. The films were deposited onto aluminum plates by plasma immersion ion implantation and deposition technique, PIID, from acetylene (C_2H_2) and argon atmospheres. Immediately after the depositions the films were exposed to SF_6 plasmas to enhance the hydrophobicity of the surfaces. A set of samples were produced under different deposition parameters and a second set of experiments were performed submitting the samples to SF_6 plasmas under different excitation power and exposure times. The composition of the films has been analyzed by x-ray photoelectron and Fourier transform infrared spectroscopies. Surface free energy and wettability have been evaluated by contact angle measurements using water and diiodomethane as probe liquids. The electrowetting effect was quantified by measuring the contact angle as a function of the DC voltage applied between a copper wire in contact with the water droplet placed onto the film and the aluminum substrate. Surface electrical resistivity was measured by a digital electrometer using the two-point probe method. It has been observed that film properties are strongly dependent on both the conditions of deposition and treatment. Variation as high as 45° in the contact angle have been observed with the application of 110 V.

Key-words: Electrowetting, Polymeric Thin Films; Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition; Plasma Treatment.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 Eletrocapilaridade.....	10
2.2 Plasma.....	16
2.3 Tipos de Plasma	16
2.4 Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP)	19
2.5 Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma (IIDIP).....	21
2.6 Técnicas de Caracterização.....	22
2.6.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície.....	22
2.6.2 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)	25
2.6.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....	27
2.6.3.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	29
2.6.4 Resistividade Elétrica	30
2.6.5 – Espessura.....	31
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	33
3.1 Preparação das amostras.....	33
3.2 Limpeza com plasma de argônio, IIDIP e Tratamento Superficial.....	34
3.3 Técnicas de Caracterização dos Filmes Produzidos.....	38
3.3.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície.....	38
3.3.2 Eletrocapilaridade.....	39
3.3.3 Determinação da Composição Química dos Filmes.....	42
3.3.4 Identificação da estrutura química.....	42
3.3.5 Resistividade Elétrica Superficial	43
3.3.6 Espessuras dos filmes.	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 Filmes depositados em diferentes condições por IIDIP a partir de plasmas de C ₂ H ₂ e Ar e tratados em plasmas de SF ₆	47
4.1.1 Análise da Composição Química por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X.....	47
4.1.2 Ângulo de Contato e Energia de Superfície.....	50

4.1.3 Resistividade Elétrica Superficial	53
4.1.4 Estudo da eletrocapilaridade nos filmes depositados sobre amostras de alumínio não atritadas (NA).....	55
4.1.5 Estudo da eletrocapilaridade nos filmes depositados sobre amostras de alumínio atritadas (AT).....	60
4.1.6 Análise da Estrutura Molecular por Espectroscopia no Infravermelho.....	62
4.2 Filmes depositados por IIDIP a partir de plasmas C ₂ H ₂ e Ar e tratados em plasmas de SF ₆ com diferentes tempos de exposição	65
4.2.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície.....	65
4.2.2 Resistividade Elétrica Superficial	69
4.2.3 Estudo da eletrocapilaridade nos filmes depositados sobre amostras de alumínio não atritadas (NA).....	70
4.2.4 Estudo da eletrocapilaridade nos filmes depositados sobre amostras de alumínio atritadas (AT).....	72
4.3 Filmes depositados por IIDIP a partir de plasmas de C ₂ H ₂ e Ar e tratados em plasmas de SF ₆ com diferentes potências	74
4.3.1 Ângulo de Contato.....	74
4.3.2 Estudo da eletrocapilaridade nos filmes depositados sobre amostras de alumínio não atritadas (NA).....	76
4.3.3 Estudo da eletrocapilaridade nos filmes depositados sobre amostras de alumínio atritadas (AT).....	78
5 CONCLUSÕES	80
TRABALHOS FUTUROS.....	82
REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

Há mais de um século sabe-se que a tensão superficial de um líquido depositado sobre um sólido pode ser modificada pela aplicação de um gradiente de temperatura ou de uma diferença de potencial entre os dois meios¹. A modificação da tensão superficial pela variação da temperatura, a termocapilaridade, usa micro-aquecedores para criar um gradiente de temperatura em uma coluna líquida. A diferença de tensão superficial gerada resulta na movimentação do líquido. Esta técnica foi empregada, por exemplo, na confecção de microbombas sem válvulas² e de microchaves ópticas³. Entretanto, ela apresenta limitações como baixa velocidade, alto consumo de energia e o aquecimento do líquido, que muitas vezes resulta na sua evaporação.

Estes problemas são evitados pela eletrocapilaridade⁴, ou seja, quando o gradiente da tensão superficial (e o conseqüente movimento do líquido) é criado pela aplicação de um campo elétrico entre o líquido e um eletrodo recoberto por uma camada isolante. Dispositivos eletrocapilares podem ser destinados à determinação da quantidade de glicose presente em fluídos fisiológicos⁵, e funcionar como microchaves ou micro-relês⁶ e displays⁷, por exemplo.

Como a termocapilaridade, a eletrocapilaridade também apresenta limitações. A camada isolante depositada sobre o eletrodo pode fazer com que elevados valores de tensão elétrica, às vezes maiores que 200 V, sejam necessários para que ocorram variações significativas na disposição dos líquidos. Uma maneira de contornar este problema reside na modificação dos dielétricos empregados. Idealmente, estes materiais devem ser isolantes o suficiente para evitar que cargas elétricas induzidas no líquido pelo campo elétrico escoem para o eletrodo, e os mais finos possíveis para reduzir a atenuação do campo aplicado. Além disto, é desejável também que eles sejam altamente hidrofóbicos para evitar o espalhamento

espontâneo da água. Neste sentido, as técnicas de tratamento a plasma podem ser ferramentas extremamente valiosas, pois elas possibilitam a produção de filmes finos altamente isolantes e hidrofóbicos.

Neste trabalho empregou-se plasma para a deposição de filmes finos. A avaliação do desempenho desses filmes para a construção de dispositivos baseados na eletrocapilaridade foi realizada utilizando as técnicas de ângulo de contato. Análises da resistividade elétrica superficial, da composição química e da estrutura química dos filmes foram realizadas pelo método das duas pontas, espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), e espectroscopia de absorção no infravermelho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Eletrocapilaridade

A eletrocapilaridade é a mudança da tensão superficial de um líquido mediante a aplicação de um campo elétrico, provocando modificações na molhabilidade de uma superfície isolante. A Figura 2.1.1 ilustra um dispositivo destinado à avaliação da eletrocapilaridade que é constituído essencialmente por um eletrodo coberto por uma camada isolante e um líquido em contato com um segundo eletrodo.

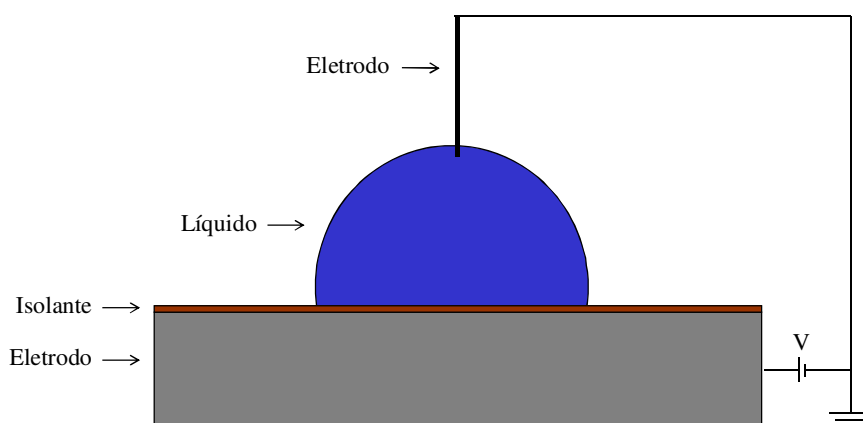


Figura 2.1.1 – Esquema de um dispositivo para avaliação da eletrocapilaridade.

A diferença de potencial V aplicada entre o eletrodo e o líquido provoca a separação dos centros de carga positiva e negativa dos átomos neutros do isolante. O efeito resultante é a polarização do dielétrico. A interação eletrostática entre as cargas elétricas

induzidas na superfície do isolante e os dipolos das moléculas do líquido altera o balanço de energia do conjunto, causando uma mudança na sua tensão interfacial, γ^s . A Figura 2.1.2 mostra este efeito quando o líquido usado é a água. A aplicação de uma tensão positiva ao eletrodo induz cargas positivas na superfície em contato com o líquido. Os átomos de oxigênio da água, por serem fortemente eletronegativos, são atraídos pelas cargas superficiais.

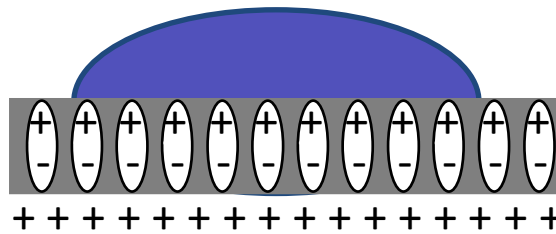


Figura. 2.1.2 - Princípio de funcionamento de um dispositivo destinado à avaliação da eletrocapilaridade, quando o líquido utilizado é a água.

A relação matemática entre o potencial elétrico aplicado e a tensão superficial resultante pode ser derivada pela análise termodinâmica da interface. O resultado é expressado pela equação de Lippmann¹:

$$\gamma = \gamma_0 - \frac{1}{2} c V^2 \quad (1)$$

na qual γ_0 é a tensão superficial da interface sólido-líquido em potencial zero (nenhuma carga na superfície do sólido), γ é a tensão superficial sólido-líquido para uma dada diferença de potencial e c é a capacitância da camada isolante.

A equação de Lippmann pode ser expressa em termos do ângulo de contato, θ , pela combinação com a equação de Young:

$$\gamma = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

O resultado fornece a equação de Lippmann-Young^{9, 10}:

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{1}{\gamma_{LV}} \frac{1}{2} c V^2 \quad (3)$$

na qual θ_0 é o ângulo de contato quando $V=0$, γ_{LV} é a tensão da interface líquido-vapor, e γ_{SV} é a tensão da interface sólido-vapor.

O ângulo de contato na equação (3) é uma função da tensão aplicada entre o líquido e o eletrodo. A capacitância por unidade de área da camada dielétrica em contato como o líquido é:

$$c = \frac{k \epsilon_0}{d} \quad (4)$$

na qual ϵ_0 é a permissividade do vácuo, k é a constante dielétrica do material e d é a espessura da camada dielétrica.

Substituindo a capacitância na equação de Lippmann-Young (3) tem-se:

$$(\cos \theta - \cos \theta_0) \frac{2 \gamma_{LV}}{\epsilon_0 k} = \frac{V^2}{d} \quad (5)$$

Com isto, verifica-se que quanto maior a espessura da camada isolante, maior a tensão necessária para uma mesma variação do ângulo de contato. Avaliando-se a equação (1) nota-se que para uma mesma energia de superfície (γ) em um dado potencial, quanto menor γ_0 , ou seja, quanto maior o ângulo de contato em potencial zero (θ_0), menor a tensão necessária para alterar a disposição da gota sobre a superfície. Desta forma, em filmes mais finos e com maiores ângulos de contato em potencial zero é possível evidenciar o efeito de eletrocapilaridade com menores valores de tensão^{11, 12}.

Uma aplicação interessante de eletrocapilaridade são os micro dispositivos destinados à determinação da quantidade de glicose em fluídos fisiológicos⁵. Tais sistemas miniaturizados de análises biológicas apresentam evidentes vantagens se comparados aos sistemas macroscópicos. Estas vantagens incluem, por exemplo, a redução do volume necessário de sangue e a possibilidade de desenvolver dispositivos portáteis. Entre as várias possíveis maneiras de se introduzir o fluído no analisador de glicose, como por exemplo, através de micro seringas¹³ e por eletroosmose¹⁴, a eletrocapilaridade tem recebido grande destaque. Uma das razões para isto é que esta técnica permite que o líquido seja manipulado na forma de microgotas¹⁵, como ilustrado na Figura 2.1.3. A gota do líquido a ser analisado é confinada entre um eletrodo contínuo na parte superior e um conjunto de eletrodos, que são controlados separadamente, na parte inferior. As superfícies dos eletrodos são cobertas por uma fina camada de um isolante hidrofóbico. A tensão é aplicada sequencialmente a cada eletrodo inferior, provocando o deslocamento da gota¹⁶.

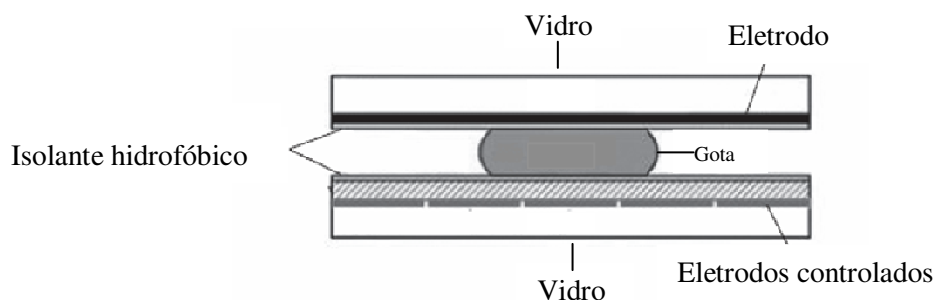


Figura. 2.1.3 - Sistema miniaturizado para manipulação de microgotas¹⁶.

Outros mecanismos de microtransporte têm sido desenvolvidos usando o conceito de *electrowetting-on-dielectric*, *EWOD* (eletromolhabilidade sobre dielétricos). A Figura 2.1.4 ilustra o sistema usado por I. Moon e J. Kim¹⁷. O dispositivo contém uma camada dielétrica, SiO_2 , e uma camada hidrofóbica fina de teflon entre os eletrodos e a gota de água. Quando um potencial elétrico é aplicado entre eletrodos adjacentes, ocorre a mudança da tensão interfacial no contato sólido-líquido. Desta forma, gotas podem ser manipuladas ao longo de uma superfície e podem ser usadas para transportar materiais como finas placas de vidro e silicone, por exemplo. Esse dispositivo pode ser usado em sistemas de análises que não requerem motores e usam o mínimo de componentes mecânicos¹⁷.

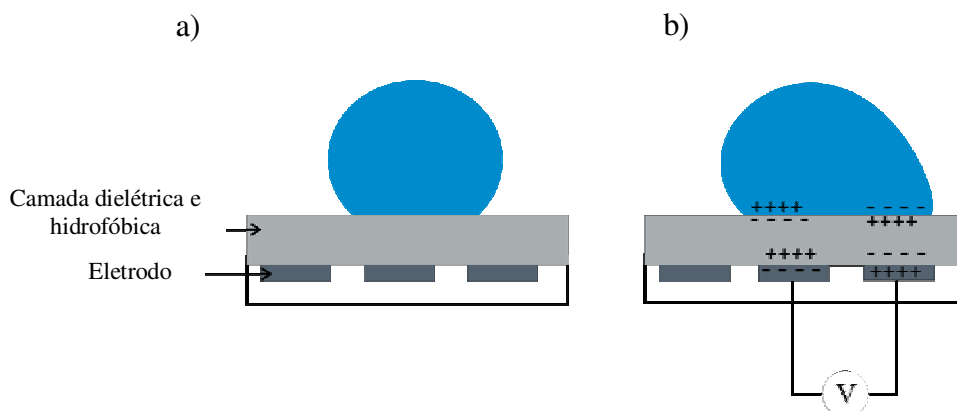


Figura 2.1.4 – Distribuição de cargas do sistema de EWOD: (a) nenhuma tensão elétrica aplicada e (b) após aplicação de tensão elétrica.

A capacidade de manipular microgotas torna a eletrocapilaridade interessante também na construção de equipamentos eletrônicos. Exemplos disto são os micro-relês⁶, onde gotas de mercúrio são movimentadas por campos eletrostáticos acionando contatos elétricos, microchaves⁶ e o display, que tem sido chamado de papel eletrônico⁷. A Figura 2.1.5 ilustra o princípio de funcionamento deste último dispositivo. Pequenas quantidades de água e óleo são confinadas em microcelulas transparentes e o movimento da interface água-óleo é usado para gerar imagens. Quando em equilíbrio, um óleo colorido se encontra espalhado espontaneamente entre a água e um revestimento isolante e hidrofóbico depositado sobre um eletrodo (a). Entretanto, quando uma diferença de potencial é aplicada entre o eletrodo e a água este não é mais o estado mais energeticamente favorável. O sistema pode ter sua energia reduzida quando a água entra em contato com o isolante, deslocando o óleo para o lado (b). Com isto, as propriedades ópticas das células, quando observadas de cima, podem variar de um estado colorido para um estado transparente⁷.

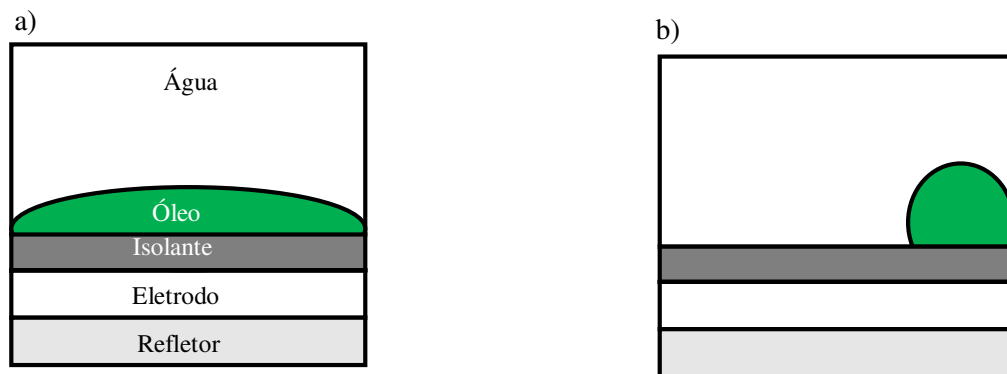


Figura 2.1.5 - Princípio de funcionamento de um display⁷ baseado na eletrocapilaridade. (a) Ausência de diferença de potencial elétrica entre a água e o eletrodo, (b) com diferença de potencial elétrica aplicada.

2.2 Plasma

Plasma é um gás ionizado composto por elétrons, radicais livres, íons, átomos e moléculas em estados neutros, excitados e ionizados. Ele pode ser gerado, por exemplo, pela aplicação de um campo elétrico (contínuo ou alternado) a um gás a baixa pressão¹⁸. Elétrons do gás são acelerados pelo campo elétrico adquirindo altas energias cinéticas. Colisões inelásticas entre tais elétrons e átomos ou moléculas do gás dão origem às espécies que, de uma forma geral, são muito reativas¹⁹. Estas espécies podem reagir entre si e com as superfícies próximas ao plasma, possibilitando o recobrimento ou a modificação química e estrutural de superfícies.

A excitação de átomos e moléculas gerada pela transferência de energia nas colisões promove elétrons do estado fundamental para níveis de maior energia²⁰. Estes estados são pouco estáveis e por isso os elétrons tendem a retornar aos estados iniciais, de menor energia, liberando a energia excedente na forma de luz (fótons). Por esta razão, o tipo de plasma empregado neste trabalho é chamado de descarga luminescente.

2.3 Tipos de Plasma

Os plasmas empregados na modificação de superfícies podem ser classificados como plasmas de deposição, de tratamento e de limpeza ou ablação. A deposição a plasma, comumente chamada de PECVD (do inglês, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), acontece quando compostos orgânicos (os monômeros) estão presentes no plasma. Suas

moléculas ganham energia através de colisões inelásticas, podendo ser fragmentadas, dando origem a uma série de espécies reativas como elétrons, radicais livre, átomos e moléculas em estados ionizados ou excitados. A recombinação dessas espécies pode dar origem à formação de filmes ou pós que se depositam nas superfícies próximas ou em contato com a descarga²¹. Os materiais produzidos desta maneira são utilizados, por exemplo, na fabricação de componentes eletrônicos, revestimentos antiaderentes e impermeabilizantes²².

O tratamento a plasma proporciona a modificação da superfície através da aplicação de uma descarga gerada a partir de gases não polimerizáveis (inorgânicos), tais como gases nobres, oxigênio, nitrogênio, amônia, hidrogênio, vapor d'água ou uma combinação entre estes. A interação de espécies do plasma com a superfície pode induzir a formação de sítios ativos (radicais livres e espécies excitadas, por exemplo) que podem sofrer um rearranjo molecular ou então reagir quimicamente com espécies da atmosfera que envolve esta superfície²³.

A remoção de material da superfície do substrato é chamada de ablação. Esse processo pode ocorrer de duas maneiras: uma química, o *etching*, e outra física, o *sputtering*. O *sputtering* acontece por transferência de momento de espécies do plasma para átomos da superfície do material. Íons pesados, como o Ar^+ , transferem energia para átomos da superfície do material exposto ao plasma. Esses átomos são deslocados, e alguns deles são ejetados para fase gasosa. Esse processo é ilustrado na Figura 2.3.1.



Figura 2.3.1 - Processo de *sputtering*.

No processo de etching, espécies do plasma reagem com átomos da superfície formando espécies voláteis que podem ser retiradas do reator pelo sistema de vácuo. *Etching* pode ocorrer, por exemplo, quando um polímero é exposto a um plasma de oxigênio. A alta reatividade do oxigênio faz com que ele se ligue facilmente a átomos de carbono da superfície, formando grupos voláteis como CO e CO₂, que são então emitidos para a fase de plasma. Esse processo está ilustrado na Figura 2.3.2.



Figura 2.3.2 - Processo de *etching*.

A ablação pode ser usada como um procedimento de limpeza, para a remoção de camadas de polímeros e em processamento de dispositivos semicondutores^{24, 25}. É interessante comentar que a ablação e a deposição podem acontecer simultaneamente²⁶. Além da limpeza da superfície e da remoção de material, o *sputtering* tem sido utilizado na deposição de filmes. Nesse processo, um gás, tipicamente argônio, é injetado continuamente em uma câmara de vácuo que contém dois eletrodos. Uma polarização elétrica é aplicada a um dos eletrodos, que contém um alvo do material que se deseja depositar. Os íons positivos gerados no plasma são acelerados em direção ao alvo. Os átomos ejetados pelas colisões podem ser depositados nas superfícies expostas ao plasma. Diferentes materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos, podem ser usados como alvo.

2.4 Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP)

No método convencional de implantação iônica²⁷, íons são extraídos de um plasma, acelerados na forma de um feixe que incide na amostra a ser tratada. Esse processo apresenta algumas desvantagens. Por exemplo, se a amostra a ser tratada não for planar, uma manipulação será necessária para que a implantação seja feita em todos os seus lados. Essa manipulação é difícil e muitas vezes o feixe não modifica homogeneamente toda a amostra. Além disso, o feixe de íons cobre uma pequena área do material, sendo necessário um sistema de varredura, tornando o processo demorado.

Um sistema de implantação iônica por imersão em plasmas, IIIP, consiste basicamente de uma câmara de vácuo contendo um porta-amostras, uma fonte para excitação do plasma e um gerador de pulsos de alta tensão. No processo de IIIP, pulsos de alta tensão negativa são aplicados na amostra imersa no plasma. Dessa forma, íons positivos da fase de plasma são acelerados em direção à amostra e implantados. Esse processo, ao contrário do anterior, permite que peças com geometrias complexas sejam tratadas em uma única etapa, desde que todas suas faces estejam expostas ao plasma. Portanto, tem-se uma diminuição no tempo de tratamento e elimina-se a necessidade de manipulação da amostra. Além disso, na IIIP não existe a separação das massas e energias iônicas, permitindo que diferentes íons sejam implantados simultaneamente. As Figuras 2.4.1 e 2.4.2 ilustram os processos de implantação iônica convencional e a implantação por imersão em plasmas, respectivamente. Nos dois tipos de implantação, o plasma pode ser gerado por filamento quente, radiofrequência (RF), corrente contínua e microondas²².

Tanto na implantação iônica convencional quanto na IIIP, dois eventos podem ocorrer quando os íons atingem o substrato. Um deles é a transferência de energia dos íons

para espécies da amostra, causando modificações em sua estrutura química, e conseqüentemente, mudanças nas suas propriedades físicas e químicas. O segundo evento é a modificação na composição atômica do alvo devido ao alojamento do íon implantado no material, efeito este conhecido por dopagem.

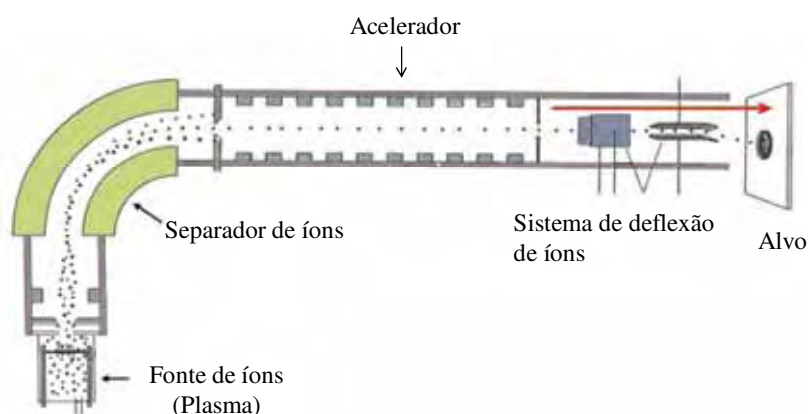


Figura 2.4.1 – Esquema de um sistema de implantação iônica por feixe de íons²⁸.

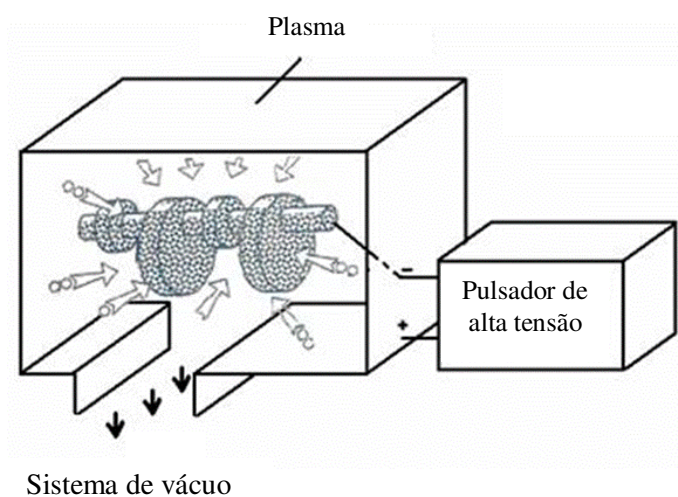


Figura 2.4.2 - Esquema de um sistema para IIP²⁹.

2.5 Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma (IIDIP)

Na IIIP, a camada da superfície modificada é pouco profunda, geralmente menor que 100 nm. Entretanto, camadas mais profundas podem ser obtidas combinando-se a IIIP com a deposição a plasma, dando origem ao processo de Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma (IIDIP).

Na IIDIP³⁰ os filmes são sujeitos ao bombardeamento iônico durante a deposição. Os substratos são colocados em plasmas de compostos polimerizáveis e polarizados com pulsos de alta tensão negativa. Durante o intervalo entre os pulsos, espécies com baixa energia são depositadas, como no processo de deposição a plasma convencional. Durante a aplicação dos pulsos, os íons são acelerados em direção à amostra e implantados na camada depositada. Portanto, a IIDIP modifica a camada crescida e, inicialmente, também a interface filme-substrato.

As propriedades dos filmes depositados por IIDIP dependerão das características do plasma e do pulso de polarização. O ciclo de trabalho do pulso³¹, D , é um importante parâmetro que indica a contribuição das fases de implantação e deposição no processo IIDIP. Ele é definido como:

$$D = \frac{t_{on}}{(t_{on} + t_{off})} \quad (6)$$

sendo t_{on} o tempo ligado do pulso e t_{off} o intervalo entre os pulsos. Em amostras depositadas/bombardeadas com altos ciclos de trabalho, ou seja, com valores de t_{on} altos comparados a t_{off} , o processo de implantação será mais efetivo. Para baixos ciclos de trabalho,

as características do filme serão mais fortemente influenciadas pelas características do processo de deposição.

2.6 Técnicas de Caracterização

Neste trabalho, análises de superfície como, por exemplo, molhabilidade, energia de superfície e eletrocapilaridade foram realizadas por medidas do ângulo de contato. A caracterização da estrutura química das amostras foi feita por espectroscopias de fotoelétrons de raios x (XPS) e de absorção no infravermelho (FTIR), a resistividade elétrica dos filmes foi medida pelo método das duas pontas, e a espessura por perfilometria.

2.6.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do chamado ângulo de contato, θ . Este é definido como o ângulo na interseção entre um plano tangente à gota e a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme ilustra a Figura 2.6.1.

Uma superfície é dita hidrofílica quando sua interação com a água é forte. Como resultado, o ângulo de contato é pequeno, menor que 90° . Uma superfície hidrofóbica apresenta interações fracas com a água e seu ângulo de contato é maior que 90° ³².

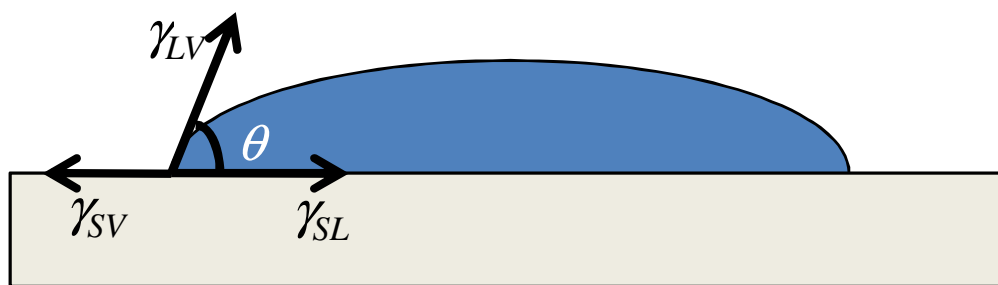


Figura 2.6.1 – Definição de ângulo de contato. Quando a gota está em equilíbrio, θ é dado por $\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv}$, onde γ_{lv} , γ_{sv} e γ_{sl} são as tensões superficiais nas interfaces líquido/vapor, sólido/vapor e sólido/líquido, respectivamente.

A energia de superfície ou tensão interfacial pode ser explicada tomando como exemplo um líquido. Como ilustra a Figura 2.6.2, espécies no interior de um líquido interagem com espécies vizinhas em todas as direções, resultando em uma condição de menor energia potencial. Esta condição de mínima energia não é atingida pelas moléculas da superfície, pois além delas existem somente moléculas de gás ou do sólido em contato com líquido. Portanto, as moléculas da superfície são atraídas para o centro. Essa interação força as moléculas na superfície a se aproximarem, tornando a superfície mais densa. Esse efeito é conhecido como tensão superficial do líquido ou energia de superfície. Isso explica, por exemplo, por que uma agulha de metal, que é aproximadamente oito vezes mais densa do que a água, pode flutuar sobre este líquido. A tensão superficial explica ainda o formato esférico das gotas. Como as moléculas da superfície têm mais energia que as do interior do líquido, este tende a reduzir sua área superficial. Para um dado volume, a forma geométrica com superfície de menor área possível é a esfera.

Fowkes³³ propôs que a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições de interações dispersivas ou apolares (E_D) e não – dispersivas, também chamadas de polares, E_P ³⁴. As componentes polares incluem todas as interações entre o sólido e o líquido, tais como dipolo - dipolo, dipolo induzido – dipolo, pontes de hidrogênio, etc.

Owens e Wendt³⁵ e Kaelble³⁶ estenderam a equação de Fowkes relacionando as componentes E_D e E_P através da média geométrica, possibilitando a estimativa da energia de superfície de um sólido³².

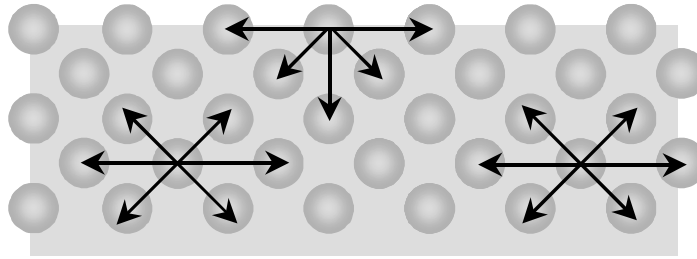


Figura 2.6.2 - Interação entre átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.

Quando se considera uma gota de um fluido em equilíbrio sobre um sólido, θ é definido pelas tensões superficiais resultantes das interações nas interfaces sólido-líquido, γ_{SL} , líquido-vapor, γ_{LV} , e sólido-vapor, γ_{SV} , como na Figura 2.6.1. O ângulo de contato é determinado a partir do balanço de forças devido a essas interações:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (7)$$

ou,

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (8)$$

que é conhecida como equação de Young³².

O ângulo de contato é então dado por:

$$\theta = \cos^{-1} \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (9)$$

As características de molhamento de uma superfície dependem do sólido e do líquido. A Figura 2.6.3 ilustra o comportamento de uma superfície que apresenta alta molhabilidade ($\theta \sim 0^\circ$), molhabilidade parcial ($0 < \theta < \pi$) e nenhuma molhabilidade ($\theta = \pi$).

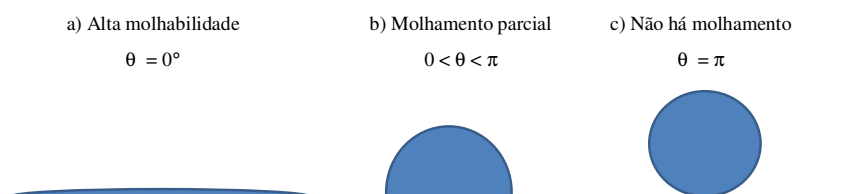


Figura 2.6.3 – Interação gota-superfície.

2.6.2 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios x, também chamada de ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), é uma técnica comumente usada em análises de superfícies. Ela fornece os elementos químicos presentes em camadas próximas à superfície e seus estados de ligação³⁷.

O princípio físico da XPS é baseado no efeito fotoelétrico, como representado na Figura 2.6.4. Um feixe de raios-X com energia $h\nu$ conhecida, irradia a amostra, arrancando elétrons dos átomos de camadas próximas da superfície. Através da medida da energia

cinética dos elétrons emitidos, E_c , a energia de ligação dos elétrons, E_b , pode então ser calculada pela equação:

$$E_b = h\nu - E_c - \phi \quad (10)$$

onde ϕ é a função trabalho do espectrômetro, um fator que corrige o ambiente eletrostático no qual o elétron é formado e medido. Como a energia de ligação é uma característica do orbital do qual o elétron foi emitido³⁸, sua determinação permite a identificação da espécie responsável pela emissão do elétron.

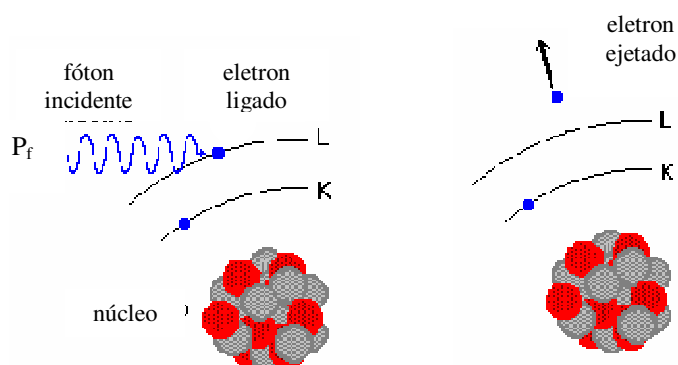


Figura 2.6.4 – Representação esquemática da emissão fotoelétrica³⁹.

Um espectro de XPS serve como base para a determinação da composição da amostra. Tipicamente ele engloba uma faixa que corresponde a energias de ligação de 0 a 1250 eV. Cada elemento na tabela periódica tem um ou mais níveis de energia que irão resultar no aparecimento de picos nesta região. Os espectros XPS fornecem não apenas informações qualitativas sobre os átomos presentes em um composto, mas também a proporção entre esses átomos. A área sob a curva de um pico associado a um dado elemento é

proporcional à quantidade desta espécie na amostra. Outra característica importante em um espectro XPS é que a posição do máximo da curva se desloca quando diferentes elementos químicos estão ligados à espécie correspondente ao pico observado. Este efeito, conhecido como deslocamento químico, é devido a diferentes interações eletrostáticas entre as nuvens eletrônicas da espécie medida e dos elementos a ela ligados quando sua vizinhança química é modificada. Isto pode ser facilmente entendido se considerarmos, por exemplo, um elétron emitido de um orbital de um átomo de carbono. A energia de ligação deste elétron será menor se o carbono estiver ligado a um átomo de hidrogênio (284,6 eV) do que a um átomo de oxigênio (286,7 eV). Isso acontece porque o oxigênio atrai a nuvem eletrônica da ligação, aumentando a carga nuclear efetiva do átomo de carbono. Isto, por sua vez, aumenta a energia de ligação dos elétrons mais internos deste átomo⁴⁰.

É interessante citar que os fotoelétrons produzidos em experimentos para XPS percorrem distâncias que, tipicamente variam de 10 a 50 Å dentro do sólido. Portanto, as informações fornecidas por esta técnica refletem as características de apenas algumas poucas camadas atômicas mais superficiais.

2.6.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A Espectroscopia de Absorção no Infravermelho, IV, é um tipo de espectroscopia que se baseia na absorção de um feixe de luz na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra⁴¹.

A região do infravermelho, de 200 a 12.500 cm^{-1} (50 a 0,8 μm), se situa no espectro eletromagnético entre as regiões das microondas e da luz visível, sendo que a faixa

de 400 a 4.000 cm^{-1} (25 a 2,5 μm) abrange as frequências de vibração da maioria das ligações químicas. Por isso a IV é uma técnica que possibilita a identificação da estrutura molecular destes compostos⁴².

As ligações químicas possuem frequências de vibração específicas correspondentes aos níveis de energia vibracionais dos compostos. Tais frequências dependem da geometria molecular e das massas dos átomos. Uma amostra colocada em um espectrômetro infravermelho e exposta a diferentes comprimentos de onda absorve luz quando a radiação incidente corresponde à energia de vibração de uma dada ligação. Para que uma vibração apareça no espectro IV, ou seja, para que ocorra a absorção da radiação, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. As frequências de ressonância podem ser relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada extremidade dela. Existem dois modos de vibração que envolve a variação nas distâncias interatômicas, o estiramento, e outro em que ocorre a modificação dos ângulos entre ligações ou entre ligações e um plano de referência. Este último caso é conhecido por deformação angular e pode ocorrer nas diferentes formas ilustradas na Figura 2.6.5⁴². Na prática, a identificação das ligações moleculares é realizada a partir da comparação das frequências absorvidas com frequências tabeladas⁴³.

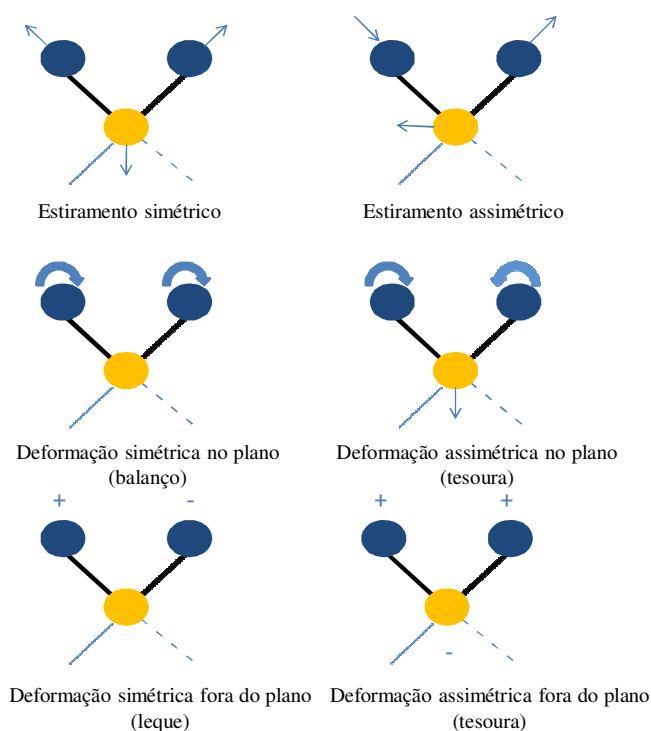


Figura 2.6.5 – Modos vibracionais simétricos e assimétricos de uma molécula. Os sinais (+) e (-) indicam movimentos para fora ou para dentro do plano da página, respectivamente.

2.6.3.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise capaz de fornecer o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência de uma radiação infravermelha monocromática, a luz com todos os comprimentos de onda da faixa usada é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é um interferograma, que após uma transformada de Fourier inversa se torna um espectro idêntico ao da espectroscopia dispersiva convencional⁴⁴.

Os espectros FTIR são obtidos mais rapidamente porque as informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente. Isso permite que se façam múltiplas leituras de

uma mesma amostra e se tome a média delas, aumentando assim a precisão da análise. Devido às suas várias vantagens, a maioria dos espectrômetros de absorção no infravermelho modernos é do tipo FTIR.

2.6.4 Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica é uma grandeza que depende da mobilidade e da densidade de portadores de carga em um material. Neste trabalho foram utilizadas medidas de resistividade elétrica baseadas no método das duas pontas.

Sabendo-se com precisão as dimensões do material, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica medindo-se a corrente elétrica i que flui através da amostra em função da diferença de potencial V aplicada⁴⁵. A Figura 2.6.6 ilustra uma montagem típica de um experimento para este tipo de medida.

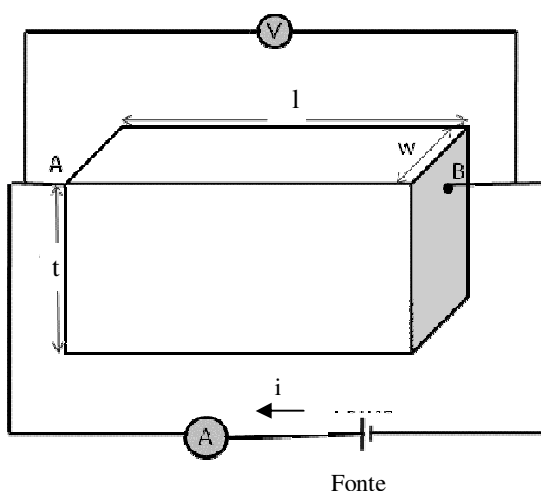


Figura 2.6.6 – Esquema experimental para medida de resistividade pelo método das duas pontas. V é a tensão gerada por uma fonte; i é a corrente que flui pela amostra; A é a área da seção transversal; l , w e t são o comprimento, a largura e a espessura da amostra.

Conhecidas as dimensões da amostra basta substituir valores medidos de V e i na equação:

$$\rho = \frac{VA}{il} \quad (11)$$

Na qual ρ é a resistividade elétrica, A é a área da seção transversal do material, e l é o comprimento da amostra.

Para filmes finos usualmente se calcula a resistividade superficial (ρ_s), em $\Omega/$ através da equação:

$$R = \frac{\rho_s}{t} \frac{l}{w} \quad (12)$$

sendo R a resistência do material, que é igual a V/i , t a espessura do filme e w sua largura.

2.6.5 – Espessura

Medidas de espessura de filmes são comumente realizadas em um equipamento denominado Perfilômetro. Neste equipamento uma ponta de diamante se desloca sobre a superfície de uma amostra, que deve conter um degrau, e ao encontrar a interface filme-substrato desloca-se verticalmente. Sinais elétricos correspondentes ao movimento da ponta são produzidos por um sensor acoplado a ela, proporcionalmente à mudança de posição. Este

sinal analógico é convertido para um formato digital. O sinal digital resultante é analisado em um computador que fornece o valor da espessura.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Plasmas Tecnológicos, LaPTec, do Campus Experimental da Unesp em Sorocaba (www.sorocaba.unesp.br/gpm).

3.1 Preparação das amostras

Placas de alumínio em dois diferentes tamanhos foram usadas como substratos. Para a deposição de filmes destinados à análise de ângulo de contato, energia de superfície e composição química, elas foram cortadas com dimensões de 1,0 x 2,5 cm, enquanto para o estudo de eletrocapilaridade os substratos mediam 3,0 x 2,5 cm. Para esta análise foram usados substratos atritados contra uma esponja de aço (*AT*) e não atritados (*NA*) para avaliar o efeito da rugosidade das superfícies. Para análise de resistividade elétrica foram utilizadas placas de aço inox medindo 6,5 x 3,0 cm. Amostras de alumínio polido de 1,0 x 2,5 cm foram usadas para a determinação da espessura dos filmes.

Antes da deposição dos filmes, os substratos foram submetidos à limpeza para remoção de impurezas. As amostras de aço inox foram lavadas primeiramente em uma cuba ultrassônica (ULTRASONIC CLEAR CBU-100) com detergente em pó (DET LIMP S32) diluído em água para retirada de resíduos orgânicos. A seguir foram lavadas em água corrente e novamente sonificadas com água destilada. Por fim, foram imersas no banho ultrassônico contendo álcool isopropílico. Em cada etapa as amostras permaneceram por cerca de 900s na cuba ultrassônica.

As amostras de alumínio foram imersas no banho ultrassônico com detergente especial para limpeza de alumínio, durante 900 s. Em seguida foram enxaguadas em água corrente, água destilada e álcool isopropílico.

Terminado o processo de lavagem as amostras foram secadas individualmente utilizando um soprador térmico (HL 1500 Steinel).

3.2 Limpeza com plasma de argônio, IIDIP e Tratamento Superficial

Efetuada a limpeza inicial, as amostras foram colocadas no reator nas posições indicadas na Figura 3.2.1. A amostra de aço inox (A) foi usada para determinação da resistividade superficial, as de alumínio (B) e (C) para o estudo da eletrocapilaridade, enquanto as amostras (D) e (E) se destinavam, respectivamente, às análises de ângulo de contato e XPS. Antes da deposição dos filmes, as amostras foram submetidas a um processo de limpeza em um plasma de argônio (20 Pa, 70 W, 600 s).

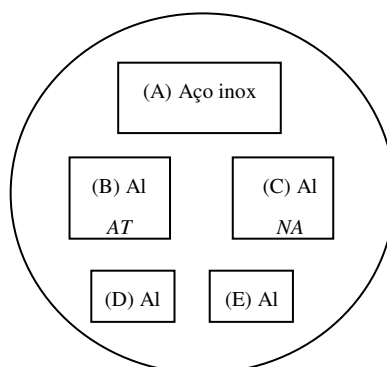


Figura 3.2.1 – Posição das amostras no eletrodo porta- amostras.

A Figura 3.2.2 apresenta fotos do sistema de produção dos plasmas usados na limpeza dos substratos e na deposição dos filmes. A Figura 3.2.3 mostra um esquema do reator, que é constituído por câmara de aço inoxidável, com formato cilíndrico, com aproximadamente 6 litros de volume, com dois eletrodos internos circulares de aço inoxidável, dispostos paralelamente, sendo que o eletrodo inferior também é usado como porta-amostras.

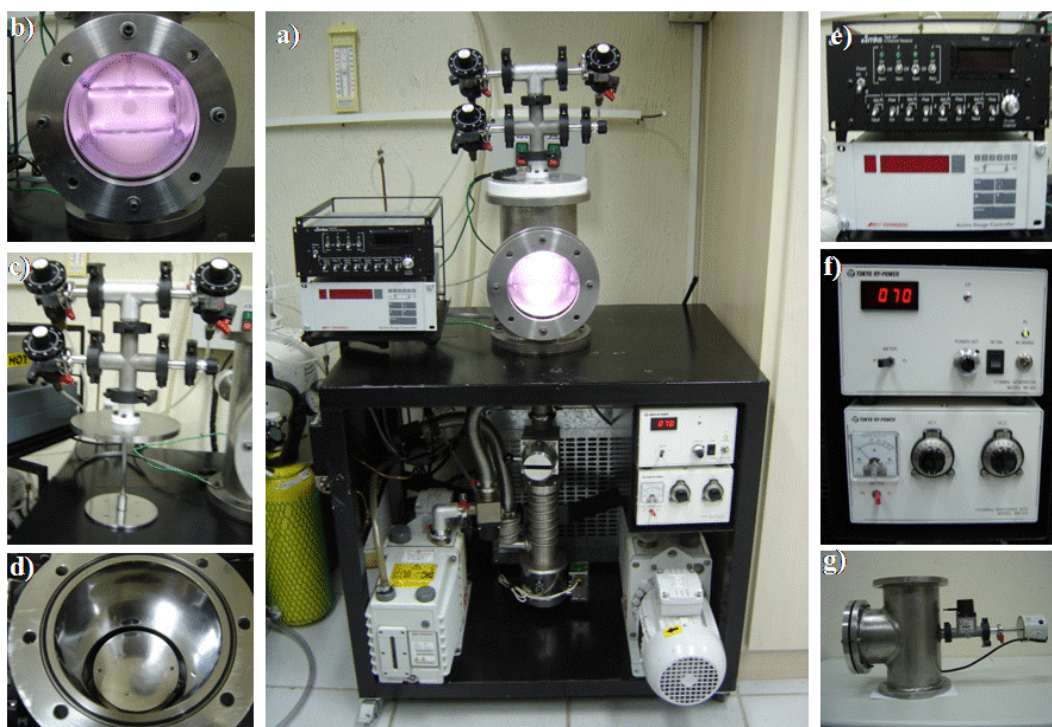


Figura 3.2.2 – Aparato experimental empregado na limpeza das amostras, na IIDIP e no tratamento superficial dos filmes. **a)** Vista global mostrando o sistema de controle dos gases e a bomba de vácuo adaptados a câmara de aço inox. **b)** plasma e os eletrodos. **c)** – válvula agulha e eletrodo superior. **d)** interior da câmara. **e)** indicador de pressão. **f)** casador de impedância e fonte de RF. **g)** sensor de pressão adaptado a câmara.

O sistema é evacuado por uma bomba rotativa de palhetas (Edwards - E2M18), com velocidade de bombeamento de $18 \text{ m}^3/\text{h}$, para retirada de resíduos gasosos (agentes atmosféricos) e para obtenção de níveis de pressão adequados para o estabelecimento da

descarga. Os gases usados são injetados no reator através de válvulas agulhas (Edwards - LV - 10k). A pressão no interior da câmara é monitorada por um sensor de membrana capacitiva (Edwards - Barocel 600).

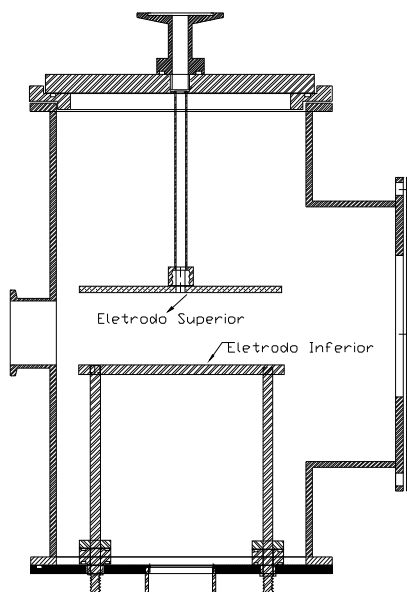


Figura 3.2.3 - Esquema do reator utilizado neste trabalho.

No processo de limpeza, o plasma é estabelecido pela aplicação de radiofrequência, RF, (13,56 MHz) ao eletrodo inferior. O eletrodo superior e as paredes do reator são aterrados. Em todos os casos, a pressão de trabalho, a potência e o tempo de exposição ao plasma, foram 20 Pa, 70 W e 600 segundos, respectivamente.

No processo de IIDIP, pulsos negativos de 2400 V com frequência de 299 Hz e tempo de duração do pulso de 30 μ s foram aplicados no eletrodo inferior com uma fonte de tensão RPU 6-20 GBS-Elektronik GmbH. A radiofrequência foi aplicada ao eletrodo superior e as paredes do reator foram mantidas aterradas, como ilustrado na Figura 3.2.4. As pressões parciais de Ar e C₂H₂ no reator foram de 4 e 40 Pa, respectivamente. A potência da RF foi de 100 W e o tempo de deposição foi variado de 300 a 1200 segundos.

Um casador de impedância (Tokyo Hy-Power, MB-300), constituído por capacitores variáveis e indutores, é utilizado para otimizar a transmissão de energia do gerador de RF para a descarga.

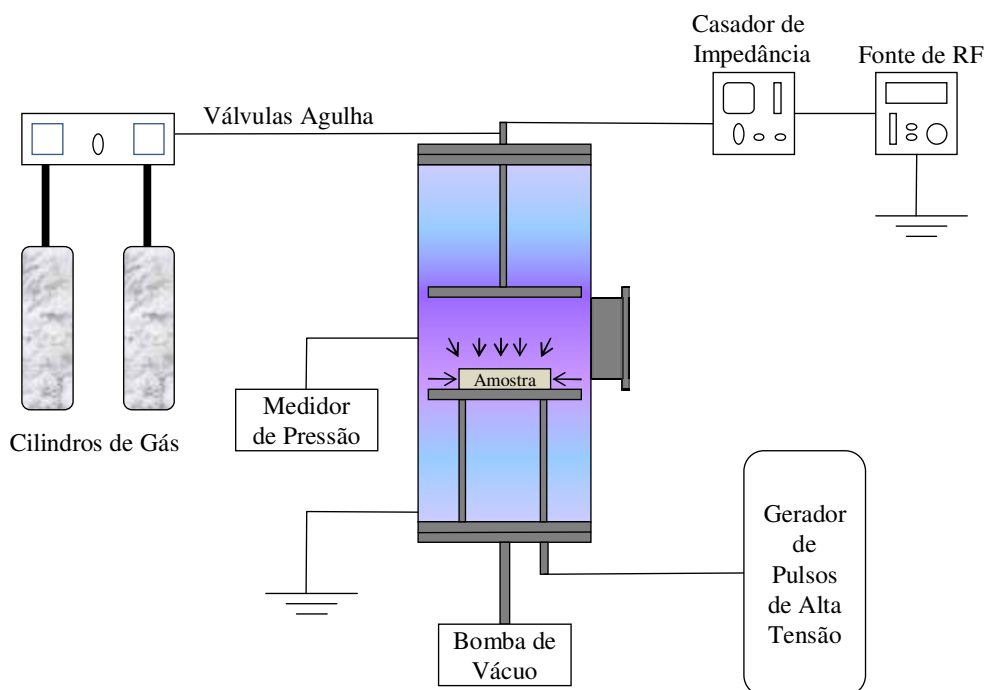


Figura 3.2.4 - Esquema ilustrativo da montagem experimental usada na deposição por IIDIP.

Após a deposição, sem expor as amostras ao ar, o sistema foi novamente evacuado para realização de um tratamento superficial com SF_6 para aumentar o ângulo de contato da superfície. O medidor de pressão foi ligado e o fluxo de gás foi ajustado até que uma pressão de 13,33 Pa fosse atingida. Neste processo, a RF foi ligada ao eletrodo superior e as paredes do reator foram aterradas. A potência usada para gerar o plasma foi de 70 W e o tempo de tratamento foi de 300 segundos.

Após esses procedimentos, outras duas séries de amostras foram produzidas variando a duração e a potência do tratamento com o plasma de SF_6 . Todos os filmes usados

para se investigar o efeito da variação do tratamento foram depositados durante 300 s nas mesmas condições de IIDIP da série anterior. Primeiramente, foi variado o tempo de tratamento de 60 a 900 s. A potência e pressão de SF₆ na alimentação foram mantidas em 70 W e 9 Pa, respectivamente. A outra série foi obtida variando-se a potência de tratamento de 20 a 200 W. Neste caso, o tempo de tratamento e a pressão de SF₆ foram de 300 s e 9 Pa, respectivamente.

3.3 Técnicas de Caracterização dos Filmes Produzidos

As amostras foram retiradas do reator e submetidas a processos de caracterização para identificação de suas propriedades. Análises de ângulo de contato, eletrocapilaridade, resistividade elétrica e FTIR foram realizadas no próprio laboratório de Plasmas Tecnológicos. Espectros XPS foram obtidos com a colaboração do professor Wido H. Schreiner do Laboratório de Superfícies e Interfaces do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. As medidas de espessura foram realizadas no Laboratório de Análises de Superfícies do Instituto de Pesquisas Espaciais, em São José dos Campos.

3.3.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

Os ângulos de contato e energias de superfície apresentados neste trabalho foram obtidos usando o Goniômetro Ramé-Hart 100-00 ilustrado na Figura 3.3.1. Este equipamento

é constituído por uma plataforma móvel com parafusos de nivelamento onde a amostra é colocada, uma seringa capaz de produzir gotas com volumes da ordem de $0,2 \mu\text{l}$, um sistema de iluminação com fibra ótica, uma câmera CCD e um microcomputador que processa a imagem da gota captada pela câmera, através de um programa dedicado (RHI 2001 Imaging). Para a investigação da molhabilidade dos filmes é medido o ângulo de contato para água deionizada, enquanto para determinação da energia de superfície, pelo método da média geométrica os líquidos usados são água deionizada e diiodometano.

Os valores de θ e da energia de superfície apresentados neste trabalho correspondem à média aritmética de 30 valores medidos nos filmes depositados sobre amostras de alumínio.

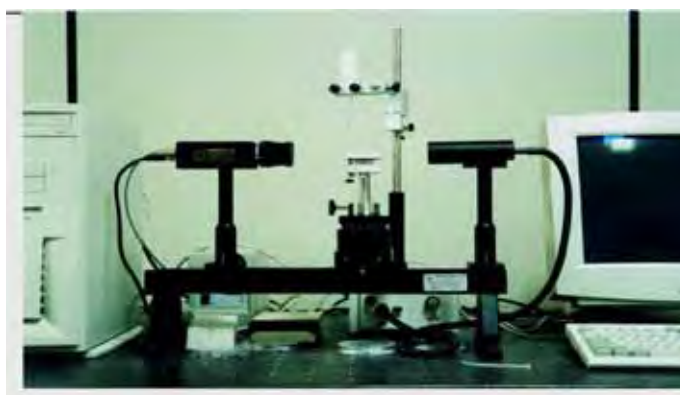


Figura 3.3.1 - Foto do Goniômetro usado nas medidas de ângulo de contato e energia de superfície.

3.3.2 Eletrocapilaridade

Estudos da variação da molhabilidade com a aplicação de um campo elétrico, ou seja, eletrocapilaridade, foram realizados no mesmo goniômetro usado para as medidas de

ângulo de contato e energia de superfície. Para este estudo, uma gota de água deionizada foi depositada sobre a superfície isolante dos filmes e o ângulo de contato foi medido em função da tensão aplicada entre o substrato e um fio em contato com o líquido.

Como ilustrado na Figura 3.3.2, tensões contínuas foram aplicadas entre a gota de água e o substrato metálico por duas fontes (Tenma Laboratory DC power supply 72-2080) em série. Como eletrodo superior foi usado um filamento de cobre de diâmetro de aproximadamente 150 μm , sustentado por um fio de cobre adaptado ao goniômetro, como mostrado nas fotografias da Figura 3.3.3. Este fio foi usado em substituição a agulha da micro-seringa, pois, como pode ser visto na Figura 3.3.4, esta causava o achatamento da gota de água. Como eletrodo inferior foi usada a própria placa de alumínio sobre a qual os filmes foram depositados.

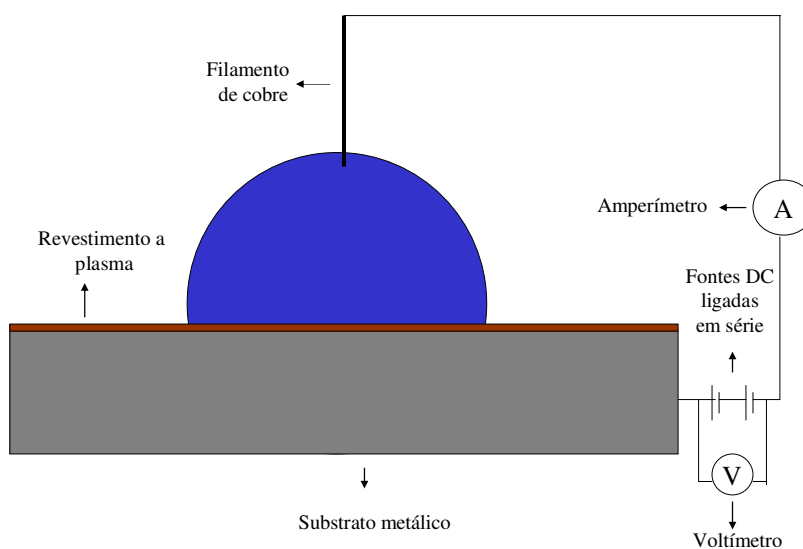


Figura 3.3.2 - Esquema utilizado para aplicar diferença de potencial entre a gota de água e o substrato metálico.

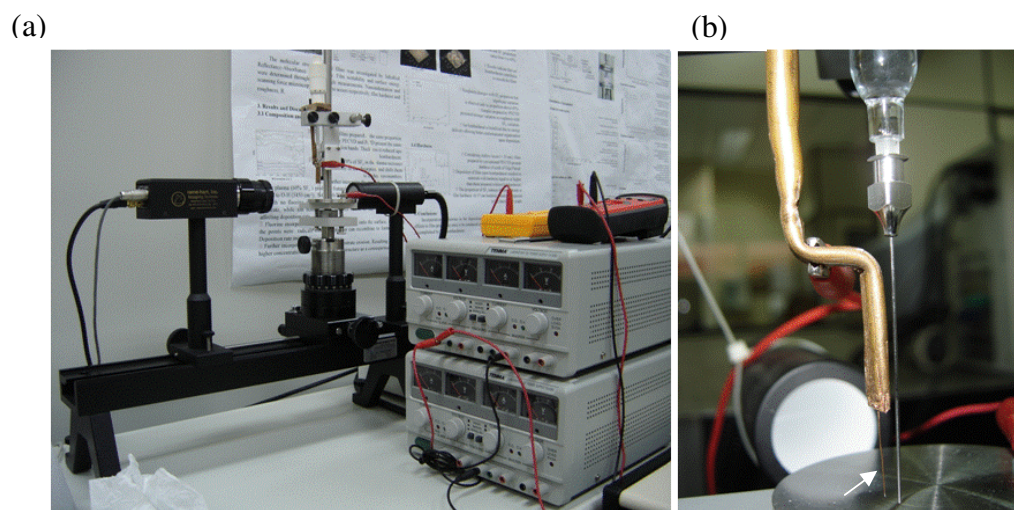


Figura 3.3.3 – Fotos do aparato experimental utilizado para o estudo da eletrocapilaridade (a) e mostrando o fio de cobre usado como eletrodo (b).

A tensão foi variada de 0 a 130 V em intervalos de 10 V ou 5 V.

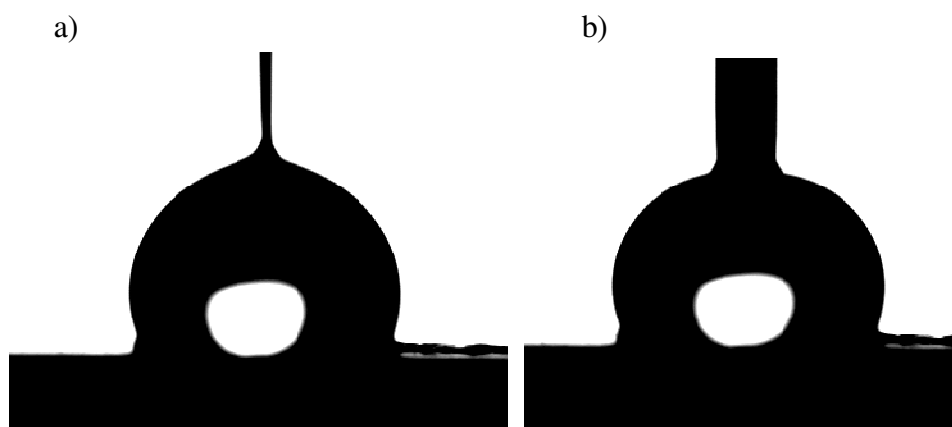


Figura 3.3.4 – a) Imagens da gota de água quando era usado a) fio de cobre ou b) agulha do goniômetro como eletrodo superior.

3.3.3 Determinação da Composição Química dos Filmes

A Figura 3.3.5 ilustra uma foto do espectrômetro (Microtech - ESCA 3000) usado para as análises por XPS. Ele é constituído por uma câmara de vácuo, uma fonte de raios X e um analisador de energia semi-hemisférico. Bombas iônica e turbomolecular são usadas para manter a amostra sob baixa pressão (10^{-7} a 10^{-8} Pa), a fim de evitar contaminação da superfície por substâncias como oxigênio ou vapor de água atmosféricos. Além disso, baixas pressões são importantes para evitar a atenuação do feixe de elétrons.



Figura 3.3.5 – Foto do equipamento utilizado na caracterização das amostras por XPS.

3.3.4 Identificação da estrutura química.

A identificação dos elementos químicos nos filmes depositados por IIDIP em diferentes tempos e tratadas em plasmas de SF_6 foi realizada por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, com um Espectrômetro Jasco FTIR-410.

Para esta análise, utilizou-se filmes depositados sobre alumínio polido colocados na região central do reator. A Figura 3.3.6 mostra o espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier utilizado nas medidas presentes neste trabalho.



Figura 3.3.6 - Espectrômetro de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier Jasco FTIR-410.

3.3.5 Resistividade Elétrica Superficial

As medidas de resistividade elétrica superficial foram realizadas em um eletrômetro digital (Keitley - 6517A) que é um multímetro extremamente sensível, capaz de medir correntes da ordem de 100 pA, resistências de até $10^{15} \Omega$ e resistividade elétrica superficial na faixa de 10^3 a $10^{17} \Omega/\square$. Como ilustra a Figura 3.3.7, o eletrômetro usa um acessório (Keitley-8009) para medidas de grandes resistividades, constituído por eletrodos inferiores que são formados por anéis concêntricos, como mostra a Figura 3.3.8 (b). Acima deles, outro eletrodo é usado como blindagem para ruídos externos e também auxilia na fixação da amostra, garantindo um bom contato.

Para realização das medidas de resistividade elétrica superficial, a amostra é colocada entre os eletrodos inferior e superior como ilustrado na Figura 3.3.8 (a). Uma tensão de polarização positiva é aplicada entre o anel central e o anel inferior concêntrico a ele. A corrente é medida após um tempo específico pelo amperímetro I_m . A seguir, a polarização é invertida e a corrente é novamente medida após o mesmo tempo de espera. O processo de reversão da polaridade é repetido diversas vezes para evitar o carregamento do material. A resistência é calculada a partir da média dos valores de corrente medidos.



Figura 3.3.7 - Foto do eletrômetro e do acessório usados na determinação da resistividade superficial das amostras.

Para a determinação da resistividade foi usada uma tensão alternada de 30 V e tempo de espera de 1,5 s. Para cada amostra foi feita a média aritmética de onze valores de resistividade.

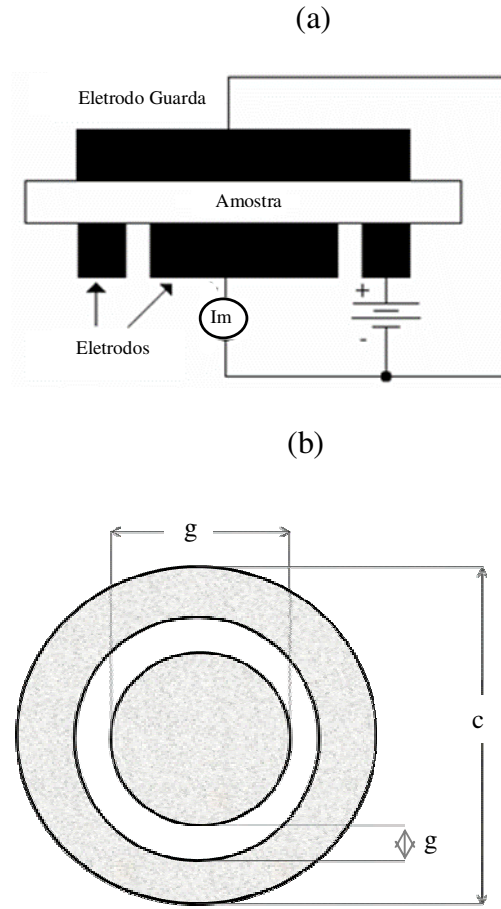


Figura 3.3.8 – (a) Esquema da montagem para medida da resistividade superficial e (b) suporte de amostra⁴⁶ no qual g é a distância entre os eletrodos inferiores, d é o diâmetro do eletrodo interno e c é o diâmetro do eletrodo externo.

Nos cálculos executados pelo equipamento para determinar a resistividade é considerada uma amostra com diâmetro mínimo igual ao do eletrodo. Como neste trabalho foram usadas placas retangulares de 3,0 x 6,5 cm, foi preciso realizar uma correção do valor indicado pelo instrumento. Esta correção é feita através da expressão:

$$\rho_{real} = \frac{\rho_{lida}}{\pi D_0} P_{real} \quad (13)$$

na qual ρ_{real} é a resistividade da placa retangular, ρ_{lida} é a resistividade fornecida pelo equipamento, P_{real} é o perímetro da placa retangular em contato com o eletrodo, 14,1 cm, e D_0 ($D_0 = d+g$), de acordo com a Figura 3.3.8 (b), é uma constante associada ao diâmetro do eletrodo, 5,4 cm⁴⁶.

3.3.6 Espessuras dos filmes.

As medidas de espessura dos filmes depositados sobre amostras de alumínio polido foram realizadas em um perfilômetro Alphastep 500 do Laboratório de Análises de Superfícies, do Instituto de Pesquisas Espaciais em São José dos Campos. Antes da exposição ao plasma, uma fita adesiva de Kapton (5413, 3M) foi fixada em uma das metades do substrato. Após a deposição, a fita foi então retirada e a espessura foi medida a partir do degrau formado entre as regiões protegida pela fita e a recoberta pelo filme. Esses filmes foram produzidos separadamente dos depositados para as outras análises nas mesmas condições de limpeza em plasma de Ar, de IIDIP e de tratamento superficial com plasma de SF₆. As amostras foram colocadas na região central do reator e os valores de espessura correspondem à média aritmética de três medidas realizadas em diferentes posições.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Filmes depositados em diferentes condições por IIDIP a partir de plasmas de C_2H_2 e Ar e tratados em plasmas de SF_6

4.1.1 Análise da Composição Química por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

Os picos correspondentes ao C 1s obtidos a partir dos espectros de alta resolução dos filmes produzidos com tempos de deposição variando de 300 a 1200 s e tratados por SF_6 durante 300 segundos são apresentados na Figura 4.1.1. Todos os espectros podem ser deconvolucionados em curvas gaussianas centradas em aproximadamente 287, 290 e 293 eV referentes a ligações C-H e C-C, C-O e C-F, respectivamente. A presença de oxigênio pode ser explicada pela formação de radicais livres no filme durante a deposição e o tratamento. O oxigênio residual presente no reator pode ligar-se quimicamente a esses radicais durante o processo, ou essas ligações pendentes podem capturar oxigênio e/ou vapor d'água do meio ambiente, quando a amostra é retirada do reator⁴⁷.

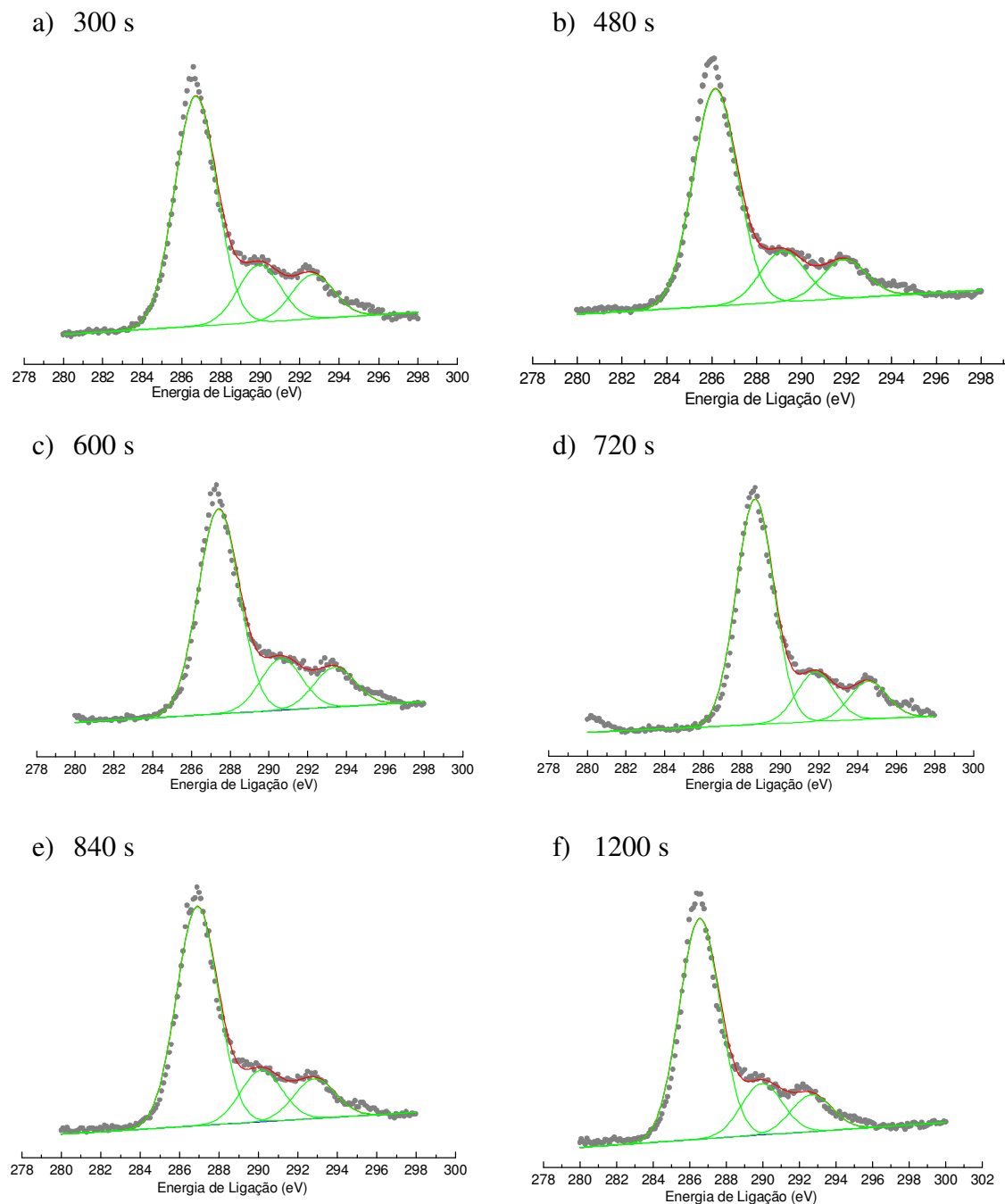


Figura 4.1.1 – Espectros de alta resolução do C1s para os filmes preparados em plasmas de C_2H_2/Ar com diferentes tempos de deposição. Os pontos indicam os valores medidos, as curvas em verde representam as gaussianas usadas na deconvolução e as curvas em vermelho são as envoltórias das curvas de ajuste.

A Figura 4.1.2 mostra as razões atômicas O/C e F/C, determinadas a partir dos espectros XPS, em função do tempo de deposição, t_{dep} , dos filmes. Um primeiro ponto interessante que se observa nesta figura é que a proporção de flúor nos filmes é pelo menos

uma ordem de grandeza maior que a concentração de oxigênio. As maiores razões atômicas F/C foram obtidas para filmes depositados em tempos de 300 e 600 s, enquanto a menor razão foi obtida para o filme depositado por 720 s. A razão O/C diminuiu de $5,7 \times 10^{-2}$ para $4,3 \times 10^{-2}$ quando t_{dep} foi variado de 300 a 720 s, sofrendo um posterior aumento para a deposição de 840 s, voltando a cair para t_{dep} igual a 1200 s.

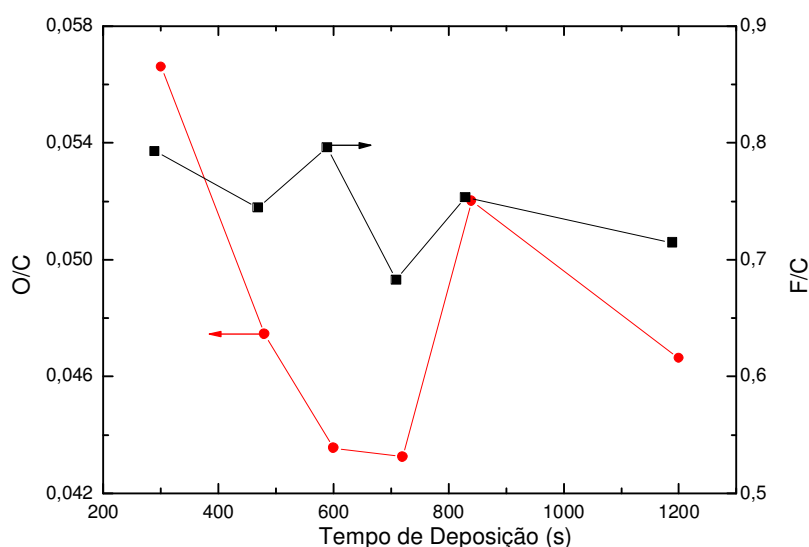


Figura 4.1.2 – Razões atômicas O/C e F/C em função do tempo de deposição dos filmes.

Para entender as variações nestas proporções, é preciso levar em consideração alguns fenômenos. Na IIDIP, durante a aplicação dos pulsos, altas energias são fornecidas à superfície exposta ao plasma, provocando quebras de ligações químicas. Átomos de hidrogênio presentes em ligações laterais são facilmente perdidos devido à ligações fracas⁴⁸. As ligações pendentes assim formadas podem se rearranjar ou ser passivadas por espécies presentes no plasma como, por exemplo, o oxigênio residual. Além disso, após a retirada das amostras do reator, é possível que existam ainda ligações pendentes que podem ser consumidas, por exemplo, por oxigênio atmosférico. A concentração dessas ligações

presentes no filme após o tratamento será determinada pelo balanço entre os mecanismos de produção e recombinação durante a exposição ao plasma. Portanto, a razão O/C pode ser um indicador da concentração das ligações pendentes existentes no filme antes da remoção do reator.

Como ilustrado na Figura 4.1.2, quando o tempo de deposição variou de 300 a 720s, a razão O/C diminuiu aproximadamente 25%. Com o aumento do tempo de exposição ao plasma, ocorre também o aumento da temperatura do eletrodo devido à maior quantidade de energia transferida pelo impacto de íons. Esse aumento na temperatura fornece uma energia extra que pode provocar uma maior mobilidade das espécies se depositando. O resultado disso pode ser um filme mais entrelaçado com menor concentração de radicais livres. Por outro lado, o excesso de energia pode contribuir também para a quebra de ligações e a desorganização estrutural do material, dando origem a um filme com maior concentração de radicais livres residuais passíveis de se ligar ao oxigênio atmosférico e respondendo, assim, pelo crescimento da razão O/C para t_{dep} maiores que 720 s.

4.1.2 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

A seguir são apresentados os resultados de ângulo de contato e energia de superfície dos filmes depositados por IIDIP em descargas de C_2H_2 diluído com Ar.

A Figura 4.1.3 mostra a variação do ângulo de contato em função do tempo de deposição dos filmes. A molhabilidade de uma superfície está relacionada ao balanço das forças eletrostáticas entre moléculas do líquido e da superfície. Quando grupos polares como C-O, C=O, (C=O)-O, por exemplo, estão presentes na superfície e o líquido usado também é polar, como a água, prevalece a atração eletrostática. Neste caso, a atração entre o oxigênio da superfície e o hidrogênio da água é maior que a repulsão entre os átomos de oxigênio

(superfície/líquido). Portanto, quanto maior a proporção de oxigênio na superfície mais hidrofílica ela será⁴⁹. Embora ligações C-F sejam altamente polares, estas espécies quando presentes na superfície de um material causam o aumento da hidrofobicidade. Como o flúor é muito eletronegativo, a repulsão entre oxigênio da molécula de água e o flúor da superfície é superior à atração do flúor pelo hidrogênio⁵⁰.

Como ilustrado na Figura 4.1.3 o ângulo de contato aumenta, chegando a atingir cerca de 125°, nos filmes depositados em tempos variando de 300 a 600 s. Isto pode ser explicado devido à diminuição na proporção de oxigênio e a constância na proporção de flúor como observado nos dados obtidos por XPS (Figura 4.1.2). A invariância na concentração de oxigênio e a diminuição na concentração de flúor, quando t_{dep} varia de 600 para 720 s, fazem com que θ diminua para aproximadamente 107°.

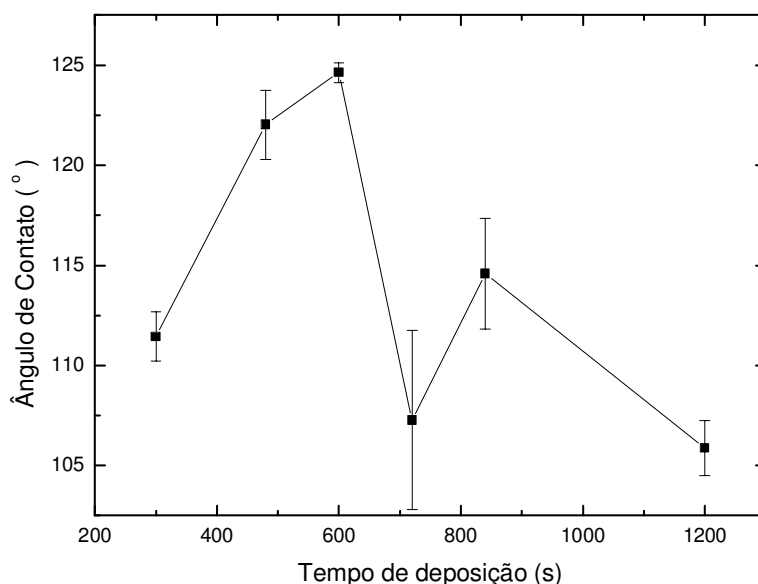


Figura 4.1.3 – Ângulo de Contato dos filmes depositados a partir de plasmas de C_2H_2 diluído com Ar em função do tempo de deposição.

A concentração de flúor no filme depositado por 840 s é aproximadamente a mesma do depositado por 480 s, logo θ deveria ser igual nas duas situações. Entretanto,

ocorre o aumento na proporção O/C, indicando uma maior concentração de oxigênio, o que torna a superfície menos hidrofóbica. O menor valor de ângulo de contato, cerca de 105° , foi obtido para deposições com duração de 1200 s. Esta diminuição no valor de θ pode ser atribuído às baixas concentrações de flúor e oxigênio na superfície.

A Figura 4.1.4 ilustra a variação das componentes E_P e E_D e da energia de superfície, calculada a partir da média geométrica destas componentes, em função do tempo de deposição dos filmes. O maior valor de E_D (20,3 Dyn cm) foi obtido para amostras tratadas durante 1200 s, indicando que a molhabilidade para líquidos apolares é maior neste caso. Filmes mais repelentes a líquidos apolares foram obtidos durante tratamento por 840 s, no qual E_D foi de aproximadamente 9,7 Dyn cm.

O menor e o maior valores (0,078 e 0,883 Dyn cm) da componente E_P , foram obtidos para filmes depositados durante 600 e 840 s, respectivamente.

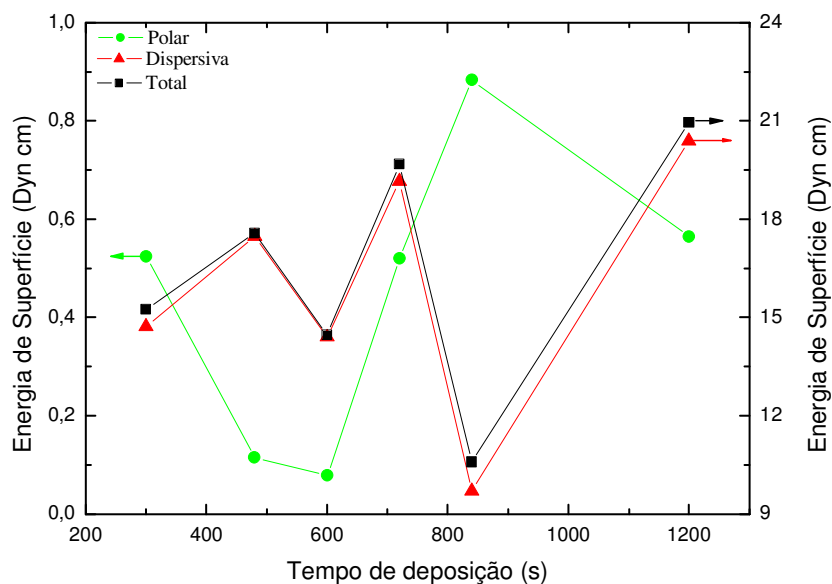


Figura 4.1.4 – Energia de superfície, e suas componentes, para filmes produzidos em plasmas de C_2H_2/Ar com diferentes tempos de deposição.

4.1.3 Resistividade Elétrica Superficial

A Figura 4.1.5 mostra a variação da resistividade elétrica, ρ , em função do tempo de deposição dos filmes obtidos por IIDIP a partir de descargas de C_2H_2 diluído com Ar e tratados em plasmas de SF_6 . Como pode ser visto, para os filmes depositados com t_{dep} variando entre 300 e 1200 s, a resistividade diminui de $2,7 \times 10^6$ para $5,2 \times 10^5 \Omega/$.

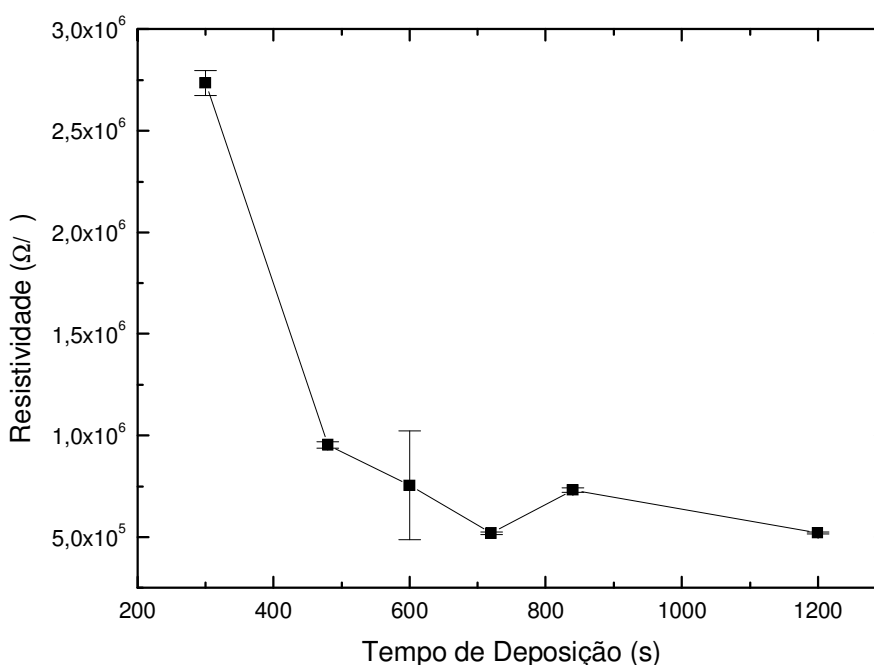


Figura 4.1.5 – Resistividade superficial dos filmes depositados a partir de plasmas de C_2H_2 diluído com Ar em função do tempo de deposição.

A dependência da resistividade com t_{dep} pode ser atribuída à variação da concentração de oxigênio e de flúor na superfície do filme (Figura 4.1.2). Estes elementos são altamente eletronegativos, causando a diminuição na mobilidade e densidade dos elétrons, aumentando assim a resistividade⁵¹. Esta explicação é reforçada pelas tendências das curvas

observadas nos gráficos das Figuras 4.1.6 e 4.1.7, que mostram que a resistividade elétrica aumenta com as razões atômicas O/C e F/C.

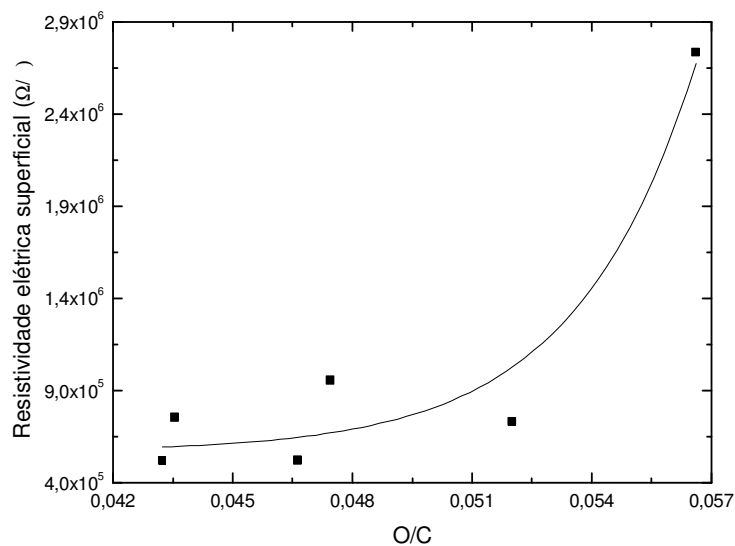


Figura 4.1.6 - Resistividade em função da razão O/C dos filmes produzidos a partir de plasmas de C_2H_2 diluído com Ar com diferentes tempos de deposição.

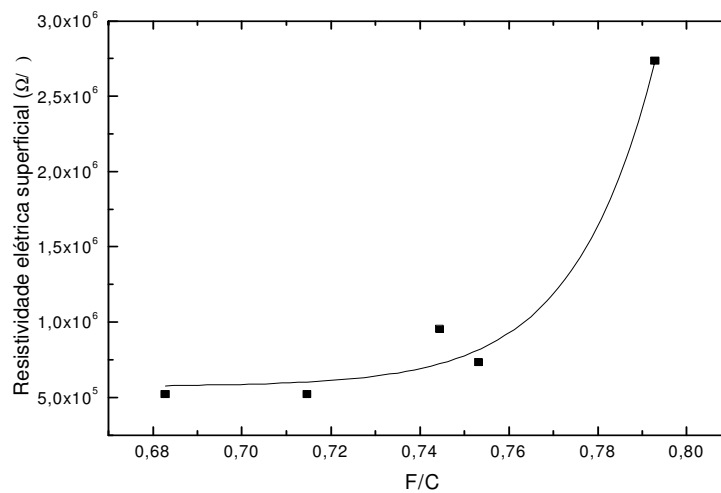


Figura 4.1.7 - Resistividade em função da razão F/C dos filmes produzidos a partir de plasmas de C_2H_2 diluído com Ar com diferentes tempos de deposição.

4.1.4 Estudo da eletrocapilaridade nos filmes depositados sobre amostras de alumínio não atritadas (NA)

Nesta seção do trabalho, foi analisado o efeito da eletrocapilaridade nos filmes depositados a plasma, com diferentes tempos de exposição, sobre placas de alumínio NA e tratados em plasmas de SF₆. A Figura 4.1.8 mostra a variação de θ em função da tensão aplicada, V. Como pode ser observado em todos os casos houve diminuição de θ com a aplicação de tensão. Nota-se que o filme depositado durante 480 s apresentou uma variação brusca em θ para uma tensão de 50 V. Nos filmes depositados durante 600 e 720 s as maiores variações ocorreram quando se aplicou 60 V. Por outro lado, nos filmes onde t_{dep} foi igual a 840 s, a tensão necessária para maiores variações do ângulo foi de 70 V. Entretanto, uma tensão maior, 100 V, foi necessária para uma grande variação de θ em filmes depositados durante 1200 s. Isto pode ser explicado levando-se em conta a espessura dos filmes. De maneira geral, deposições mais longas levam à produção de revestimentos mais espessos.

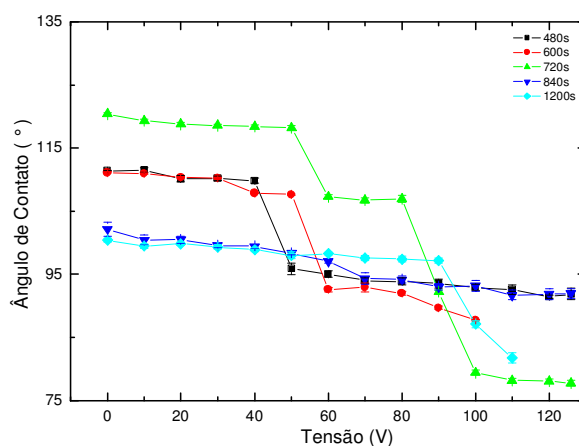


Figura 4.1.8 - Ângulo de contato em função da tensão aplicada para filmes produzidos em plasmas de C₂H₂/Ar com diferentes tempos de deposição sobre placas de alumínio NA.

Como pode ser observado na Figura 4.1.9, que mostra a espessura como uma função de t_{dep} , a espessura é aproximadamente constante para tempos de deposição variando de 600 a 840 s e aumenta quase 50% quando t_{dep} aumenta para 1200 s. É interessante salientar a não variação da espessura. Tal resultado parece indicar que a intensificação do bombardeamento iônico causou a densificação do filme. Isto torna-se mais evidente se avaliarmos a taxa de deposição R_{dep} , definida como d/t_{dep} , como visto na Figura 4.1.10. Como pode ser observado, R_{dep} não é constante com o tempo. A taxa de deposição aumentou quando t_{dep} foi variado de 300 a 600 s e posteriormente diminuiu, tornando-se aproximadamente constante para t_{dep} maior que 840 s. Uma possível explicação para a tendência na R_{dep} como uma função do tempo de deposição pode ser baseada na energia transferida no crescimento do filme. O resultado na Figura 4.1.10 sugere que existe um limite a partir do qual a energia transferida para o sólido é alta o suficiente para induzir mecanismos de crescimento diferentes. Para tempos de deposição variando de 300 a 600 s a incidência de íons causaria somente a “ativação” do filme. Bombardeamento menos intenso produziria uma dada quantidade de ligações pendentes que serviriam somente como sítios ativos para incorporação de espécies do plasma. Por outro lado, em condições de alta energia (t_{dep} maior que 600 s), o bombardeamento prolongado causa o aquecimento do substrato e uma intensa fragmentação das ligações no material depositado⁵². Como uma consequência, o filme é mais compacto devido ao entrelaçamento causado principalmente pela perda de hidrogênio.

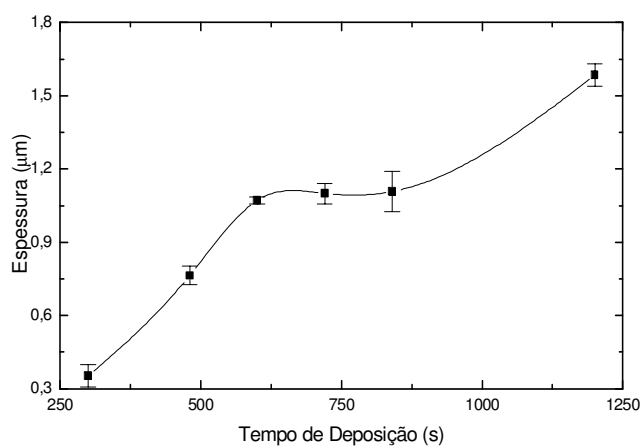


Figura 4.1.9 – Espessura dos filmes produzidos a partir de plasmas de C_2H_2 diluído com Ar em função do tempo de deposição.

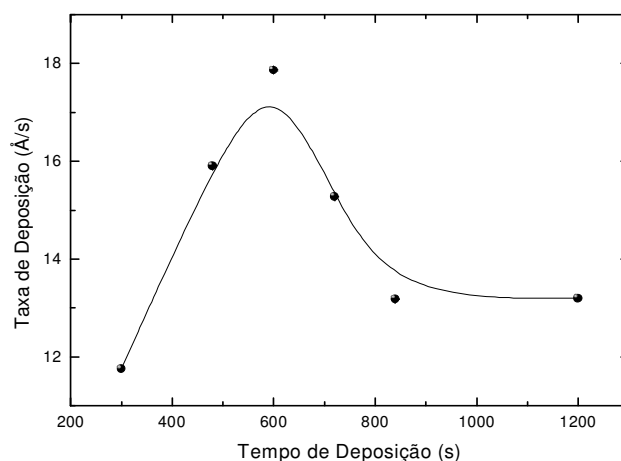


Figure 4.1.10 – Taxa de deposição como uma função do tempo de deposição.

A Figura 4.1.11 mostra a tensão necessária para que seja observada uma maior variação do ângulo de contato nos filmes depositados com diferentes tempos. A tendência desta curva indica que quanto maior a espessura do filme maior é a tensão necessária para alterar a disposição da gota. Este resultado está de acordo com o modelo teórico que mostra que filmes mais espessos apresentam menor capacitância¹², sendo necessárias tensões maiores

para alterar a disposição da gota⁵³. Por outro lado, filmes muito finos podem não cobrir completamente o eletrodo, permitindo que cargas elétricas induzidas pelo campo elétrico migrem para o líquido, criando uma corrente elétrica. Portanto, por efeito Joule o líquido é aquecido e a água entra em ebulição. Devido a isso, os filmes depositados durante 300 s que apresentaram a menor espessura, 0,353 μm , não foram adequados à eletrocapilaridade.

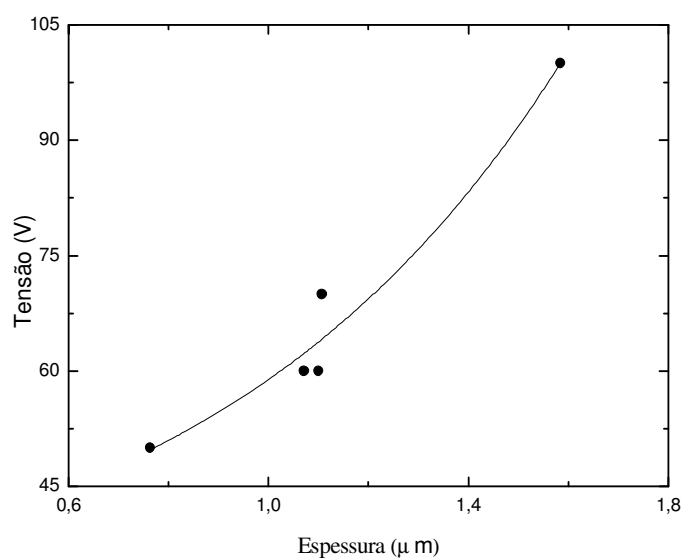


Figura 4.1.11 – Tensão necessária para maior variação do ângulo de contato em função da espessura dos filmes produzidos a partir de plasmas de C_2H_2 diluído com Ar em diferentes tempos.

O efeito da eletrocapilaridade foi mais pronunciado nos filmes depositados durante 720 s. Neste caso observou-se uma variação de 42° no ângulo de contato quando a tensão foi variada de 0 a 100 V. Esta grande variação em θ pode ser explicada pela baixa espessura do filme. Entretanto, o filme depositado durante 480 s é mais fino e apresentou uma menor variação do ângulo de contato. Isto acontece porque o ângulo de contato em potencial

zero também influencia a eletrocapilaridade, como visto na seção 2.1. A variação de 42° no ângulo de contato com a aplicação de 100 V é satisfatória se comparada a dados da literatura. Estudos de D. L. Herbertson *et al.*¹¹ mostraram uma variação de 39° no ângulo de contato quando foi aplicada uma tensão de 126 V. Além da tensão necessária neste trabalho ter sido maior, a camada isolante foi produzida por um método mais complexo e mais caro, a padronização por litografia. Outros trabalhos, como de I. Moon e J. Kim¹⁷, mostram que uma tensão de 100 V_{DC} foi necessária para o movimento de micro gotas em dispositivos que usam o princípio de eletrocapilaridade.

A Figura 4.1.12 ilustra a variação do ângulo de contato em função do tempo de deposição dos filmes. Esses resultados foram obtidos a partir da Figura 4.1.8 quando nenhuma tensão foi aplicada entre a gota e o substrato condutor. Como pode ser observado, o ângulo de contato quando $V = 0$ não corresponde aos valores obtidos na Figura 4.1.3. Embora as amostras tenham sido obtidas nas mesmas condições de limpeza, deposição e tratamento, os substratos usados para o estudo da eletrocapilaridade foram posicionados em uma região do reator diferente daquela para as amostras usadas no estudo da variação de θ com t_{dep} , como pode ser visto na Figura 3.2.1. As amostras usadas para as análises de XPS foram úteis para interpretação do ângulo de contato da seção 4.1.2 porque elas foram colocadas em uma posição simétrica à das amostras usadas para determinar θ . Entretanto, estas mesmas análises não podem ser usadas aqui.

A posição em que as amostras são colocadas no reator com relação à entrada dos gases interfere fortemente nas propriedades dos filmes obtidos. O reator usado para a deposição dos filmes neste trabalho tem a entrada de gases no centro do eletrodo superior e existe uma janela no corpo do reator que pode aprisionar o monômero. Regiões mais próximas a entrada de gás e a janela têm maior densidade de monômero e por isso a deposição do filme deve ser mais pronunciada. Além disso, em um capacitor de placas paralelas, o

campo elétrico na região central das placas é uniforme, enquanto nas extremidades ocorre a curvatura das linhas de campo, dando origem a um campo não-uniforme⁵⁴. Como o reator usado para deposição dos filmes é constituído por eletrodos de placas paralelas, as linhas de campo se comportam como em um capacitor de placas paralelas, e por isso as propriedades dos filmes depositados no centro e na extremidade do reator podem ser diferentes.

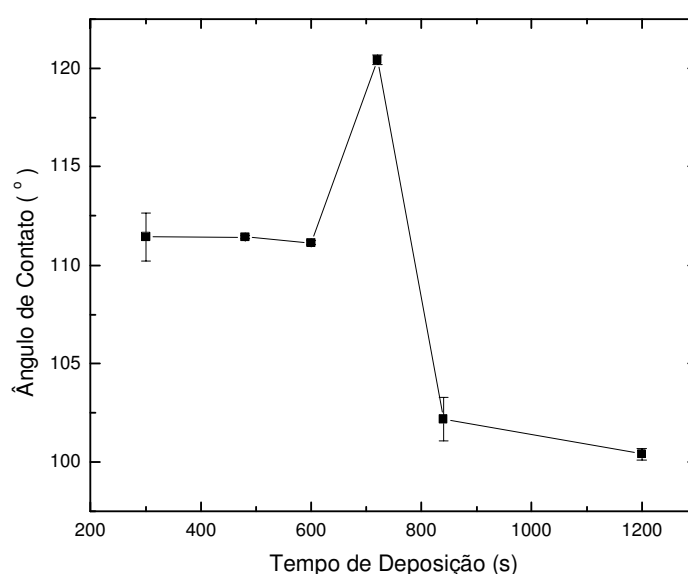


Figura 4.1.12 - Ângulo de Contato dos filmes depositados a partir de plasmas de C_2H_2 diluído com Ar em função do tempo de deposição sobre amostras de alumínio NA localizadas próximo a entrada de gás (Figura 3.2.1).

4.1.5 Estudo da eletrocapilaridade nos filmes depositados sobre amostras de alumínio atritadas (AT)

Nesta seção, estudos de eletrocapilaridade foram realizados em filmes produzidos com diferentes tempos de deposição (de 480 a 1200 s) sobre amostras de alumínio AT e tratadas em plasma de SF_6 . A Figura 4.1.13 ilustra a variação do ângulo de contato em função

da tensão V . O efeito de eletrocapilaridade pôde ser observado em todos os casos. Algo interessante de se comentar é que os ângulos de contato iniciais medidos nos filmes obtidos sobre amostras de alumínio *AT*, como mostra a Figura 4.1.13, são maiores do que os observados em filmes depositados sobre o alumínio *NA*, como mostra a Figura 4.1.8. Além da composição do material, a rugosidade tem grande influência sobre o ângulo de contato de uma dada superfície. O aumento da rugosidade produz uma redução no ângulo de contato, sempre que θ for menor que 90° . Por outro lado, em materiais hidrofóbicos a rugosidade tem efeito contrário: o aumento da rugosidade resulta no aumento do ângulo de contato⁵⁰. Provavelmente, o atrito com a esponja de aço aumentou a rugosidade das placas, levando a maiores ângulos de contato.

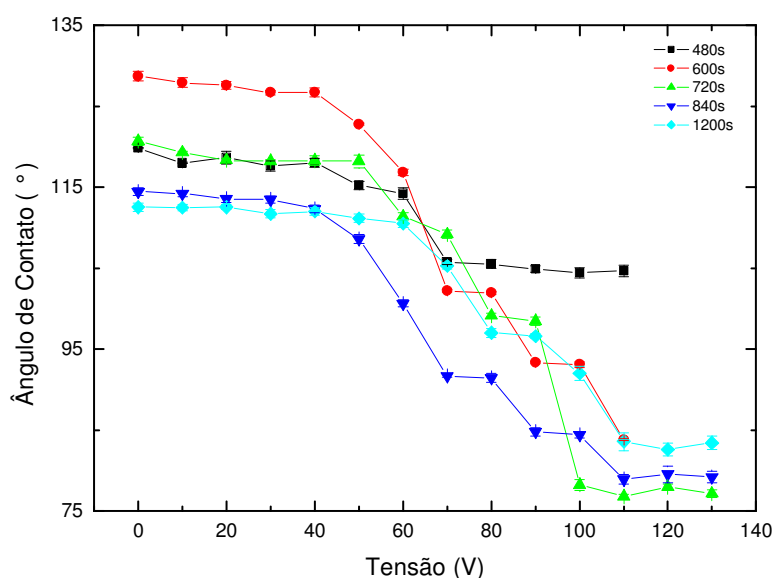


Figura 4.1.13 - Ângulo de contato em função da tensão aplicada nos filmes produzidos com diferentes tempos de deposição sobre alumínio *AT*.

Para os filmes depositados durante 480, 600, 720 e 840 segundos, foi possível diminuir consideravelmente o ângulo de contato com a aplicação de 60 V. Para filmes depositados durante 1200 s, a tensão necessária para uma maior variação de θ foi de 70 V.

Como dito anteriormente, filmes depositados por mais tempo podem ser mais espessos e isto diminui o efeito da aplicação do campo elétrico. Novamente, não foi possível medir a variação de θ nos filmes depositados com t_{dep} igual a 300 s.

A Figura 4.1.14 ilustra uma gota sobre o filme depositado durante 720 s. Em (a) não há tensão aplicada entre a gota e o eletrodo e θ é igual a 121° . Em (b) foi aplicada uma tensão de 110 V, fazendo com que θ diminuísse para 77° . É importante destacar que a superfície inicialmente hidrofóbica se tornou hidrofílica.

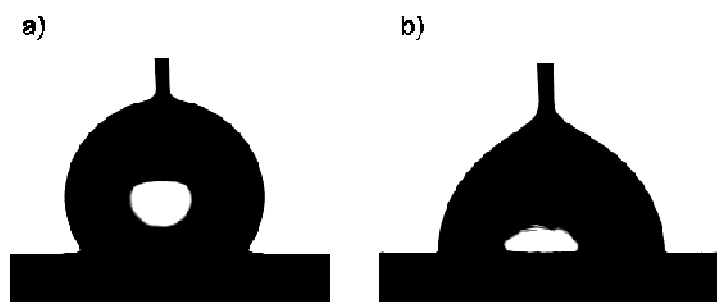


Figura 4.1.14 - Imagens de gotas de água deionizada sobre o filme depositado por IIDIP a partir de plasmas de C_2H_2 diluído em Ar. a) gota sem tensão aplicada e b) sob a ação de 110 V.

4.1.6 Análise da Estrutura Molecular por Espectroscopia no Infravermelho

O C_2H_2 pode ter sua estrutura modificada quando submetido ao plasma, dando origem a filmes com diferentes composições químicas. A Figura 4.1.15 ilustra o espectro de transmissão no infravermelho, IV, dos filmes depositados na região central do reator por IIDIP e tratados em plasma de SF_6 .

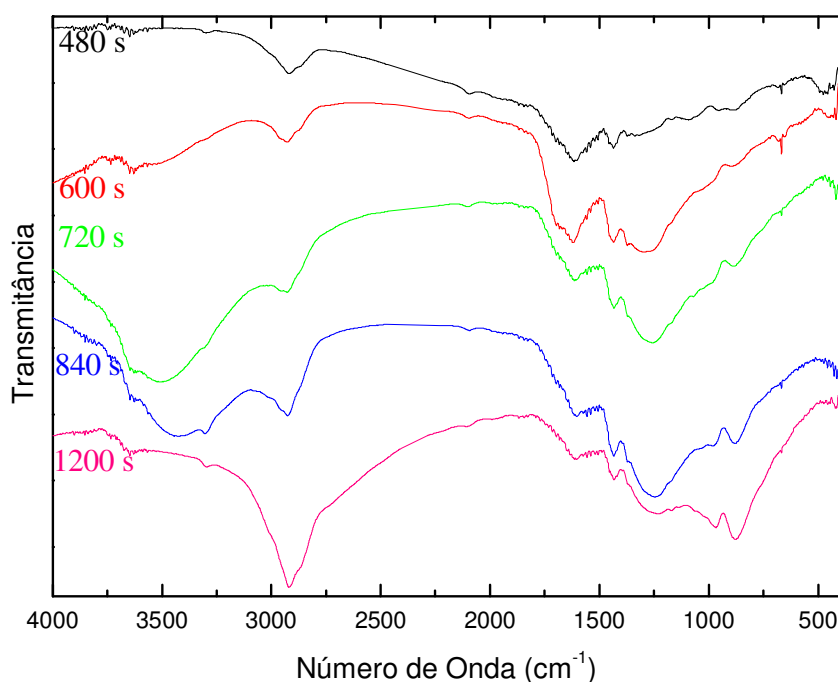


Figura 4.1.15 - Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes depositados em diferentes tempos a partir de C₂H₂ diluído com Ar e tratados em plasma de SF₆.

Como pode ser observado, a banda de absorção em aproximadamente 3400 cm⁻¹, atribuída a ligações OH que provavelmente foram originadas de reações envolvendo vapor de água, é mais pronunciada nos filmes depositados durante 720 e 840 s do que nas amostras produzidas com menor tempo de deposição. Além disso, no espectro do filme depositado por 1200 s, a banda de absorção OH é praticamente inexistente, indicando a intensa recombinação de radicais livres do filme pelo intenso aquecimento do substrato.

A incorporação de flúor após a exposição em plasmas de SF₆ é confirmada pela presença de absorções em 1000-1400 cm⁻¹ atribuída a estiramento C-F em grupos CF e CF₂. A intensidade dessas absorções aumentou quando o tempo de deposição variou de 480 a 840 s e diminuiu no filme depositado por 1200 s. Além disso, outro aspecto interessante observado no espectro é a variação das bandas relacionadas a C-H. A intensidade das absorções em aproximadamente 2930 cm⁻¹ (estiramento C-H em grupos CH₂ e CH₃) permaneceu aproximadamente constante quando o tempo de deposição foi variado de 480 a 840 s e

aumentou bruscamente no filme depositado durante 1200 s. Um comportamento oposto pode ser observado na banda em 1630 cm^{-1} associada a ligações C=C e C=O. Em conjunto, estes resultados mostram que existe um balanço entre quebra de ligação e recombinação na estrutura do filme. Quanto maior a quantidade de energia depositada no sólido, menor o grau de insaturação, como indicado pela diminuição na absorção em 1630 cm^{-1} . Outras absorções observadas são apresentadas na Tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1 – Ligações atribuídas as principais bandas de absorção dos espectros na Figura 4.

Absorção (cm^{-1})	Ligação
3400	O-H
2930	C-H
1610	C=C
1000-1400	C-F, C-F ₂
875	C-H

O aumento pronunciado da absorção em 2930 cm^{-1} quando $t_{dep} = 1200\text{ s}$ pode ser uma consequência do aumento da espessura do filme como mencionado na seção 4.1.4.

4.2 Filmes depositados por IIDIP a partir de plasmas C_2H_2 e Ar e tratados em plasmas de SF_6 com diferentes tempos de exposição

A seguir são apresentados os valores do ângulo de contato, energia de superfície, resistividade superficial e o estudo da eletrocapilaridade de filmes depositados durante 600 s e tratados em plasmas de SF_6 com diferentes tempos de exposição, t . A potência e a pressão total de SF_6 permaneceram constantes em 70 W e 9 Pa, respectivamente. Os filmes foram depositados sobre substratos de alumínio *AT* e *NA*, conforme descrito na seção 3.2. Estudos de ângulo de contato e energia de superfície foram realizados nas mesmas amostras utilizadas para o estudo da eletrocapilaridade, já que amostras colocadas em regiões diferentes do reator apresentaram características diferentes.

4.2.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

A Figura 4.2.1 ilustra a variação do ângulo de contato em função do tempo de tratamento dos filmes depositados sobre substratos de alumínio *NA*. Como pode ser observado, θ aumentou de $99,6^\circ$ para 111° quando o tempo de tratamento foi variado de 60 para 300 s. Para variações maiores de t , θ diminuiu, atingindo o valor de $99,7^\circ$ para o tratamento durante 900s.

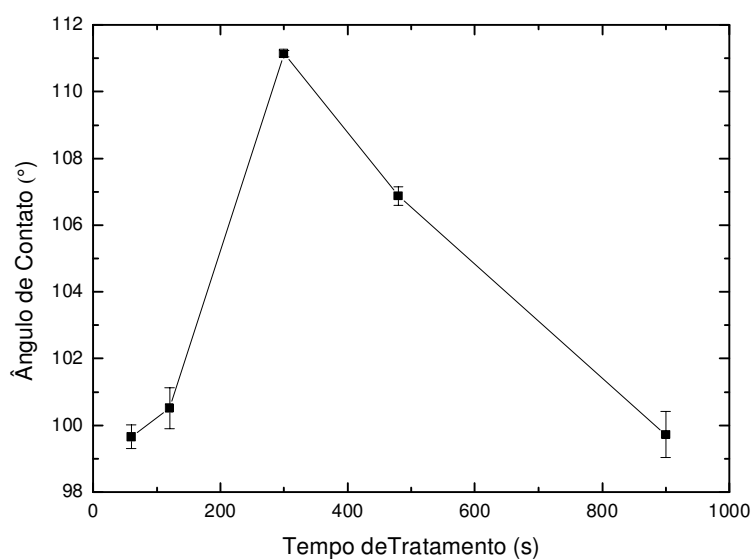


Figura 4.2.1 – Ângulo de Contato dos filmes depositados a partir de plasmas C_2H_2 diluído com Ar sobre substratos de alumínio NA em função do tempo de tratamento com SF_6 .

O comportamento do ângulo de contato em função do tempo de tratamento dos filmes depositados sobre alumínio AT, como mostra a Figura 4.2.2, é similar ao verificado com os filmes sobre alumínio NA. Entretanto, θ apresentou uma pequena queda, 3° , quando t foi variado de 60 para 120 s. Quando t foi aumentado de 120 a 300 s, θ cresceu de 100° para 130° . Uma diminuição posterior ocorreu quando t variou de 300 a 900 s. Em resumo, o maior ângulo de contato, 129° , foi obtido para tempo de tratamento de 300 s, enquanto o menor valor de θ , 92° , foi obtido para t igual a 900 s.

Com o aumento de t de 120 para 300 s uma maior quantidade de espécies contendo flúor pode ter se formado na superfície do filme. Estas espécies, por serem altamente eletronegativas, repelem a água, tornando a superfície hidrofóbica. A incorporação de flúor ocorre principalmente através da passivação de radicais formados por reações que resultam em HF. Entretanto, o excesso de flúor pode levar à remoção também de átomos de carbono através da formação de espécies CF_x . Assim, a remoção de carbono leva à formação de radicais livres, que podem incorporar OH, e também reduzir a densidade de sítios ativos

“fixadores” de flúor na superfície. Ou seja, uma quantidade excessiva de flúor pode causar mais a ablação do que a incorporação desta espécie no filme. Isto pode explicar a diminuição de θ para t acima de 300 s.

Tanto a curva do filme depositado sobre alumínio *NA* quanto a do filme depositado sobre alumínio *AT* tem a mesma tendência, entretanto, os diferentes valores de θ podem ser atribuídos aos diferentes acabamentos superficiais. Como já foi mencionado anteriormente a rugosidade exerce grande influência sobre o ângulo de contato.

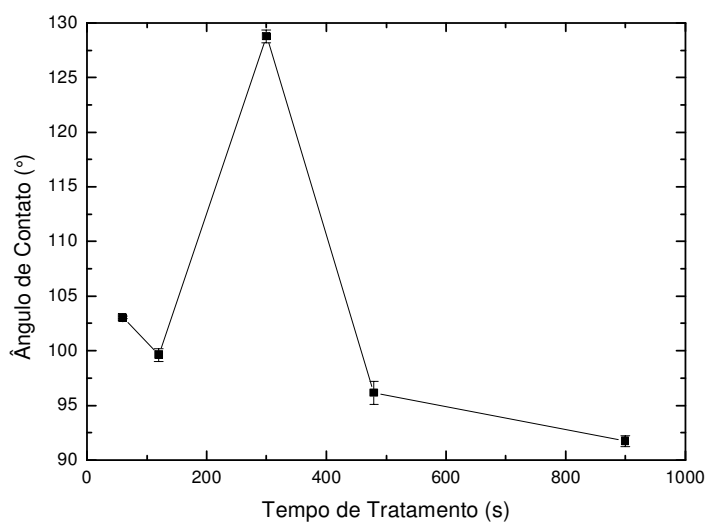


Figura 4.2.2 – Ângulo de Contato dos filmes depositados a partir de plasmas de C_2H_2 diluído com Ar sobre substratos de alumínio *AT* em função do tempo de tratamento com SF_6 .

A Figura 4.2.3 ilustra as variações das componentes polar, E_P , e dispersiva, E_D , e da energia de superfície total, E_T , calculada a partir da média geométrica destas componentes, em função do tempo de tratamento dos filmes depositados sobre amostras de alumínio *NA*. Como pode ser visto, o menor valor da energia de superfície total, 14,5 Dyn.cm, foi obtido para o filme tratado durante 300 s. Este valor está de acordo com o alto valor do ângulo de

contato, já que superfícies com baixas energias livres apresentam menor afinidade a outras substâncias.

O filme tratado durante 300 s apresentou o menor valor de E_P , 0,08 Dyn.cm, comprovando o maior grau de hidrofobicidade para líquidos polares como a água, como observado na Figura 4.2.1. A componente E_D aumentou continuamente com a variação do tempo de tratamento, significando que a molhabilidade do filme para líquidos apolares aumenta com t .

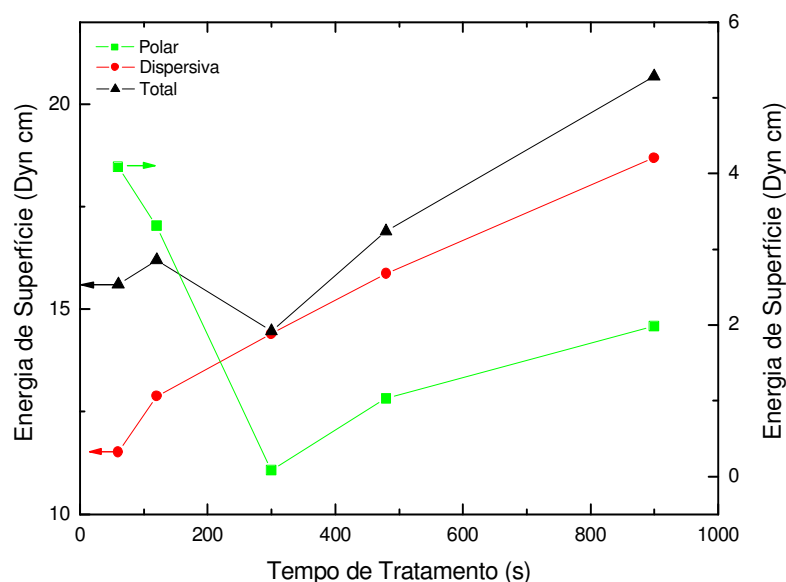


Figura 4.2.3 – Gráfico da energia de superfície e suas componentes para filmes depositados sobre substratos de alumínio *NA* e tratados em plasmas de SF_6 com diferentes tempos de exposição.

Assim como nos filmes depositados sobre amostras de alumínio *NA*, o menor valor da componente E_P nos filmes depositados sobre alumínio *AT* foi obtido para tratamento de 300 s, como ilustrado na Figura 4.2.4, sendo coerente com o valor de ângulo de contato obtido, Figura 4.2.2. O filme com menor molhabilidade para líquidos apolares, como o diiodometano, foi obtido com o tratamento superficial durante 120 s. Neste caso, a

componente dispersiva era igual a 12 Dyn.cm. Por outro lado, uma maior molhabilidade para este líquido foi obtida para t igual a 480 s.

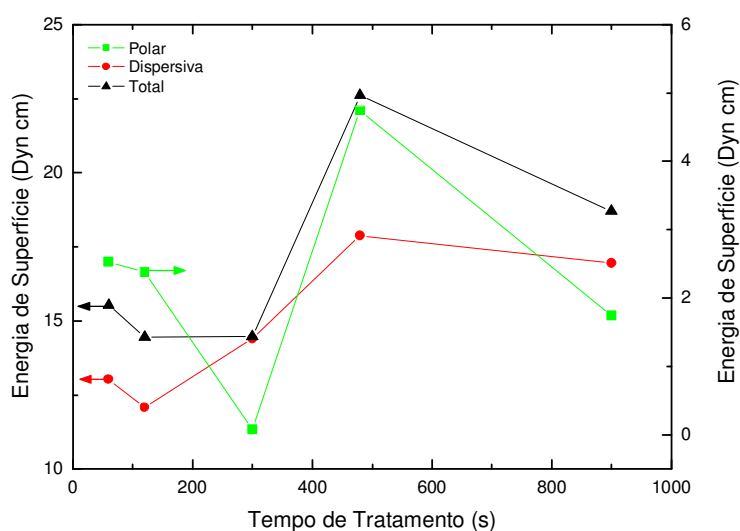


Figura 4.2.4 – Gráfico da energia de superfície e suas componentes para filmes depositados sobre substratos de alumínio AT e tratados em plasmas de SF_6 com diferentes tempos de exposição.

4.2.2 Resistividade Elétrica Superficial

A Figura 4.2.5 ilustra a variação da resistividade superficial, ρ , em função do tempo de tratamento dos filmes. Quando o tempo de tratamento foi variado de 60 a 300 s ocorreu uma queda de $1,4 \times 10^7$ para $7,5 \times 10^5 \Omega/$ na resistividade do filme. Entretanto, a resistividade dos filmes tratados durante 480 s aumentou para $1,2 \times 10^8 \Omega/$. Uma nova queda ocorreu quando o filme foi tratado com tempos maiores.

A dependência da resistividade com o tempo de tratamento pode ser atribuída à formação de espécies contendo flúor na superfície e a formação de radicais livres que podem ligar-se ao oxigênio atmosférico quando as amostras são retiradas do reator. Essas duas

espécies, flúor e oxigênio, são altamente eletronegativas e causam a diminuição na mobilidade e na densidade dos elétrons livres, aumentando a resistividade⁵¹.

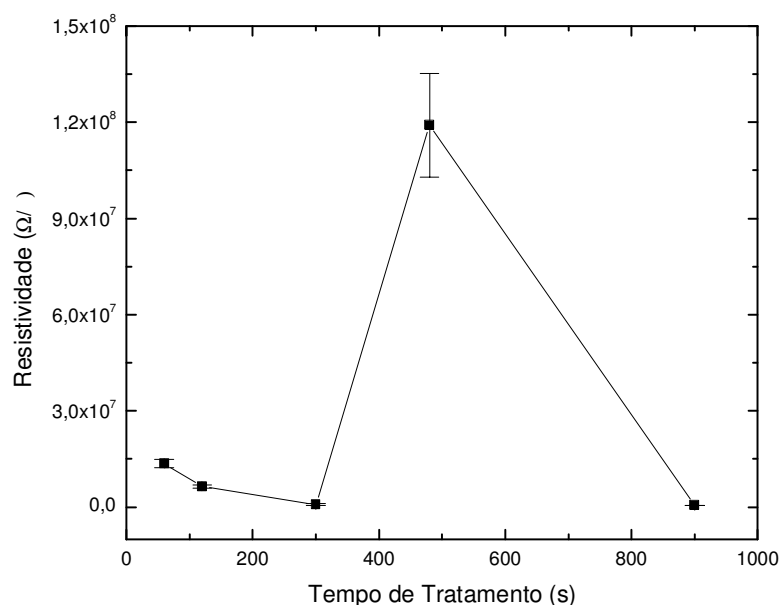


Figura 4.2.5 – Resistividade superficial dos filmes tratados em diferentes tempos.

4.2.3 Estudo da eletrocapilaridade nos filmes depositados sobre amostras de alumínio não atritadas (NA)

A Figura 4.2.6 ilustra a variação do ângulo de contato com a aplicação de tensão nos filmes depositados sobre amostras de alumínio *NA* e tratados com diferentes tempos. Como pode ser notado, os filmes tratados durante 60 e 120 s apresentaram aproximadamente a mesma variação em θ . O ângulo de contato sem nenhuma tensão aplicada era 100° , diminuindo para 88° quando 126 V foram aplicados entre a gota e o substrato. O tratamento do filme com plasmas de SF_6 por 300 s provocou a maior variação em θ , 23° , com a aplicação

de 100 V. O ângulo de contato que era inicialmente 111° diminuiu para 88° . O filme tratado durante 480 s apresentou uma variação de θ de apenas 9° . Embora o ângulo de contato inicial do filme tratado por 900 s não fosse o mais elevado, a modificação de θ foi razoavelmente alta, 15° .

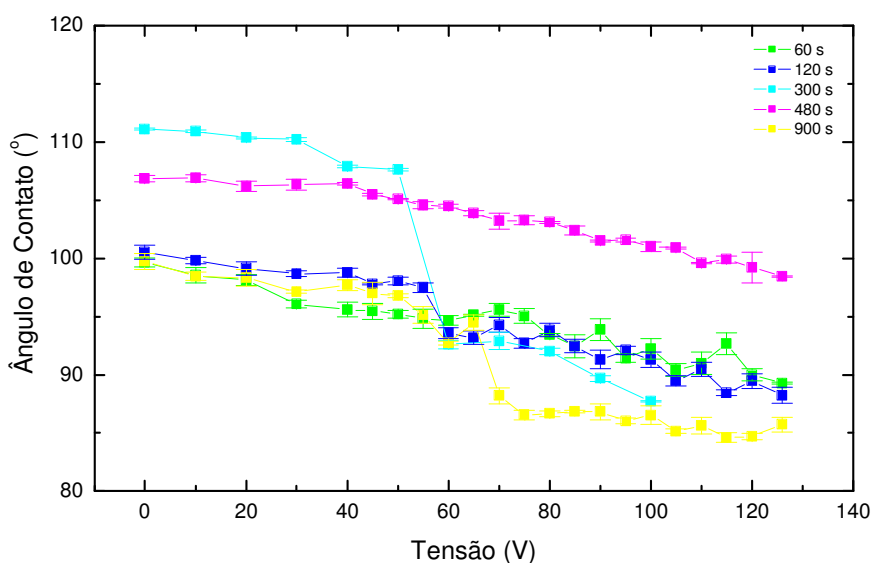


Figura 4.2.6 - Ângulo de contato em função da tensão aplicada para filmes tratados em plasmas de SF_6 com diferentes tempos de exposição sobre placas de alumínio NA.

As diferentes variações do ângulo de contato podem ser atribuídas à espessura dos filmes¹². Nos filmes mais finos o efeito da eletrocapilaridade é mais pronunciado. Como pode ser percebido nestes resultados, o ângulo de contato inicial também tem grande influência na variação de θ com a tensão. Pela equação de Lippman (1) quanto menor a tensão interfacial sólido-líquido na ausência de diferença de potencial, ou seja, quanto maior o ângulo de contato inicial, menor a tensão necessária para verificar o efeito de eletromolhabilidade¹¹. Isto pode ser visto no filme tratado por 300 s, que apresentou elevado ângulo de contato inicial e a maior variação de θ com a aplicação da diferença de potencial.

4.2.4 Estudo da eletrocapilaridade nos filmes depositados sobre amostras de alumínio atritadas (AT)

A Figura 4.2.7 ilustra a variação do ângulo de contato com a aplicação de tensão nos filmes tratados com diferentes tempos de exposição sobre amostras de alumínio AT. Como pode ser observado, os filmes tratados durante 60 e 120 s apresentam aproximadamente a mesma variação, de maneira idêntica aos filmes depositados sobre alumínio NA e tratados com os mesmos tempos de exposição. O ângulo de contato inicial de 100° diminuiu para aproximadamente 86° quando 126 V foram aplicados.

Uma grande variação em θ foi observada nos filmes tratados por 300 s. Neste caso, o ângulo de contato variou de 129° para 84° quando a tensão aplicada foi aumentada de 0 a 110 V. Como dito anteriormente, a diferença do ângulo de contato inicial dos filmes obtidos sobre amostras alumínio AT e alumínio NA, é devida à rugosidade da superfície. Nos filmes tratados durante 300 s, o filme obtido sobre o alumínio NA apresentou θ igual a 111° , enquanto o ângulo de contato do filme depositado sobre o alumínio AT foi de 129° . O atrito com esponja de aço deve ter aumentado a rugosidade da superfície e, consequentemente, o ângulo de contato do filme depositado sobre ela.

O filme tratado durante 480 s apresentou uma variação de 26° . É interessante notar que quando a tensão de 75 V foi aplicada, a incerteza na medida foi grande. Isto ocorreu porque para esta tensão parte dos valores obtidos para θ estavam em torno de 82° e parte era de aproximadamente 69° . Possivelmente, nessa tensão houve um brusco movimento de cargas no isolante e uma alta polarização da superfície. Outra possibilidade é que quando uma gota é depositada sobre uma superfície que não é perfeitamente polida, ela fica presa em imperfeições ou em regiões com diferentes composições químicas. Deste modo, é preciso que

uma determinada tensão seja aplicada para que a gota se desprenda e se espalhe sobre a superfície. Quando a gota se espalha o ângulo de contato diminui, mas o valor atingido pode não ser o valor que seria se a superfície fosse completamente lisa, pois a gota pode novamente encontrar defeitos superficiais e diferentes composições químicas e ficar presa. Uma tensão específica é então necessária para que a gota se solte⁵⁵. O brusco movimento de cargas no isolante ou o aprisionamento da gota na superfície podem ser a causa dos patamares existentes nos gráficos de θ versus V ilustrados na Figura 4.2.7 e nos gráficos das seções anteriores.

Os filmes tratados por 900 s, embora tenham tido o menor ângulo de contato inicial, 92°, apresentaram um variação de 11°.

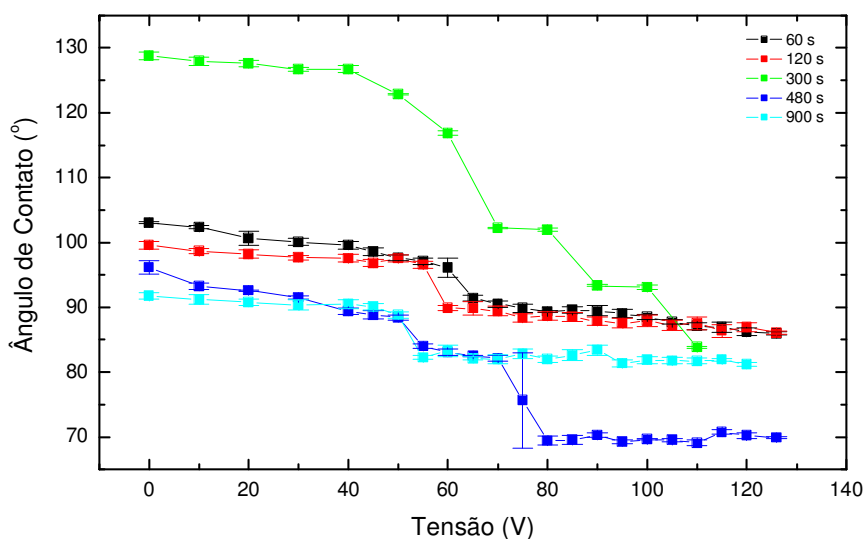


Figura 4.2.7 - Ângulo de contato em função da tensão aplicada para filmes depositados sobre placas de alumínio AT e tratados com diferentes tempos de exposição a plasmas de SF_6 .

Pela análise do gráfico da Figura 4.2.7 percebe-se que a variação de V pode depender do ângulo de contato em potencial zero. Ou seja, quanto maior for θ em $V = 0$ mais acentuado é o efeito de eletrocapilaridade.

4.3 Filmes depositados por IIDIP a partir de plasmas de C_2H_2 e Ar e tratados em plasmas de SF_6 com diferentes potências

Nesta seção são apresentados os valores do ângulo de contato, energia de superfície, resistividade superficial e o estudo da eletromolhabilidade de filmes depositados durante 600 s e tratados durante 300 s em plasmas de SF_6 com diferentes potências, P . A pressão total de SF_6 foi mantida constante em 9 Pa. Os filmes foram depositados sobre substratos de alumínio *AT* e *NA*, conforme descrito na seção 3.2. Estudos de ângulo de contato e energia de superfície foram realizados nas mesmas amostras utilizadas para o estudo da eletrocapilaridade.

4.3.1 Ângulo de Contato

As Figuras 4.3.1 e 4.3.2 ilustram as variações do ângulo de contato, em função da potência de tratamento, dos filmes depositados sobre substratos de alumínio *NA* e *AT*, respectivamente.

Como pode ser notado na Figura 4.3.1, o ângulo de contato diminui cerca de $3,5^\circ$ quando a potência é aumentada de 20 para 70 W. No tratamento com P igual a 100 W, θ aumentou para 135° . Para potências maiores, θ diminuiu para aproximadamente 125° .

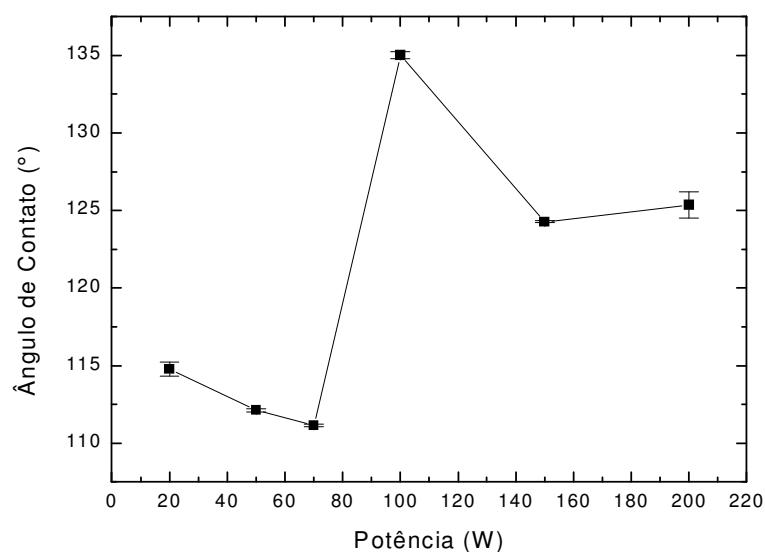


Figura 4.3.1 – Ângulo de Contato dos filmes depositados a partir de plasmas de C_2H_2 diluído com Ar sobre substratos de alumínio *NA* e posteriormente expostos a plasmas de SF_6 com diferentes potências.

Na Figura 4.3.2 nota-se que θ para o alumínio *AT* permaneceu praticamente constante, em torno de 103° , quando P foi variado de 20 a 50 W e aumentou para 129° para a potência de 70 W. Para potências maiores, θ diminuiu até aproximadamente 111° .

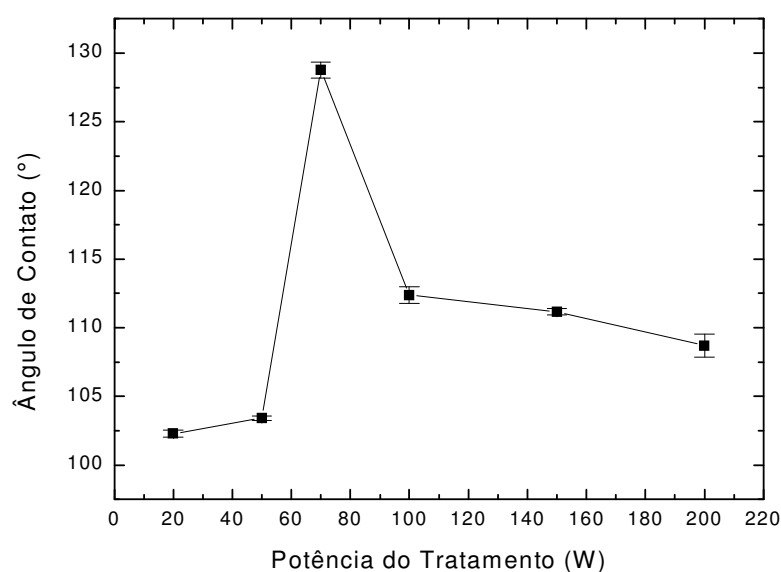


Figura 4.3.2 – Ângulo de Contato dos filmes depositados a partir de plasmas de C_2H_2 diluído com Ar sobre substratos de alumínio *AT* em função da potência de tratamento com plasmas de SF_6 .

O aumento da potência pode causar um aumento da densidade de elétrons mais energéticos no plasma²². Essas espécies são responsáveis pela fragmentação de moléculas do gás e das superfícies expostas ao plasma. Os altos valores do ângulo de contato obtidos para o filme tratado com 100 W em amostras de alumínio *NA*, e para o filme tratado em potência de 70 W em amostras de alumínio *AT*, podem ser explicados pelo grande número de ligações de espécies do plasma contendo flúor com os radicais livres da superfície. Entretanto, para potências maiores a formação de radicais na superfície pode ter sido muito alta e grande parte deles não se recombinau durante o processo de tratamento. Quando as amostras foram retiradas do reator essas ligações pendentes podem ter se recombinado com espécies atmosféricas como o O₂. Ligações como C-O e C=O, por exemplo, atraem eletrostaticamente líquidos polares como a água. Isto pode explicar os menores valores do ângulo de contato obtidos em filmes tratados em potências maiores que 100 W para o caso do alumínio *NA* e 70 W para o alumínio *AT*. Esses valores permaneceram aproximadamente constantes, indicando que possivelmente ocorreu uma saturação da superfície e a concentração de flúor e de radicais livres se tornou independente da potência.

4.3.2 Estudo da eletrocapilaridade nos filmes depositados sobre amostras de alumínio não atritadas (*NA*)

A Figura 4.3.3 ilustra a variação do ângulo de contato em função da tensão aplicada entre a gota e o substrato condutor de alumínio *NA*. Como pode ser observado, os filmes tratados em potências de 20, 50, 70 e 100 W apresentaram aproximadamente a mesma variação do ângulo de contato, 23° com a aplicação 70 V. Entretanto, para potências de

tratamento de 20, 50 e 70 W, os ângulos de contato sem nenhuma tensão aplicada são menores e eles atingem valores mais baixos de θ quando 126 V são aplicados. Os ângulos de contato variaram de aproximadamente 113° a 90°. Para filmes tratados em potências de 100 W, θ inicial era igual a 135° e com a aplicação da tensão caiu para 111°.

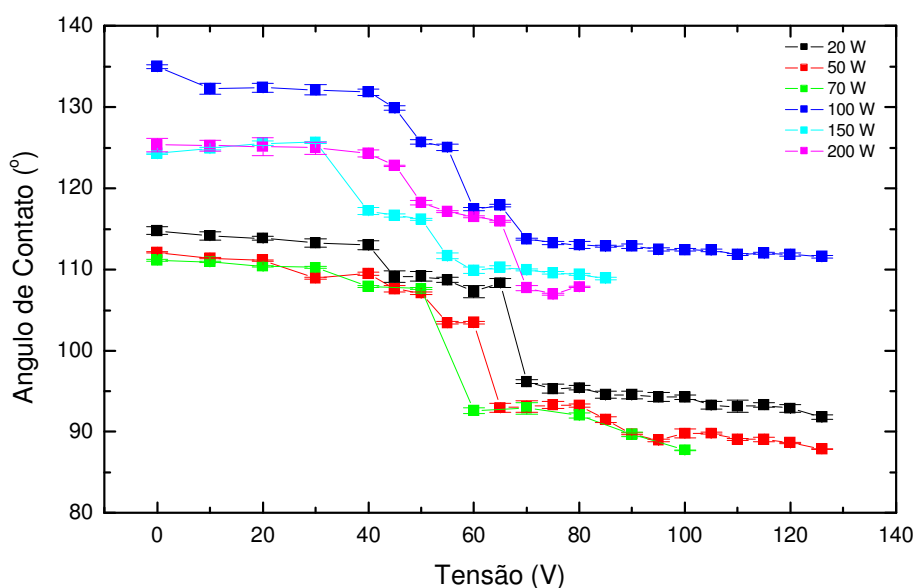


Figura 4.3.3 - Ângulo de contato em função da tensão aplicada para filmes depositados sobre placas de alumínio NA e posteriormente tratados com plasmas de SF_6 com diferentes potências.

Os filmes tratados em potências de 150 e 200 W apresentaram uma variação do ângulo de contato de aproximadamente 17°. É importante observar que para essas potências a tensão foi variada somente até 85 e 80 V, respectivamente. Esta menor variação aconteceu porque para maiores tensões, o filme passou a conduzir corrente elétrica e o líquido entrou em ebulição.

Na maior parte dos casos é possível observar que baixas tensões são suficientes para grandes variações em θ . O filme tratado em potência de 100 W, por exemplo, apresentou uma variação de 10° e 18° quando 50 V e 60 V foram aplicados, respectivamente. Neste

mesmo filme houve uma variação ainda maior, 23° , quando 126 V foram aplicados. Essas variações são ilustradas na Figura 4.3.4.

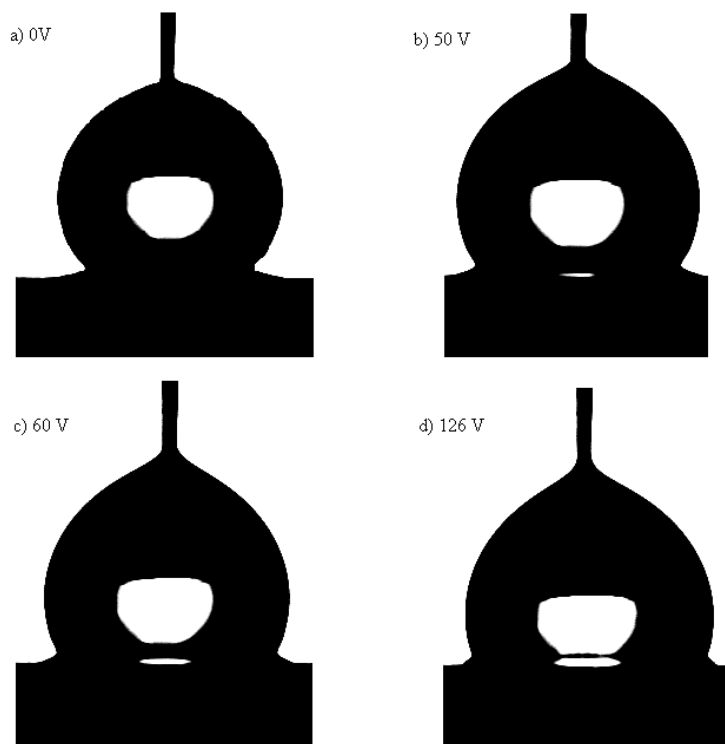


Figura 4.3.4 – Imagens de gotas de água deionizada sobre o filme depositado (sobre amostra de alumínio NA) por IIDIP a partir de um plasma de C_2H_2 diluído em Ar e tratado durante 300 segundos em um plasma de SF_6 com potência de 100 W. a) gota sem tensão aplicada (135°), b) sob a ação de 50 V (125°), c) sob ação de 60 V (117°), d) sob ação de 126 V (111°).

4.3.3 Estudo da eletrocapilaridade nos filmes depositados sobre amostras de alumínio atritadas (AT)

A Figura 4.3.5 ilustra a variação do ângulo de contato em função da tensão aplicada para os filmes depositados sobre substratos de alumínio AT. Como pode ser observado, os filmes tratados em potências de 20 e 50 W apresentaram ângulo de contato de

113° na ausência de diferença de potencial e de 88° quando se aplicou 126 V. Uma variação de 45° foi observada nos filmes tratados em potências de 70 W. Neste caso, o ângulo de contato que era inicialmente 129° diminuiu para 84° quando 110 V foram aplicados. Efeitos de eletrocapilaridade menos pronunciados foram verificados nos filmes tratados em potências de 100, 150 e 200 W, nos quais as variações foram de 10, 4 e 5°, respectivamente. Novamente, fica evidente que o ângulo de contato inicial parece influenciar fortemente a variação total de θ . O filme tratado em potência de 70 W que apresentou maior valor de ângulo de contato sem diferença de potencial foi o que mostrou a maior variação de θ . A tensão aplicada nos filmes tratados em potências de 150 e 200 W não atingiu 126 V porque estes filmes se tornaram condutores em valores mais baixos de tensão.

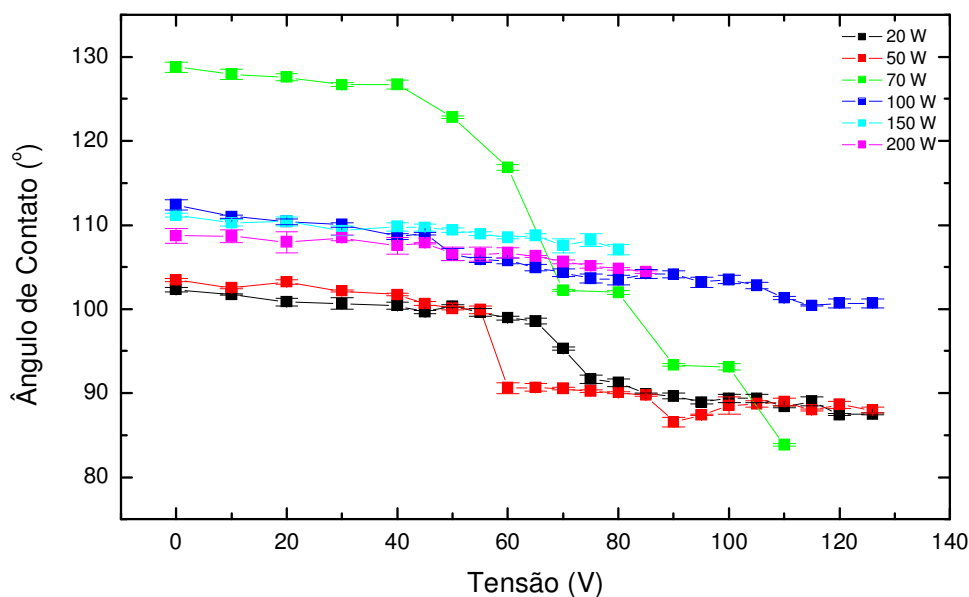


Figura 4.3.5 - Ângulo de contato em função da tensão aplicada para filmes depositados sobre placas de alumínio AT e posteriormente tratados em plasmas de SF_6 com diferentes potências.

5 CONCLUSÕES

A estrutura e as propriedades dos filmes depositados a partir de mistura de argônio e acetileno e, posteriormente, tratados a plasma de SF_6 se mostraram fortemente dependentes do tempo de deposição, das diferentes condições de tratamento e da posição que as amostras foram colocadas no reator.

Altos valores de ângulo de contato foram obtidos. O grau de molhabilidade da superfície pôde ser relacionado às concentrações de oxigênio e flúor. Filmes depositados sobre amostras localizadas fora da região central do reator durante 600 s e tratados durante 300 s com potência de 70 W, por exemplo, apresentaram uma baixa concentração de oxigênio na superfície e um alto ângulo de contato.

Análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho revelaram a presença de grupos como OH, CH_x e CF_x nos filmes. Diferentes concentrações dessas espécies forneceram filmes com diferentes propriedades, como molhabilidade e resistividade elétrica.

As medidas de resistividade elétrica superficial mostraram que os filmes são isolantes, com resistividades da ordem de $10^6 \Omega/$ e que ρ pode ser associada à concentração de oxigênio e flúor na superfície. Foi observado que quanto maior a concentração de oxigênio e flúor, maior a resistividade do filme.

O efeito de eletromolhabilidade foi observado nos filmes produzidos. Foi verificado que este efeito está associado à espessura do filme e o ângulo de contato quando nenhuma tensão é aplicada entre a gota de água deionizada e o substrato condutor. Filmes mais finos e com maiores ângulos de contato em potencial zero foram os que apresentam maiores variações do ângulo de contato. Entretanto, foi verificado que quando são usados

filmes muitos finos que não cobrem completamente o eletrodo, o líquido entra em ebulição. Em alguns casos o efeito de eletrocapilaridade foi mais pronunciado. O ângulo de contato de um filme depositado durante 720 s sobre alumínio *NA* e tratado por 300 s em potência de 70 W sofreu uma variação de 40° quando a tensão aplicada variou de 0 a 100 V. Variação ainda maior ocorreu em um filme depositado durante 600 s sobre amostra de alumínio *AT* e tratado por 300 s em potência de 70 W. Neste caso, θ diminuiu 45° com a aplicação de 110 V.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que filmes finos depositados a plasma podem ser usados em dispositivos baseados na eletrocapilaridade. A intensidade do efeito depende das propriedades dos filmes, que podem ser alteradas variando-se as condições de deposição e tratamento.

TRABALHOS FUTUROS

São sugestões para trabalhos futuros: a deposição a plasma de filmes sobre dispositivos com eletrodos adjacentes para a observação da movimentação da gota sobre a superfície; investigações mais aprofundadas da influência da rugosidade e da espessura dos filmes sobre a variação do ângulo de contato; e investigações de condições e processos de deposição a plasma diferentes do usado neste trabalho em busca de filmes com melhores desempenhos a eletrocapilaridade.

REFERÊNCIAS

- [1]. LIPPMANN, M. G. Relations entre les phénomènes électriques et capillaries. **Ann. Chim. Phys**, v.5, p. 494, 1875.
- [2]. JUN, T. K.; KIM, C. J. Valveless pumping using traversing vapor bubbles in microchannels. **Journal Applied Physics**, v.83, p. 5658-5664, 1998.
- [3]. TOGO, H.; SATO, M.; SHIMOKAW, F. Proc. IEEE MEMS Workshop. p. 418, 1999.
- [4]. PRINS, M. W. J. et al. Fluid control in multichannel structures by electrocapillary pressure. **Science**, v. 291, p. 277, 2001.
- [5]. SRINIVASAN, V.; PAMULA, V. K.; FAIR, R. B. Droplet-based microfluidic lab-on-a-chip for glucose detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 507, p. 145-150, 2004.
- [6]. KIM, J. et al. A micromechanical switch with electrostatically driven liquid-metal droplet. **Sensors and Actuators**, v. 97-98, p. 672, 2002.
- [7]. HAYES, R. A.; FEENSTRA, B. J. Video-speed electronic paper based on electrowetting. **Nature**, v. 425, p. 383-385, 2003.
- [8]. ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6th ed. New York: Wiley Intersc. Publ. cap. 5, 6, 10, 1997.
- [9]. LEE, J. H. et. al. Electrowetting and electrowetting-on-dielectric for microscale liquid handling, **Sens. Actuat.**, v. 95, p.259-258, 2002.
- [10]. MOOM, H. J. et al. Low voltage electrowetting-on-dielectric, **J. Appl. Phys.**, v.92 p.4080-4087, 2002.
- [11]. HERBERTSON, D. L. et al. Electrowetting on superhydrophobic SU-8 patterned surfaces. **Sensors and Actuators A**. v. 130-131, p. 189-193, 2006.
- [12]. SEYRAT, E.; HAYES, A. R. Amorphous fluoropolymers as insulators for reversible low-voltage electrowetting. **Journal of Applied Physics**, v.90, p.1383-1386, 2001.

- [13]. KURITA, R. et al. Microfluidic device integrated with pre-reactor and dual enzyme-modified microelectrodes for monitoring in vivo glucose and lactate. **Sensors and Actuators**, v. 63, p. 1, 2002.
- [14]. WANG, J. On-chip enzymatic assays. **Electrophoresis**, v. 23, p.713-718, 2002.
- [15]. VELEV, O. D.; PREVO, B. G.; BHATT, K. H. On-chip manipulation of free droplets. **Nature**, v.426, p.515, 2003.
- [16]. POLLACK, M. G.; FAIR, R. B.; SHENDEROV, A. D. Electrowetting-based actuation of liquid microdroplets for microfluidic applications. **Applied Physics Letters**, v.77, p.1725-1726, 2000.
- [17]. MOON, I.; KIM, J. Using EWOD (electrowetting-on-dielectric) actuation in a micro conveyor system. **Sens. Actuators**, v. 130-131, p.537-544, 2006.
- [18]. YASUDA, H. J. **Plasma Polymerization**. N. Y.: Academic Press, N. Y., cap.9, 1985.
- [19]. YASUDA, H. J. Glow-discharge polymerization. **Polymer Science Macromolecular Reviews**, v.16, p199-293, 1981.
- [20]. BIEDERMAN H.; OSADA Y. **Plasma Polymerization Process**. Amsterdam: Elsevier, 1992.
- [21]. INAGAKI, N. **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization**. Pennsylvania: Technomic. Publishing Company, cap. 2, 1996.
- [22]. d' AGOSTINO, R. Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers. In MOROSOFF, N. N.Y: Academic Press, cap.6, 1990.
- [23]. RANGEL, E. C.; GADIOLI, G. Z.; CRUZ, N. C. Investigations on the Stability of Plasma Modified Silicone Surfaces. **Plasmas and Polymers**, v.9 (1), p. 35-48, 2004.
- [24]. CURTIS, B. J.; BRUNNER, H. J. J. End-point determination of aluminum CCL₄ plasma etching by optical emission-spectroscopy. **Electrochem. Soc.**, v.125, p.829-830, 1978.

- [25]. GRIFFITHS, J. E.; DEGENKOLB, E. O. Spectroscopic study of radiofrequency oxygen plasma stripping of negative photoresists .2. visible spectrum. **Applied Spectroscopy**, v. 31, p. 134-137, 1977.
- [26]. YASUDA H. Plasma for modification of polymers. **Journal of Macromolecular Science Chemistry**, v. 10, p. 383-420, 1976.
- [27]. ZIGLER, J. F. **Handbook of Ion Implantation Technology**. New York: Elsevier, 1992.
- [28]. Ion Beam Implantation. Vanderbilt University. Disponível em www.vanderbilt.edu. Acesso em 20/06/2007.
- [29]. TMMO – Makina Muhendesleri Odasi – Chamber of Mechanical Engineers. Disponível em: www.mmo.org.tr. Acesso em 20/06/2007.
- [30]. ANDERS, A. Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition. In CONRAD, J.R. N.Y.: John Wiley and sons, cap.1, 2000.
- [31]. ANDERS, A. et al. Increasing the retained dose by plasma immersion ion-implantation and deposition. **Nucl. Instr. Meth. B**, v. 102, p. 132-135, 1995.
- [32]. BURKARTER, E. **Construção de Imagens por Padrões Hidrofóbicos/Hidrofílicos**. 2006. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2006.
- [33]. FOWKES , F. M., **Ind. Eng. Chem.**, v. 56, p. 40, 1964.
- [34]. ARYEH, Ben-Na'im. **Hydrophobic Interaction**. New York: Plenum Press, 1980.
- [35]. OWENS , D. K.; WENDT , R. C., **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 13, p. 1741, 1969.
- [36]. KAEUBLE, D. H., **J. Adhes.**, v.2, p. 50, 1970.
- [37]. CZANDERNA, A. W. Methods of Surface Analysis. In RIGGS, W. M.; PARKER, J. M. Amsterdam: Elsevier, cap.4, 1989.

[38]. EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979.

[39]. Departamento de Física – Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em www.fsc.ufsc.br. Acesso em 20/06/07.

[40]. GUITTET, M. J.; CROCOMBETTE, J. P.; GAUTIER-SOYER, M. Bonding and XPS Chemical Shifts in ZrSiO_4 versus SiO_2 and ZrO_2 : Charge Transfer and Electrostatic Effects. **Phys. Rev. B** v. 63, p. 5117, 2001.

[41]. MAYO, D. W.; MILLER, F. A.; HANNAH, R. W. **Course Notes on the interpretation of Infrared and Raman Spectra**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2004.

[42]. PINE, S. H. et al. **Organic Chemistry**. Tokyo: Mc Graw-Hill, 1960.

[43]. SCHEINMANN, F. **An Introduction to Spectroscopy Methods for Identifications of Organic Compounds**. Oxford: Pergamon Press, 1970.

[44]. CAMPBELL, D.; WHITE, J. R. **Polymer Characterization – Physical techniques**. New York: Chapman & Hall, 1991.

[45]. GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente. **Química Nova**, v. 25, p. 639-647, 2002.

[46]. Keitley User's Manual. Model 6517A Electrometer.

[47]. YASUDA, H. J. **Plasma Polymerization**. N. Y.: Academic Press, N. Y., cap.6, 1985.

[48]. DONG, H.; BELL, T. State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties. **Surface and Coating Technology**, v. 111, p. 29-40, 1999.

[49]. DAVIES J. Argon plasma treatment of polystyrene microtiter wells. Chemical and physical characterization by contact angle, ToF-SIMS, XPS, STM. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 174, p. 287-295, 2000.

[50]. ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6th ed. New York: Wiley Intersc. Publ. cap. 5, 6, 10, 1997.

- [51]. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. 5th ed. Rio de Janeiro: LTC - Editora Livros Técnicos e Científicos, cap. 19, 2002.
- [52]. THORNTON, J. A. Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings. **J. Vac. Sci. Technol.**, v.12, nº 4, p.666, 1975.
- [53]. ADAMIAK, K. Capillary and eletrostatic limitations to the contact angle in electrowetting-on-dielectric. **Microfluid Nanofluid**, v. 2, p. 471-480, 2006.
- [54]. HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física**. Rio de Janeiro: LTC - Editora Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- [55]. QUÉRÉ, D. Non-sticking drops. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, p. 2495-2532, 2005.