



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FELIPE VICENTE DE PAULA KODAIRA

FILMES FINOS DEPOSITADOS PELA TÉCNICA DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR  
IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO (IIIPD), UTILIZANDO O MONÔMERO  
HMDSN E OS GASES ARGÔNIO, HÉLIO E NITROGÊNIO

Guaratinguetá

2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FELIPE VICENTE DE PAULA KODAIRA

FILMES FINOS DEPOSITADOS PELA TÉCNICA DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR  
IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO (IIIPD), UTILIZANDO O MONÔMERO  
HMDSN E OS GASES ARGÔNIO, HÉLIO E NITROGÊNIO

Dissertação apresentada à Faculdade  
de Engenharia do Campus de  
Guaratinguetá, Universidade Estadual  
Paulista, para a obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Mecânica na  
área de Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

Guaratinguetá

2016

K76f Kodaira, Felipe Vicente de Paula  
Filmes finos depositados pela técnica de implantação iônica por imersão em plasma e deposição (IIIPD), utilizando o monômero HMDSN e os gases argônio, hélio e nitrogênio / Felipe Vicente de Paula Kodaira – Guaratinguetá, 2016.  
65 f. : il.  
Bibliografia: f. 63-65

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.  
Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

1. Filmes finos 2. Polímeros 3. Polimerização em plasma  
4. Implantação iônica I. Título

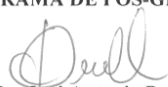
CDU 539.23(043)

FELIPE VICENTE DE PAULA KOIDARA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri  
Vice-Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

  
Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA  
UNESP/FEG

  
Prof. Dr. MILTON ELJI KAYAMA  
UNESP/FEG

  
Prof. Dr. RODRIGO SAVIO PESSOA  
UNIVAP

Fevereiro de 2016

**DADOS CURRICULARES**  
**FELIPE VICENTE DE PAULA KODAIRA**

NASCIMENTO	03.08.1987 – Jundiaí / SP
FILIAÇÃO	Ricardo Tomoiti Kodaira Andréa Vicente de Paula
2007/2013	Curso de Graduação Bacharelado em Física – UNESP – Campus de Guaratinguetá
2014/2016	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, área de Materiais na UNESP – Campus de Guaratinguetá

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rogério Pinto Mota, pelas oportunidades que me deu em momentos difíceis, pela orientação e apoio dentro e fora do laboratório.

Aos demais professores do grupo de plasmas e aplicações pelo aprendizado e experiência, principalmente ao Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda, pelas conversas e ajudas com os equipamentos.

Aos demais alunos que passaram pelo Laboratório de Plasmas, com quem tive o prazer de trabalhar. Em especial à minha namorada Thalita M. C. Nishime, pela extrema paciência no laboratório, e na vida.

A todos os professores que passaram por minha formação.

À República Etílicos e seus moradores, por todos estes anos de convivência.

Aos amigos, que seguiram suas vidas, mas ainda estão presentes mesmo distantes.

À minha família toda, pelo apoio em todas as horas, pela criação e educação recebida por toda a vida.

À CAPES, CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro através da bolsa de mestrado, outros auxílios financeiros que permitiram a participação em eventos nacionais e internacionais, e os equipamentos do laboratório.

**KODAIRA, F. V. P. Filmes finos depositados pela técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (IIIPD), utilizando o monômero HMDSN e os gases argônio, hélio e nitrogênio.** 65 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica na área de Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Guaratinguetá, 2015

### **RESUMO**

Filmes finos poliméricos depositados a plasma são de grande utilidade em diversas aplicações industriais e científicas, em áreas como eletrônica, mecânica, revestimentos, biomateriais, entre outras, devido a propriedades interessantes como: boa adesão ao substrato, estrutura entrelaçada, espessura nanométrica, homogeneidade, entre outros. Neste trabalho, filmes finos poliméricos foram depositados utilizando-se a técnica de implantação iônica por imersão em plasma e deposição a partir das misturas entre o monômero hexametildisilazano e os gases argônio, hélio e nitrogênio. Foram variadas as concentrações gás/monômero nestas misturas e a potência de deposição. Os filmes obtidos passaram por caracterizações de ângulo de contato, energia de superfície, dureza, espessura, índice de refração e estrutura molecular. Para todas as condições avaliadas, o filme apresentou-se transparente, com valores para o índice de refração variando entre 1,56 e 1,70. Os filmes poliméricos também se mostraram hidrofóbicos, com valores para o ângulo de contato próximos a 100 graus. Os valores para a dureza foram de 0,7 a 2,6 GPa. A espessura dos filmes para diferentes condições variaram entre, aproximadamente, 100 e 200 nm. A análise da estrutura molecular permitiu observar que os mesmos grupos funcionais estão presentes em todos os filmes depositados, porém a variação dos parâmetros favorece o aumento de determinados grupos em detrimento de outros. A partir destas caracterizações, foi possível observar que variações nos parâmetros do plasma interferem diretamente nos filmes resultantes.

**PALAVRAS-CHAVE:** IIIPD, Hexametildisilazano, Filmes Finos, Polímeros a Plasma.

**KODAIRA, F. V. P. Thin Films Deposited by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIIID) technique of the HMDSN monomer mixed with Argon, Helium and Nitrogen.** 65 f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Guaratinguetá, 2015

### **ABSTRACT**

Polymeric thin films deposited by plasma technique are very attractive for many industrial and scientific applications in areas such as electronics, mechanics, coatings, biomaterials, among others, due to favorable properties such as good adhesion to the substrate, high crosslinking, nanometric thickness, homogeneity, etc. In this work, polymeric thin films were deposited by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIIID) technique from mixtures between hexamethyldisilazane and the gases argon, helium and nitrogen. The gas/monomer concentration in these mixtures and deposition power were varied. The grown films were characterized by their contact angle, surface energy, hardness, thickness, refractive index and molecular structure. For all the evaluated conditions, the film showed itself transparent, with refractive index values ranging from 1.56 to 1.70. The polymeric films were also hydrophobic, with contact angle values around 100 degrees. The hardness values ranged from 0.7 to 2.6. The thickness for different conditions of PIIID, ranged from 100 to 200 nm. The molecular structure analysis showed that the same functional groups were present in all the deposited films; however the parameter variation favored the growth of certain groups over others. From these characterizations, it was possible to observe that changes in the plasma parameters interfere directly in the produced films.

**KEYWORDS:** PIIID, Hexamethyldisilazane, Thin Films, Plasma Polymers.



## LISTA DE FIGURAS

Fig.1 - Esquema dos processos envolvidos na polimerização a plasma.....	16
Fig.2 – Esquema representativo dos processos da polimerização a plasma .....	17
Fig.3 – A implantação iônica se dá ao aplicar um pulso elétrico de tensão negativa no substrato, expulsando os elétrons (círculos menores) e, em seguida, atraindo os íons (círculos maiores) contra o substrato. Os íons colidem com o substrato (círculos claros, parte inferior da figura), sendo nele implantados, alterando sua estrutura.....	19
Fig. 4– Esquema do sistema utilizado para a IIPD .....	22
Fig. 5 – Foto do Goniômetro Ramé-Hart 300-F1, utilizado para medidas de ângulo de contato e energia de superfície. ....	26
Fig. 6– Representação do ângulo de contato entre uma gota líquida e a amostra sólida .....	27
Fig. 7- Interação de moléculas com moléculas vizinhas no interior e na superfície de um material .....	28
Fig. 8– Energias superficiais de cada uma das interfaces do sistema gota-ar-filme .....	28
Fig. 9 – Foto do espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR, utilizado para obtenção dos espectros infravermelhos dos filmes poliméricos .....	30
Fig. 10 – Esquema do funcionamento de um espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier.....	31
Fig. 11 – Esquema de funcionamento do sistema ATR para obtenção do espectro infravermelho da superfície de uma amostra.....	32
Fig. 12 – Representação dos modos vibracionais.....	33
Fig. 13 – Ilustração do método para a obtenção dos valores para o cálculo da absorção integrada .....	35
Fig. 14 – “Degrau” entre filme e substrato para medição da espessura .....	36
Fig. 15 - Esquema de como ocorre o processo da indentação de uma amostra.....	37
Fig. 16 - Comparação dos espectros infravermelho de filmes depositados por 20 minutos a partir de misturas Ar/HMDSN em diferentes proporções e potência de 50 W de RF. Os espectros são mostrados em escala arbitrária para a transmitância .....	40
Fig. 17 – Absorção integrada em escala normalizada para misturas em diferentes pressões parciais de Ar(mTorr)/HMDSN(mTorr) .....	41

Fig. 18 – Comparação dos espectros infravermelho de filmes depositados por 20 minutos a partir da mistura Ar(40 mTorr)/HMDSN(40 mTorr) depositados em diferentes potências de RF. Os espectros são mostrados em escala arbitrária para a transmitância.....	42
Fig. 19 – Comparação dos espectros infravermelho de filmes depositados por 20 minutos a partir da mistura He(40 mTorr)/HMDSN(40 mTorr) em diferentes potências de RF. Os espectros são mostrados em escala arbitrária para a transmitância .....	43
Fig. 20 - Absorção integrada em escala normalizada para misturas em pressão parcial fixa He(40mTorr)/HMDSN(40mTorr) e potência variável. ....	43
Fig. 21– Comparação dos espectros infravermelho de filmes depositados por 20 minutos a partir de misturas N <sub>2</sub> /HMDSN em diferentes proporções e potência de 25 W de RF. Os espectros são mostrados em escala arbitrária para a transmitância. ....	45
Fig. 22 – Comparação dos espectros infravermelho de filmes depositados por 20 minutos a partir de misturas N <sub>2</sub> /HMDSN em diferentes proporções e 70 W de RF. Os espectros são mostrados em escala arbitrária para a transmitância .....	45
Fig. 23 – Espessura e taxa de deposição (no detalhe) de filmes depositados a partir da mistura Ar/HMDSN em diferentes proporções e potência fixa de 50 W de RF e tempo de deposição 20 minutos .....	48
Fig. 24 – Espessura e taxa de deposição (no detalhe) de filmes depositados a partir da mistura He/HMDSN em igual proporção (40 mTorr/40 mTorr) e diferentes potências de RF e tempo de 20 minutos de deposição.....	49
Fig. 25 – Valores de dureza para filmes depositados a partir da mistura Ar/HMDSN em diferentes proporções relativas de pressão e potência fixa de 50 W e tempo de 20 minutos de deposição .....	50
Fig. 26 – Índice de refração n de filmes depositados a partir da mistura Ar/HMDSN em diversas proporções relativas de pressão parcial com potência de 50 W e tempo de 20 minutos de deposição .....	51
Fig. 27 – Índice de refração de filmes depositados a partir da mistura N <sub>2</sub> /HMDSN em diversas proporções com potência de 25 W e tempo de 20 minutos de deposição .....	51
Fig. 28 – Índice de refração de filmes depositados a partir da mistura He/HMDSN em igual proporção (40 mTorr de cada) com diferentes potências de RF e tempo de 20 minutos de deposição .....	52
Fig. 29 - Ângulo de contato e energia de superfície para filmes depositados em potência de RF de 25 W por 20 minutos a partir da mistura Ar/HMDSN em diversas proporções.....	54

Fig. 30 - Ângulo de contato e energia de superfície para filmes depositados por 20 minutos a partir da mistura Ar/HMDSN em igual proporção (40 mTorr de cada) em diferentes potências .....	55
Fig. 31 - Ângulo de contato e energia de superfície para filmes depositados por 20 minutos a partir da mistura He/HMDSN em igual proporção (40 mTorr de cada) em diferentes potências de RF.....	56
Fig. 32 - Ângulo de contato e energia de superfície para filmes depositados em potência de RF de 25 W por 20 minutos a partir da mistura N <sub>2</sub> /HMDSN em diversas proporções.....	57
Fig. 33 - Ângulo de contato e energia de superfície para filmes depositados em potência de RF de 70 W por 20 minutos a partir da mistura N <sub>2</sub> /HMDSN em diversas proporções.....	57
Fig. 34 – Variação do ângulo de contato ao longo do tempo para filmes depositados por 20 minutos a partir da mistura He/HMDSN em igual proporção (40 mTorr de cada) com 50 W de potência.....	59
Fig. 35 – Variação do ângulo de contato ao longo do tempo para filmes depositados por 20 minutos a partir da mistura N <sub>2</sub> /HMDSN em igual proporção (40 mTorr de cada) com 25 W de potência.....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Parâmetros experimentais para a IIPD dos filmes finos poliméricos.....	25
Tabela 2 – Posições dos picos no espectro infravermelho e seus respectivos grupos funcionais associados aos modos vibracionais.....	39

## SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO .....	12
2 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS .....	15
2.1 - POLIMERIZAÇÃO A PLASMA .....	15
2.2 - IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (IIP) .....	17
2.3 - IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO (IIPD).....	20
3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	21
3.1 - SISTEMA EXPERIMENTAL PARA A IIPD .....	21
3.2 - MONÔMERO E GASES .....	23
3.3 - PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS .....	24
3.4 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO.....	24
3.5 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	26
<b>3.5.1 - Ângulo de Contato e Energia de Superfície .....</b>	<b>26</b>
<b>3.5.2 - Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR) .....</b>	<b>30</b>
3.5.2.1 – Absorção Integrada.....	33
<b>3.5.3 – Espessura das amostras .....</b>	<b>36</b>
<b>3.5.4 – Dureza dos filmes .....</b>	<b>36</b>
<b>3.5.5 - Índice de Refração .....</b>	<b>37</b>
4 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	39
4.1 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR .....	39
4.2 - ESPESSURA E TAXA DE DEPOSIÇÃO.....	47
4.3 – DUREZA .....	49
4.4 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	50
4.5 - ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE.....	53
5 – CONCLUSÕES.....	60
REFERÊNCIAS.....	63

## 1 – INTRODUÇÃO

Devido às suas versatilidades, plasmas vêm sendo cada vez mais utilizados nas últimas décadas para o processamento de materiais, tanto no meio acadêmico, para desenvolvimento de novos materiais, quanto industrial, onde normalmente uma produção em maior escala é requerida. Plasmas permitem uma vasta gama de aplicações tanto para tratamento quanto para síntese de novos materiais, devido à possibilidade de criação de sistemas de plasmas que se adaptam a diversas situações nas quais se necessita tratar ou processar peças de diversos tamanhos e formas. Eles podem funcionar em pressão atmosférica, ou superiores, além de sub-atmosféricas, e em temperaturas diversas. As estruturas dos materiais obtidos a plasma podem ser tanto amorfas quanto cristalinas e tais plasmas podem produzir metais, cerâmicas, compósitos, polímeros e outros. Tais materiais, com suas respectivas espessuras, rugosidades, molhabilidades, durezas, etc., dependem do tipo e dos parâmetros do plasma utilizado para sua síntese e/ou tratamento (KITTEL, 2005; PILLAI, 2005; FRIDMAN, 2008; OHRING, 2001). Os tratamentos de materiais a plasma podem alterar propriedades desde a superfície até seu interior dependendo de seus parâmetros. Assim, conjuntamente ou alternativamente com técnicas ou processos químicos, mecânicos, termodinâmicos, entre outros, o plasma tem sido uma boa alternativa para síntese e/ou tratamento de materiais, em especial materiais poliméricos.

O processo de formação de polímero por plasma é chamado de “polimerização a plasma” (YASUDA, 1985). Para que esta polimerização ocorra, é necessária a presença de um material de partida, ou seja, um monômero, que possa ser dissociado pelo plasma se fragmentando em radicais livres, espécies excitadas, espécies ionizadas, partículas neutras, elétrons, e outros, que são responsáveis pela formação do polímero, principalmente os radicais livres (GOODMAN, 1960). Este processo ocorre ao se aplicar tensão contínua ou alternada, em baixas ou altas frequências, no meio. Quando no plasma há a presença de radicais livres que podem se combinar de modo a formar material sólido, o qual pode aderir a superfícies expostas a ele, ou formar partículas de pó, diz-se que este é polimerizante. Este processo pode ocorrer em pressão atmosférica, ou em pressão superior ou inferior a ela (HARRY, 2010; YASUDA, 1985). As características do polímero formado dependem do monômero utilizado para a deposição e de outros fatores como pressão, temperatura, potência, diluição do monômero em outros compostos, posição do substrato dentro do sistema, etc. A maior parte

dos polímeros depositados a plasma costuma apresentar estrutura química bastante ramificada e entrelaçada devido ao modo como ele é produzido (BIEDERMAN, 2004), e isto faz com que sejam resistentes a ataques químicos em meios ácidos e básicos. Devido à interação física e/ou química do plasma com o material depositado sobre o substrato, normalmente ocorre boa aderência entre as partes. (MOTA, 1990). Polímeros depositados desta forma podem ser hidrofóbicos ou hidrofílicos, e muitos deles podem apresentar superfícies que repilam ou inibam a proliferação de células e bactérias ou que favoreçam a adesão e proliferação delas, assim, tais polímeros podem ser biocompatíveis (CHU; LIU, 2008), isto novamente depende dos monômeros e parâmetros utilizados na deposição. A versatilidade que os polímeros depositados a plasma oferecem os tornam de grande interesse para aplicações tecnológicas em diversos tipos de indústrias, desde a de revestimento, eletrônicas, ópticas, alimentos, biomateriais, entre outras (CHU; LU, 2013; ZHUKOV, 2007).

Embora tais polímeros apresentem uma estrutura bastante ramificada e entrelaçada, em alguns tipos de aplicações onde devam ser levadas em consideração suas propriedades mecânicas e tribológicas, como coeficiente de atrito e dureza, por exemplo, eles apresentam limitações, tendo dureza próxima dos valores daquelas de polímeros feitos por mecanismos químicos convencionais (ODIAN, 2004), fazendo com que o filme possa desgastar rapidamente.

Uma das formas de promover modificações nas superfícies e/ou volume dos polímeros feitos a plasma pode ocorrer via implantação de íon. Esta implantação pode ser feita por feixe iônico ou plasma. (CONRAD et. al, 1987)

Utilizando o processo de implantação iônica em filme polimérico é possível endurecer sua estrutura, tornando-o mais resistente ao desgaste em certas aplicações (CURRENT, 1997). Os polímeros ainda podem ser modificados por processos de implantação por feixe de íons ou por imersão em plasma, onde os próprios íons presentes no meio plasma podem ser implantados no filme polimérico (ANDERS, 2000). O método de implantação por feixe de íons promove uma implantação profunda no material, porém localizada, o que pode dificultar um tratamento mais uniforme em amostras grandes e/ou irregulares, levando muito tempo e podendo não ter uma implantação uniforme por todo o material. No caso de um corpo com geometria muito irregular, o feixe pode ter dificuldades para ter acesso a toda a superfície. Este processo também é relativamente caro em comparação com o método por imersão em plasma. (CONRAD et. al, 1987)

No processo de implantação por plasma, a amostra fica imersa no plasma e sua superfície pode receber íons em toda a região exposta a ele. Este é o processo de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP). Este processo tem a vantagem sobre o feixe de íons quando se leva em conta que toda a superfície da amostra é implantada simultaneamente, de maneira uniforme, além disso, superfícies irregulares também são implantadas uniformemente. Porém, pelo método de IIIP, a implantação é menos profunda que aquela pelo método de feixe de íons, sendo apenas as primeiras camadas da estrutura do material atingidas pela implantação. Esta implantação superficial pode ser suficiente dependendo da aplicação do polímero a plasma. Porém, pode haver casos onde uma implantação iônica seja necessária ao longo de todo o volume do polímero. Uma alternativa para este problema é realizar a deposição do polímero a plasma simultaneamente à implantação iônica, assim, conforme o filme é depositado, camada por camada, também íons são implantados em cada nova camada, tornando o filme homogêneo em todo o seu volume. Tal processo simultâneo de implantação iônica e deposição polimérica a plasma é conhecido por Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (IIIPD) (ANDERS, 2000).

Este trabalho teve como objetivo utilizar o método de IIIPD para a deposição de filmes poliméricos a partir do monômero hexametildisilazano (HMDSN) misturado com os gases argônio, hélio e nitrogênio, tais gases serviram como fontes de íons a serem implantados, além de participarem de outros processos no meio plasma que alteram características do filme polimérico depositado. Os materiais estavam disponíveis no Laboratório de Plasmas e Aplicações da UNESP – Campus de Guaratinguetá. Dentro deste objetivo, algumas caracterizações foram feitas, buscando investigar a estrutura molecular, a molhabilidade, energia superficial, espessura, dureza e índice de refração dos filmes poliméricos obtidos em condições experimentais pré-determinadas, não havendo a preocupação de trabalhar com inúmeras condições de deposição e implantação, por se tratar de se observar a viabilidade do processo. Alguns trabalhos utilizando IIIPD já são conhecidos recentes da literatura quando são utilizados monômeros hidrocarbonetos e parte deles foram desenvolvidos no Laboratório de Plasmas e Aplicações – FEG/UNESP. (RANGEL, et al, 2005; SANTOS, et al., 2004) Contudo, utilizando o HMDSN como monômero, até onde se pode observar, não foram encontradas informações na literatura para o IIIPD.



## 2 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

### 2.1 - POLIMERIZAÇÃO A PLASMA

Plasmas podem ser obtidos pela aplicação de campos elétricos contínuos ou alternados em gases e/ou vapores a baixa pressão, cedendo energia a elétrons livres que desencadeiam processos que dão origem às espécies de partículas como elétrons, íons, radicais livres, átomos e moléculas excitadas, fótons, entre outras.

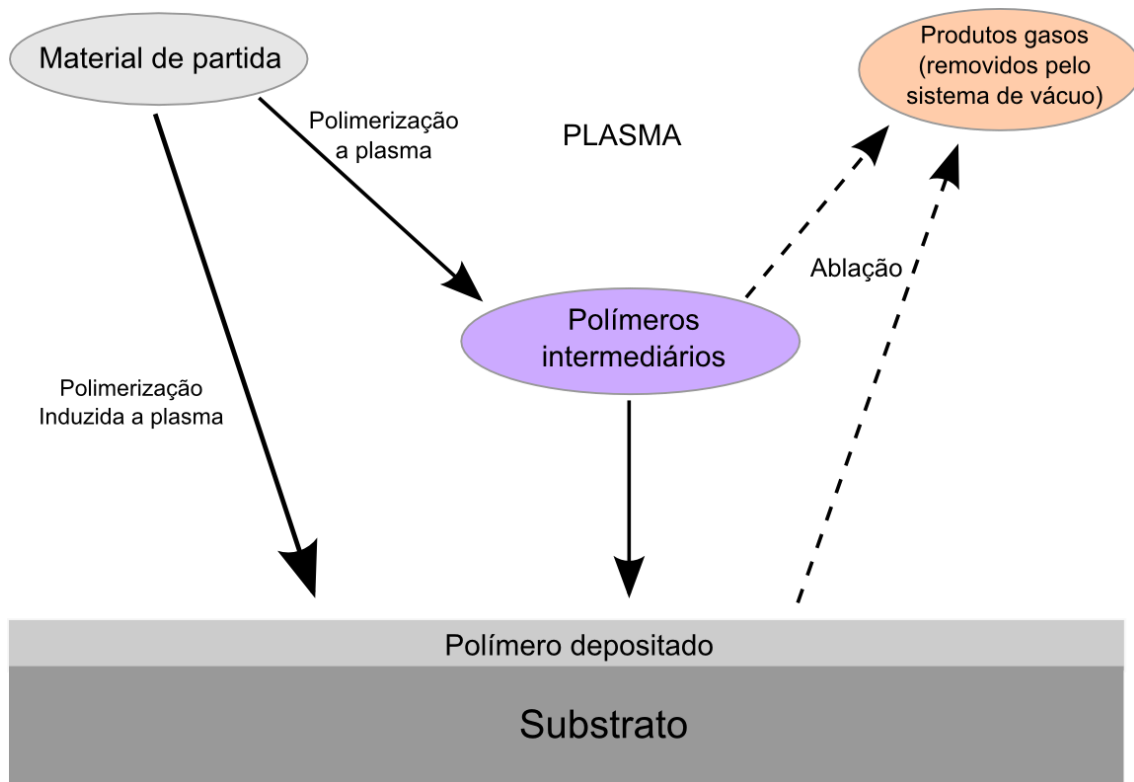
Apesar dos processos físicos e químicos ocorrerem de forma aleatória em um meio plasma, assume-se que o mecanismo de crescimento dos filmes seja o mesmo mantendo-se os mesmos parâmetros, como pressão, temperatura, potência, frequência, etc.

Em um plasma polimerizante coexistem radicais livres, íons, elétrons livres, fótons energéticos, e outras espécies, gerados a partir de elementos químicos de partida, conhecidos como monômeros, presentes no meio plasma. Neste tipo de plasma, a deposição de um filme fino de característica polimérica ocorre principalmente através de reações químicas entre radicais livres presentes no plasma. Elas podem ocorrer em suspensão ou em contato com qualquer tipo de superfície, seja no substrato, nos eletrodos, nas paredes do reator, etc. (TADASHI, 1991; D'AGOSTINO, 1990; YASUDA, 1985). O processo se inicia por meio de elétrons energéticos do plasma que promovem quebras de ligações químicas do monômero, subsequentemente reagindo de modo a desencadear o processo de polimerização. Na polimerização a plasma via recombinação de radicais livres, ocorrem sítios ativos na formação do polímero tanto na forma de pó quanto filme fino, em suspensão ou em contato com qualquer superfície. Enquanto o plasma receber energia externa por fonte de tensão contínua ou alternada, o processo de formação do filme permanece.

Na polimerização a plasma, diferentemente das técnicas de formação de polímeros por técnicas químicas convencionais (DOTSON, 1996), o polímero é formado por cadeias químicas que se distribuem aleatoriamente. Todavia, em cada novo processo de deposição, respeitando as condições de deposição, tais como pressão, potência, etc., o processo se reproduz. Filmes poliméricos depositados a plasma costumam possuir cadeias bastante ramificadas e entrelaçadas, o que lhes conferem propriedades diferentes das dos filmes obtidos por métodos convencionais. (ODIAN, 2004)

Durante a polimerização a plasma, dois processos competem durante a formação do polímero: deposição e ablação. Ablação é a remoção de material da estrutura polimérica, isto é, enquanto o filme está sendo depositado, ele também pode ser destruído. A ablação pode ocorrer por processo físico ou químico. Em se tratando de processo físico, a ablação é por sputtering, em se tratando de processo químico é por etching. O sputtering consiste na remoção de material polimérico através de transferência de momento entre partículas pesadas do plasma e a estrutura do polímero. O etching ocorre quando uma partícula reativa do plasma reage quimicamente com o material da superfície do polímero depositado formando um composto volátil, que é removido da superfície do polímero. Os produtos provenientes da ablação retornam ao plasma ou podem ser retirados da câmara pelo sistema de vácuo (D'AGOSTINO, 1990; YASUDA, 1985). Um esquema destes processos que ocorrem na polimerização a plasma pode ser observado na Fig.1.

*Fig.1 - Esquema dos processos envolvidos na polimerização a plasma*



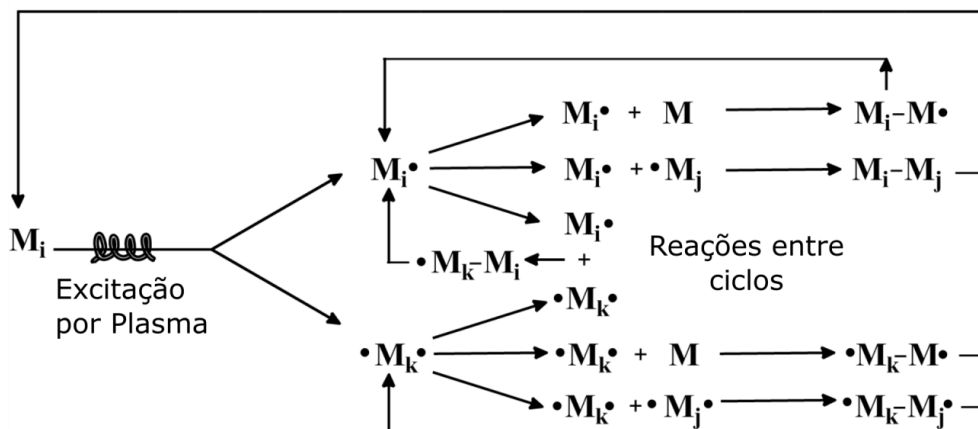
*Fonte: (YASUDA, 1999), adaptado.*

O processo de ablação dominante depende das espécies presentes no meio, logo um plasma proveniente de um gás/vapor mais reativo, como oxigênio ou flúor, promove o

etching, já um plasma de gases nobres, como argônio e hélio promove o sputtering, ele também pode ocorrer com gases reativos ao carbono, como o nitrogênio. Portanto, a taxa de crescimento ou deposição de um polímero resulta da diferença entre a polimerização e a ablação.

Está apresentado na Fig.2 um esquema simplificado da polimerização por meio de recombinação de radicais no meio plasma, sendo  $M$  o monômero de partida,  $M_x$  representando cadeias de diferentes tamanhos e  $M_x\cdot$  e  $\cdot M_x$  representando radicais formados com uma e duas ligações pendentes, respectivamente. Neste processo, o monômero pode ser fragmentado de diversas formas e se recombinar entre si dando origem a diferentes cadeias. Tais cadeias formadas retornam ao ciclo, que continua enquanto o plasma é mantido.

Fig.2 – Esquema representativo dos processos da polimerização a plasma



Fonte: (TADASHI, 1991) adaptado

## 2.2 - IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (IIIP)

A Implantação Iônica por Imersão em Plasma consiste em implantar íons na estrutura de materiais, usando os próprios íons massivos do plasma. Caso o plasma seja proveniente de gases inertes, os íons penetram na superfície e podem atingir camadas inferiores a ela, difundindo-se dentro do material até certa profundidade em que não há mais energia cinética para a propagação no meio. A IIIP pode ocorrer em materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos, etc., em qualquer região deles que tenha contato com o plasma.

Os íons são gerados a partir de elétrons do plasma. A implantação é feita ao aplicar-se um pulso de tensão negativa na amostra na qual se deseja efetuar a implantação, o campo elétrico gerado expulsa os elétrons próximos à amostra, enquanto os íons, que são mais massivos, possuem um maior momento de inércia e apresentam uma resposta mais lenta à força elétrica decorrente do pulso, expandindo, assim, a região da bainha na superfície da amostra, em seguida estes íons vencem sua inércia e são acelerados em direção à amostra, sendo implantados nela. Como a amostra encontra-se imersa no plasma, os íons são implantados em toda a sua superfície simultaneamente. Este processo está representado na Fig.3.

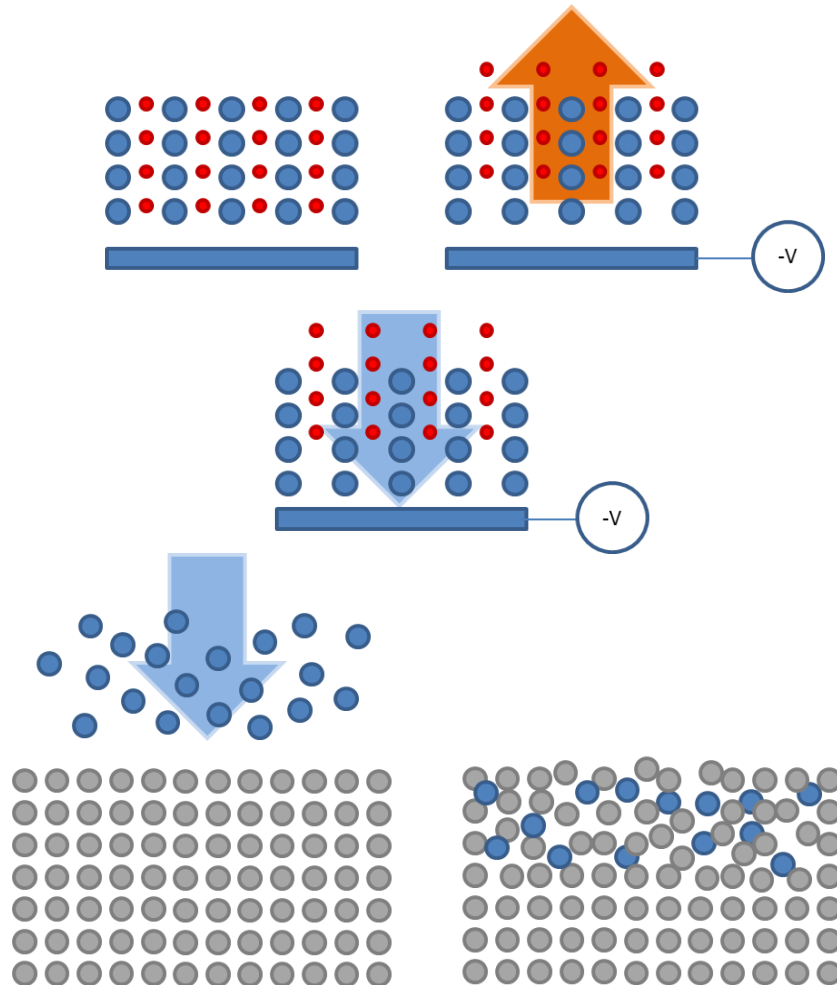
A IIIP permite altas taxas de implantações, podendo atingir até  $10^6$  íons/cm<sup>2</sup>, e a densidade de corrente de íons pode ser mantida baixa em comparação com outras técnicas, tipo feixe de íons, visto que a área de tratamento simultâneo é maior, evitando o superaquecimento da amostra. (ANDERS, 2000)

Ao penetrar no material, o íon passa a ser desacelerado, perdendo energia até deixar de se mover, podendo alojar-se na estrutura do material. A frenagem dos íons se dá por perda de energia em colisões inelásticas com elétrons e elásticas com núcleos. A energia dissipada na colisão com a nuvem eletrônica é suficiente para promover excitações, ionizações e até quebra de ligações químicas, podendo formar radicais ou ligações pendentes no material. Em colisões com núcleos, os íons que estão sendo implantados podem promover sputtering e remover átomos da estrutura do material.

O filme polimérico depositado a plasma é formado principalmente por recombinação de radicais, os radicais livres e ligações pendentes que podem ter sido gerados pelo processo de implantação iônica são consumidas pelo próprio polímero em formação. Estas novas recombinações podem aumentar o entrelaçamento do filme ou formar mais ligações insaturadas nas cadeias de carbono.

Como não há uma separação por massa na IIIP, diversas espécies de íons podem ser implantadas simultaneamente, por isso, é necessário um bom sistema de vácuo na pré-limpeza do reator, para reduzir possíveis impurezas que possam ser ionizadas pelo plasma e implantadas na amostra.

*Fig.3 – A implantação iônica se dá ao aplicar um pulso elétrico de tensão negativa no substrato, expulsando os elétrons (círculos menores) e, em seguida, atraindo os íons (círculos maiores) contra o substrato. Os íons colidem com o substrato (círculos claros, parte inferior da figura), sendo nele implantados, alterando sua estrutura.*



*Fonte: Ilustração do autor.*

A IIP pode implantar íons com energia da ordem de keV, permitindo implantações bem mais rasas, de poucos nanômetros, ou próximas da superfície, comparada com técnicas como implantação por feixe de íons, que são mais penetrantes e atingem energias da ordem de MeV, que podem chegar a micrometros. Contudo os feixes de íons são muito localizados, isto, por outro lado, pode não promover implantação em toda a superfície do material. (CONRAD et. al, 1987; MANTESE, et al 1996)

### 2.3 - IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO (IIIPD)

Utilizando-se a técnica de IIP juntamente com qualquer processo de deposição via plasma, pode ocorrer a Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (IIIPD) simultaneamente. Caso a deposição seja feita por plasma polimerizante, esta técnica combina ambas as descritas nas sessões anteriores.

O processo de IIP implanta íons preferencialmente na superfície do material polimérico, motivo deste trabalho, interferindo pouco no volume da amostra, mas, ao ser realizado simultaneamente à deposição, permite que a implantação ocorra durante todo o crescimento do polímero, alterando não apenas a superfície, mas todo o volume do material.

Para o processo de IIIPD são necessários no plasma, pelo menos um monômero polimerizante e uma fonte de íons, normalmente diferente do material do monômero. Neste trabalho, foi utilizado o monômero hexametildisilazano (HMDSN) como elemento de partida e, separadamente, os gases argônio, hélio e nitrogênio como fonte de íons, todos eles existentes no Laboratório de Plasmas e Aplicações – FEG/UNESP.

Além de formar íons para serem implantados, o gás misturado ao vapor do monômero desempenha um importante papel ao ceder elétrons energéticos ao plasma, favorecendo as quebras e recombinações do monômero, e ainda de promove sputtering na superfície do material depositado e, para o caso do nitrogênio, ele pode fornecer mais material para o crescimento das cadeias poliméricas ou ablação das mesmas. Isto depende dos parâmetros experimentais. (ANDERS, 2000; D'AGOSTINO, 1990).

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - SISTEMA EXPERIMENTAL PARA A IIPD

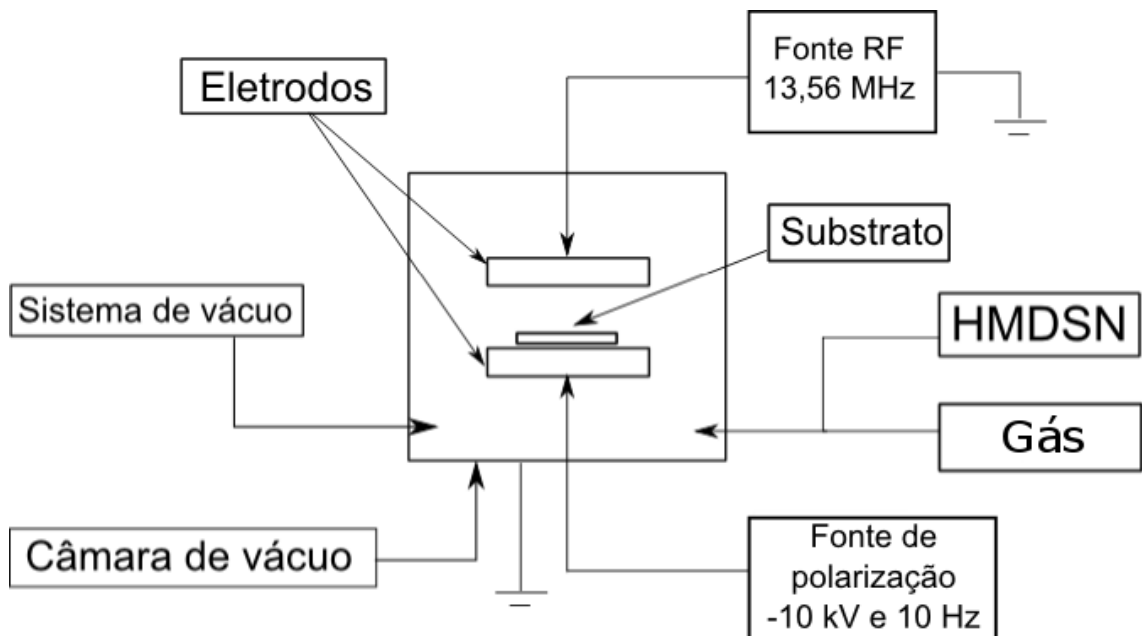
O sistema utilizado para a realização da IIPD pertence ao Laboratório de Plasmas e Aplicações do Departamento de Física e Química da UNESP – Campus de Guaratinguetá.

Tal sistema é constituído de dois eletrodos circulares de aço inox no interior de uma câmara cilíndrica também de aço inox, a câmara está acoplada a um sistema de vácuo, medidores de pressão e válvulas para admissão de gases e vapores em seu interior.

A câmara do reator tem formato cilíndrico com 21,0 cm de diâmetro interno e 24,0 cm de altura e possui entradas que permitem sua evacuação, injeção de gases e vapores, controle de pressão, janelas ópticas e alimentação elétrica dos eletrodos.

No interior da câmara encontram-se dois eletrodos entre os quais são mantidos os substratos. Eles são circulares e paralelos entre si, ambos com 10,0 cm de diâmetro e 3,0 cm de espaçamento, que pode ser regulado. O eletrodo superior é alimentado por uma fonte de radiofrequência (RF) Tokyo Hi-Power RF-300 com frequência padrão de 13,56 MHz podendo operar com potência de 0 até 300 W e seu respectivo casador de impedância Tokyo Hy-Power MB-300. O plasma é sustentado por esta fonte RF. O eletrodo inferior está ligado a uma fonte Carl Zeiss UB12, que pode operar com pulsos dente de serra de tensões de até 25 kV de polaridade positiva ou negativa, em frequências de até 125 Hz. Esta fonte foi utilizada operando com pulsos em forma de dente de serra com subida rápida de 10 kV negativos e 10 Hz, para a realização da implantação iônica. Um diagrama esquemático do sistema pode ser visto na Fig.4.

Fig. 4– Esquema do sistema utilizado para a IIPD



Fonte: Ilustração do autor.

A evacuação do reator é realizada por bombas mecânicas de palhetas rotativas Edwards E2M18 e Edwards RV5, a pressão mínima atingida com ambas as bombas ligadas simultaneamente é de  $10^{-3}$  Torr. A bomba E2M18 é conectada diretamente ao reator, enquanto a RV5 auxilia uma bomba turbomolecular Edwards EXT250 ligada diretamente à câmara. Ela é utilizada para evacuar o reator até uma pressão da ordem de  $10^{-5}$  Torr de modo a remover as impurezas que possam estar presentes no interior dela. Após o processo de limpeza, a bomba turbomolecular é desligada e o sistema opera apenas com as bombas mecânicas.

O monômero HMDSN é armazenado em um recipiente de aço inox de  $20\text{ cm}^3$  acoplado ao reator e sua admissão é controlada por uma válvula agulha Edwards LV10K. Os gases argônio, hélio e nitrogênio são armazenados em cilindros sob alta pressão e são admitidos separadamente no reator também por uma válvula agulha Edwards LV10K.

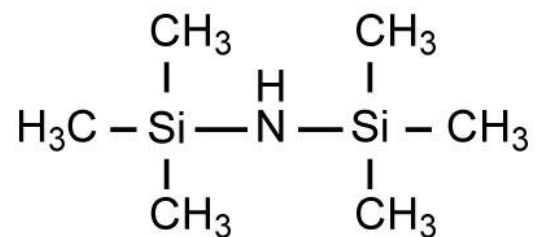
Dois medidores instalados na câmara monitoram a pressão do sistema, um medidor Penning Edwards AIM-S-NW25 e um medidor Pirani Edwards APG-N-NW25 S/S.



### 3.2 - MONÔMERO E GASES

O monômero que serviu como material para a deposição de filmes poliméricos foi o hexametildisilazano (HMDSN), ele foi armazenado na forma líquida em um recipiente de aço inox acoplado ao reator. Devido à diferença de pressão entre o recipiente que o continha e o sistema, ele do e admitido na câmara sem necessidade de aquecimento.

O HMDSN, com pureza de 99,9%, foi adquirido da Sigma-Aldrich, ele possui 161 unidades de massa atômica, sua fórmula molecular é  $C_6H_{19}NSi_2$ , e fórmula estrutural química:



Para a implantação iônica foram utilizados os gases argônio, hélio e nitrogênio, com 99,99% de pureza, fornecidos pela Air Liquide. O argônio é um gás inerte de 40 unidades de massa atômica e, portanto, possui sessão de choque relativamente alta comparado com o hélio e os outros elementos presentes no monômero. Por ser inerte, ele não se liga efetivamente ao polímero formado, mas, ao ser implantado, sua presença pode alterar as propriedades da estrutura do filme fino. Da mesma forma, o hélio também é inerte, porém é muito mais leve, possuindo 4 unidades de massa atômica, sua sessão de choque é consideravelmente menor que a do argônio. Estas características o tornam menos eficiente na promoção de sputtering. Seu potencial de ionização também é mais alto, tendo sua primeira ionização em energia próxima à necessária para a segunda ionização do argônio, com isso ele cede menos elétrons ao plasma, reduzindo as interações no meio plasma. Tanto o argônio quanto o hélio, além de promover sputtering, podem ser aprisionados no interior do filme polimérico. O nitrogênio difere dos outros dois gases por ser um gás molecular ( $N_2$ ), o nitrogênio é inerte em sua forma molecular, porém pode ser quebrado se tornando reativo, podendo ser incorporado quimicamente nas cadeias poliméricas. Além disso, forma espécies ionizadas que podem ser implantadas na cadeia sem ser ligadas e promove sputtering de maneira efetiva, por possuir 28 unidades de massa atômica.

### 3.3 - PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Para a deposição dos filmes foram usados três tipos de substratos. Para as caracterizações de ângulo de contato e dureza, foram utilizados lâminas de vidro planas e polidas, medindo 20 x 10 x 1 mm. Para medidas de índice de refração foram usadas lâminas de quartzo de 20 x 20 x 1 mm. Tanto os substratos de vidro quanto os de quartzo foram lavados em banhos ultrassônicos em água destilada, álcool isopropílico e acetona, por 15 minutos em cada um dos solventes e secos em estufa com temperatura controlada de 50°C.

Para as medidas de espessura, foram usadas lâminas de vidro de 20 x 20 x 1 mm como substratos. Tais lâminas foram lavadas como descrito anteriormente e foram parcialmente recobertas com fita adesiva apropriada para vácuo, de modo a fazer uma máscara para a formação de um “degrau” no filme depositado. Sobre os substratos foram depositados os filmes e, posteriormente, avaliadas as suas espessuras e taxas de deposição.

Para a realização da caracterização da estrutura molecular, foram utilizados substratos de folhas de alumínio de 20 x 20 x 0,1 mm. Os substratos foram lavados com álcool isopropílico em banho ultrassônico.

### 3.4 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

Para preparar o sistema para a IIPD, os substratos foram dispostos no interior do reator, sobre o eletrodo inferior, então a câmara foi evacuada pelas bombas mecânicas e turbomolecular até atingir uma pressão de  $10^{-5}$  Torr, a fim de remover as impurezas presentes no interior da mesma, em seguida a bomba turbomolecular foi desligada e a pressão do sistema estabilizou-se em 20 mTorr.

Na Tabela 1 encontram-se os parâmetros utilizados para a deposição e implantação iônica dos filmes poliméricos.

*Tabela 1– Parâmetros experimentais para a IIPD dos filmes finos poliméricos*

<b>Parâmetros para IIPD</b>	
Pressão de operação	20 mTorr
Pressão total	100 mTorr
Tempo de IIPD	20 min
Frequência da fonte para deposição	13.56 MHz
Tensão dos pulsos para IIP	-10 kV
Frequência dos pulsos para IIP	10 Hz
Formato dos pulsos para IIP	Dente de serra
<b>Potência de deposição fixa e proporção gás/HMDSN variada</b>	
Potência de deposição fixa	25, 50 e 70 W
Proporção gás/HMDSN	20/60, 30/50, 40/40, 50/30 e 60/20 em mTorr (gás) /mTorr (HMDSN)
<b>Potência variada e proporção gás/HMDSN fixa</b>	
Potência	De 20 a 70 W
Proporção gás/HMDSN	40/40 em mTorr (gás) /mTorr (HMDSN)

Inicialmente admitiu-se o gás, argônio ou hélio ou nitrogênio, até que o sistema estabilizou-se na pressão desejada para este gás, em seguida admitiu-se o monômero HMDSN até que fosse atingida a pressão total de 100 mTorr, considerando a pressão inicial de 20 mTorr.

### 3.5 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

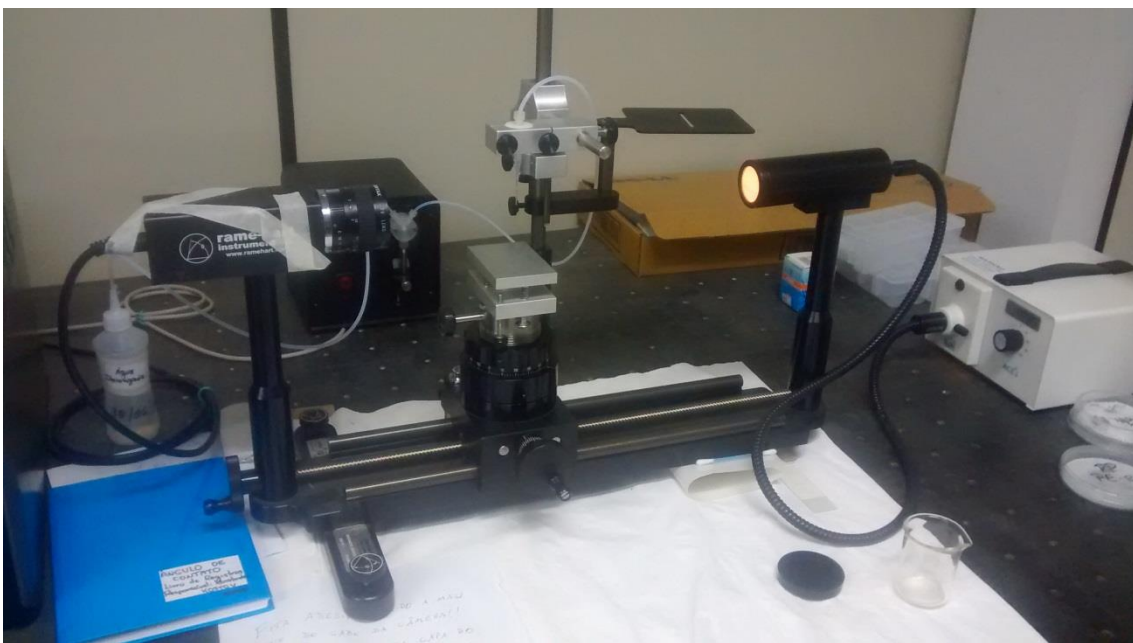
Na sequência é apresentado um breve relato de cada uma das técnicas utilizadas para as caracterizações das amostras, assim como os respectivos equipamentos.

#### 3.5.1 - Ângulo de Contato e Energia de Superfície

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com um goniômetro Ramé-Hart 300-F1 pertencente ao Laboratório de Plasmas e Aplicações da UNESP – Campus de Guaratinguetá. Ele foi usado para medir o ângulo de contato com gotas de 2  $\mu\text{L}$  de água deionizada e de diiodometano sobre os filmes poliméricos. Uma fotografia do sistema pode ser visto na Fig.5.

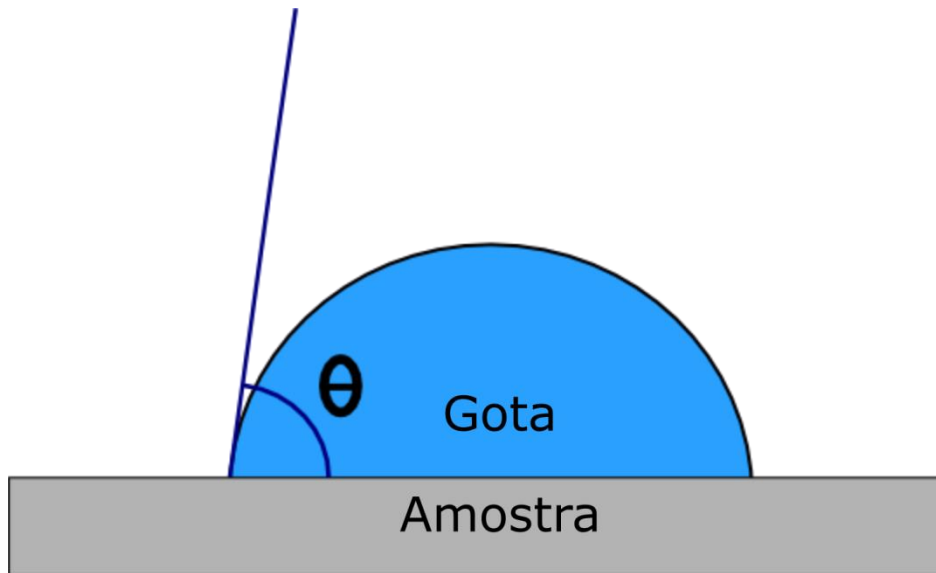
O ângulo de contato  $\theta$  é definido como o ângulo entre a reta tangente à gota no ponto de contato com a amostra e a reta tangente à superfície da amostra no mesmo ponto, como mostrado na Fig.6. Ao ser feita a medida desse ângulo usando a água como líquido de prova pode-se avaliar se a amostra revela caráter hidrofóbico, caso em que  $\theta > 90^\circ$  ou hidrofílico, quando  $\theta < 90^\circ$ . É importante avaliar a interação do material com a água, pois isso tem influência direta em suas aplicações.

*Fig. 5 – Foto do Goniômetro Ramé-Hart 300-F1, utilizado para medidas de ângulo de contato e energia de superfície.*



*Fonte: Foto do equipamento tirada pelo autor.*

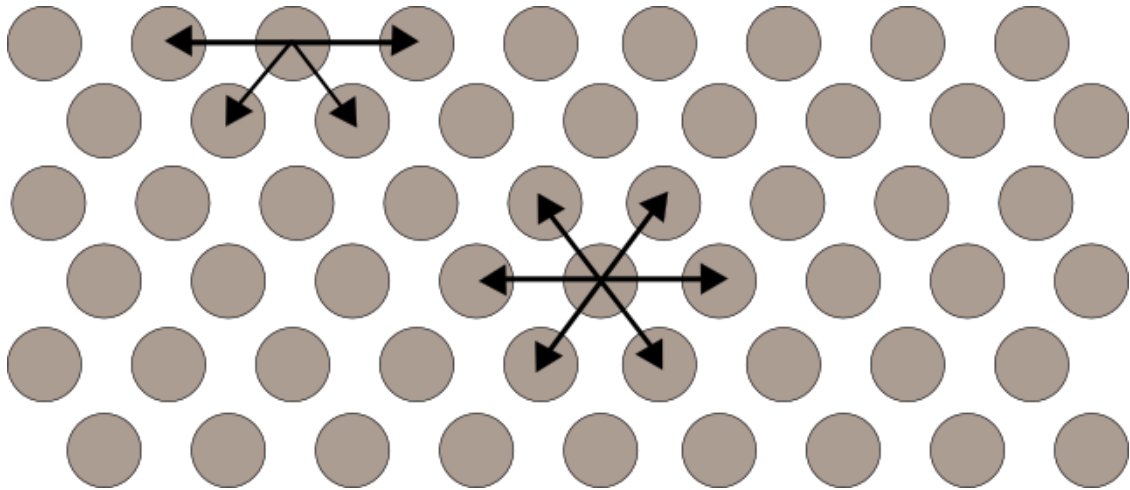
Fig. 6– Representação do ângulo de contato entre uma gota líquida e a amostra sólida



Fonte: Ilustração do autor.

As superfícies de um corpo são regiões de fronteira e possuem propriedades que as distinguem do interior do corpo por interagirem de forma diferente com as moléculas vizinhas, como mostrado na Fig.7. As interfaces estão repletas de ligações interrompidas e, devido a este fato, existe um excesso de energia na superfície ( $\gamma$ ), essa energia é dada em  $J/m^2$ . Esta grandeza está intimamente ligada com o ângulo de contato e, através dele, pode-se medi-la. No caso de um líquido, por suas moléculas terem a liberdade de transitarem por todo seu volume, o sistema se rearranja de maneira a estabilizar na configuração de menor energia possível. Como as moléculas da superfície ou interfaces têm mais energia que as do interior, o equilíbrio é atingido de forma a minimizar a área superficial, a isto se deve o formato arredondado da gota.

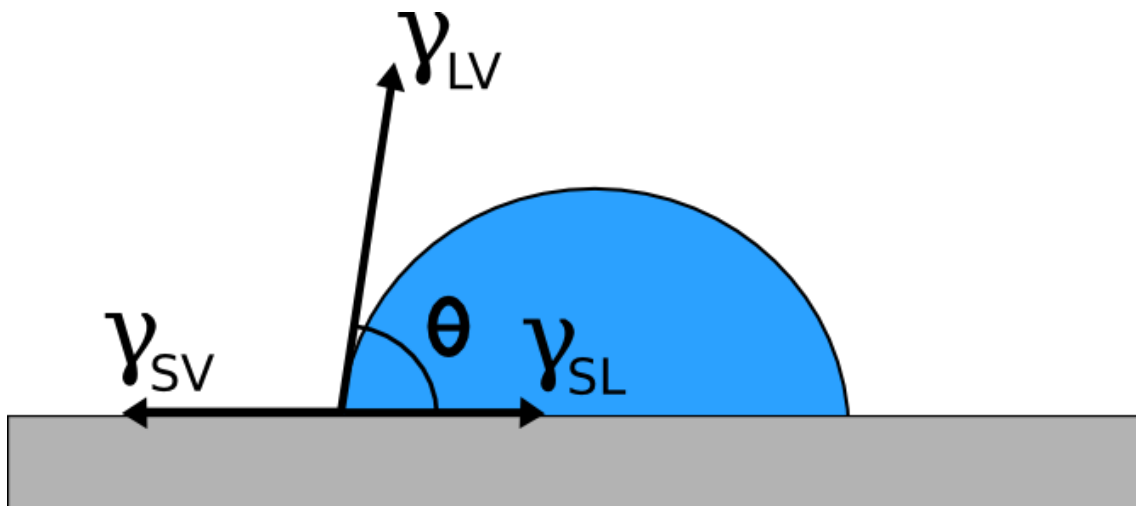
Fig. 7- Interação de moléculas com moléculas vizinhas no interior e na superfície de um material



Fonte: Ilustração do autor.

A energia de superfície do filme foi medida através do ângulo de contato, e, para isso, leva-se em conta não só a interação entre o líquido e a superfície sólida do filme medido, mas sim a interação entre todas as fases envolvidas, ou seja, destas duas superfícies com o ar. Com todo o sistema gota-ar-filme em equilíbrio, podem-se medir as energias de superfícies para cada interface:  $\gamma_{LV}$  (para a interface líquido-vapor),  $\gamma_{SV}$  (para sólido-vapor) e  $\gamma_{SL}$  (para sólido-líquido), como mostrado na Fig.8. Um sólido no vácuo teria sua energia de superfície  $\gamma_s$ . Na presença de atmosfera, existe uma componente  $\gamma_{sv}$ , a diferença  $\gamma_s - \gamma_{sv}$  é denominada pressão de espalhamento. Pode-se assumir que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia, caso de polímeros em geral, é desprezível, logo,  $\gamma_{sv} = \gamma_s$ . (ADAMSON, et al, 1967)

Fig. 8– Energias superficiais de cada uma das interfaces do sistema gota-ar-filme



Fonte: Ilustração do autor.

A relação (1) para estas energias superficiais é conhecida como Lei de Young.

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

A Equação de Dupré (2) é usada para encontrar o trabalho de adesão entre um líquido e um sólido  $W_a$ :

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2)$$

Combinando (1) e (2), lembrando que  $\gamma_{SV} = \gamma_S$  para polímeros, obtém-se a Equação de Young-Dupré (3).

$$W_{LV} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (3)$$

A energia de superfície de um material pode ser dividida em duas partes, uma devido a forças dispersivas de London  $\gamma^d$  e a outra devido a forças polares de interações dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio,  $\gamma^p$  (MITTAL, 1991), equação (4).

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (4)$$

Utilizando-se o método da média harmônica, pode-se obter (5).

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p} \quad (5)$$

Sendo  $\gamma_S$  a energia superficial do sólido a ser encontrada e  $\gamma_{LV}$  a da interface líquido-vapor, já conhecida.

Para determinar as componentes polar e dispersiva da energia, são necessárias medidas com dois líquidos diferentes, um com natureza polar, neste trabalho foi utilizada a água deionizada, e outro com natureza apolar, o diiodometano, fornecido por Sigma-Aldrich.

Para fins estatísticos foram feitas 20 medidas em cada amostra e um valor médio foi obtido.

### 3.5.2 - Espetroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR)

Para caracterização da estrutura molecular dos filmes, foi utilizado um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR com o acessório Universal ATR Sampling Accessory para medidas por refletância total atenuada, o equipamento pertence ao Laboratório de Plasmas e Aplicações da UNESP - Campus de Guaratinguetá, mostrado na fotografia Fig.9.

*Fig. 9 – Foto do espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR, utilizado para obtenção dos espectros infravermelhos dos filmes poliméricos*



*Fonte: Foto do equipamento tirada pelo autor.*

Com a espectroscopia infravermelha, são obtidas características da estrutura molecular da amostra, como suas ligações e grupos funcionais, a técnica consiste em incidir radiação infravermelha na amostra e, com isso, obter transições entre os estados energéticos da matéria, que podem ser de três tipos: eletrônicos, vibracionais e rotacionais, sendo cada um deles observados em uma região diferente do espectro. As transições eletrônicas na região do ultravioleta e/ou visível, as vibracionais no infravermelho e as rotacionais na região das micro-ondas. Logo, as transições observadas com esta técnica são vibracionais.

As ligações químicas presentes em um corpo podem ser tratadas como osciladores, tais osciladores possuem diferentes modos vibracionais, estes modos vibracionais são quantizados e ao serem irradiados por radiação eletromagnética infravermelha, absorvem apenas frequências bem determinadas. As frequências absorvidas são relacionadas ao comprimento



da ligação e à massa dos átomos ligados por elas, a estrutura molecular da vizinhança pode ter influência na frequência absorvida, deslocando-a de sua posição original.

Em um espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), um feixe de radiação é emitido pela fonte e dividido em dois, um segue para um espelho fixo e outro para um espelho móvel, em seguida se recombinam novamente e segue para a amostra. Esta movimentação do espelho causa uma variação na distância percorrida, e, ao se recombinar, geram um interferograma. Este interferograma interage com a amostra e segue para o detector, onde gera um espectro no domínio do tempo. Utilizando uma transformada de Fourier neste espectro através de um software, obtém-se o espectro vibracional, no domínio das frequências (PAVIA, D. L., 2010). Um esquema deste tipo de espectrômetro pode ser visto na Fig.10.

O método da transformada de Fourier torna mais rápida a espectroscopia por infravermelho, pois, ao invés de utilizar várias frequências de ondas monocromáticas individualmente, pode-se enviar uma onda com várias frequências simultâneas através de um interferômetro, e o resultado no detector é um interferograma que é processado matematicamente via transformada de Fourier, resultando no espectro obtido.

Tradicionalmente, o método de FTIR obtém o espectro através das frequências absorvidas pela amostra na transmissão do feixe IR por ela. Isso demanda substratos que sejam transparentes para radiação na região do infravermelho.

*Fig. 10 – Esquema do funcionamento de um espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier*

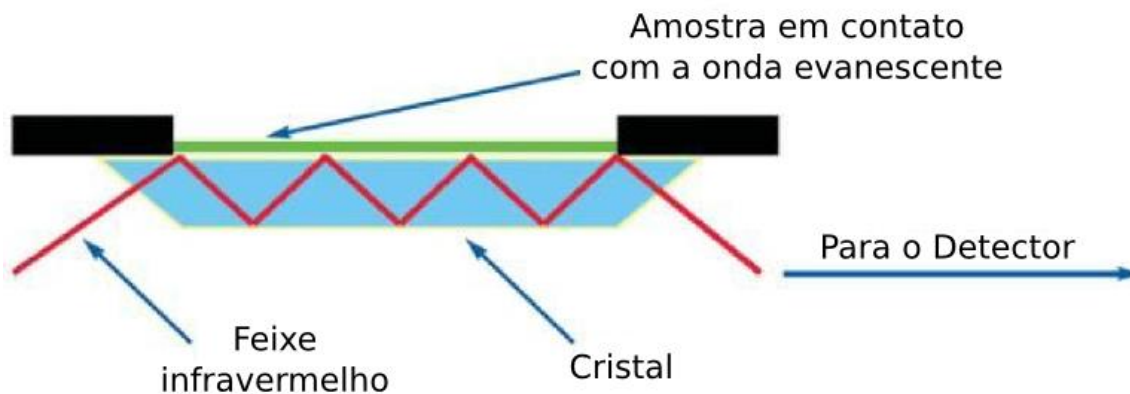


Fonte: Ilustração do autor

Para o método de ATR, um acessório é instalado no espectrômetro. Este acessório possui um cristal sobre o qual a amostra é colocada e contra o qual é pressionada de modo a eliminar uma possível lacuna na interface cristal/amostra. O feixe penetra o cristal em um ângulo que garante a reflexão total interna e reflete várias vezes nas paredes do cristal e sai em direção ao detector, em cada reflexão do feixe na parede da interface cristal-amostra parte da radiação é absorvida pela estrutura da amostra, detectando suas características estruturais. Um esquema do processo de medição é mostrado na Fig.11. Para polímeros, a profundidade da amostra medida pelo feixe de radiação é de cerca de 5  $\mu\text{m}$ .

Substratos de folhas de alumínio são utilizados para a realização desta medida devido a profundidade da medida ser superior à espessura dos filmes poliméricos obtidos. Assim, como o alumínio não apresenta picos de absorção na região do infravermelho, o substrato não interfere na medida.

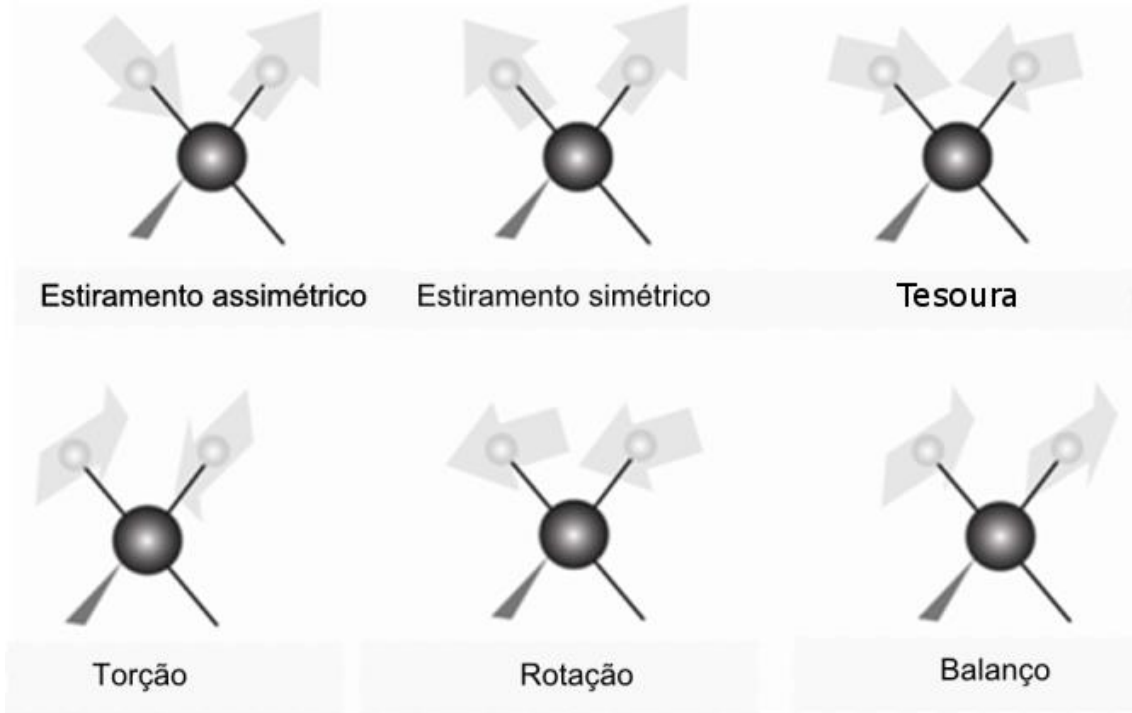
Fig. 11 – Esquema de funcionamento do sistema ATR para obtenção do espectro infravermelho da superfície de uma amostra



Fonte: Traduzido de Perkin Elmer, inc. *Technical Note FT-IR Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance (ATR)*, 2005.

Os modos vibracionais obtidos por espectroscopia infravermelha são de estiramento e deformação entre as ligações, os estiramentos podem ser simétricos ou assimétricos e os modos de deformação são: tipo tesoura, rotação, torção e balanço. Na Fig.12 é mostrada uma representação destes modos.

Fig. 12 – Representação dos modos vibracionais



Fonte: Ilustração do autor.

### 3.5.2.1 – Absorção Integrada

Para semi quantificar as ligações químicas nos filmes, foi usado o cálculo da absorção integrada I. A intensidade de banda de um modo vibracional no espectro infravermelho depende da quantidade de grupos absorventes e seus respectivos momentos de dipolo. Assim, através da análise do espectro infravermelho dos filmes poliméricos, é possível estimar a densidade de uma ligação através do estudo do pico ou banda relacionado a ela no espectro infravermelho. (WOOTEN, 1973) A densidade de ligações é dada pela equação (6):.

$$N = \beta \int_{banda} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (6)$$

Sendo:

N o número de ligações químicas por unidade de volume

$\beta$  a constante de proporcionalidade que depende do tipo de ligação, composição e estrutura do material

$\int_{banda} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = I$  a absorção integrada da banda estudada

$\omega$  a frequência do fóton

$\alpha$  o coeficiente de absorção determinado na banda correspondente

Determinar a constante  $\beta$  é fundamental para que seja encontrada a densidade de ligações químicas  $N$ . Porém, para isto é necessário conhecer a massa reduzida e a carga efetiva do oscilador, que depende da geometria do campo local, para materiais amorfos, como é o caso do polímero a plasma, esta geometria é imprevisível, pois não são conhecidas as vizinhanças dos grupos os quais se quer medir. No entanto, sendo o filme homogêneo macroscopicamente, supõe-se que os modos vibracionais absorvidos na mesma faixa do espectro em filmes finos depositados em diferentes condições, mas com o mesmo monômero de partida, possuem a mesma constante  $\beta$ , assim é possível fazer uma comparação relativa entre eles através da absorção integrada  $I$ .

A integral (6) pode ser aproximada para

$$I = \int_{banda} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \approx \frac{\alpha_{m\acute{a}x} \Delta\sigma}{\sigma_{m\acute{a}x}} \quad (7)$$

Sendo:

$I$  a absorção integrada (densidade de ligações)

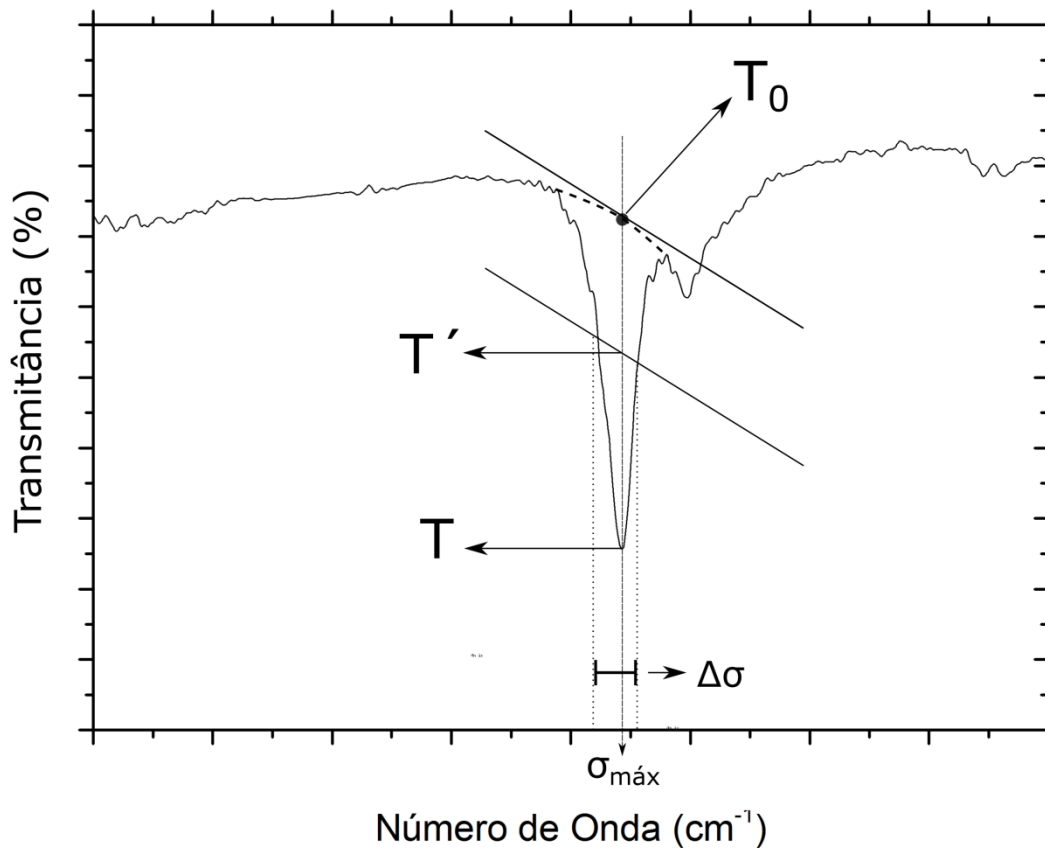
$\alpha_{m\acute{a}x}$  o coeficiente de absorção

$\Delta\sigma$  a largura da banda

$\sigma_{m\acute{a}x}$  o número correspondente à transmitância  $T_0$

Tal expressão permite o cálculo da densidade de ligações de uma espécie específica, relativa ao pico ou banda de absorção a ser analisado (MOTA, 1990; CANTÃO, 1989).

Fig. 13 – Ilustração do método para a obtenção dos valores para o cálculo da absorção integrada



Fonte: Ilustração do autor.

Para encontrar os valores de  $\Delta\sigma$  e  $\alpha_{máx}$ , é necessário analisar o pico relativo ao modo vibracional a ser medido, como mostra a Fig.13. Encontra-se a base do pico, que projetado no eixo da transmitância fornece T, e em sua intersecção o valor máximo da absorção ( $T_0$ ). Traça-se reta paralela ao eixo das transmitâncias que passa pelo ponto T até a intersecção com a base do pico, ali se encontra  $T_0$ . Define-se  $T'$  como  $T' = (T \cdot T_0)^{1/2}$  e traça-se uma tangente ao ponto  $T_0$ , e uma paralela a ela no ponto  $T'$ . As intersecções desta reta com o pico fornecem o valor para  $\Delta\sigma$ . Encontrados T e  $T_0$ , e sendo conhecida a espessura h do filme, é possível calcular  $\alpha_{máx}$ , que é dado por (8).

$$\alpha_{máx} = \frac{1}{h} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (8)$$

Definidos  $\alpha_{máx}$  e  $\Delta\sigma$ , calcula-se I, como na equação (7).

### 3.5.3 – Espessura das amostras

A espessura das amostras foi medida por perfilometria em um perfilômetro Alpha Step Tencor D-100.

Uma ponta de diamante varre a amostra com uma carga constante e traça o perfil da superfície. Para a realização deste procedimento, é necessária a preparação de um degrau entre o topo do filme e o substrato, como mostra a Fig.14. O perfilômetro traça então o perfil da superfície, sendo possível determinar a altura deste degrau, correspondente à espessura do filme depositado.

*Fig. 14 – “Degrau” entre filme e substrato para medição da espessura*



*Fonte: Ilustração do autor.*

A partir da espessura e considerando um crescimento uniforme durante todo o processo, pode-se assumir uma taxa de crescimento constante. Dividindo-se a espessura do filme pelo tempo de deposição, obtêm-se, a taxa de deposição.

### 3.5.4 – Dureza dos filmes

A dureza dos filmes foi caracterizada por nanoindentação por um sistema Hysitron Triboindenter utilizando um diamante indentador Berkovich. Pertencente à UNESP – Campus de Sorocaba.

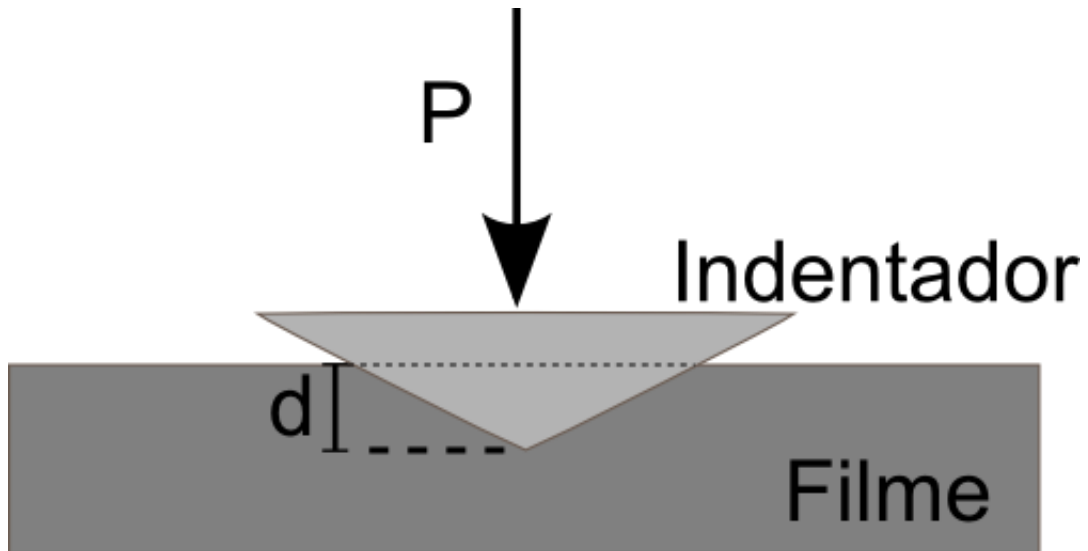
A ponta indentadora Berkovich é um diamante piramidal de três faces planas com ângulo interno de 142,3 graus.

Dez diferentes cargas entre 20 e 1000  $\mu\text{N}$  foram aplicadas em oito diferentes pontos da amostra, resultando em oitenta indentações. Conhecida a profundidade da deformação ( $d$ ) e a geometria da ponta indentadora, obtêm-se a área ( $A$ ) da superfície em contato com a superfície deformada, sabendo que a dureza ( $H$ ) é dada como a carga máxima ( $P$ ) aplicada

sobre a área (A), encontra-se o valor da dureza. O esquema da indentação está ilustrado na Fig.15.

Como cada amostra foi medida em diversos pontos, foi tomado um valor médio de sua dureza.

*Fig. 15 - Esquema de como ocorre o processo da indentação de uma amostra*



*Fonte: Ilustração do autor.*

### 3.5.5 - Índice de Refração

As medidas de índices de refração foram feitas em um Espectrofotômetro LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR com esfera integradora pertencente à UNESP – Campus de Bauru.

Ao incidir um feixe de luz em um corpo, ele pode ser refletido, transmitido ou absorvido, normalmente mais de um desses fenômenos ocorre para o mesmo feixe, tendo a relação normalizada  $A+T+R=1$ , sendo A a absorbância, T a transmitância e R a Refletância. O equipamento incide um feixe de luz de referência e sensores posicionados detectam as partes que foram refletidas e transmitidas, as absorvidas são as que não foram detectadas.

Os filmes obtidos apresentam um padrão de interferência óptica, o que permite que seu índice de refração seja medido incidindo dois feixes de radiação ultravioleta em ângulos incidentes distintos e adquirir o espectro de transmissão ou absorção de cada um deles. A

partir do deslocamento observado entre os padrões de interferência é possível calcular o índice de refração do filme a partir da expressão (9).

$$n = ((\sin^2\theta_1\Delta v_1^2 - \sin^2\theta_2\Delta v_2^2) / (\Delta v_1^2 - \Delta v_2^2))^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Sendo  $n$  o índice de refração,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  os ângulos de incidência,  $\Delta v_1$  e  $\Delta v_2$  os espaçamentos entre franjas de difração adjacentes referentes aos ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , respectivamente.



## 4 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR

A Tabela 2 apresenta as posições das principais absorções e seus respectivos modos vibracionais provenientes dos filmes poliméricos, tais valores foram extraídos de seus respectivos espectros infravermelhos que apresentam concordância com vibrações observadas anteriormente e em outros trabalhos (KODAIRA, 2012; VASSALO, 2006; TAJIMA, 1985; MOTA, 2011).

*Tabela 2 – Posições dos picos no espectro infravermelho e seus respectivos grupos funcionais associados aos modos vibracionais*

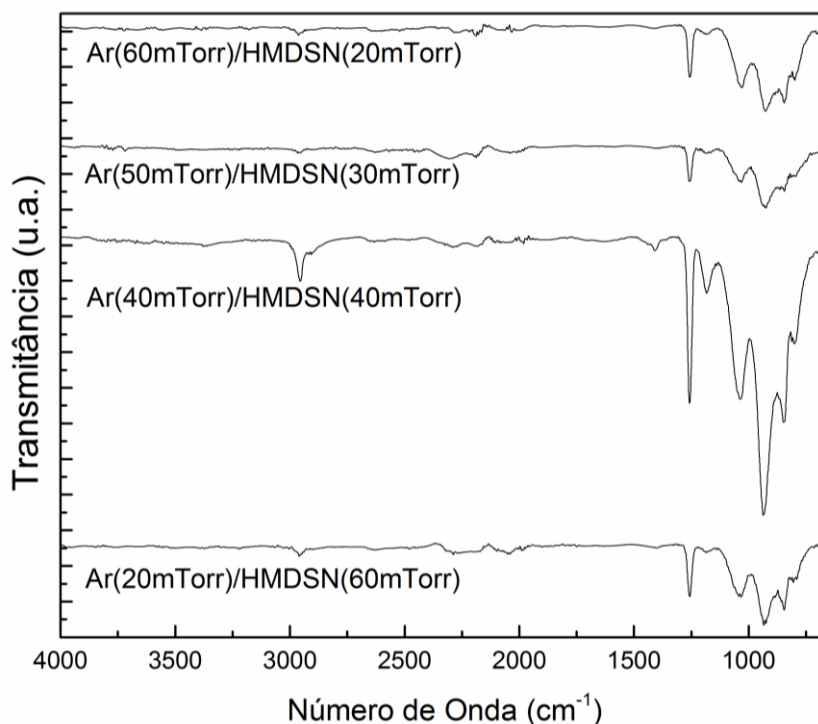
Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Modos Vibracionais
3400	O-H hidroxila
3350	v (N-H) em amina secundária
2960	v (C-H) em grupos CH <sub>3</sub>
2900	v <sub>a</sub> (C-H) em grupos CH <sub>x</sub>
2130	v Si-H <sub>x</sub> em grupos (Si-H)
1700	v (C=O)
1650	δ (N-H) em grupos NH <sub>2</sub> / v (C=C)
1600	δ (C=N) / (C=O)
1410	δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> ) em grupos Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>
1260	δ <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> ) em grupos Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>
1180	δ (N-H)
1100-1025	δ <sub>s</sub> (Si-O) em grupos Si-O-Si
1050	v (Si-O)
1025	w (CH <sub>2</sub> ) em grupos Si-CH <sub>2</sub> -Si
940	v (Si-N)
930	δ (Si-H)
850	ρ (CH <sub>3</sub> ) em grupos Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
800	v (Si-C) em grupos Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
680	w (Si-H)

v: estiramento; δ: dobramento; ρ: torção; w: balanço; a: assimétrico; s: simétrico.

São apresentados na Fig.16 quatro espectros infravermelhos para os filmes obtidos na potência de 50 W e variando as proporções de Ar e HMDSN na mistura Ar/HMDSN mantida fixa a pressão total.

Para todas as quatro condições de pressão na mistura Ar/HMDSN utilizadas no processo de deposição, os espectros infravermelhos apresentaram os mesmos grupos funcionais, isto é, os mesmos tipos de absorções em função de seus respectivos números de onda isto pode ser observado na Fig.16. Logo o parâmetro pressão parcial de argônio e HMDSN na mistura, ao ser variado, não promove criação de diferentes tipos de absorções nas diferentes deposições. Contudo, apesar das absorções serem as mesmas para diferentes pressões parciais na mistura, suas proporções relativas são diferentes para as diferentes condições de deposição. Com isto, as estruturas moleculares são diferentes para os diferentes filmes. Este resultado está mostrado na Fig.17, que apresenta valores comparativos para três regiões distintas de cada espectro correspondentes aos números de onda entre 3000-2900  $\text{cm}^{-1}$ , 1280-1240  $\text{cm}^{-1}$  e 1100-800  $\text{cm}^{-1}$  relativos às respectivas absorções integradas I, a menos das constantes de proporcionalidades  $\beta$ , discutidas anteriormente.

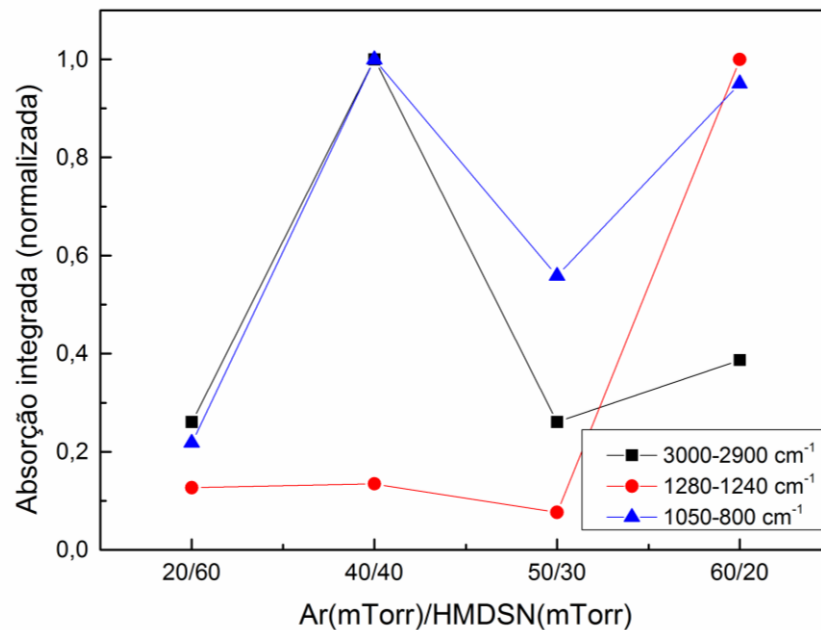
*Fig. 16 - Comparação dos espectros infravermelho de filmes depositados por 20 minutos a partir de misturas Ar/HMDSN em diferentes proporções e potência de 50 W de RF. Os espectros são mostrados em escala arbitrária para a transmitância*



Fonte: Ilustração do autor.

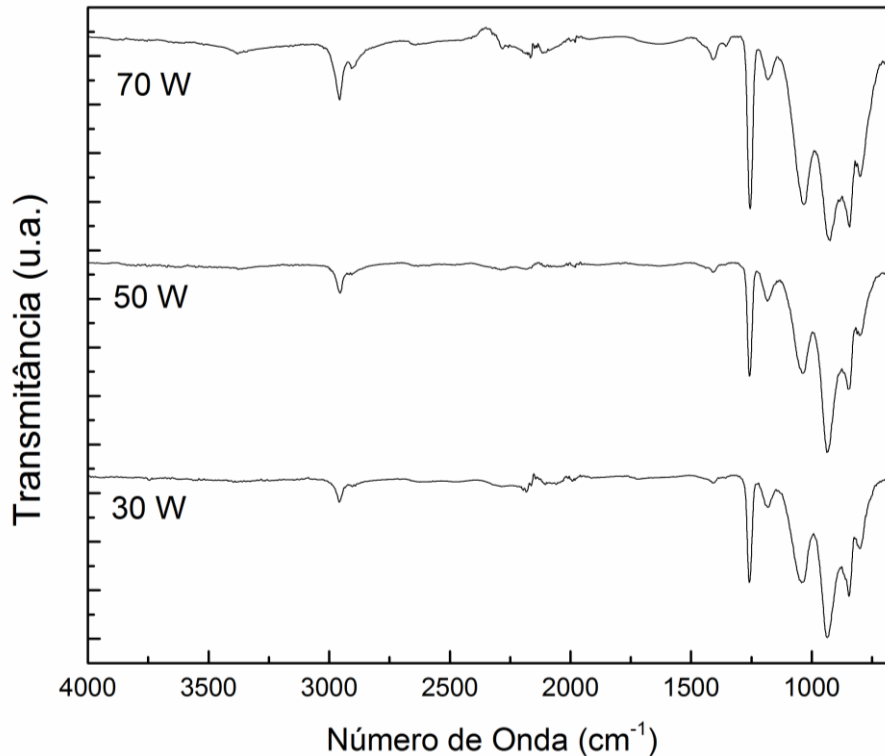
Também, para uma mistura Ar/HMDSN fixa no tocante à pressão parcial entre seus componentes para a deposição mantida em 40 mTorr para argônio e 40 mTorr para HMDSN, sendo variada a potência de 30, 50 e 70 W para deposição dos filmes, os mesmos grupos funcionais presentes nos espectros apresentados na Fig. 16 estão presentes nos espectros infravermelhos mostrados na Fig. 18. Com isto, o parâmetro variável potência de deposição preserva os grupos funcionais nos filmes. A partir dos espectros mostrados na Fig.18 não foi possível calcular os valores para as absorções integradas visto que não foram medidas as espessuras destes filmes finos. No entanto, ao se observar as absorções presentes na região  $1100-800\text{ cm}^{-1}$ , verifica-se uma clara diferença na intensidade relativa entre elas e no próprio formato das mesmas. Este fato já indica que a concentração relativa de cada modo vibracional é diferente para diferente potência de deposição. Logo, as estruturas moleculares diferentes, apesar de preservarem os mesmos grupos funcionais, também são diferentes.

Fig. 17 – Absorção integrada em escala normalizada para misturas em diferentes pressões parciais de Ar(mTorr)/HMDSN(mTorr)



Fonte: Ilustração do autor.

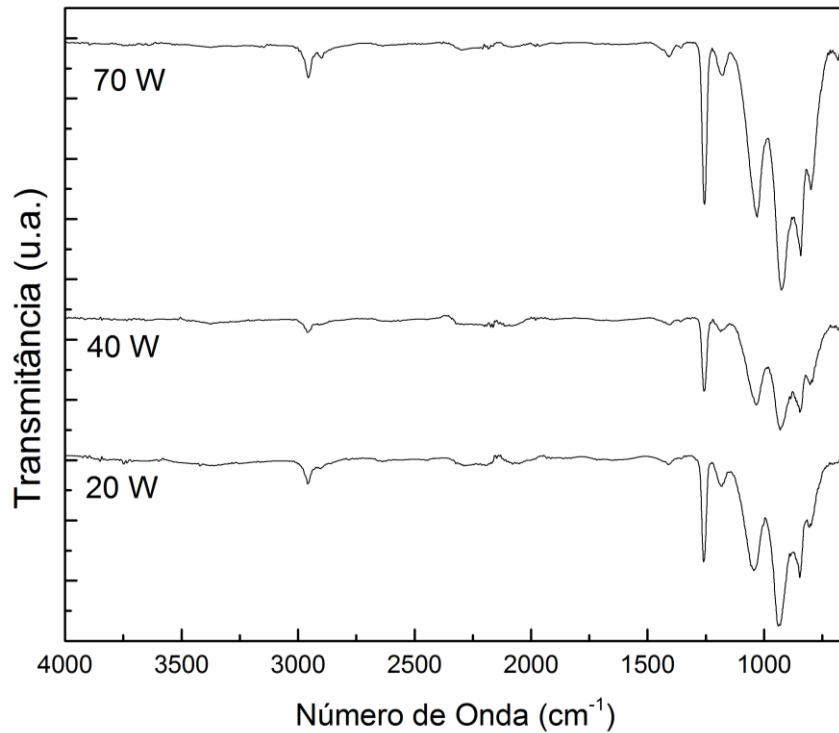
Fig. 18 – Comparação dos espectros infravermelho de filmes depositados por 20 minutos a partir da mistura Ar(40 mTorr)/HMDSN(40 mTorr) depositados em diferentes potências de RF. Os espectros são mostrados em escala arbitrária para a transmitância



Fonte: Ilustração do autor.

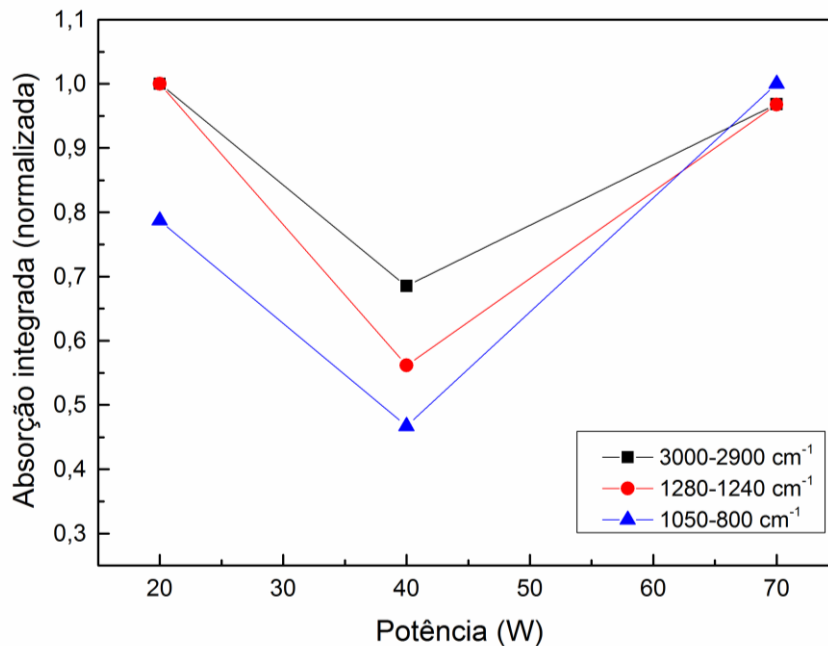
Espectros infravermelhos correspondentes a filmes provenientes da mistura He/HMDSN, sendo a mistura fixa em 40 mTorr de He e 40 mTorr de HMDSN, são mostrados na Fig.19. Estes espectros foram obtidos a partir das deposições das amostras nas potências de 20, 40 e 70 W. Da mesma forma que foi apresentado para o argônio misturado ao HMDSN, os espectros correspondentes à mistura He/HMDSN apresentam os mesmos grupos vibracionais. A troca de argônio por hélio não favoreceu a criação de nenhum outro tipo de grupo com estrutura molecular diferente. Contudo, dentro das condições de 20, 40 e 70 W as estruturas moleculares para os filmes também são diferentes, embora, os grupos vibracionais sejam os mesmos. Isto pode ser visto na Fig.20, que apresenta a tendência da absorção integrada para as diferentes potências ao avaliar as absorções nas regiões 3000-2900, 1280-1240 e 1100-800  $\text{cm}^{-1}$ . Neste trabalho não foram depositadas amostras onde a variável fosse a proporção de hélio e HMDSN na mistura He/HMDSN.

Fig. 19 – Comparação dos espectros infravermelho de filmes depositados por 20 minutos a partir da mistura He(40 mTorr)/HMDSN(40 mTorr) em diferentes potências de RF. Os espectros são mostrados em escala arbitrária para a transmitância



Fonte: Ilustração do autor.

Fig. 20 - Absorção integrada em escala normalizada para misturas em pressão parcial fixa He(40mTorr)/HMDSN(40mTorr) e potência variável.

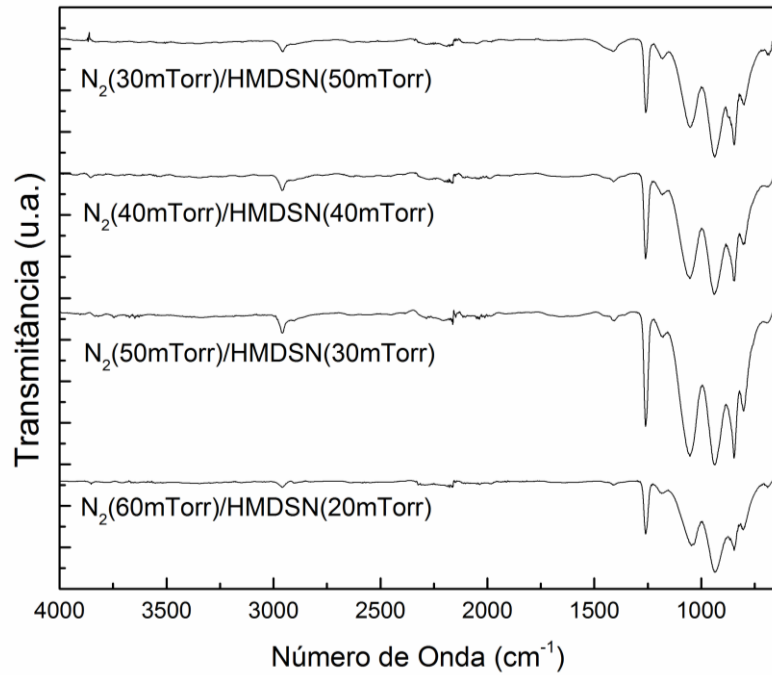


Fonte: Ilustração do autor.

Por último, foram produzidos filmes finos a partir de uma mistura entre o gás reativo nitrogênio e o HMDSN. Procurou-se variar as concentrações relativas entre  $N_2$ /HMDSN em função de suas pressões parciais para duas condições estabelecidas de potência, de 25 e 70 W. Na Fig.21 são mostrados os espectros moleculares dos filmes produzidos na potência de 25 W, e na Fig.22 são apresentados os espectros moleculares para os filmes produzidos na potência de 70 W. Em nenhum dos casos foram medidas as espessuras destes filmes, portanto, o cálculo da absorção integrada não pôde ser feito.

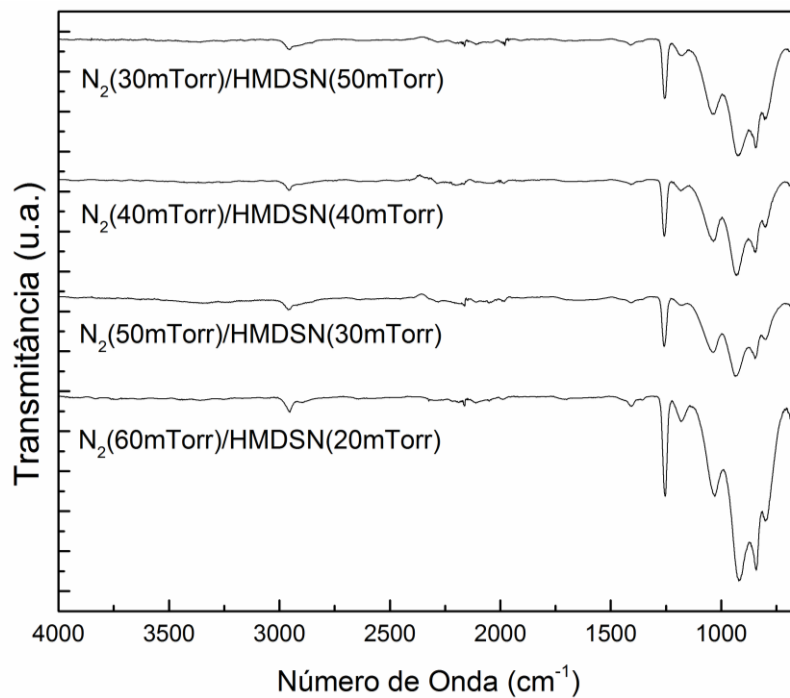
Observando-se os espectros infravermelho das Fig.21 e Fig.22, mesmo sendo o nitrogênio um gás reativo, ele não criou nenhum tipo de vibração molecular diferente daquelas observadas para os filmes depositados a partir de argônio e hélio misturados ao HMDSN. Como nos casos anteriores, a mistura  $N_2$ /HMDSN produziu filmes com os mesmos grupos vibracionais observados para misturas contendo argônio e hélio nos mesmos números de onda. Todavia, a diferença de potência de 25 para 70 W, apesar de produzir estruturas com os mesmos modos vibracionais, elas produzem estruturas moleculares diferentes tanto para a potência fixa de 25 ou 70 W assim como variações nas proporções relativas das pressões de  $N_2$ /HMDSN. Isto pode ser visto, principalmente, nos modos vibracionais contidos no intervalo de número de onda entre  $1100$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , pois tanto na Fig.21 quanto na Fig.22, as posições arbitrárias nas transmitâncias e na forma dos modos, são diferentes, o que caracteriza diferentes estruturas moleculares.

Fig. 21– Comparação dos espectros infravermelho de filmes depositados por 20 minutos a partir de misturas  $N_2$ /HMDSN em diferentes proporções e potência de 25 W de RF. Os espectros são mostrados em escala arbitrária para a transmitância.



Fonte: Ilustração do autor.

Fig. 22 – Comparação dos espectros infravermelho de filmes depositados por 20 minutos a partir de misturas  $N_2$ /HMDSN em diferentes proporções e 70 W de RF. Os espectros são mostrados em escala arbitrária para a transmitância.



Fonte: Ilustração do autor.

Em todos os espectros moleculares, considerando-se as diferentes misturas Ar/HMDSN, He/HMDSN e N<sub>2</sub>/HMDSN e as diferentes pressões parciais e potência de deposição nas quais os filmes foram feitos é importante salientar que grupos funcionais diferentes daqueles presentes no monômero apareceram em todos os espectros moleculares dos filmes obtidos. Estes grupos foram: O-H hidroxila próximo de 3400 cm<sup>-1</sup>, Si-H próximo de 2130, 930 e 680 cm<sup>-1</sup>, C=O e C=N próximo a 1600 cm<sup>-1</sup>, Si-O próximo a 1050 cm<sup>-1</sup>. A estrutura química do monômero foi apresentada na sessão 3.2, correspondente a monômero e gases.

Para justificar estas absorções deve-se ressaltar que o processo de polimerização e implantação iônica simultâneos leva à formação de uma grande quantidade de diversos tipos de radicais livres no estado de plasma. Muitos destes radicais se recombinam instantaneamente, outros podem apresentar tempo de vida maior. Portanto átomos também presentes no estado de plasma se recombinam junto com átomos e principalmente radicais para formar a estrutura do filme fino. É interessante observar que o monômero não contém oxigênio na sua estrutura molecular. E nenhum oxigênio adicional é inserido no reator durante a formação do filme fino. Logo, a existência destas ligações químicas nos filmes contendo modos vibracionais entre carbono e oxigênio, carbono e hidrogênio e silício e oxigênio decorrem, principalmente, da existência de vapor d'água e oxigênio residual dentro do reator antes do início da deposição polimérica, mesmo o reator sendo evacuado à pressões menores que 10<sup>-5</sup> Torr na pré limpeza. O vapor d'água e oxigênio residuais poderiam, entre outros fatores, estarem adsorvidos nas paredes e regiões internas do reator. Com isto, mesmo partindo da hipótese das misturas em separado Ar/HMDSN, He/HMDSN e N<sub>2</sub>/HMDSN, havia mais elementos químicos no interior do reator, que participaram do processo de deposição. Deve-se considerar também que tanto na deposição conjugada à implantação iônica simultânea, os filmes são prioritariamente crescidos a partir de radicais livres, como discutido nas considerações teóricas, sessão 2.1. Ao retirar estes filmes do reator, eles também podem receber oxigênio do meio ambiente e ligar quimicamente aos mesmos, em decorrência da probabilidade da existência também da existência de radicais livres de longa vida. A partir dos espectros infravermelhos, em todas as condições de deposição, não foi observada ligação química entre argônio e o monômero, assim como hélio e o monômero. Isto fica reforçado por estes gases serem inertes e átomos deles poderem estar aprisionados na estrutura total do filme fino durante seu crescimento. Não foi possível mostrar experimentalmente este fato pois não nos foi possível ter acesso à técnicas para tal caracterização, do tipo SIMS, XPS e Espalhamento Rutherford.



## 4.2 - ESPESSURA E TAXA DE DEPOSIÇÃO

### 4.2.1 – Deposições feitas com mistura em concentração variada de Ar/HMDSN e potência fixa

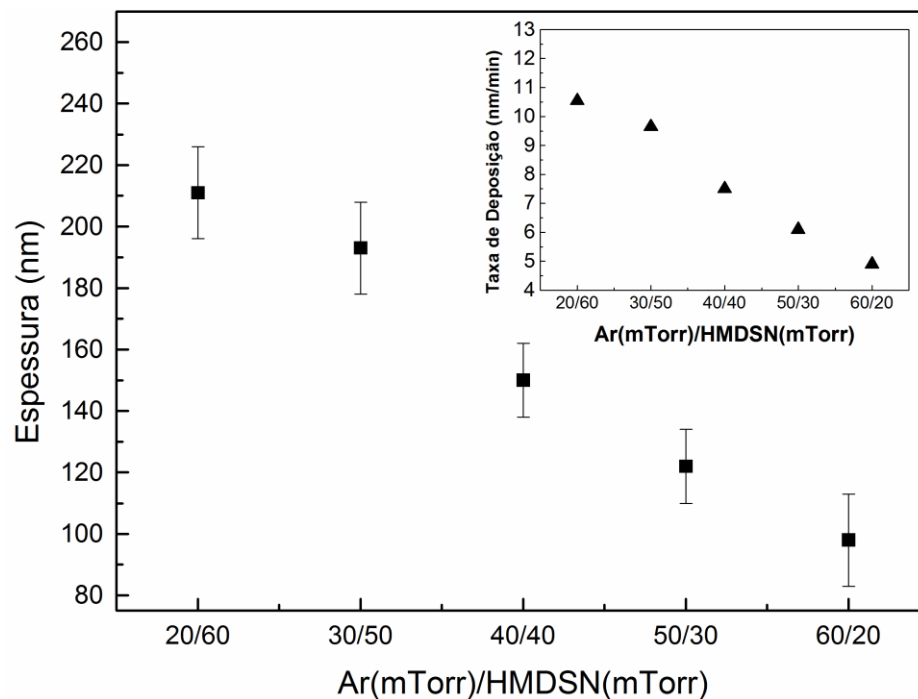
Observa-se na Fig.23 que ao aumentar a quantidade de argônio na mistura Ar/HMDSN ocorre uma diminuição na espessura do filme fino e, conseqüentemente, na sua taxa de deposição. Ressalva-se que cada condição de deposição foi feita em 20 minutos. Ao elevar a concentração de argônio na mistura, pode ocorrer um aumento da taxa de sputtering na superfície do filme enquanto ele está sendo depositado. Para isto, deve-se ressaltar que num processo de polimerização a plasma, o monômero é fragmentado principalmente por colisões eletrônicas que resultam na formação de radicais livres, como discutido anteriormente. Estes radicais livres são as principais fontes da formação do filme polimérico em função de seus vários canais de recombinação. No entanto, quando um gás inerte como o argônio, com elevada massa atômica, é parte integrante do meio, ele propicia, juntamente com os elétrons do plasma, uma maior fragmentação do monômero. Por outro lado, enquanto o filme está sendo depositado, ele favorece também processo de ablação na deposição polimérica. Este processo de ablação acarreta a diminuição da espessura do filme quanto maior for a quantidade de argônio no meio sendo esta ablação proveniente do processo por sputtering pelo fato do argônio não ser quimicamente reativo. (LI, Z. et al, 2010; HESS, D., 1986).

### 4.2.2 – Deposições feitas com mistura em concentração fixa de He/HMDSN e potência variada

Na Fig.24 são mostrados os resultados para a espessura e a taxa de deposição para uma mistura fixa de He/HMDSN onde a potência da deposição foi o parâmetro a ser variado. Observou-se que para uma maior potência, foram medidas maiores espessuras e maiores taxas de deposição dos filmes. O hélio possui massa consideravelmente menor que a do argônio, mesmo assim, o sputtering promovido no filme em crescimento existe. O hélio também possui uma sessão de choque menor, o que diminui sua interação no meio plasma, todavia tais

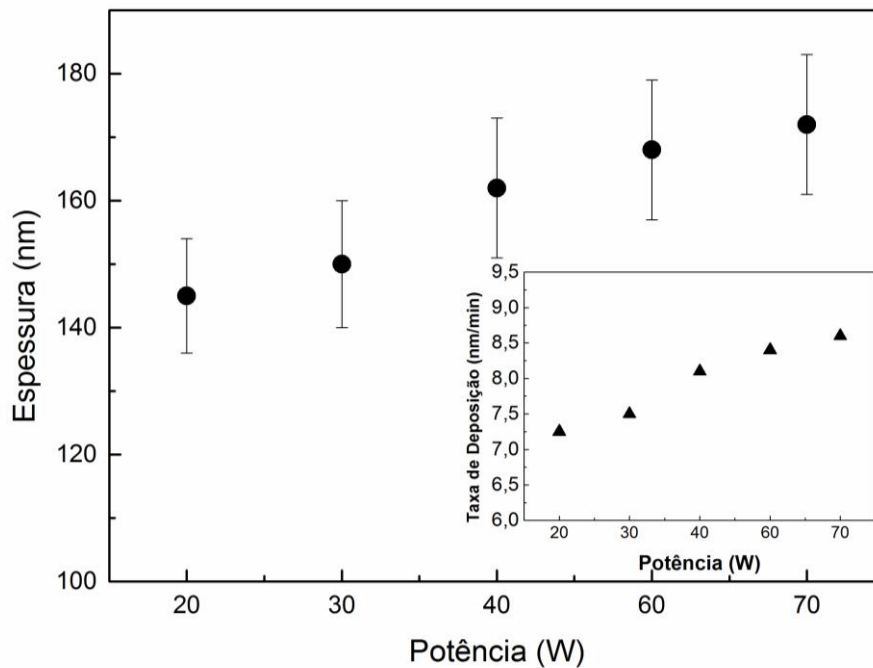
interações diretas não são as únicas, nem as principais responsáveis pelo crescimento do filme. Apesar do hélio promover sputtering, ele contribui também, como fonte de elétrons adicionais ao meio plasma. Um aumento da potência resulta em mais energia cedida ao meio, mais elétrons energéticos são produzidos no meio, levando a uma maior fragmentação do monômero, dando origem a mais radicais livres, acelerando o processo de deposição. Tais elétrons energéticos também chegam à superfície do filme em crescimento e quebram ligações químicas, deixando-as pendentes e suscetíveis a novas recombinações capturando mais radicais livres do meio, o que justifica o aumento da espessura e consequente taxa de deposição do filme resultante. (LI, Z. et al, 2010; HESS, D., 1986).

Fig. 23 – Espessura e taxa de deposição (no detalhe) de filmes depositados a partir da mistura Ar/HMDSN em diferentes proporções e potência fixa de 50 W de RF e tempo de deposição 20 minutos



Fonte: Ilustração do autor.

Fig. 24 – Espessura e taxa de deposição (no detalhe) de filmes depositados a partir da mistura He/HMDSN em igual proporção (40 mTorr/40 mTorr) e diferentes potências de RF e tempo de 20 minutos de deposição



Fonte: Ilustração do autor.

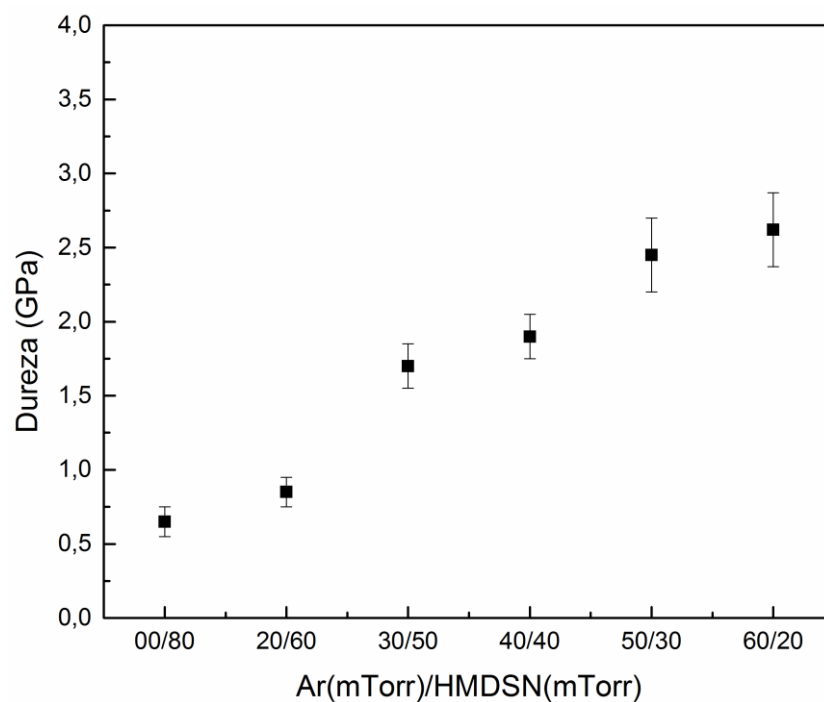
#### 4.3 – DUREZA

Na Fig.25 está ilustrado o comportamento da dureza nos filmes depositados em função do aumento da proporção do argônio na mistura Ar/HMDSN. Observa-se que a dureza aumenta conforme a quantidade de argônio aumenta no plasma polimerizante. O aumento da quantidade de argônio fornece um aumento no número e tipo de interações químicas e físicas no plasma, como foi discutido na sessão 4.2. É bastante provável que o aumento da dureza seja resultante de um aumento no entrelaçamento e nas ramificações das estruturas das cadeias poliméricas, tornando os filmes mais densos e coesos, o que pode se relacionar com as respectivas diminuições nas espessuras dos filmes para concentrações de argônio maiores na mistura, conforme mostrado na Fig.23 que apresenta os resultados das espessuras das amostras em diferentes concentrações de argônio na mistura Ar/HMDSN. Além destas razões, um aumento na presença de ligações Si-O e Si-C, discutido na sessão 4.1, também contribui para o aumento da dureza observado. (HONDA, 2009; SANTOS, 2004; VIANA, 2001)

Os valores de dureza observados entre 0,7 e 2,6 GPa são bastante superiores àqueles obtidos para polímeros feitos por técnicas químicas convencionais, que são da ordem de 0,5

GPa (MARK, 1996) suas estruturas moleculares normalmente apresentam cadeias longas contendo centenas de milhares de átomos e de distribuição regular, ao contrário das estruturas moleculares de polímeros depositados a plasma, que são altamente ramificadas e entrelaçadas, já discutido na sessão 2.1. Por problemas técnicos da fonte de indentação parar de funcionar, não foi possível produzir amostras a partir da mistura He/HMDSN e N<sub>2</sub>/HMDSN para medidas de suas respectivas durezas.

*Fig. 25 – Valores de dureza para filmes depositados a partir da mistura Ar/HMDSN em diferentes proporções relativas de pressão e potência fixa de 50 W e tempo de 20 minutos de deposição*



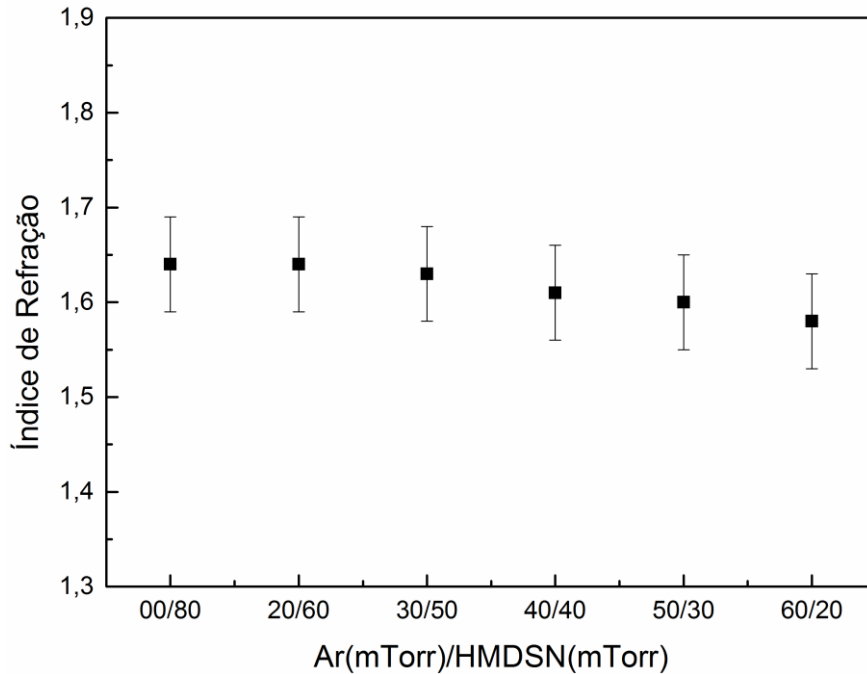
*Fonte: Ilustração do autor.*

#### 4.4 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Os filmes provenientes das misturas do monômero HMDSN com os gases argônio, hélio e nitrogênio tiveram seus índices de refração  $n$  medidos. Para a mistura Ar/HMDSN foi mantida uma potência de deposição constante de 50 W e a proporção entre gás e monômero foi variada, os valores obtidos para  $n$  podem ser vistos na Fig.26. Para a mistura N<sub>2</sub>/HMDSN a potência também foi mantida constante, contudo em 25 W e a proporção entre gás e monômero foi variada, os resultados para  $n$  encontram-se na Fig.27, já para a mistura He/HMDSN foi mantida uma proporção constante entre as pressões do hélio e do HMDSN,

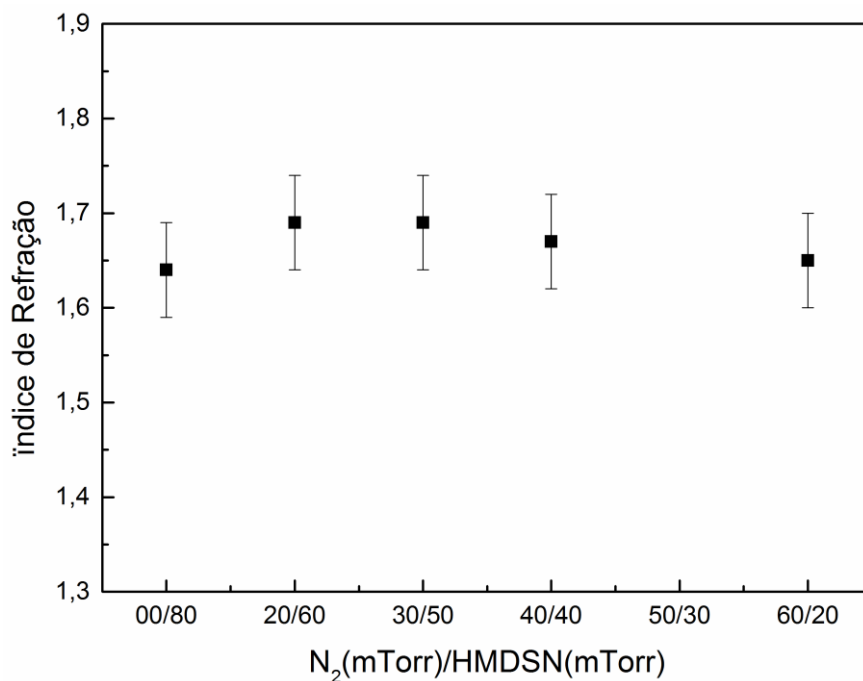
cada uma com 40 mTorr no sistema. Neste último caso variou-se a potência da deposição de 20 a 70 W, os valores de  $n$  são mostrados na Fig.28.

Fig. 26 – Índice de refração  $n$  de filmes depositados a partir da mistura Ar/HMDSN em diversas proporções relativas de pressão parcial com potência de 50 W e tempo de 20 minutos de deposição



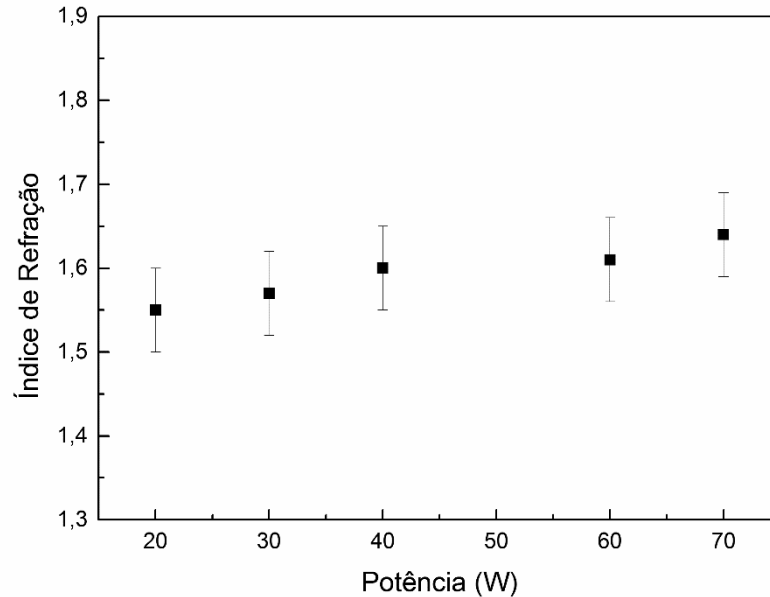
Fonte: Ilustração do autor.

Fig. 27 – Índice de refração de filmes depositados a partir da mistura  $N_2$ /HMDSN em diversas proporções com potência de 25 W e tempo de 20 minutos de deposição



Fonte: Ilustração do autor.

Fig. 28 – Índice de refração de filmes depositados a partir da mistura He/HMDSN em igual proporção (40 mTorr de cada) com diferentes potências de RF e tempo de 20 minutos de deposição



Fonte: Ilustração do autor.

Os filmes poliméricos foram depositados em substratos transparentes cujos índices de refração são menores que 1,55. Nas figuras Fig.26 e Fig.27 têm-se o valor do índice de refração do filme depositado apenas a partir do monômero, sem a mistura com outro gás, ele apresentou um valor de  $n=1,56$ , pontos na posição 00/80 nas Fig.26 e Fig.27.

Em uma observação preliminar sobre o substrato transparente e os filmes depositados sobre ele, independentemente das condições de deposição, isto é, relação entre a pressão parcial das misturas Ar/HMDSN e  $N_2$ /HMDSN ou as diferentes potências de deposição para os filmes da mistura He/HMDSN, Fig.28, verificou-se que os filmes passaram de transparentes para translúcidos, sem, no entanto, perceber modificações de cores. Fato também observado para filmes poliméricos com diferentes espessuras. Resultados semelhantes a estes foram obtidos para filmes depositados a plasma a partir de monômeros como o hexametildisiloxano (HMDSO) e o acetileno misturados com argônio e flúor (MOTA, 1990), cujos índices de refração apresentaram valores entre 1,56 e 1,70.

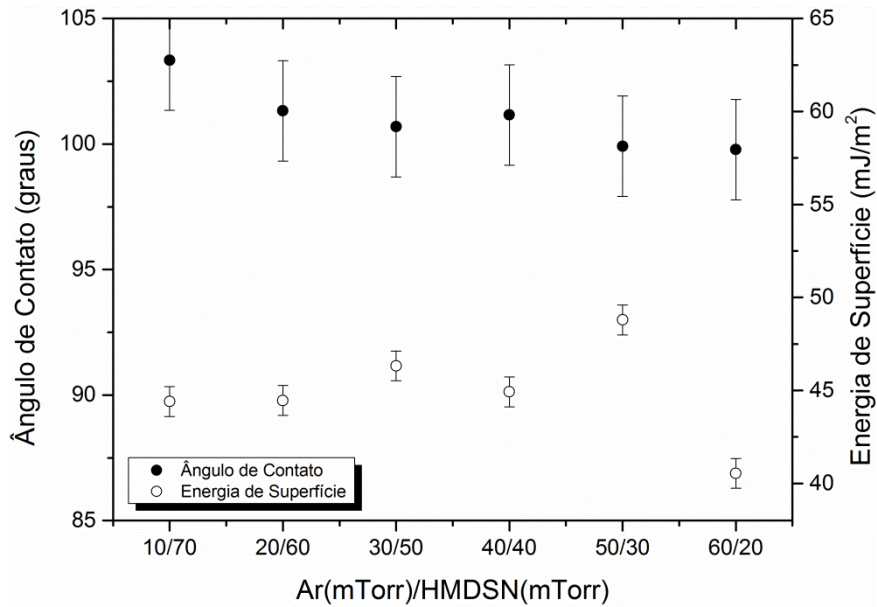
Para os resultados apresentados nas Fig.26 e Fig.27, os índices de refração praticamente não sofreram modificação em função dos parâmetros de deposição, considerando os respectivos desvios. Contudo, o índice de refração aumentou, embora pouco, para os filmes poliméricos obtidos a partir da mistura He/HMDSN ao se aumentar a potência de deposição. Podem-se atribuir alterações nos índices de refração apresentados nas figuras anteriores a modificações estruturais dos filmes poliméricos bem como à variação em sua espessura. No presente trabalho, isto foi possível se observar devido a modificações nas estruturas moleculares apresentadas pelos filmes. Não é simples explicar os comportamentos de índice de refração para polímeros a plasma, pois as estruturas moleculares deles, além de apresentarem cadeias muito menores que cadeias poliméricas de polímeros obtidos por técnicas convencionais, elas ainda são bastante entrelaçadas e ramificadas (YASUDA, 1985). Com isto, é razoável supor que haja espalhamento de luz nas matrizes ou estruturas dos polímeros a plasma, fazendo que o índice de refração dos mesmos possa ser aumentado em comparação com polímeros convencionais de mesma espessura. E, entre os próprios polímeros a plasma, os níveis de entrelaçamento e ramificação de suas cadeias também dependem das condições de deposição. O aumento da espessura do filme também contribui para o aumento do valor do índice de refração. Não há uma técnica isolada para mensurar esta característica. Seria necessário um conjunto de técnicas como espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia Raman, Raios-X, entre outras. Os raios-X podem definir as estruturas cristalinas e/ou amorfas, no caso de polímeros depositados a plasma. As estruturas, quase a totalidade dos materiais produzidos, são amorfas, isto contribui para dificultar uma metodologia precisa para o entendimento de propriedades destes tipos de materiais, entre elas, o índice de refração.

#### 4.5 - ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Nas Fig.29, Fig.30 e Fig.31 são observados os valores para o ângulo de contato e energia de superfície para deposições de filmes poliméricos nas potências de 25, 50 e 70 W. Para ambos os casos foi variada a concentração da mistura Ar/HMDSN. Na Fig.32 são mostrados os resultados para uma deposição com proporção constante de pressão de 40mTorr/40mTorr para a mistura Ar/HMDSN, neste caso a variação ocorreu na potência de RF, de 25 a 70 W. Em todas as proporções relativas para a mistura Ar/HMDSN em função de suas pressões parciais, assim como para as proporções de pressão fixas 40mTorr/40mTorr e variando a potência de deposição, os filmes poliméricos apresentaram caráter hidrofóbico,

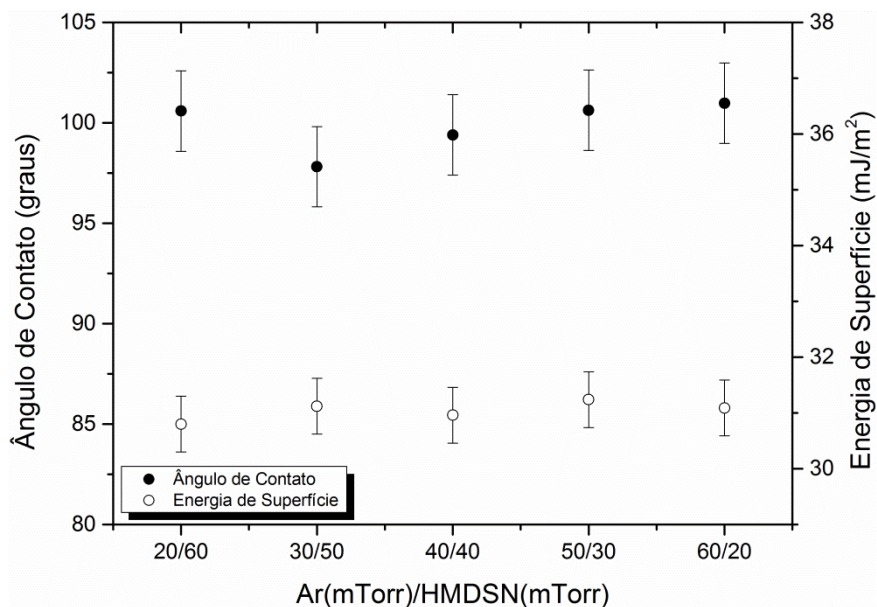
com valores para o ângulo de contato próximos de 100 graus com variação de cerca de 2 graus. Em média, observando-se as escalas nestas figuras, o comportamento do ângulo de contato, assim como da energia de superfície se manteve constante independentemente das condições de deposição, logo os parâmetros de deposição não foram fortes o suficiente para alterar a característica molhável da superfície destes filmes finos.

Fig. 29 - Ângulo de contato e energia de superfície para filmes depositados em potência de RF de 25 W por 20 minutos a partir da mistura Ar/HMDSN em diversas proporções



Fonte: Ilustração do autor.

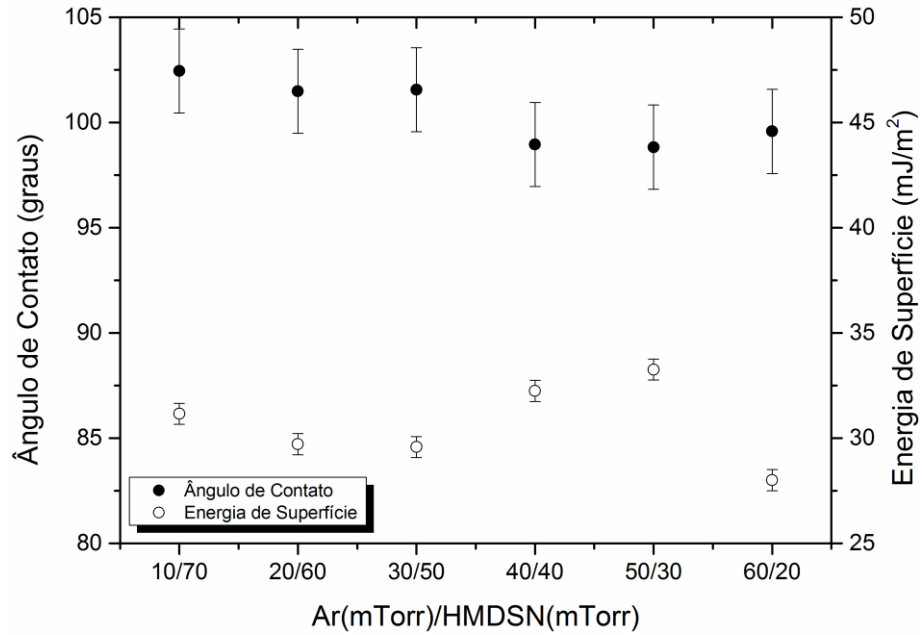
Fig. 30 - Ângulo de contato e energia de superfície para filmes depositados em potência de RF de 50 W por 20 minutos a partir da mistura Ar/HMDSN em diversas proporções





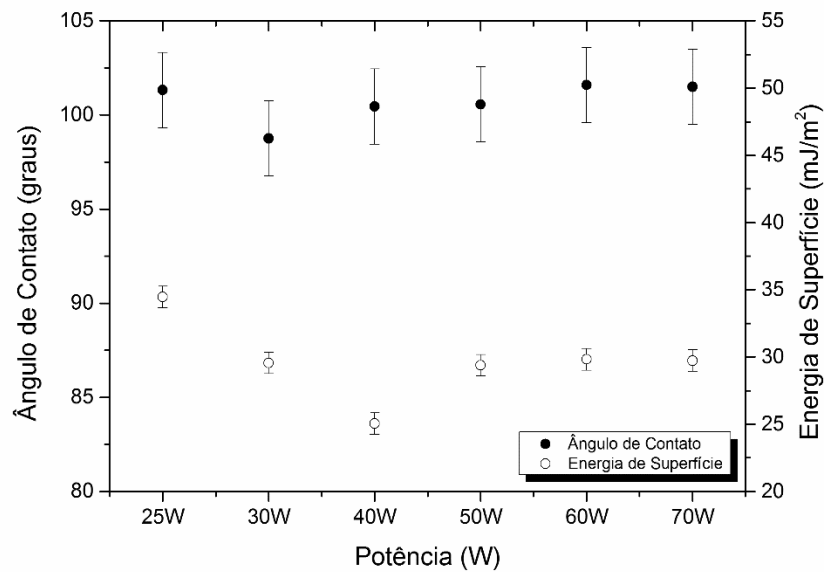
Fonte: Ilustração do autor.

Fig. 31 - Ângulo de contato e energia de superfície para filmes depositados em potência de RF de 70 W por 20 minutos a partir da mistura Ar/HMDSN em diversas proporções



Fonte: Ilustração do autor.

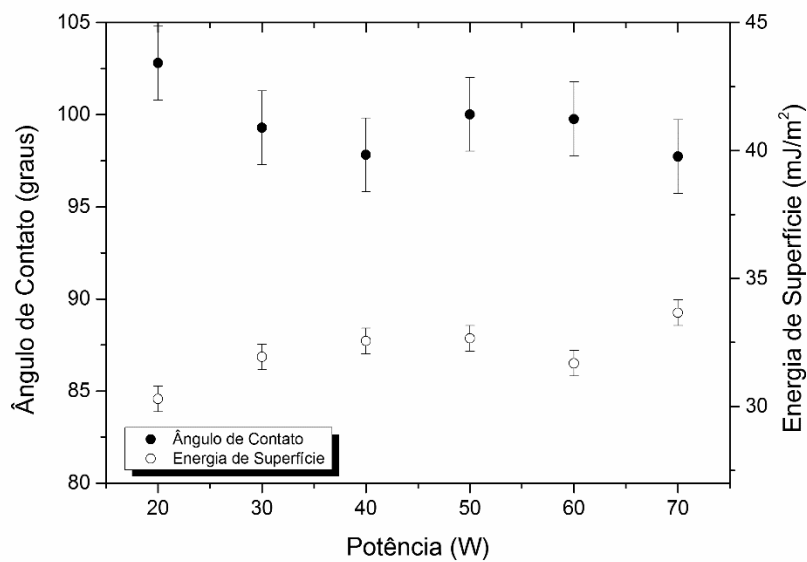
Fig. 30 - Ângulo de contato e energia de superfície para filmes depositados por 20 minutos a partir da mistura Ar/HMDSN em igual proporção (40 mTorr de cada) em diferentes potências



Fonte: Ilustração do autor.

Pode-se observar na Fig.33 os valores para ângulo de contato e energia de superfície para a mistura He/HMDSN na proporção de 40 mTorr/40 mTorr e potências entre 20 e 70 W. Observa-se uma pequena redução do ângulo de contato com o aumento da potência, porém os filmes mantêm sua característica hidrofóbica, com valores também próximos dos 100 graus.

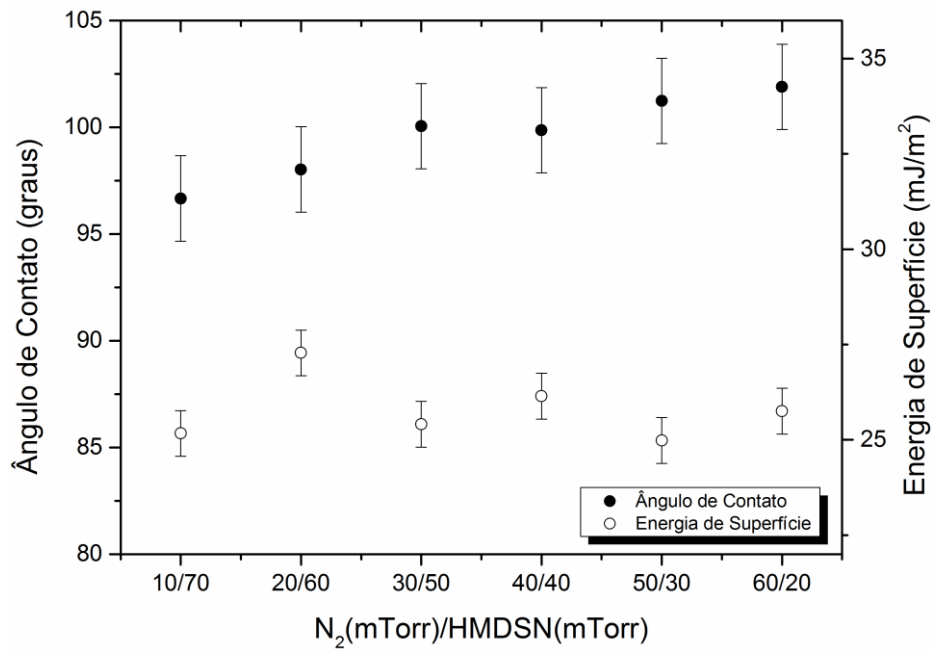
*Fig. 31 - Ângulo de contato e energia de superfície para filmes depositados por 20 minutos a partir da mistura He/HMDSN em igual proporção (40 mTorr de cada) em diferentes potências de RF*



*Fonte: Ilustração do autor.*

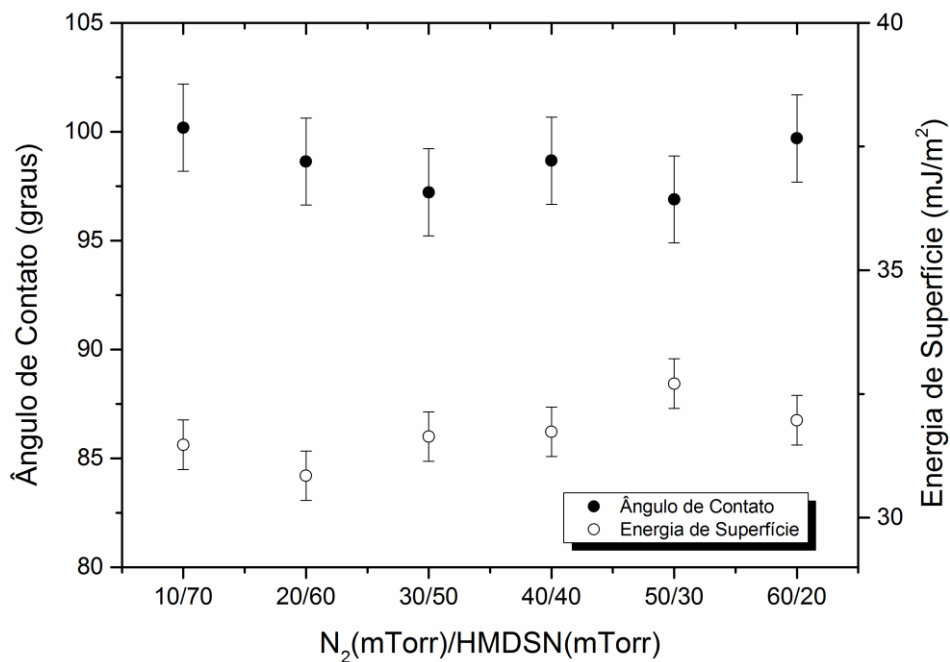
A molhabilidade e energia de superfície para a mistura entre N<sub>2</sub>/HMDSN são mostradas nas Fig.34 e Fig.35 a proporção entre gás e monômero foi variada e as deposições ocorreram com potência de 25 e 70 W, respectivamente. Os filmes resultantes também apresentaram comportamento hidrofóbico com ângulos de contato em torno do valor de 100 graus.

Fig. 32 - Ângulo de contato e energia de superfície para filmes depositados em potência de RF de 25 W por 20 minutos a partir da mistura  $N_2$ /HMDSN em diversas proporções



Fonte: Ilustração do autor.

Fig. 33 - Ângulo de contato e energia de superfície para filmes depositados em potência de RF de 70 W por 20 minutos a partir da mistura  $N_2$ /HMDSN em diversas proporções



Fonte: Ilustração do autor.

Da mesma forma para a mistura Ar/HMDSN, não foi observado nenhuma mudança significativa nos valores de ângulo de contato e energia de superfície para os materiais obtidos

a partir da utilização de hélio ou nitrogênio junto com o monômero, tanto variando potência ou proporção gás/monômero.

Assim, tanto faz utilizar argônio, hélio ou nitrogênio como elemento de mistura para o HMDSN quando se quer observar a energia de superfície ou ângulo de contato das superfícies destas amostras, visto que não houve modificação substancial nestes resultados.

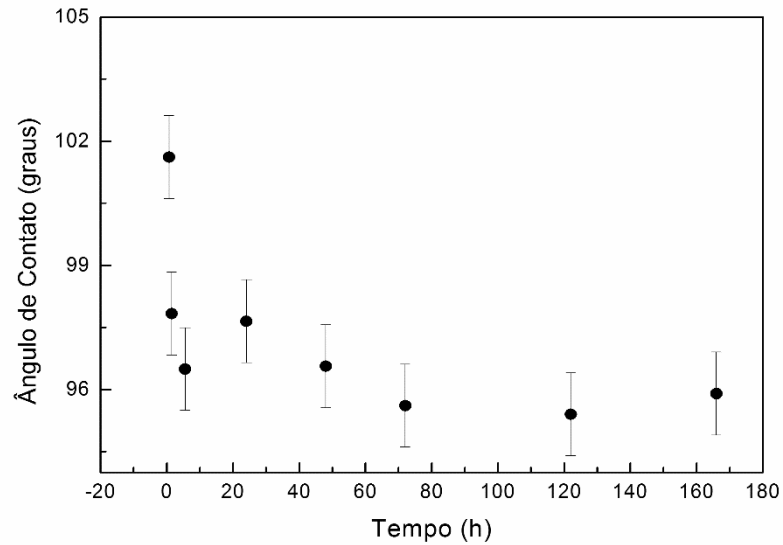
Medidas de ângulo de contato foram feitas para amostras provenientes da mistura He/HMDSN com 50 W de potência e N<sub>2</sub>/HMDSN com 25 W de potência em diferentes tempos após a deposição dos filmes poliméricos. No caso das amostras feitas da mistura He/HMDSN, as medidas foram feitas entre 15 minutos após serem retiradas do reator, até 180 horas expostas ao meio ambiente em umidade controlada. E, para as amostras provenientes da mistura N<sub>2</sub>/HMDSN, entre 15 minutos após serem retiradas do reator e, aproximadamente 700 horas.

Os gráficos apresentados nas Fig.36 e Fig.37 permitem investigar o efeito do envelhecimento dos filmes ao serem expostos ao ambiente. Na Fig.37 o tempo das análises foi aproximadamente quatro vezes maior, pois, até próximo de 200 horas, o ângulo de contato ainda decaía, ao contrário do caso para a mistura com hélio, na Fig.36, onde houve estabilização do ângulo de contato em aproximadamente 40 horas.

Em ambos os casos as reduções dos valores de ângulo de contato à medida que o tempo de medição aumentava pode ser explicado pela oxidação da superfície dos filmes ao serem expostos a oxigênio e vapor de água presentes na atmosfera, depois que eles saem do reator. Os filmes podem conter algumas ligações ainda pendentes, e cadeias ainda não saturadas, o que facilita a incorporação de oxigênio até que as mesmas se saturem após algum tempo. Além da oxidação, também podem ocorrer processos de difusão e rotação de cadeias no interior e na superfície dos filmes até que eles se estabilizem.

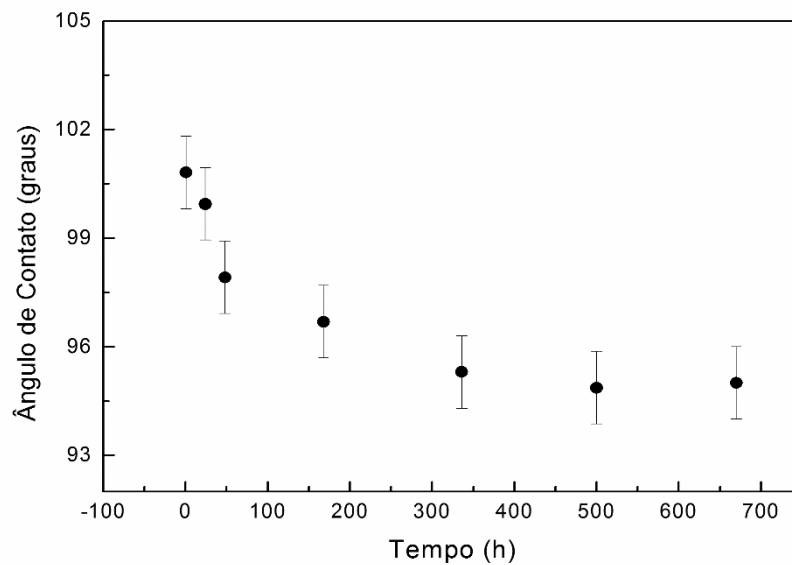
Embora o ângulo de contato tenha decrescido, ele se manteve acima de 93 graus, o que não mudou o caráter hidrofóbico dos filmes.

Fig. 34 – Variação do ângulo de contato ao longo do tempo para filmes depositados por 20 minutos a partir da mistura He/HMDSN em igual proporção (40 mTorr de cada) com 50 W de potência



Fonte: Ilustração do autor.

Fig. 35 – Variação do ângulo de contato ao longo do tempo para filmes depositados por 20 minutos a partir da mistura N<sub>2</sub>/HMDSN em igual proporção (40 mTorr de cada) com 25 W de potência



Fonte: Ilustração do autor.

## 5 – CONCLUSÕES

As espessuras dos filmes dependeram fortemente dos parâmetros de deposição. Em função do aumento da potência as espessuras e taxas de deposição das amostras foram maiores, reflexo de aumento de recombinações de radicais livres para a formação dos filmes. As espessuras e taxas de deposição diminuíram para as condições de deposição onde a quantidade de argônio aumentava na proporção da mistura Ar/HMDSN, isto pode ser atribuído ao sputtering no filme competindo com a polimerização.

As estruturas moleculares dos filmes foram modificadas em função dos parâmetros de deposição, contudo os mesmos grupos funcionais foram preservados para as diferentes amostras. Além disso, grupos funcionais presentes nos filmes tais como O-H, N-H, Si-H, C=O, Si-O e C=C não fazem parte do monômero. Isto ocorre devido ao mecanismo de polimerização a plasma ser governado principalmente por deposição com recombinação de radicais livres.

O aumento da dureza em filmes depositados com maior proporção de argônio na mistura Ar/HMDSN pode ser creditado à provável aumento na quantidade de cadeias poliméricas mais entrelaçadas e ramificadas, tendendo a tornar os filmes mais densos, bem como a implantação dele no material.

Os valores dos índices de refração dos filmes praticamente não variaram em função dos parâmetros de deposição das amostras. Contudo uma pequena tendência de aumento dos mesmos foi observada para filmes depositados em potências mais altas para o plasma da mistura He/HMDSN. Esta alteração pode ser atribuída à modificação estrutural do filme e ao aumento da espessura dele.

Todos os filmes depositados nas diferentes condições apresentaram caráter hidrofóbico, tal característica permanece ao longo do tempo, como foi possível observar na análise de envelhecimento dos filmes.

## **Trabalhos futuros**

Pretende-se desenvolver um doutorado nesta área, porém tratando da deposição a plasma partir dos monômeros 2-metil-2-oxazolina e ácido láctico, até então pouco explorados na literatura. Espera-se obter filmes finos com compatibilidade biológica e que possam ser promissores tecnologicamente. Amplas investigações das estruturas moleculares, composições químicas, propriedades físicas, biológicas e mecânicas serão investigadas.

## **Trabalhos publicados e apresentados em conferências**

Deste projeto resultaram:

### **Trabalhos completos em periódicos:**

1- KODAIRA, F.V.P. ; MOTA, R.P. ; MOREIRA, P.W.P. . Thin films growth by PIID technique from hexamethyldisilazane/argon mixture. Surface & Coatings Technology, 2015.

### **Apresentação de trabalhos em congressos:**

1- KODAIRA, F.V.P. ; MOREIRA JR, P. W. P. ; R. P. Mota . Thin Films Growth by PIID Technique from Hexamethyldisilazane/Aargon Mixture. In: ICMCTF - International Conference On Metallurgical Coatings and Thin Films, 2015, San Diego, CA. Book of Abstracts of ICMCTF 2015, 2015. v. 1. p. 26-26.

2- KODAIRA, F.V.P. ; R. P. Mota ; K. G. Kostov ; M. E. Kayama ; R. Y. Honda ; M. A. Algatti . Topography of HMDSN/Ar Plasma Polymer. In: XXXV CBRAVIC - Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2014, Natal, RN. Anais do XXXV CBRAVIC, 2014.

3- R. P. Mota ; KODAIRA, F. V. P. ; NISHIME, T.M.C. ; GONCALVES, T. M. ; MOREIRA JR, P. W. P. THIN FILMS FROM HEXAMETHYLDISILAZANE/HELIUM OBTAINED BY PIID. In: 16th International Conference on Thin Films, 2014, Dubrovnik. BOOK OF ABSTRACTS OF THE 16TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THIN FILMS, 2014. v. 1. p. 148.



## REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1967.

ANDERS, A. et al. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: John Wiley and Sons, 2000.

BIEDERMAN, H. **Plasma polymer films**. London: Imperial College Press. 2004.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of Plasma Physics**. New York: Springer Verlag. 2004.

CANTÃO, M. P. **Propriedades ópticas e vibracionais de ligas amorfas a-SixNyHz : variação com a composição e influência do tratamento térmico**. 1989. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas. 1989.

CHU, P. K.; LIU, X. **Biomaterials fabrication and processing Handbook**. Boca Raton: CRC Press. 2008.

CHU, P. K.; LU, X. **Low temperature plasma technology: methods and applications**. New York: John Wiley and Sons. 2013.

CONRAD, J. R.; RADTKE, J. L.; et al. Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials. **Journal of Applied Physics**, v. 62, n. 11, p. 4591-4596, 1987.

CURRENT, M. I. **The basics of ion implantation: technology, equipment, and process**. Charlottesville: Ion Beam Press. 1997.

D'AGOSTINO, R. **Plasma deposition, treatment and etching of polymers**. San Diego: Academic Press. 1990.

DOTSON, N. A. **Polymerization process modeling**. New York: Wiley-VCH, 1996.

FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. Philadelphia: Drexel University. 2008

GOODMAN, J. The formation of thin polymer films in the gas discharge. **Journal of Polymer Science**, v. 44, n. 144, p. 551-552, 1960.

HARRY, J. E. **Introduction to plasma technology**. New York: John Wiley and Sons. 2010.

HESS, D. Plasma-surface interactions in plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Annual Review of Materials Science**, v. 16, n. 1, p. 163-183, 1986

HONDA, R. Y. et al. Plasma-polymerized hexamethyldisilazane treated by nitrogen plasma immersion ion implantation technique. **Journal of Physics: Conference Series**. v. 167, p. 012055, 2009. doi:10.1088/1742-6596/167/1/012055

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8th ED. New York: John Wiley and Sons, 2005.

KODAIRA, F. V. P., et al. Thin films generated by plasma immersion ion implantation and deposition of hexamethyldisilazane mixed with nitrogen in different proportions. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 370, 012028, 2012.,

LI, Z. et al. Effects of low argon dilution ratio on the nanocrystallization and properties of a-Si: H thin films. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 10, n. 11, p. 7667-7670, 2010.

MANDRACCI, P. et al. a-SiO<sub>x</sub> coatings grown on dental materials by PECVD: compositional analysis and preliminary investigation of biocompatibility improvements. **Chemical Vapor Deposition**, v. 16, n. 1-3, p. 29-34, 2010

MANTESE, J. V. et al. Plasma-immersion ion implantation, em: Plasma Processing of Advanced Materials, **Mrs Bulletin**, v. 21, n. 08, p. 52-56, 1996.

MARK, James E. (Ed.). **Physical properties of polymers handbook**. New York: AIP Press, 1996.

MITTAL, K. L.; ANDERSON Jr., H. R. **Acid-Base Interactions: relevance to adhesion science and technology**. Zeist, VSP BV, 1991.

MOTA, R. P. Estudo do processo de deposição e das propriedades estruturais e ópticas de filmes poliméricos preparados em plasmas de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> e Hexametildisiloxano. 1990. 137 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 1990.

MOTA, R. P. et al. **Molecular structure, hydrophilic character and mechanical properties of dyglime plasma polimer**. ACTA TECHNICA, 2011, v. 56, p. T214-T222. 2011.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. New York: John Wiley & Sons, 2004.

OHRING, M. **Material science of thin films**. London: Academic Press, 2001.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4. Ed. São Paulo. Cengage Learning, 2010.

PILLAI, S. O. **Solid state physics**. Mumbai: New Age International Publishers, 2005.

PLOG, S. et al. Investigations of plasma polymerized SiO<sub>x</sub> barrier films for polymer food packaging. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. S165-S170, 2011

RANGEL, E. C. et al. Thin polymer films prepared by plasma immersion ion implantation and deposition. **Thin Solid Films**, Holanda, v. 473, p. 259-266, 2005

RITLAND, H. N., relation between refractive index and density of a glass at constant temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 38, n. 2, p. 86, 1955

SANGWAL, K; KUCHARCZYK, W. Relationship between density and refractive index of inorganic solids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 20, n. 4, p. 522

SANTOS, D. C. R. et al. Modification of plasma polymer films by ion implantation. **Materials Research**. São Carlos, Brasil, v. 7, n.3, p. 493-497, 2004.

TADASHI, S. **Tensão mecânica residual em filmes de polímeros depositados em plasmas de acetileno**. 1991. 78f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 1991.

TAJIMA, I.; YAMAMOTO, M. **Spectroscopic study on chemical structure of plasma polymerized hexamethyldisiloxane**. Journal Polymer Science, Polymer Chemistry. 23. 615-622 p. 1985

VASSALLO, E., et al. **Structural and optical properties of amorphous hydrogenated silicon carbonitride films produced by PECVD**. Applied Surface Science. 252. 7993-8000 p. 2006

VIANA, C. E. et al. Analysis of SiO<sub>2</sub> thin films deposited by PECVD using an Oxygen-TEOS-Argon mixture. **Brazilian Journal of Physics**. v. 31, no. 2, São Paulo, 2001

WOOTEN, F.. **Optical properties of solids**. New York: Academic Press, 1973.

YASUDA, H. K. **Plasma Polymerization**. Orlando: Academic Press Inc., 1985.

YASUDA, H. The competitive ablation and polymerization (CAP) principle and the plasma sensitivity of elements in plasma polymerization and treatment. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 38, p. 943-953, 1999

ZHUKOV, M. F.; ZASYPKIN, I. M. **Thermal Plasma Torches: Design, Characteristics, Applications**. Novosibirsk: Cambridge Publishing – Ltd. 2007.