

***“Caracterização Topográfica e Estrutural de
Filmes Poliméricos Provenientes de Acetileno
(C₂H₂) Depositados a Plasma Sobre
Substratos Lisos e Rugosos ”***

ANA PAULA G. DA CRUZ TEIXEIRA

**“CARACTERIZAÇÃO TOPOGRÁFICA E
ESTRUTURAL DE FILMES POLIMÉRICOS
PROVENIENTES DE ACETILENO (C₂H₂)
DEPOSITADOS A PLASMA SOBRE
SUBSTRATOS LISOS E RUGOSOS”**

ANA PAULA G. DA CRUZ TEIXEIRA

*Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação da
Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá,
como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Física.*

Orientador: Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda

Guaratinguetá

2003

T266c Teixeira, Ana Paula Gonçalves da Cruz
Caracterização topográfica e estrutural de filmes poliméricos
provenientes de acetileno (C_2H_2) depositados a plasma sobre substratos
lisos e rugosos / Ana Paula Gonçalves da Cruz Teixeira. - Guaratinguetá :
[s.n.], 2003
71 f. : il.

Bibliografia: f. 69-71
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2003
Orientador: Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda

1. Física de plasma I. Título

CDU 533.9

DADOS CURRICULARES***ANA PAULA GONÇALVES DA CRUZ TEIXEIRA***

NASCIMENTO: 12/04/1976 Guaratinguetá – SP

FILIAÇÃO: José Carlos Alves da Cruz
Terezinha das Graças Gonçalves da Cruz

1997/2000 Curso de Graduação
Licenciatura em Física
Universidade Estadual Paulista – Unesp
Campus de Guaratinguetá

2001/2003 Curso de Pós Graduação em Física, nível de
Mestrado na Faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá da Unesp.

**Aos meus pais José Carlos (in memorian) e Terezinha,
ao meu marido Robinson, a minha filha Julia, ao
Marcos (in memorian) e a todos os meus amigos.**

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda pela paciência, profissionalismo, orientação segura e amizade.

Ao Prof. Dr. Rogério Pinto Mota, pelo incentivo, amizade, discussões e sugestões valiosas.

Meu agradecimento especial ao meu marido Robinson (Teixeirinha) pela perfeição no computador, pelas sugestões sempre bem-vindas, pelo incentivo, mas acima de tudo pela sua paciência, pelo seu amor e por cuidar da nossa filha enquanto eu trabalhava na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Silva de Amorim, pela ajuda no laboratório e pelo incentivo, principalmente nos momentos de desespero.

Ao amigo José Roberto Bortoleto e a Prof^a Dr^a Mônica Cotta, por viabilizar a realização das microscopias no laboratório da Unicamp.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz e a Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel, pela pronta ajuda nas espectroscopias por infravermelho.

Ao Prof Dr. Milton Eiji Kayama pela ajuda no inglês.

Ao Marcelo Costa pela valiosa ajuda no laboratório.

A toda a minha família, especialmente minha mãe, pelo amor, incentivo e torcida que não me deixaram desistir.

A todos os meus amigos, especialmente Lelei, Faria, Patrícia, Priscila, Barone e Clélia, que acompanharam a minha trajetória de vida, pelo carinho e momentos de descontração.

A CAPES pela bolsa de estudos e a FAPESP pelos equipamentos cedidos.

Acima de tudo a Deus, por permitir que tudo isso se realizasse.

Este trabalho contou com o suporte financeiro da CAPES (pela concessão da bolsa) e da FAPESP (pela concessão dos equipamentos).

“Deus me conceda falar com propriedade e pensar de forma correspondente aos dons que me foram dados, porque ele é o guia da sabedoria e o orientador dos sábios”.
(Sabedoria 7,15).

SUMÁRIO

Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	
Lista de Símbolos	
Resumo	
Abstract	
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	18
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1 - A Formação do Polímero a Plasma	20
2.2 - Espectroscopia de Infravermelho	24
2.3 Ângulo de Contato, Energia de Superfície e Trabalho de Adesão.....	26
2.4 - Microscopia de Força Atômica (AFM)	33
2.4.1 - AFM Operando no Modo Contato.....	37
2.4.2 - AFM Operando em Modo Não-Contato	39
2.4.3 - AFM Operando no Modo Contato Intermitente.....	40
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	42
3.1 - O Sistema de Deposição Polimérica	42
3.2 - Parâmetros Gerais para Deposição de Filmes Poliméricos.....	44
3.3 - Substratos Utilizados para a Deposição dos Filmes Finos Poliméricos... 45	
3.4 - Equipamentos Utilizados nas Caracterizações dos Filmes Poliméricos.. 45	
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 Caracterização da Estrutura Molecular do Polímero	47
4.2 – Molhabilidade da Superfície Polimérica: Ângulo de Contato e Energia de Superfície.....	51
4.3 – Evolução Temporal do Perfil Topográfico do Acetileno Polimerizado.. 53	
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	65
Referências Bibliográficas	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – <i>Mecanismos envolvidos na polimerização.....</i>	24
Figura 2.2 - <i>Figura 2.2a representa uma vibração tipo esticamento enquanto a figura 2.2b representa uma vibração tipo deformação.....</i>	26
Figura 2.3 – <i>A figura 2.3a mostra uma representação esquemática da vibração simétrica e a figura 2.3b, vibração de esticamento assimétrico.....</i>	27
Figura 2.4 – <i>Representação esquemática dos tipos de vibrações angulares. Em 2.4a, temos o tipo tesoura, em 2.4b o tipo leque, em 2.4c o tipo torção e em 2.4d o tipo balança.....</i>	27
Figura 2.5 – <i>Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura γ_s e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da superfície sólido-líquido.....</i>	29
Figura 2.6 – <i>Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.....</i>	29
Figura 2.7 - <i>Interações entre os átomos da ponta de prova do microscópio e os da superfície da amostra a estudar.....</i>	35
Figura 2.8 - <i>Representação de um Microscópio de Força Atômica.....</i>	36
Figura 2.9 - <i>Curva de van der Waals (interações entre ponta e superfície em função da distância entre elas).....</i>	37
Figura 2.10 - <i>Um esquema didático ilustrando o princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica.....</i>	38
Figura 3.1 – <i>Fotografia do sistema de deposição polimérica utilizado na confecção dos filmes.....</i>	

Figura 3.2 - Diagrama esquemático do sistema de deposição polimérica a plasma utilizado para a confecção dos filmes finos.....	46
Figura 4.1 - Espectros Infravermelhos correspondentes ao acetileno polimerizado nos tempos de 0,5 a 15 min, mantendo fixa potência em 35 Watts e a pressão em 100mTorr.....	49
Figura 4.2 – Representação Química do Monômero Acetileno.....	50
Figura 4.3 – Representação hipotética de um polímero produzido por um plasma de Etileno.....	52
Figura 4.4 – Comportamento do ângulo de contato de acordo com o aumento do tempo de deposição polimérica.....	54
Figura 4.5 – Comportamento da energia de superfície de acordo com o aumento do tempo de deposição polimérica.....	54
Figura 4.6 – Imagem do perfil topográfico do substrato de referência Fosfeto de Índio (InP) com estrutura de superfície de padrão definido.....	56
Figura 4.7 – Imagem tridimensional do perfil topográfico do substrato de referência Fosfeto de Índio com estrutura de superfície de padrão definido, mostrada numa janela de 2mm de altura por 2mm de largura.....	56
Figura 4.8 – Imagem topográfica de um substrato com uma região onde foi depositado Acetileno polimerizado e com outra sem a presença dele. O perfil 1, mostra o degrau entre filme e substrato. O perfil 2 mostra as ondulações do polímero e o perfil 3 as ondulações do substrato.....	58
Figura 4.9 – Comportamento da espessura do filme polimérico em função do tempo de deposição.....	59
Figura 4.10 – Imagem do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 0,5 minutos. sobre um substrato de estrutura de superfície com padrão definido.....	60

- Figura 4.11** – *Imagem do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 1,5 minutos sobre um substrato de estrutura de superfície com padrão definido..... 60*
- Figura 4.12** – *Imagem do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 2,5 minutos sobre um substrato com estrutura de superfície com padrão definido..... 61*
- Figura 4.13** – *Imagem do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 4,0 minutos sobre um substrato com estrutura de superfície com padrão definido..... 61*
- Figura 4.14** – *Imagem do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 10,0 minutos sobre um substrato com estrutura de superfície com padrão definido..... 62*
- Figura 4.15** – *Imagem do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 15,0 minutos sobre um substrato com estrutura de superfície com padrão definido..... 62*
- Figura 4.16** – *Comportamento da rugosidade da superfície polimérica em função do tempo de deposição..... 63*
- Figura 4.17** – *Imagem Tridimensional do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 10,0 minutos, onde o mesmo acompanha o perfil do substrato com estrutura de superfície com padrão definido..... 64*

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - <i>Parâmetros operacionais do sistema</i>	46
Tabela 4.1 - <i>Vibrações Moleculares do Acetileno Polimerizado</i>	50

LISTA DE SÍMBOLOS

P – Pressão

F – Fluxo de monômero

W – Potência aplicada à descarga

$r.f.$ – Rádio-frequência

P_i – Pressão inicial

P_0 – Pressão de operação menor a pressão antes da descarga

N – Número de ligações químicas por unidade de volume

b - Constante de proporcionalidade dependente do tipo de ligação, composição estrutura do material.

a - Coeficiente de absorção

w - Frequência do fóton da radiação infravermelha

g_s – Energia de superfície do sólido

g_{LV} – Tensão superficial do líquido em equilíbrio com vapor

g_{SL} – Energia de superfície sólido-líquido

q - Ângulo de contato entre a gota e a superfície

DG – Variação na energia de superfície

DA – Superfície varrida pelo líquido

\tilde{O}_s – Pressão de espalhamento de equilíbrio

R – Constante universal dos gases perfeitos

T – Temperatura de equilíbrio do sistema

p_0 – Pressão de equilíbrio do vapor

p – Pressão local

G - Concentração superficial de vapor adsorvido

S – Coeficiente de espalhamento

W_a – Trabalho de adesão

g^p – Componentes não-dispersivas polares

g^d – Componentes dispersivas apolares

AFM – Microscópio de Força Atômica

InP – Fosfeto de Índio

C – Carbono

H - Hidrogênio

O – Oxigênio

C₂H₂ - Acetileno

Rs – Rugosidade do substrato

TEIXEIRA, ANA PAULA G. C. *Caracterização topográfica e estrutural de filmes poliméricos provenientes de Acetileno (C_2H_2) depositados a plasma sobre substratos lisos e rugosos.* Guaratinguetá, 2003, 71p. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

RESUMO

Filmes poliméricos obtidos ou processados a plasma têm sido objeto de muita pesquisa, devido às suas características peculiares que os tornam promissores e por vezes únicos em diversas aplicações tecnológicas e industriais.

Este trabalho apresenta os resultados de um estudo que objetiva a investigação da evolução temporal do perfil topográfico de superfície de filmes produzidos por processos a plasma a partir do Acetileno. São apresentados resultados sobre a estrutura molecular e propriedades como rugosidade e molhabilidade dos filmes poliméricos.

O experimento foi realizado num reator a plasma, cilíndrico de pyrex, excitado indutivamente por rádio-frequência. O plasma foi gerado a partir do monômero Acetileno numa pressão de 100mTorr, excitado por uma rádio-frequência (13,56MHz) à 35W de potência.

Deposições foram realizadas sobre substratos de InP com dois tipos de perfis de superfície: com padrão bem definido e sem definição.

Para caracterização dos filmes foram utilizadas diferentes técnicas de diagnósticos: espectroscopia infravermelha para o estudo da estrutura molecular, medida de ângulo de contato e energia de superfície através de um goniômetro e microscopia de força atômica (AFM) para o estudo de topografia de superfície dos filmes.

Os resultados indicaram que a estrutura dos filmes permaneceu constante independente do tempo de deposição. O caráter hidrofílico dos filmes foi mantido ao longo do tempo, com o ângulo de contato medido em torno de 50°. A microscopia

(AFM) mostrou as estruturas nanométricas da superfície dos filmes e ainda a rugosidade e a espessura dos mesmos.

A constância média no valor do ângulo de contato medido e a constância da estrutura química dos filmes sugerem que a rugosidade da superfície dos mesmos seja também constante. Esta influência é comprovada pelas imagens e rugosidade obtidas através de AFM. As imagens revelam que numa escala nanométrica e micrométrica, as superfícies dos filmes poliméricos reproduzem as mesmas características da superfície do substrato.

Em síntese, os filmes poliméricos obtidos a partir do Acetileno sobre substratos de InP são hidrofílicos independente dos perfis da superfície dos substratos utilizados. Apresentam estruturas químicas similares e revelam uma propagação da superfície do substrato para a superfície de filmes poliméricos, independente do tempo de deposição.

PALAVRAS-CHAVE: plasma, polímero, perfil topográfico, estrutura molecular, microscopia de força atômica, espectroscopia por infravermelho.

TEIXEIRA, ANA PAULA G. C. *Topographical and structural characterization of plasma polymeric films coming of Acetylene (C₂H₂) deposited on flat and rough substrates.* Guaratinguetá, 2003, 71p. Dissertação (Mestrado em Física)– Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

ABSTRACT

Considerable efforts have been made by the international community to study plasma polymeric films motivated by interesting features of these films in technological and industrial applications.

The present work reports the investigation on the time evolution of topographic profile of the surface of films produced by plasma processing with Acetylene. The results on the study of molecular structure and properties such as roughness and wettability were reported as well.

The experiment was performed in a cylindrical Pyrex plasma reactor in inductively coupled configuration. The plasma was generated in Acetylene at 100mTorr with a 35W power supply connected to a circular antenna around discharge tube.

Depositions were performed on InP substrate with a well defined and undefined profile pattern of the surface. To characterize the films, different techniques were applied: Fourier Transform Infrared Spectroscopy to study molecular structure, goniometer to measure contact angle and surface energy and Atomic Force Microscopy (AFM) to study the topography of the films.

The results indicated that the structure of the films were the same, i.e., independent of the time used to produce the film. High hydrophilic films were obtained with contact angle around 50°. The AFM showed the nanoscale structure of the films surfaces and values of film thickness as well. Approximate same value of contact angle and chemical structure in the films suggested same roughness on its surface. This was confirmed by observations with AFM.

The images of microscale structure of film surface shows that original topography of the substrate are reproduced on the film.

In conclusion, polymeric thin films on the InP substrate produced with Acetylene plasma are hydrophilic for well defined and undefined profile pattern of substrate surface. They have also similar chemical structure. The topology of the film surface reveals that the original topography of the substrate surface are reproduced on the film structure.

WORD-KEY: plasma, polymer, topographic profile, molecular structure, atomic force microscopy, infrared spectroscopy

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A polimerização a plasma tem se mostrado uma técnica bastante eficiente para a produção de filmes finos orgânicos, que hoje apresentam uma vasta gama de aplicações tecnológicas, desde sensores óticos a recobrimentos de superfícies de interesse nas indústrias de alimentos, fármacos e biomateriais, entre outras (D'Agostino, 1990, Biederman & Osada, 1992). Esta técnica de polimerização permite que as estruturas moleculares de seus polímeros sejam densas com relação às altas ramificações e entrelaçamentos de suas cadeias (Yasuda, 1985). Tal característica faz com que os filmes poliméricos sejam bastante resistentes a meios agressivos, não sendo solúveis em ambientes ácidos e básicos.

No próprio processo polimerizante, a interação do plasma com a superfície onde o filme está sendo crescido, promove transferência de energia, tal que a aderência entre a superfície do polímero depositado sobre a superfície do substrato onde ele é crescido é bastante alta, motivo que amplia seu rol de aplicações (Morinara & Asano, 1992, Shiosawa et. al, 1991, Mota et. al, 1995, Petash et. al, 1993).

Embora a polimerização a plasma já esteja bem difundida, as reações químicas no interior do plasma são ainda pouco compreendidas e isto tem sido um limitador para uma completa compreensão do mecanismo de deposição polimérica (Yasuda, 1985, Biederman & Osada, 1992, Konuma, 1992, Inagaki, 1996, Ratner & Castner, 1997).

Com o presente trabalho, busca-se contribuir com o processo de deposição polimérica a partir da investigação da evolução da topografia do polímero depositado sobre substratos de topografias conhecidas. Em particular, foi utilizado o Acetileno como monômero de partida para a formação do polímero. A partir deste ponto, os principais objetivos foram:

- Reconhecer a estrutura molecular do filme fino polimérico e verificar se ela depende do tempo de deposição.
- Investigar o caráter hidrofílico ou hidrofóbico do polímero e se sua energia de superfície está sendo influenciada pelo tempo de deposição.

- Investigar a evolução temporal do perfil topográfico do filme polimérico, quando depositado sobre superfícies lisas e rugosas.

Para tanto, foi utilizado o Acetileno como meio orgânico sobre o qual, o plasma propiciou a formação dos filmes finos poliméricos, visto que este tipo de gás permite a síntese de um polímero de grande aderência a qualquer tipo de substrato, previamente limpo.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - A Formação do Polímero a Plasma

Polímeros são materiais formados por repetições de unidades moleculares, tal como indica a palavra “poli”+“meros”, onde “meros” são as unidades oriundas de um determinado monômero, que é o elemento de partida para a formação do polímero. Normalmente, o monômero é um líquido, vapor ou gás orgânico. Ele ainda pode estar misturado a um elemento inorgânico. A obtenção do polímero ocorre normalmente por mecanismos químicos convencionais, resultando em materiais constituídos de estruturas moleculares químicas regulares e bem comportados (Shirakawa & Ikeda, 1971). Todavia, ele também pode ser obtido por vias físicas, que, no entanto, formam materiais constituídos de estruturas moleculares pouco ordenadas, quando comparadas com as estruturas dos polímeros sintetizados quimicamente, a partir de um mesmo tipo de material, onde a notação “poli+meros” não se caracteriza tão fortemente é conhecido como POLIMERIZAÇÃO A PLASMA.(Yasuda,1985). Nesse processo, além da estrutura molecular, também a composição química do polímero formado, pode ser bem diferente daquela de um polímero convencional, obtido do mesmo tipo de monômero.

Enquanto se mantém a descarga, três mecanismos coexistem durante o processo de polimerização: *polimerização induzida pelo plasma*, *polimerização a plasma* e *ablação*. Esses mecanismos estão esquematicamente representados na figura 2.1.

Na polimerização a plasma, o polímero pode ser sintetizado pelo plasma e resultar num polímero convencional e não convencional. Quando o processo polimerizante resulta num polímero convencional, onde as estruturas moleculares e composições químicas são bem definidas e ordenadas, diz-se que este mecanismo é chamado de *polimerização induzida pelo plasma*, também conhecida como polimerização molecular, onde o polímero é formado a partir da união de unidades moleculares, tendo como resultado um polímero com estruturas química e molecular parecidas com a do monômero de partida. No entanto, este processo apesar de ser teoricamente previsto, ele dificilmente produz um polímero de natureza convencional

igual ou semelhante ao polímero sintetizado por via química. A razão disto é que o próprio plasma polimerizante, por ter energia bem superior à energia necessária para formar o polímero por via química, acaba destruindo o polímero antes mesmo de ele ser depositado sobre alguma superfície.

Já o polímero não convencional, ou seja, aquele sintetizado via plasma, pode ser encontrado na forma de filme fino e/ou pó. (Mota, 1992). Para tanto, tipicamente os elétrons do plasma, oriundos do processo de descarga elétrica no monômero, possuem uma energia cinética média em torno de 1 a 6eV, o que corresponde a um plasma de baixa temperatura (Chapman,1980). Os elétrons provocam processos de excitação, ionização e ruptura nas ligações químicas do material orgânico gerando espécies ativas tais como íons, átomos, moléculas excitadas e radicais livres. Este conjunto de espécies, subsequentemente, desencadeará reações químicas no plasma envolvendo principalmente radicais livres cuja concentração é aproximadamente seis ordens de grandeza maior que a de íons (Bell & Shen, 1974). O polímero na forma sólida resulta então da recombinação destas espécies, principalmente de radicais livres, produzindo elementos sólidos que podem ocorrer tanto na fase gasosa quanto em qualquer contato com qualquer parede no interior do reator. As estruturas moleculares destes polímeros são muito diferentes daqueles dos polímeros convencionais e também muito diferentes das estruturas moleculares do monômero de partida, não sendo regulares e gerando materiais compostos de cadeias altamente ramificadas e entrelaçadas Este tipo de formação de polímero no ambiente do plasma recebe o nome de *polimerização a plasma*.

O terceiro mecanismo provocado pelo plasma, chamado de *ablação*, é responsável por um efeito de retirada de material da superfície do substrato durante o crescimento do polímero. O efeito da ablação é mais proeminente quando se trata de polímeros provenientes de espécies orgânicas contendo elementos reativos como flúor, cloro e oxigênio na estrutura molecular do monômero orgânico ou quando esses elementos são introduzidos junto com gás orgânico no meio polimerização.

A ablação pode ocorrer tanto por “sputtering” quanto por “etching” do polímero. A ablação por “sputtering” é causada pelo impacto dos íons mais pesados do plasma com a superfície do polímero, acarretando ejeção de material na forma de

espécies atômicas ou fragmentos moleculares. Na ablação por “etching”, há reação química entre as espécies reativas e o polímero, formando espécies voláteis que desorvem do filme polimérico.

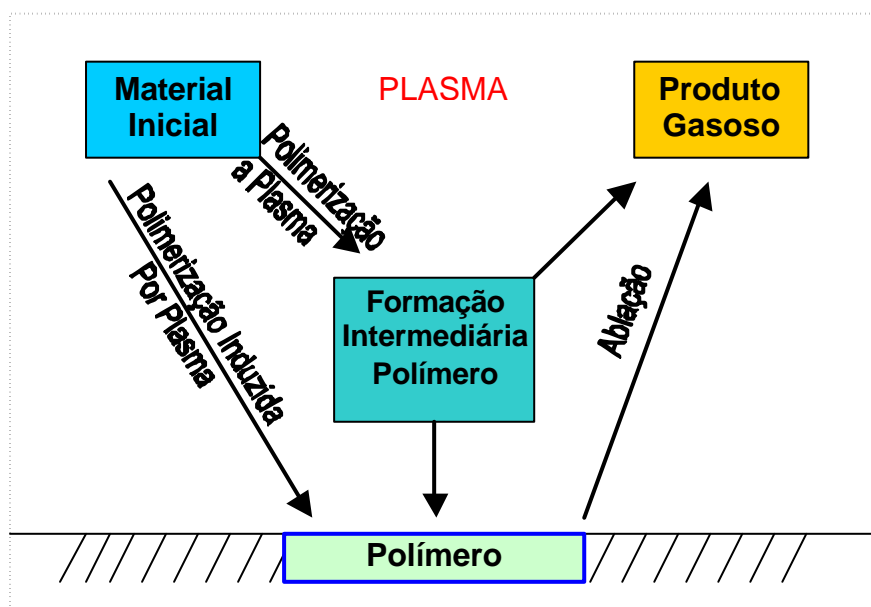


Figura 2.1 – Mecanismos envolvidos na polimerização.

Os mecanismos de polimerização induzida pelo plasma e de polimerização a plasma apresentam ainda uma diferença significativa entre eles: há liberação de gases como subproduto da descarga durante a polimerização a plasma, fato que não ocorre durante a polimerização induzida por plasma.

Ablação e polimerização ocorrem simultaneamente durante a síntese do filme polimérico. A taxa de deposição do filme é então a diferença entre a taxa de polimerização e a taxa de ablação.

Podemos afirmar que a taxa de deposição de um filme polimérico depende, num mesmo reator, dos seguintes fatores: natureza do monômero utilizado na descarga, pressão P , fluxo de monômero F e a potência W aplicada à descarga. Entretanto, deve ser lembrado que os parâmetros geométricos (forma do reator e dos eletrodos) desempenham um papel muito importante na taxa de deposição do filme polimérico, R , sendo que diferentes reatores normalmente apresentam diferentes valores de R para um mesmo monômero mesmo se os valores de P , F , e W forem os mesmos. A dependência entre esses parâmetros é extensivamente discutida por Yasuda (1979).

O plasma pode ser sustentado por campos elétricos contínuos ou alternados de baixa e alta frequência. Descargas assistidas por campos magnéticos também são empregadas. As configurações mais comuns de eletrodos para a produção do plasma são as configurações de eletrodos circulares e paralelos, internos a câmara ou anéis metálicos paralelos, circundando a câmara de material não metálico. Sistemas de polimerização mistos, combinando diversos modos, tensão contínua, r.f. e campos magnéticos também têm sido empregados.

Tipicamente as taxas de deposição polimérica são maiores em sistemas de r.f. do que em sistemas de tensão contínua. Excitações desse tipo promovem maiores taxas de dissociação de moléculas do monômero. Numa excitação por tensão contínua, é necessário um constante aumento da energia aplicada ao sistema para se manter a densidade de corrente no plasma. Isto ocorre porque a resistência do filme que está sendo crescido é somada à resistência do plasma. Estando a última aumentando de acordo com o aumento da espessura do filme, e sendo a mesma muito maior que a resistência do plasma, a densidade de corrente vai se tornando cada vez menor, necessitando de um constante aumento de energia para ser mantida constante. Porém, é muito difícil manter o controle dessa variação de energia. A taxa de deposição em função da frequência aplicada tem motivado alguns estudos (Yasuda, 1985; Claude et al, 1987) e observa-se que não aumenta monotonicamente com a frequência para uma mesma potência aplicada. Entretanto, o uso de frequências na faixa de microondas produz em geral taxas de polimerização muitas vezes maior que por rádio-frequência. (Claude et al, 1987).

Quanto à pressão, antes do início do processo de polimerização, o monômero é introduzido no reator e mantido à pressão inicial (P_i). Em geral, ao se iniciar a descarga, o sistema passa de uma pressão P_i para uma pressão de operação P_0 menor que a pressão antes da descarga acionada. P_0 é tanto menor que P_i quanto mais rápida for a polimerização, a qual depende do tipo de monômero a ser polimerizado. A pressão do sistema diminui em consequência de parte do material (gás ou vapor orgânico) se transformar em polímero no reator e sobrar menos gás para ser bombeado. É importante mencionar que a pressão, fluxo e potência são parâmetros dependentes entre si e, em conjunto, influenciam a taxa de deposição polimérica.

2.2 - Espectroscopia de Infravermelho

Na natureza as moléculas são formadas por átomos unidos por ligações químicas, que se encontram em constante estado vibracional e estas ligações químicas que unem os átomos podem ser representadas por sistemas massa/mola que vibram segundo frequências características. Cada vibração poderá ser relacionada com uma banda de absorção de radiação, cuja intensidade depende da quantidade de grupos absorventes e dos seus respectivos momentos dipolares. Assim, as frequências vibracionais ocorrerão em vários comprimentos de onda que estarão na região infravermelha do espectro eletromagnético (Hannah, 1984). Esta região é conhecida como região fundamental e se situa entre 2,0 e 2,5 μm , que em número de onda por centímetro, equivale de 5000 a 400 cm^{-1} .

Cada vibração relacionada com uma banda de absorção terá como característica seu número de onda e sua intensidade que se alteram em diferentes moléculas, em decorrência da absorção da radiação infravermelha, em virtude do fenômeno de ressonância entre a radiação incidente e o grupo em estudo.

As vibrações moleculares são classificadas em duas classes: vibrações tipo estiramento ou ainda conhecidas como esticamento e vibrações tipo deformação. As vibrações tipo esticamento caracterizam-se por oscilações rítmicas ao longo do eixo de ligação entre dois átomos, ao passo que nas vibrações do tipo deformação ocorrem variações angulares nos ângulos de ligações. A figura 2.2 ilustra um esquema destas duas classes de vibrações moleculares.

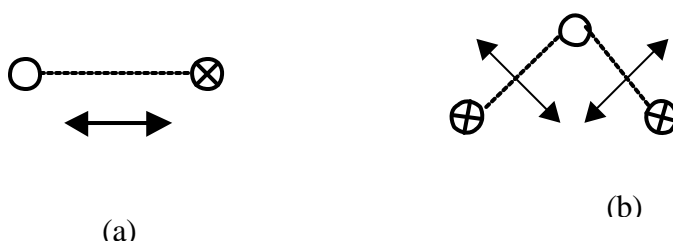


Figura 2.2 - *Figura 2.2a representa uma vibração tipo esticamento enquanto a figura 2.2b representa uma vibração tipo deformação.*

A vibração do tipo esticamento é caracterizada como modo simétrico e modo assimétrico, ambos esquematizados na figura 2.3.

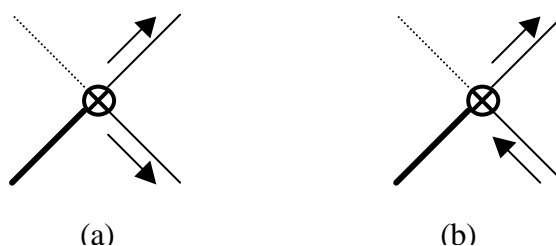


Figura 2.3 – A figura 2.3a mostra uma representação esquemática de uma vibração simétrica e a figura 2.3b, uma vibração de esticamento assimétrico.

Nas vibrações angulares temos quatro tipos a destacar, como ilustra a figura 2.4.

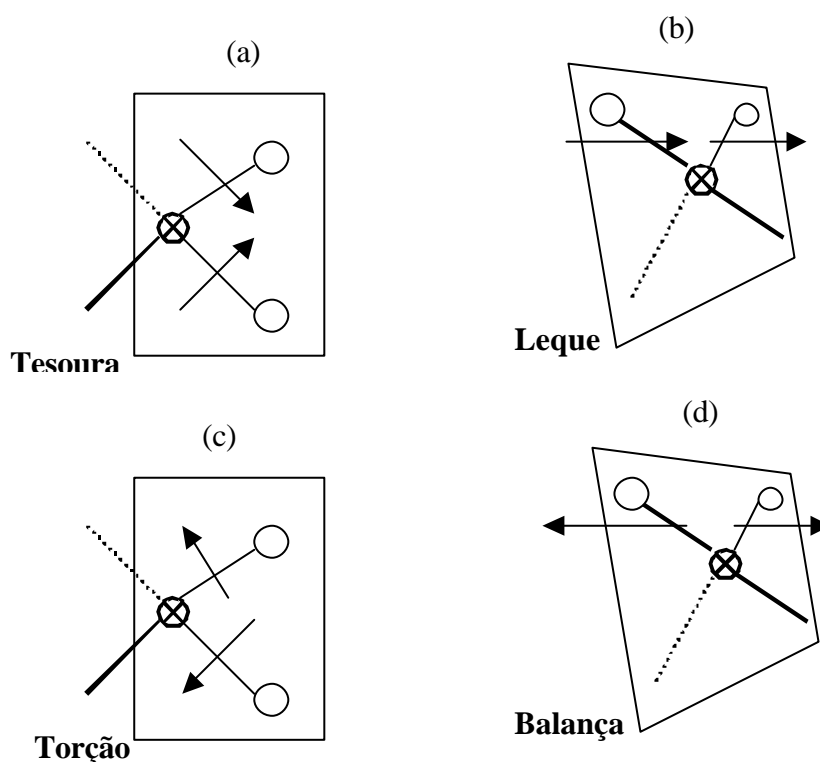


Figura 2.4 – Representação esquemática dos tipos de vibrações angulares. Em 2.4a, temos o tipo tesoura, em 2.4b o tipo leque, em 2.4c o tipo torção e em 2.4 d o tipo balança.

Para a maioria dos materiais comuns, o espectro infravermelho de um elemento desconhecido ou que esteja sendo caracterizado, pode ser identificado através de comparação entre espectros infravermelhos catalogados em biblioteca própria. Quando

os materiais são menos comuns, a estrutura molecular do material desconhecido, será definida e caracterizada, a partir de uma combinação de técnicas, tal que o espectro infravermelho precisará ser combinado com espectros de ressonância magnética nuclear, de massa, de emissão/difração de raios – X e alguns outros, além de um formalismo algébrico de teoria de grupo apropriado ao estudo da interação radiação-matéria.

O espectro infravermelho pode ser obtido através da interação da radiação infravermelha com vários estados físicos da matéria e as informações nele contidas são de natureza qualitativa e quantitativa. Para se quantificar a concentração de uma determinada ligação química ou elemento químico num grupo funcional dentro de uma banda de absorção, parte-se do princípio de que num gás rarefeito onde não há interações entre as moléculas, a absorção, numa banda é linearmente proporcional à concentração deste gás. Este mesmo princípio pode ser estendido para se encontrar a concentração de grupos funcionais em filmes finos poliméricos, em cujo espectro surgem as bandas de absorção, que para uma determinada espécie é dada pela relação (2.1) (Wooten, 1972).

$$N = \beta \int_{\text{banda}} \frac{a(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.1)$$

Sendo:

N = número de ligações químicas por unidade de volume.

β = constante de proporcionalidade dependente do tipo de ligação, composição e estrutura do material.

ω = frequência do fóton da radiação infravermelha.

α = coeficiente de absorção determinado na banda correspondente

2.3 Ângulo de Contato, Energia de Superfície e Trabalho de Adesão.

Embora este parâmetro seja uma grandeza macroscópica, revela características em nível microscópico da superfície em estudo, como a energia de superfície. Do

ponto de vista macroscópico, define a propriedade *Molhabilidade* de uma superfície por um determinado líquido, revelando o caráter *Hidrofóbico/Hidrofílico* quando líquido em questão é a água (Honda, 2003).

O conhecimento desta propriedade tem grande relevância quando se trabalha com processos de recobrimento de materiais como pinturas e tratamentos anticorrosivos, sendo de fundamental importância no estudo da adesão entre diferentes materiais. Uma situação onde a importância do conhecimento deste parâmetro é de grande relevância surge na aplicação de materiais na área biomédica. Na interação de implantes e catéteres com fluido biológico, a propriedade molhabilidade tem papel fundamental.

O ângulo de contato é definido no ponto de contato entre a tangente à gota e a tangente à superfície em análise. Sendo que as duas tangentes pertencem a um plano de simetria da gota, como pode ser visualizado na figura 2.5.

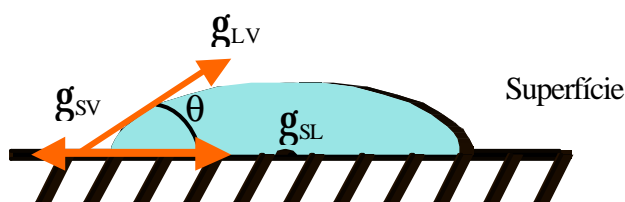


Figura 2.5 – Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura g_{SV} e g_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com vapor, respectivamente; g_{SL} é a energia da superfície sólido-líquido.

O ângulo de contato relaciona-se diretamente com a energia livre de superfície. O conceito de energia livre de superfície pode ser mais facilmente compreendido analisando-se uma interface líquido/gás como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição no sentido de minimizar a energia potencial do sistema. Se analisarmos uma molécula do interior do volume líquido, supondo-o homogêneo e em equilíbrio, definiremos uma distância média entre a molécula e os vizinhos próximos. Durante o processo para atingir o equilíbrio, as moléculas do líquido próximas à interface, experimentam forças dirigidas para dentro do volume líquido, devido ao desbalanceamento de forças, conseqüente da descontinuidade na interface, como ilustrado na figura 2.6. Ao se

estabelecer o equilíbrio observa-se um aumento na distância média entre as moléculas pertencentes a esta região do líquido em relação às distâncias médias de moléculas pertencentes ao volume interior do líquido. Para se estabelecer esta configuração final de moléculas, trabalho foi realizado sobre aquelas moléculas deslocadas para regiões mais interiores do volume líquido. Este trabalho resulta numa energia potencial que é denominada energia livre de superfície. Esta análise é válida para qualquer interface entre materiais.

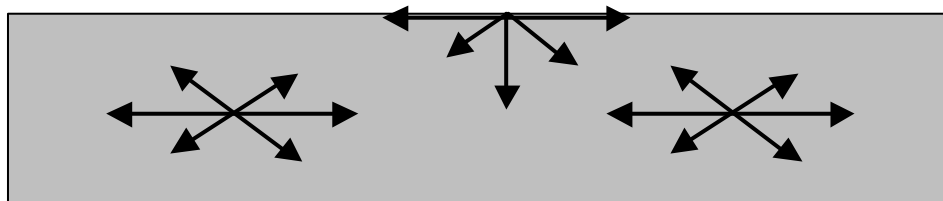


Figura 2.6 –Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.

As forças envolvidas interface sólido/gás são as de van der Waals envolvendo interações entre dipolos, dipolos induzidos e aquelas devido ao princípio de exclusão de Pauli. O ângulo de contato como definido anteriormente, envolve estas forças e a energia livre de superfície.

Quando o ângulo de contato é menor que 90° , diz-se que o material possui uma característica *hidrofílica*, e quando é maior que 90° , este possui uma característica *hidrofóbica*. Esta propriedade é denominada *Molhabilidade* do material.

Para um estudo analítico deste conceito, devemos observar que estão sempre presentes três interfaces: as interfaces líquido/vapor, sólido/líquido e sólido/vapor como mostradas na figura 2.5.

Um pequeno deslocamento de líquido sobre a superfície sólida, varrendo uma superfície ΔA , leva a uma variação na energia de superfície ΔG dada por:

$$\frac{\Delta G}{\Delta A} = g_{SL} - g_{SV} + g_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (2.2)$$

em que γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} são, respectivamente, as tensões interfaciais entre líquido e vapor, sólido e vapor e sólido e líquido.

Considerando a gota em repouso, isto é, no equilíbrio, temos:

$$\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A} = 0 \quad (2.3)$$

e, portanto

$$\mathbf{g}_{SL} = \mathbf{g}_{SV} + \mathbf{g}_{LV} \cos \mathbf{q} \quad (2.4)$$

Esta relação foi obtida por Young em 1805 (Kinlock 1995).

O termo \mathbf{g}_{SV} na equação (2.4) representa a energia de superfície de um substrato sólido, resultante da adsorção do vapor advindo do líquido e pode ser consideravelmente menor que a energia livre de superfície do sólido no vácuo, \mathbf{g}_S . Esta redução da energia de superfície do sólido quando coberto por uma camada de vapor tem sido definido conceituando-se uma pressão de espalhamento de equilíbrio, Π_S , tal que quando o vapor pode ser considerado um gás ideal é dado por:

$$\Pi_S = RT \int_0^{p_0} \Gamma d(\ln p) \quad (2.5)$$

Sendo R a constante universal dos gases perfeitos, T a temperatura de equilíbrio do sistema, p_0 a pressão de equilíbrio do vapor, p a pressão local do vapor e Γ a concentração superficial de vapor adsorvido.

A equação de Young (2.2) pode ser reescrita como:

$$\mathbf{g}_S = \mathbf{g}_{SL} + \mathbf{g}_{LV} \cos \mathbf{q} + \Pi_S \quad (2.6)$$

Quando $\theta > 0^\circ$ o líquido não se espalha sobre a superfície do sólido, mas quando $\theta = 0^\circ$ o líquido se espalha sobre a superfície, livremente. A taxa com a qual

isto ocorre, depende de fatores como viscosidade do líquido e da rugosidade da superfície do sólido.

Portanto para um espalhamento espontâneo temos:

$$g_s \geq g_{SL} + g_{LV} \quad (2.7)$$

$$g_s \geq g_{SL} + g_{LV} + \Pi_s \quad (2.8)$$

Este critério pode também ser expresso em termos do coeficiente de espalhamento, S , definido como:

$$S = g_{SV} - g_{SL} - g_{LV} \quad (2.9)$$

ou ainda como:

$$S = g_s - g_{SL} - g_{LV} - \Pi_s \quad (2.10)$$

Portanto, um líquido se espalhará espontaneamente e molhará completamente uma superfície sólida quando $S \leq 0$. Na realidade é possível fazer com que um líquido se espalhe ainda quando $\theta > 0^\circ$, porém, neste caso haverá a necessidade da aplicação de uma pressão ou força sobre a gota para que a mesma se espalhe sobre a superfície do sólido.

Pode-se definir o trabalho de adesão, W_a (Rabockai, 1979), o negativo da energia de adesão, entre o sólido e o líquido através da equação de Dupré (MA et al, 2000).

$$W_a = g_{LV} + g_s - g_{SL} \quad (2.11)$$

Combinando-se (2.2) e (2.11) obtém-se a equação de Young-Dupré:

$$W_{LV} = g_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (2.12)$$

A utilidade desta equação está no fato de mesma envolver duas grandezas com relativa facilidade e precisão, θ e a tensão superficial do líquido g_{LV} .

Quando $\cos \theta = 1$,

$$W_a = 2g_{LV} \quad (2.13)$$

A quantidade $2g_{LV}$, ou seja, o dobro da tensão superficial, é denominada trabalho de coesão do líquido (Sell & Mewmann, 1996). Portanto o ângulo de contato igual a zero se observa quando o trabalho de adesão líquido – sólido iguala, ou supera o trabalho de coesão do líquido. Assim, o líquido se espalha pela superfície sólida quando as forças de atração líquido – sólido igualam ou superam as forças de atração líquido – líquido. Por outro lado, quando $\theta = 180^\circ$, tem-se $\cos \theta = -1$ e o trabalho de adesão líquido – sólido é zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas faces.

Fowkes (1964) propôs que a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições de interações dispersivas (γ^p):

$$g = g^d + g^p \quad (2.14)$$

Fowkes afirmou ainda que apenas interações dispersivas eram importantes através da interface e contribuiriam para o trabalho de adesão, como expresso pela média geométrica da energia de superfície dispersiva:

$$W_a = 2(g_s^d g_{LV}^d)^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

Com isto, a equação de Young-Dupré pode ser escrita:

$$\mathbf{g}_{LV}(1 + \cos \mathbf{q}) = 2(\mathbf{g}_S^d \mathbf{g}_{LV}^d)^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

Esta última equação fornece um método para estimar o valor de \mathbf{g}_S^d e não da energia total \mathbf{g}_S , a partir de uma única medida do ângulo de contato, onde apenas forças dispersivas atuam no líquido, como é o caso de hidrocarbonetos líquidos, por exemplo.

Owens e Wendt (1969) e Kaelble (1970) estenderam a equação de Fowkes para uma forma mais geral:

$$W_a = 2(\mathbf{g}_S^d \mathbf{g}_{LV}^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\mathbf{g}_S^p \mathbf{g}_{LV}^p)^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

que, combinada com (2.16), fornece:

$$\mathbf{g}_{LV}(1 + \cos \mathbf{q}) = 2(\mathbf{g}_S^d \mathbf{g}_{LV}^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\mathbf{g}_S^p \mathbf{g}_{LV}^p)^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

onde os sobrescritos d referem-se às componentes de dispersão (não polar) e p às componentes polares (não dispersivas) incluindo todas as interações entre o sólido e o líquido, tais como dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo, pontes de hidrogênio, etc.

Esta última é conhecida como aproximação da média geométrica e fornece uma maneira de estimar a energia de superfície de um sólido. Utilizando-se para tal dois líquidos com \mathbf{g}_{LV}^d e \mathbf{g}_{LV}^p conhecidos, com a medida do ângulo de contato pode-se facilmente determinar \mathbf{g}_S^d e \mathbf{g}_S^p resolvendo a equação (2.8).

Baseado na média harmônica e adição de forças, Wu (1971) propôs a seguinte equação:

$$\mathbf{g}_{LV}(1 + \cos \mathbf{q}) = \frac{4\mathbf{g}_S^d \mathbf{g}_{LV}^d}{\mathbf{g}_S^d + \mathbf{g}_{LV}^d} + \frac{4\mathbf{g}_S^p \mathbf{g}_{LV}^p}{\mathbf{g}_S^p + \mathbf{g}_{LV}^p} \quad (2.19)$$

WU (1980) afirmou que este método, conhecido como harmônico, pode ser aplicado com exatidão entre polímeros e entre o polímero e um líquido qualquer.

2.4 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é uma técnica utilizada para se obter detalhes, em nível atômico, da topografia de uma superfície. Fazendo parte de uma grande família de técnicas de análise de propriedades de superfícies em geral, conhecida como família SPM (Scanning Probe Microscopes), fazendo referência ao princípio geral de funcionamento, que consiste de se fazer a varredura de uma determinada superfície por meio de uma ponta de prova.

A Microscopia de Força Atômica é uma variação da técnica de varredura utilizada por essa família, possibilitando a geração de imagens digitais em três dimensões que representam aspectos de superfícies em geral, em nível atômico. Microscópios do tipo SPM são muito úteis quando se deseja estudar as propriedades de determinadas superfícies, incluindo o seu perfil topográfico.

O AFM pode contribuir substancialmente no estudo de fenômenos de superfícies/interfaces, na medida que permite avaliar interações entre espécies ali presentes, bem como efeitos da estrutura e da composição das interfaces em processos como adesão, absorção, interpenetração de cadeias poliméricas, entrelaçamento e formação de ligações química (MICROSCOPIA...,2002).

A figura 2.7 ilustra a interação entre os átomos da superfície e da ponta de prova do microscópio.

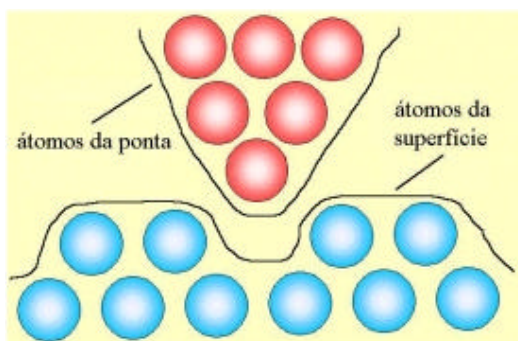


Figura 2.7 - Interações entre os átomos da ponta de prova do microscópio e os da superfície da amostra que se deseja estudar (MICROSCOPIA...,2002)

Num Microscópio de Força Atômica a varredura de uma determinada superfície é realizada por meio de uma agulha fina, denominada ponta de prova, montada em uma haste que pode se mover (braço). A superfície da amostra é “varrida”, podendo-se

assim avaliar as forças de interação entre a agulha e a superfície em questão. Com a ajuda de recursos computacionais (softwares específicos), esses resultados são traduzidos em imagens em três dimensões e exibidas na tela de um computador.

A figura 2.8 mostra, resumidamente, um esquema representativo de um Microscópio de Força Atômica.

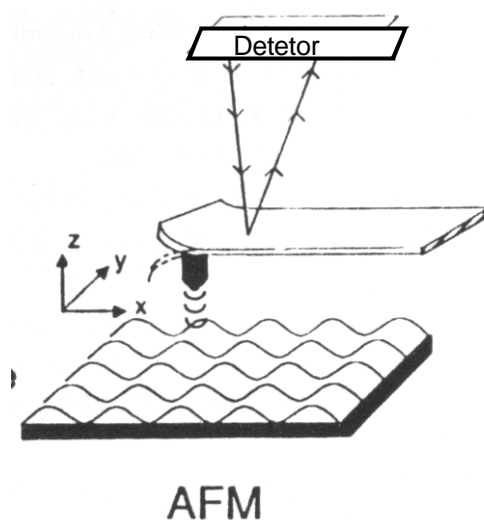


Figura 2.8 - Representação de um Microscópio de Força Atômica, adaptada de Adamson & Gast (1997).

As forças envolvidas em tais interações podem ser de diversos tipos, mas basicamente podem ser resumidas a dois tipos fundamentais: as forças de atração e as forças de repulsão. Esses dois tipos de força caracterizam os modos básicos de operação de um AFM: o modo contato, o modo não-contato, respectivamente, além do modo contato intermitente.

A dependência das forças entre o braço do microscópio e a superfície da amostra a ser analisada versus a distância entre a agulha e a amostra, também conhecida como curva de van der Waals é mostrada na figura 2.9.

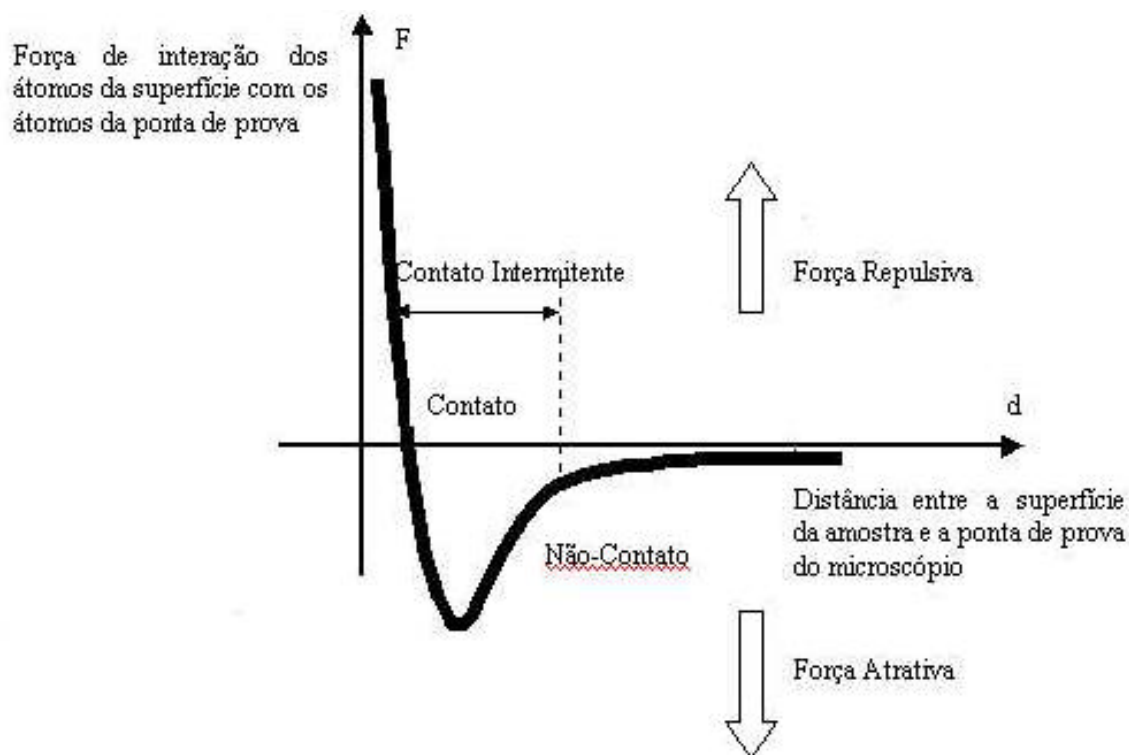


Figura 2.9 - Curva de van der Waals (interações entre ponta e superfície em função da distância entre elas).

No modo contato, o braço do microscópio, também chamado de cantilever ou alavanca, é mantido a poucos angstroms da superfície da amostra que se deseja estudar, e as forças entre o braço e a amostra são de origem repulsiva.

No modo não-contato, o braço fica posicionado em distâncias da ordem de 100 angstroms da superfície em questão, e as forças entre o braço e a superfície da amostra são de origem atrativa.

O modo contato intermitente é similar ao modo não-contato, exceto que a agulha toca suavemente a superfície da amostra, sendo que esses toques não são contínuos.

Na figura 2.10 é mostrado um esquema didático de funcionamento de um Microscópio de Força Atômica, utilizando um “scanner” de material piezoelétrico.

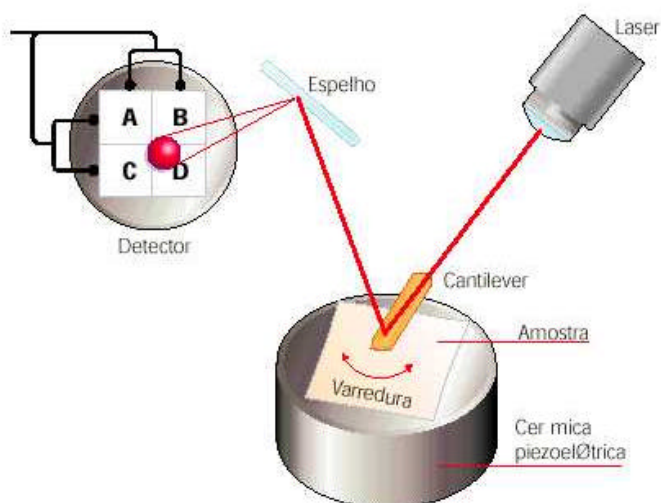


Figura 2.10 - Um esquema didático ilustrando o princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica (MICROSCOPIA...,2002).

Pela figura 2.10, pode-se perceber que a amostra da superfície que se deseja estudar é colocada sobre um suporte de material cerâmico piezoelétrico, que serve para posicioná-la. Normalmente, a variação da altura do suporte de material piezoelétrico é uma informação fundamental para o processo de formação da imagem representativa da superfície. A superfície da amostra é “varrida” pela agulha que está presa a um braço ou haste, onde irá incidir um feixe de laser. O feixe será então refletido para um espelho e levado a um fotodetector.

A diferença de potencial medida pelo fotodetector pode ser levada a um amplificador, que tem sua saída conectada a um registrador gráfico ou computador para a tradução em deslocamento das diferentes posições da amostra (Helsen & Breme, 1998). Para tal fim, são utilizados softwares específicos, especialmente desenvolvidos para transformar esses deslocamentos em uma imagem tridimensional que irá representar a superfície.

É importante ressaltar aqui que a imagem obtida não é uma imagem real da superfície em questão, mas uma representação dela, o que nos fornece uma noção da sua topografia. Ou seja, a medida do perfil é uma representação do perfil real obtido efetuando-se as medidas com o uso de um Microscópio de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica permite também a manipulação de átomos presentes em uma superfície, tornando possível o armazenamento de informações em

superfícies muito pequenas (Helsen & Breme,1998), técnica conhecida na literatura como nanolitografia.

Um AFM pode efetuar também medidas de espessuras, e, com pequenas variações nele introduzidas, torna-se possível o estudo de cargas superficiais e até mesmo de propriedades ópticas e magnéticas de determinadas superfícies.

Vale ressaltar aqui que um exame completo de uma superfície consiste não somente em estudar a morfologia da mesma, mas em estudar diversas propriedades tais como rugosidade, dureza, atrito, rigidez, etc. Essas propriedades são de grande utilidade na pesquisa de novos materiais, em especial, a de revestimentos. Suas aplicações na indústria giram em torno desse aspecto. Na ciência dos materiais, AFM pode ser utilizada também para medidas de adesão, elasticidade e atrito da superfície e pode ser aplicada em superfícies orgânicas e inorgânicas e ainda em superfícies imersas em líquidos (Adamson & Gast, 1997).

Os modos de operação de um AFM estão definidos de acordo com as distâncias que separam a ponta de prova do AFM e a superfície da amostra que se deseja estudar. Essa distância é um parâmetro importante, pois irá definir as intensidades das forças de interação entre a ponta de prova e a superfície em questão.

Dentre as forças que atuam nessa interface (região de interação entre a ponta de prova e a superfície da amostra) podemos incluir as forças de van der Waals, forças eletrostáticas e forças capilares.

A seguir estão discutidos os três modos básicos de operação de um AFM.

2.4.1 - AFM Operando no Modo Contato

Quando o microscópio está operando no modo contato, a ponta de prova entra em um leve contato físico com a amostra que se deseja estudar.

Um “scanner” varre suavemente a superfície de uma amostra (a agulha pode se mover ao longo da amostra ou a amostra pode se deslocar em relação à agulha) e as forças de contato causam a deflexão do braço de acordo com as mudanças na topografia da amostra em questão.

Na curva de van der Waals da figura 2.9, pelo lado direito, podemos observar que os átomos da interface estão separados por uma distância grande, evidenciando uma força de atração fraca. A intensidade dessa atração vai aumentando à medida que agulha e amostra se aproximam, sendo que esse aumento deve continuar até que os referidos átomos estejam tão próximos ao ponto de seus elétrons começarem a se repelir eletrostaticamente. Essa repulsão eletrostática vai aumentando a medida em que a separação agulha/amostra continua a diminuir. A força vai a zero na situação em que os átomos da interface são separados por uma distância de pouquíssimos angstroms.

Quando a força total de van der Waals se torna positiva (repulsiva), os átomos estão em contato.

Para o modo contato, a curva de van der Waals apresenta-se bastante íngreme. Em consequência, a força repulsiva de van der Waals tende a neutralizar os efeitos da força que tenta fazer com que os átomos fiquem mais próximos. Para o AFM, isso significa que quando o braço empurra a agulha contra a amostra, o mesmo tende a se curvar, forçando os átomos da ponta a ficarem mais próximos da superfície da amostra.

Além da força repulsiva de van der Waals, outras duas forças estão geralmente atuando quando o microscópio está operando em modo contato:

- uma força capilar exercida por uma camada fina ou gotícula de água usualmente proveniente do ar atmosférico
- a força exercida pelo braço sobre a superfície da amostra

A força capilar faz com que as camadas de água se coloquem em torno da agulha, aplicando uma forte força atrativa, que tende a fazer com que a agulha fique em contato com a superfície. A intensidade dessa força depende muito da distância que separa agulha e amostra, mas geralmente possui valores da ordem de 10^{-8} N.

A força exercida pelo braço pode ser comparada com a força de uma mola comprimida. É uma força variável, tendo seu valor e sinal (repulsivo ou atrativo) dependendo da deflexão do braço da constante de sua mola.

Assim, a força total que a agulha de prova exerce sobre a superfície da amostra é a soma da força capilar com a força exercida pelo braço, sendo a resultante das duas

últimas balanceada pelas forças de van der Waals atuantes na interface agulha/amostra. A intensidade da força total que age sobre a amostra varia entre 10^{-8} N (com o braço afastado da amostra) até cerca de 10^{-7} ou 10^{-6} N.

A maioria dos microscópios do tipo AFM comerciais disponíveis hoje no mercado são capazes de detectar a posição do braço por meio de técnicas que utilizem interferência óptica. Existe também microscópios do tipo AFM que utilizam braços fabricados com material do tipo piezoresistivo, para que a deflexão possa ser detectada eletricamente. (Em materiais piezoresistivos a tensão mecânica de deformação causa uma mudança na resistividade do mesmo).

2.4.2 - AFM Operando em Modo Não-Contato

Como no modo contato, o modo não-contato de um AFM pode ser usado para se efetuar medidas da topografia de semicondutores bem como de bons condutores elétricos ou dielétricos.

No modo de operação não-contato de um AFM, a agulha de prova e a superfície da amostra a ser estudada são separadas a uma distância da ordem de 10 a 100 angstroms (essas distâncias podem ser observadas na curva de van der Waals da figura 2.9) e as forças que atuam entre os átomos presentes em ambas são de muito baixa intensidade, geralmente da ordem de 10^{-12} N. Assim, é mais difícil medir as intensidades dessas forças quando o AFM opera no regime não-contato do que quando o mesmo está operando no regime contato.

Além disso, quando o microscópio estiver operando no modo não-contato, é necessário que se utilize um braço de maior rigidez, porque braços mais macios podem ser puxados e forçados a entrarem em contato com a amostra.

Os pequenos valores de força e a maior rigidez do braço são fatores que dificultam a medição do sinal a ser enviado ao detector de posição. Assim, pode-se utilizar um esquema de detecção de corrente alternada para a operação do microscópio no modo não-contato.

Com o sistema de detecção de corrente alternada, o sistema vibra numa frequência de ressonância, que, tipicamente, varia entre 100 e 400 KHz, com uma

amplitude que pode variar de dez a centenas de angstroms. Quando a ponta vem para próximo da amostra, ocorrem variações na frequência de ressonância do sistema. As alterações na distância entre a superfície da amostra e a ponta de prova refletem as diferenças na topografia da superfície em questão (picos e vales).

Na operação do AFM em modo não-contato, o sistema monitora a frequência de ressonância ou amplitude vibracional do braço e a mantém constante com a ajuda de um sistema de alimentação que move o scanner para baixo e para cima, de acordo com as mudanças na topografia da amostra.

2.4.3 - AFM Operando no Modo Contato Intermitente

Para casos onde uma amostra é muito macia, podendo ser danificada pelo arraste da ponta sobre a amostra no modo contato, e ainda não possa ser contaminada pelo contato das mesmas, existe a alternativa de se utilizar um microscópio do tipo AFM que possa operar no modo contato intermitente.

O modo contato intermitente é muito similar ao modo não-contato, exceto que no modo intermitente a vibração da agulha do braço é trazida para mais próximo da amostra, sendo que esta última sofre toques suaves da agulha, porém esses toques não são contínuos.

A região de operação do modo contato intermitente está indicada na curva de van der Waals (figura 2.9). Como no modo não-contato, no modo contato intermitente a amplitude de oscilação ou frequência de ressonância do braço muda em resposta a variação da distância agulha/amostra, sendo obtida uma imagem representativa da superfície monitorando-se essas variações.

Algumas amostras podem ser melhor caracterizadas com o AFM operando no modo contato intermitente do que quando o microscópio opera no modo contato ou não-contato, porque o primeiro elimina os efeitos de forças laterais entre a agulha e a amostra, o que representa uma limitação dos outros dois modos. Esse modo de operação pode ser mais eficiente, por exemplo, em casos em que se deseja representar

superfícies em escalas muito grandes, pois esse modo é capaz de “acompanhar” maiores variações na topografia da amostra.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 - O Sistema de Deposição Polimérica

Os filmes finos poliméricos foram depositados no interior de um reator ou câmara de deposição de vidro pyrex, com formato cilíndrico, medindo 26 cm de altura por 18 cm de diâmetro. Na região central deste reator, encontrava-se um porta-amostras, sobre o qual foram colocados os substratos que serviram de base para a síntese dos filmes poliméricos.

O bombeamento do reator foi feito por um conjunto de duas bombas, sendo uma delas rotativa tipo palhetas de dois estágios, modelo Edwards, operando em até 12 m³/h e uma bomba difusora também Edwards, com velocidade de bombeamento da ordem de 600 l/s. Estas bombas abaixavam a pressão do sistema a valores da ordem de 10⁻⁵ Torr, quando então se injetava o monômero Acetileno na forma gasosa para o interior da câmara, passando ele por válvula do tipo agulha de precisão. A pressão antes da admissão do gás era controlada por medidores Pirani e Penning, da marca Edwards. Durante a etapa de polimerização que resultava na deposição polimérica, o sistema era bombeado apenas pela rotativa, pois o pré-vácuo e a limpeza do sistema já haviam sido feitos.

Após estabelecido o monômero no reator à pressão pré-determinada, o plasma polimerizante era então excitado. Para tanto, lançava-se mão de um conjunto gerador de rádio-frequência e casador de impedância, tendo o gerador a capacidade de fornecer ao sistema uma potência de 0 a 150W e operar na frequência de 13,56 MHz. Esta potência era entregue ao reator por meio da conexão gerador/casador a um par de eletrodos na forma de anéis circulares metálicos, dispostos paralelamente um ao outro, abraçando externamente a câmara de vidro. A fotografia mostrada na figura 3.1 ilustra os principais componentes do sistema de deposição polimérica onde foram confeccionados os filmes e a figura 3.2 apresenta um diagrama esquemático de todo o sistema.



Figura 3.1 – *Fotografia do sistema de deposição polimérica utilizado na confecção dos filmes.*

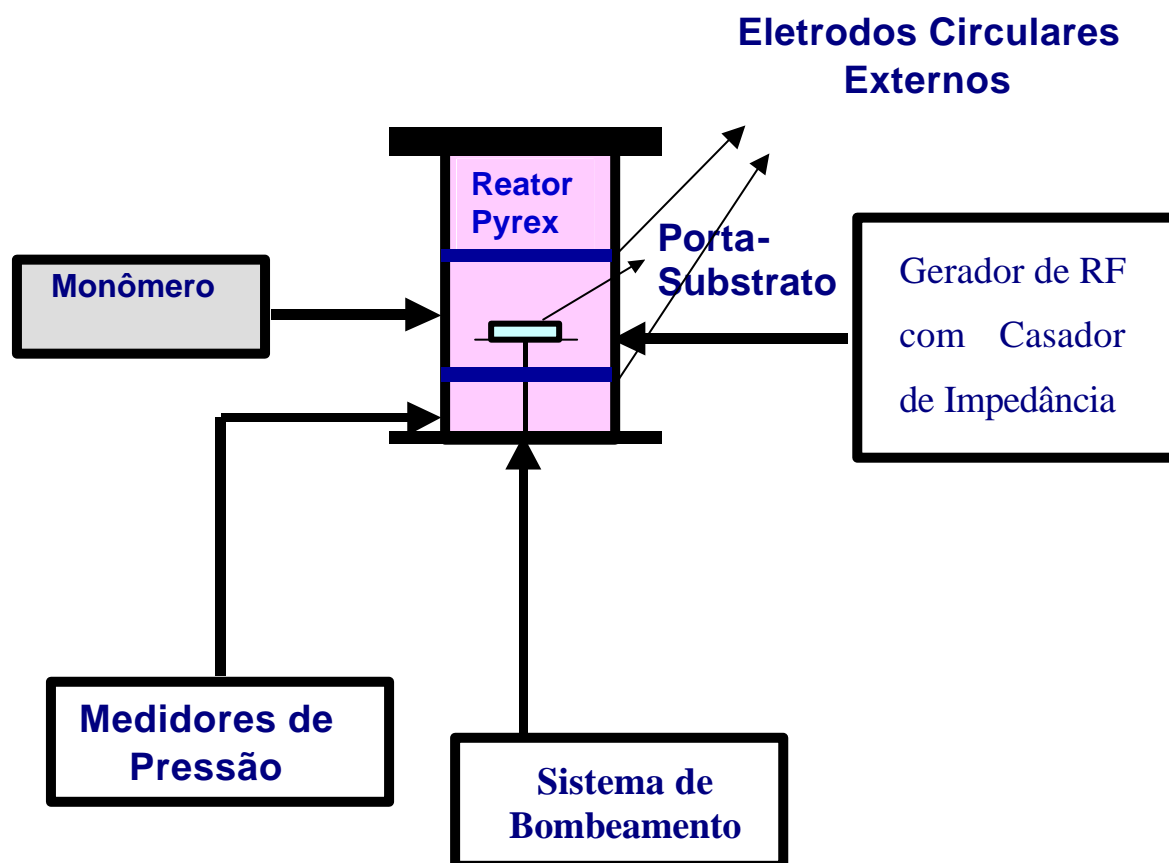


Figura 3.2 - Diagrama esquemático do sistema de deposição polimérica a plasma utilizado para a confecção dos filmes finos.

3.2 - Parâmetros Gerais para Deposição de Filmes Poliméricos

Os filmes foram obtidos a partir do monômero Acetileno, com 99,95% de pureza, fornecido pela White Martins.

A tabela 3.1 sumariza os parâmetros operacionais do processo de deposição.

Tabela 3.2: Parâmetros operacionais do sistema.

Pressão (vácuo de limpeza)	5×10^{-5} Torr
Pressão de base (sem difusora)	10^{-2} Torr
Pressão de operação	10^{-1} Torr
Potência de radio-frequência (ativa menos refletida)	35W
Tempo de deposição	0,5-15 minutos

3.3 - Substratos Utilizados para a Deposição dos Filmes Finos Poliméricos

Foram utilizados diferentes tipos de substratos de acordo com as caracterizações a que foram submetidas as amostras.

Para a caracterização da estrutura molecular utilizando espectroscopia infravermelha foram usados substratos de lâminas de vidro de microscópio recobertas com filme fino de alumínio, determinando região especular, estando as lâminas nas dimensões de 25mm de comprimento por 10mm de largura e 1,0 mm de espessura. A espessura do filme de alumínio era próxima de 1,0 μ m. Sobre esta face do substrato foi depositado o polímero.

As caracterizações por medidas de ângulo de contato e energia de superfície foram feitas sobre os polímeros depositados nos espelhos anteriormente descritos, bem como nas superfícies dos filmes depositados em lâminas de microscópio.

As caracterizações de filmes poliméricos por meio de microscopia de força atômica, levaram por base a deposição dos polímeros em substratos de lâminas de microscópio e InP (Fosfeto de Índio) planos e rugosos. Os níveis de planicidade e rugosidade dos substratos serão discutidos no capítulo que trata dos resultados obtidos.

É importante ressaltar que todos os substratos, incluindo aqueles onde foram depositados filmes de alumínio anterior à camada polimérica, passaram por processos de limpeza, visando inclusive a remoção de qualquer tipo de gordura que sobre eles pudesse existir. A limpeza foi feita dos substratos foi feita utilizando-se basicamente água, detergente concentrado, álcool etílico, álcool isopropílico e acetona. Os substratos foram ainda submetidos a processos de vibração por ultra-som durante a limpeza e a secagem dos mesmos foi feita dentro de uma estufa. Durante o processo de limpeza, o reator e os substratos sofreram ainda a ação de um plasma de Argônio.

3.4 - Equipamentos Utilizados nas Caracterizações dos Filmes Poliméricos

Foi utilizado um espectrofotômetro com Transformada de Fourier Jasco 410 para a investigação da estrutura molecular dos polímeros a partir de medidas de transmitância na região infravermelha, compreendendo o intervalo 4000 – 400 cm^{-1} .

Um goniômetro automatizado Ramé-Hart, constituído de seringa com definição de variação de diâmetro de gota, foi empregado para a determinação de medidas de ângulo de contato, a partir da injeção de água deionizada sobre a superfície a ser investigada. Para as medidas de energia de superfície o mesmo goniômetro foi usado, mas além da água deionizada, usou-se também Diiodometano.

As investigações topográficas das superfícies dos substratos e dos filmes poliméricos sobre eles depositados foram feitas por Microscopia de Força Atômica, utilizando-se um AFM modelo AutoProbe da Park Instruments, operando nos modos contato e não contato, com pontas de geometria cônica de raio nominal do ápice de 5nm. Com o próprio AFM, foi possível ainda determinar as espessuras dos filmes poliméricos, a partir de degraus neles contidos.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da Estrutura Molecular do Polímero

Este trabalho tratou da deposição de um mesmo tipo de polímero sobre substratos diversos, tendo como única variável a espessura do mesmo, ou seja, foram utilizadas as mesmas condições de deposição, onde o elemento variável foi o tempo de deposição polimérica. Logo, por se tratar do mesmo material, unicamente produzidos em tempos diferentes, era de se esperar um mesmo tipo de estrutura molecular para os diferentes tempos de deposição. Este resultado é mostrado na figura 4.1.

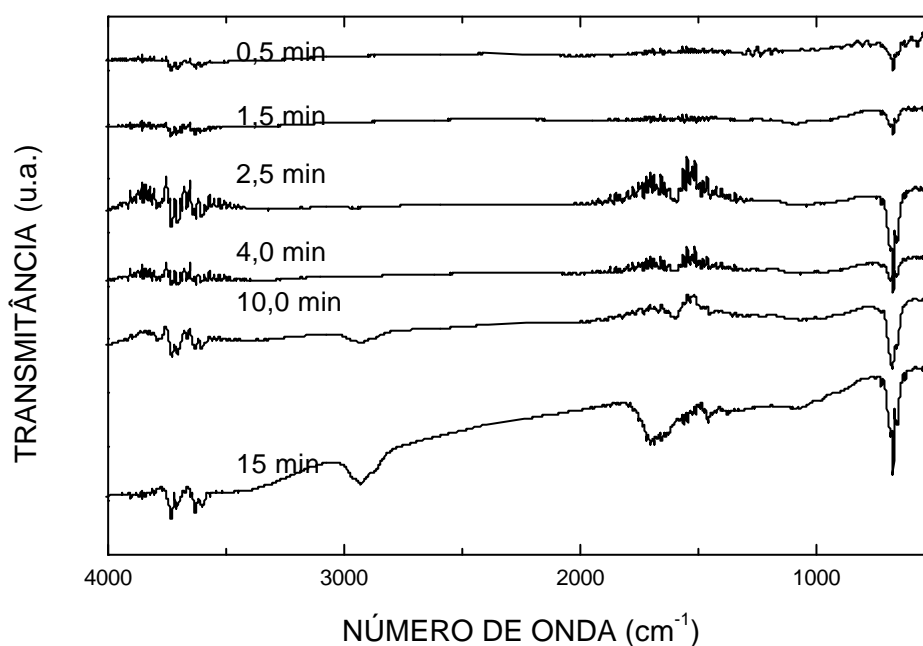


Figura 4.1 - Espectros Infravermelhos correspondentes ao Acetileno polimerizado nos tempos de 0,5 a 15 min, mantendo-se fixa potência em 35 Watts e a pressão em 100mTorr.

Observando a figura 4.1, para tempos maiores de deposição polimérica, as bandas moleculares pertencentes à estrutura molecular do Acetileno polimerizado foram se tornando mais marcantes. Isto não quer dizer que elas não existissem para os filmes menos espessos. O fato é que como a espectroscopia no infravermelho se baseia

numa integração de todo o volume e não apenas uma caracterização de superfície, as intensidades das bandas se pronunciam para filmes de maior espessura.

Utilizando o espectro infravermelho típico dos filmes produzidos sob a exposição do plasma de 15 minutos, a tabela 4.1 mostra as respectivas bandas nas quais estão contidas as ligações químicas que caracterizam o polímero. Esta tabela mostra as bandas de absorção, seguida da respectiva identificação das ligações químicas dentro da banda em estudo.

Tabela 4.1 – *Vibrações Moleculares do Acetileno Polimerizado*

BANDA DE ABSORÇÃO (cm ⁻¹)	IDENTIFICAÇÃO
3600-3200	Esticamento O–H
2950	Esticamento C–H em grupos CH ₃
2870	Esticamento C–H em grupos CH ₂
1700-1600	Esticamento C=O
1550	Esticamento C=C
1440	Deformação assimétrica C–H em CH ₃
1380	Deformação simétrica C–H em CH ₃
975	Deformação C–H fora do plano CH=CH

Observamos inicialmente que o monômero Acetileno, do qual sob a ação do plasma se originaram os polímeros, é constituído unicamente dos elementos Carbono e Hidrogênio, sendo sua representação química dada pela figura 4.2:

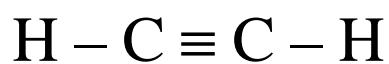


Figura 4.2 – *Representação química do monômero Acetileno.*

Para se obter o polímero, um conjunto de inúmeras moléculas de C₂H₂ estiveram submetidas à ação do plasma. Como resultado, o polímero depositado possui um conjunto de diversos modos vibracionais constituído por ligações que são bem diferentes daquelas que compõem o monômero, fato este que se pode observar, por

exemplo, em esticamentos C–H em grupos CH₃ presentes na banda centrada em 2950 cm⁻¹. Similarmente, as deformações assimétrica e simétrica C–H em grupos CH₃, respectivamente nas bandas 1440 cm⁻¹ e 1380 cm⁻¹ e as deformações C–H fora do plano CH=CH presentes no polímero não seriam esperadas no monômero. Portanto, estamos diante de um material polimérico cuja estrutura molecular pode gerar cadeias que certamente seriam constituídas de ligações químicas bem adversas daquelas do monômero.

Para construir prováveis estruturas geométricas que possam apresentar os elementos químicos ligado e sua conformação, Tibbit et al (1976) propõe um modelo fictício, construído a partir de caracterizações por espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia de fóton-elétron (ESCA), do espectro de ressonância magnética, de ressonância do Spin do elétron, de espectros de raios-X, seguidos ainda de cálculos computacionais complexos, que tomam por base conformações angulares, teorias de grupos e reprodutividade estatística. Para um primeiro modelo foi apresentado por Tibbit et al (1976) a estrutura de cadeias mostrada na figura 4.3. Esta estrutura hipoteticamente levantada para uma descarga elétrica no monômero Etileno, que sob a ação do plasma reproduz polímeros com espectros infravermelhos extremamente semelhantes aos de polímeros obtidos com monômero Acetileno. A razão é que a energia do plasma, com temperaturas eletrônicas de 0 a 6eV aproximadamente, estatisticamente, fragmenta o Acetileno e o Etileno de maneiras semelhantes, onde as energias envolvidas são capazes de gerar subprodutos idênticos na quebra de ligações do tipo C=C e do tipo C≡C.

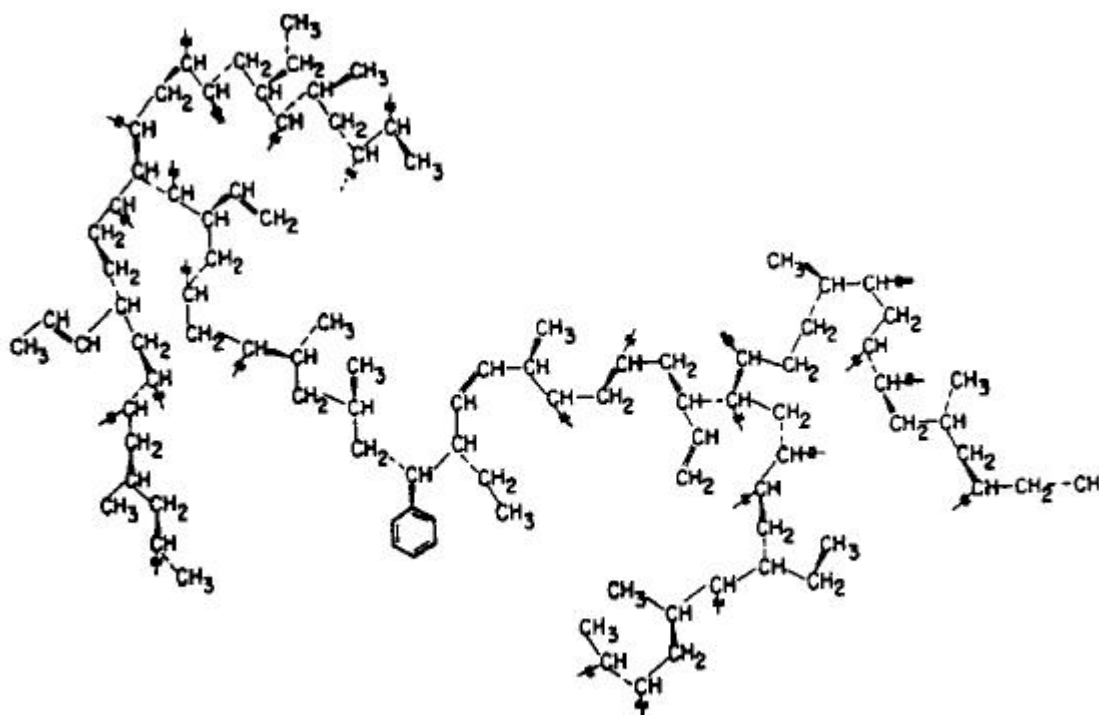


Figura 4.3 – Representação hipotética de um polímero produzido por um plasma de Etileno (Tibbit et al, 1976).

Até o presente momento, pela complexidade das espectroscopias envolvidas e da natureza computacional pertinente, a literatura ainda não apresentou hipótese mais atual e/ou diferenciada da proposta por Tibbit et al, embora ela não seja taxativa de representar fielmente o Etileno e/ou o Acetileno polimerizados a plasma.

A tabela 4.1 mostra ainda duas outras ligações moleculares que estão presentes no polímero, que, no entanto, não fazem parte da estrutura molecular do monômero. São elas: o esticamento O–H na região $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ e o grupo carboneto C=O na região $1700-1600\text{ cm}^{-1}$. Nessas ligações pode-se observar ainda a presença de Oxigênio ligado a Hidrogênio e ligado a Carbono. Justifica-se a presença desse tipo de ligação no polímero como sendo devido, principalmente, a vapores de água e/ou Oxigênio residual no interior da câmara durante o processo de deposição polimérica, mesmo estando o reator a pressões menores que 10^{-4} Torr antes do início do processo de deposição. Dessa forma, a ação do plasma sobre as paredes internas do reator e sobre o provável Oxigênio residual na descarga, fizeram com que tanto vapores de água quanto esse Oxigênio residual passassem a constituir, juntamente com o monômero Acetileno, o estado a partir do qual seria depositado o polímero. Outro

ponto a salientar é que, como descrito nas considerações teóricas do Capítulo 2, o polímero é formado pela recombinação de espécies do plasma, principalmente de radicais livres. Normalmente um radical livre apresenta pelo menos uma ligação pendente. Estes radicais podem apresentar vidas curtas ou longas, como descrito por Yasuda (1985). Assim, durante o processo de deposição e mesmo com o polímero já formado e fora do reator, o mesmo pode apresentar radicais livres com ligações pendentes tanto no interior do seu volume quanto em sua superfície. Logo, é muito provável que parte das ligações C-O ou O-H também decorram de interações dos radicais presentes no polímero com Oxigênio e vapores de água.

4.2 – Molhabilidade da Superfície Polimérica: Ângulo de Contato e Energia de Superfície

Como foi mostrada na seção 4.1, a estrutura molecular dos filmes praticamente se mantém constante quando os mesmos são polimerizados sob os mesmos parâmetros de deposição, isto é, usando apenas o tempo de deposição para definir suas diferentes espessuras. Esta seção, ao invés de tratar da estrutura interna do sólido depositado, investiga sua superfície. Para tanto, são apresentadas nas figuras 4.4 e 4.5 as medidas de ângulo de contato e energia de superfície para os polímeros depositados entre os tempos 0,5 e 15 minutos.

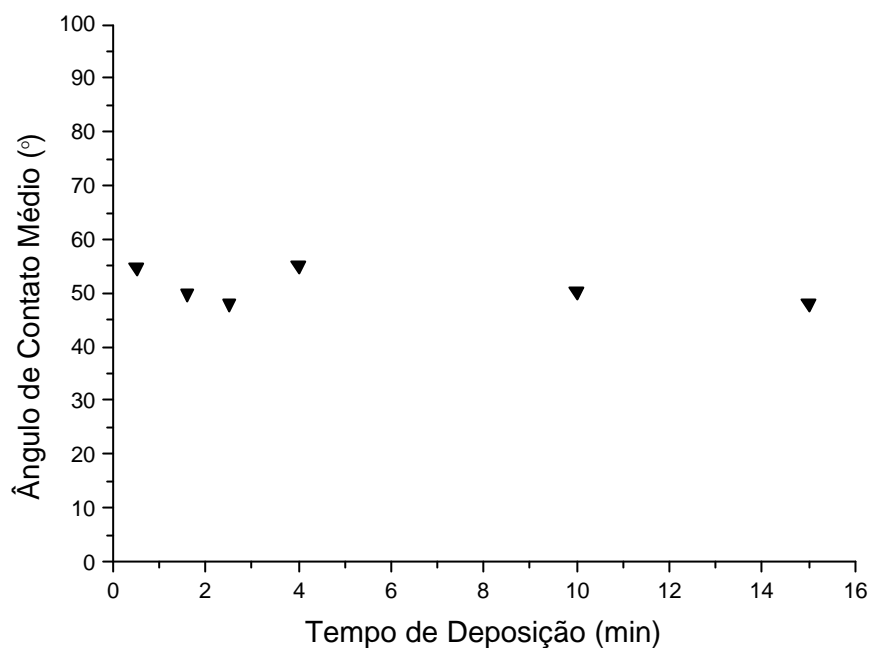


Figura 4.4 – *Comportamento do ângulo de contato de acordo com o aumento do tempo de deposição polimérica.*

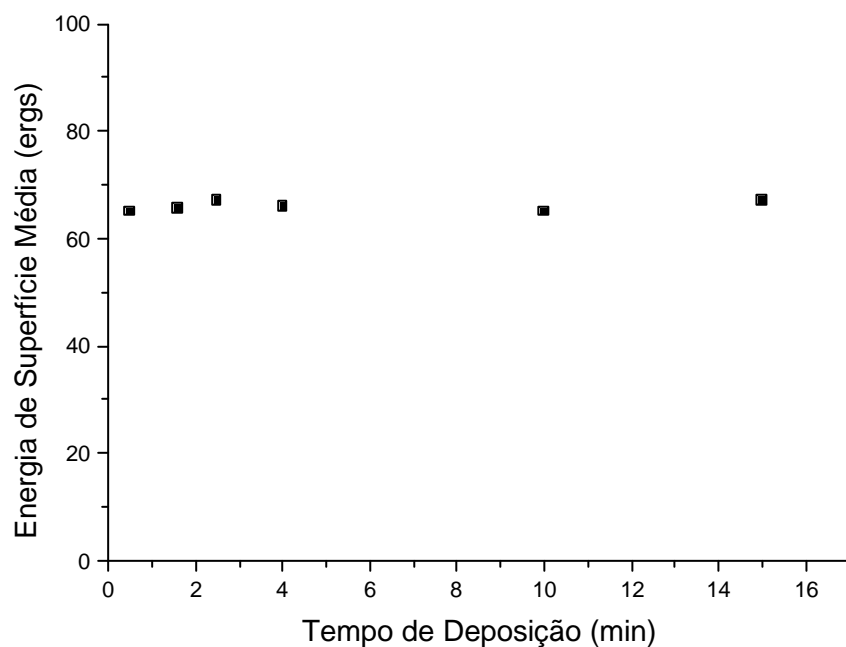


Figura 4.5 – *Comportamento da energia de superfície de acordo com o aumento do tempo de deposição polimérica.*

Tanto na figura 4.4 quanto na figura 4.5, as medidas de ângulo de contato e de energia de superfície oscilaram muito pouco para as diferentes superfícies correspondentes às diferentes espessuras dos polímeros, ou seja, tanto em menores espessuras quanto em polímeros mais espessos, pode-se observar uma constância para os valores de ângulo de contato, bem como para os valores de energia de superfície, pois desvios médios nos valores dessas grandezas flutuam em média 3° para cima e 3° para baixo para o caso do ângulo de contato, assim como 3ergs para cima e 3ergs para baixo para o caso da energia de superfície. Desta forma, os valores obtidos para as medidas de ângulo de contato e confirmadas pela suas respectivas energias de superfície, indicam que se trata de superfícies de mesma natureza. Esta natureza provavelmente se mantém de forma estrutural, bem como de forma física. O comportamento topográfico destas superfícies será tratado em seção posterior.

Com base nos resultados encontrados, onde os valores dos ângulos de contato flutuaram em torno de 48° e 54° , todas as superfícies estudadas podem ser classificadas como Hidrofílicas, o que é característico de superfícies com valores de ângulo de contato inferiores a 90° , conforme discutido nas considerações teóricas da seção 2.3.

4.3 – Evolução Temporal do Perfil Topográfico do Acetileno Polimerizado

Para investigar a evolução da topografia do Acetileno polimerizado, foi utilizado um substrato referência de Fosfeto de Índio (InP), escolhido por apresentar uma estrutura de superfície com padrão definido. As figuras 4.6 e 4.7 ilustram os substratos com padrão, estando a figura 4.7 apresentada de forma tridimensional e mostrando uma janela que define com maior precisão uma determinada região do padrão do substrato.

Por estas figuras é possível observar variações no nível da superfície em torno de 9nm , que inclui vales e picos. Esta região observada do substrato, apesar de definir uma área próxima de $2\mu\text{m}$ por $2\mu\text{m}$, ela é representativa de toda a região que compreende o substrato (5mm de comprimento por 5mm de largura).

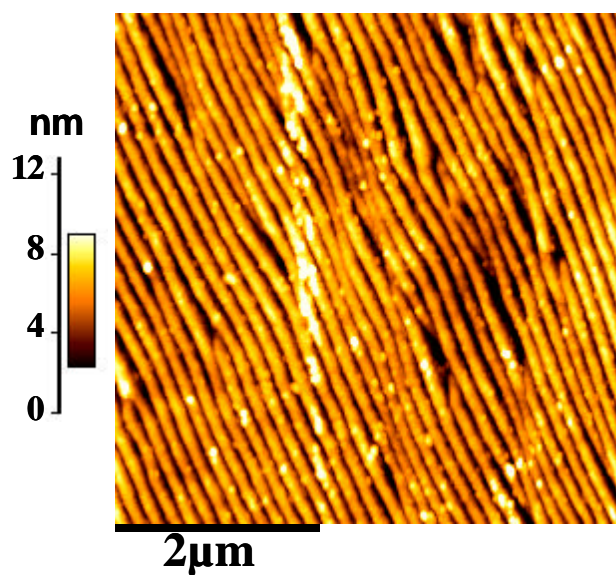


Figura 4.6 – Imagem do perfil topográfico do substrato de referência Fosfeto de Índio (InP) com estrutura de superfície de padrão definido.

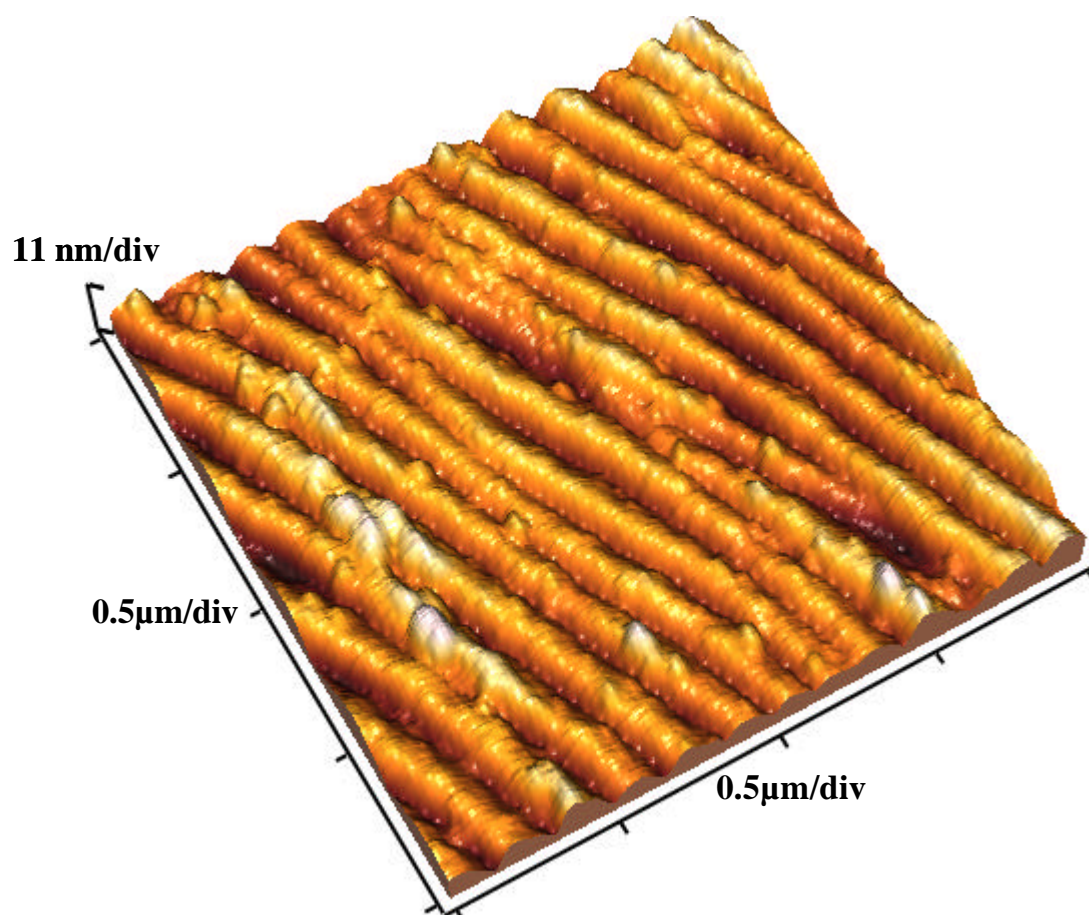


Figura 4.7 – Imagem tridimensional do perfil topográfico do substrato de referência Fosfeto de Índio com estrutura de superfície de padrão definido, mostrada numa janela de 2mm de comprimento por 2mm de largura.

As deposições se processaram nos tempos de 0,5min, 1,5min, 2,5min, 4,0min, 10,0min e 15,0min, a partir dos quais foram investigados os perfis topográficos.

Na figura 4.8 está mostrado um substrato sobre o qual encontra-se uma região com filme de Acetileno polimerizado depositado sobre ela e uma outra região sem a presença do filme. A partir dessa figura pode-se observar claramente a espessura do filme quando da passagem do perfilômetro sobre a região que mostra o degrau formado entre o filme polimérico e o substrato, como conota o perfil 1 desta mesma figura.

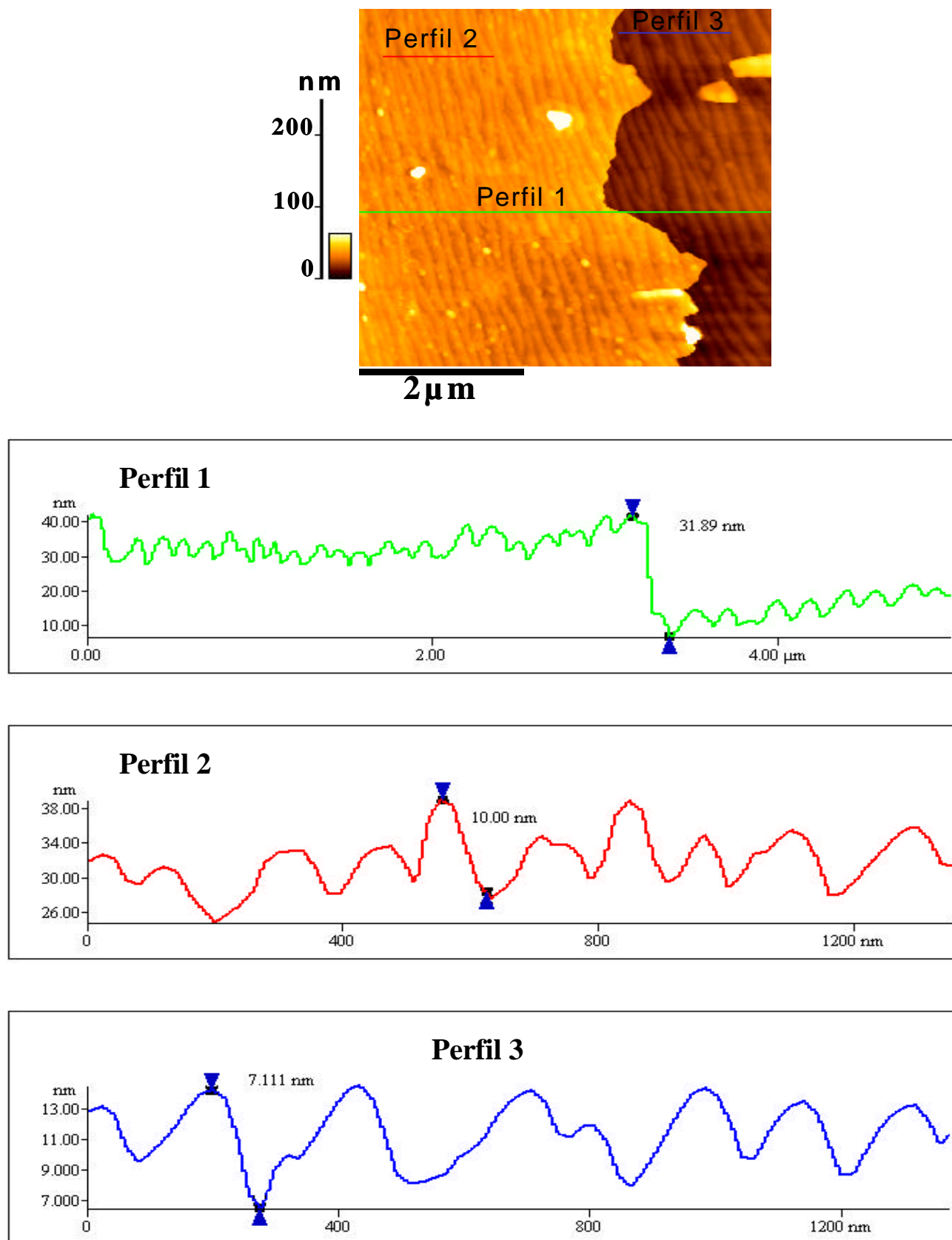


Figura 4.8 – Imagem topográfica de um substrato com uma região onde foi depositado Acetileno polimerizado em 1,5 segundos e outra região sem a presença dele. O perfil 1 mostra degrau entre polímero e substrato. O perfil 2 mostra as ondulações do polímero e o perfil 3 as ondulações do substrato.

Este mesmo tipo de análise foi executada para todas as outras deposições nos outros tempos, onde os degraus representavam as espessuras para os diferentes tempos de deposição. De uma forma geral, para outras regiões da amostra, no caso a amostra da qual foi obtida a figura 4.8 esta mesma espessura, caracterizada no perfil 1, a partir das setas nele indicadas, se mostraram constantes em várias outras regiões do mesmo substrato de 5x5cm de área.

Inspecionando ainda a fig. 4.8, observa-se nos perfis 2 e 3 um comportamento de topografia de superfície para o polímero e para o substrato, na média, com o mesmo comportamento, tanto em amplitude como em periodicidade. Foi adotado o mesmo tipo de procedimento para as deposições feitas nos tempos 0,5; 2,5; 4,0; 10,0 e 15,0 minutos, e para as medias calculadas para vários conjuntos de amostras nestas condições temporais de deposição a figura 4.9 mostra o comportamento da espessura em função do tempo de deposição polimérica, cuja taxa de deposição calculada a partir do coeficiente angular da reta apresentada nesta figura, é de 13,2 nm/min .

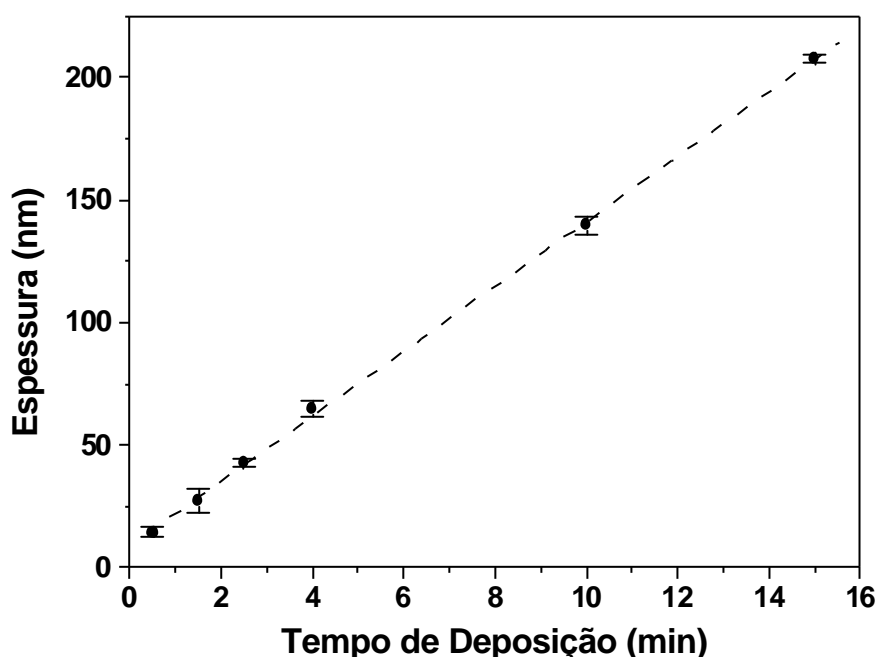


Figura 4.9 – *Comportamento da espessura do filme polimérico em função do tempo de deposição.*

O comportamento linear da espessura polimérica em função do tempo, indica um comportamento bem regular para o plasma polimerizante, o que reflete no mesmo tipo de estrutura molecular para estes polímeros, como foi observado na figura 4.1.

As figuras de 4.10 a 4.15 apresentam as imagens de superfície dos polímeros obtidos nos tempos de 0,5 a 15 minutos. Em todas elas pode-se observar a tendência de preservação do perfil do substrato, visto um mesmo tipo de perfil apresentado por estes polímeros nos diferentes tempos de deposição.

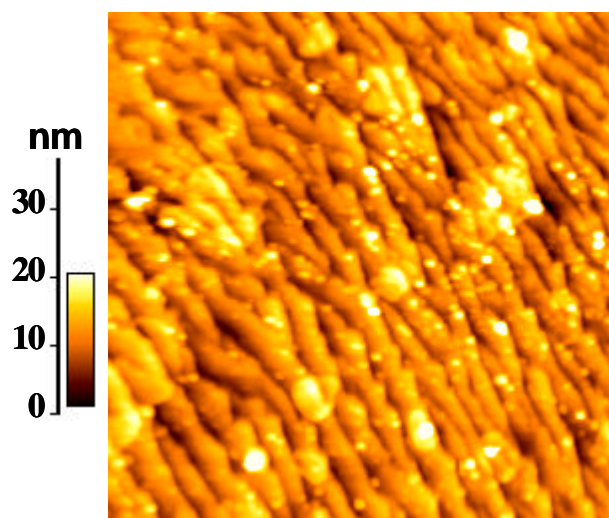


Figura 4.10 – Imagem do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 0,5 minutos sobre um substrato de estrutura de superfície com padrão definido.

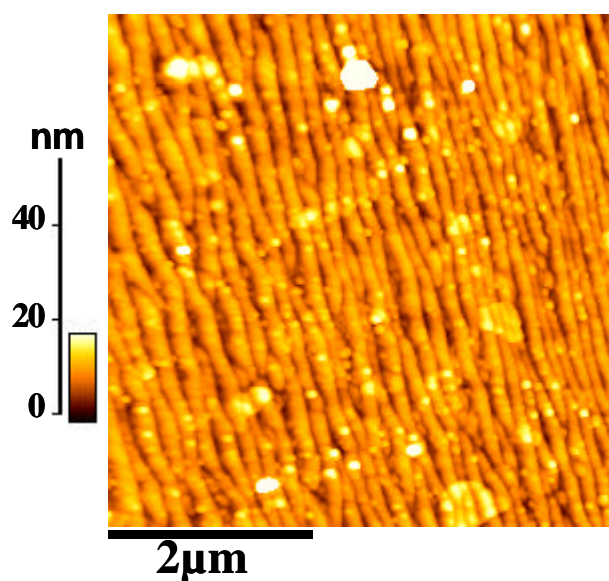


Figura 4.11 – Imagem do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 1,5 minutos sobre um substrato de estrutura de superfície com padrão definido.

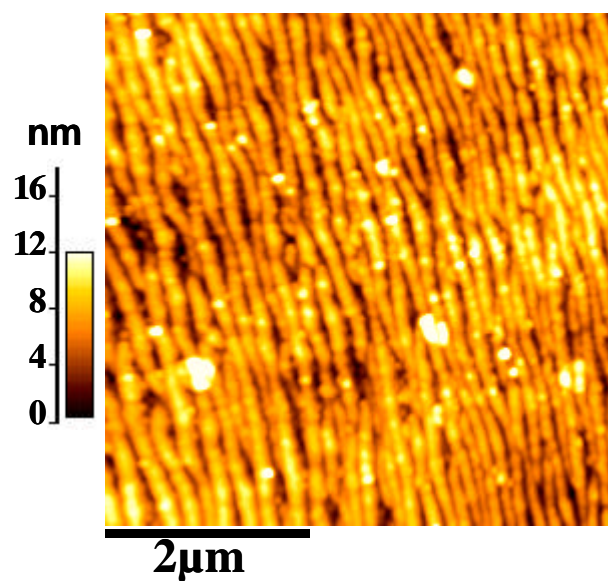


Figura 4.12 – Imagem do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 2,5 minutos sobre um substrato de estrutura de superfície com padrão definido.

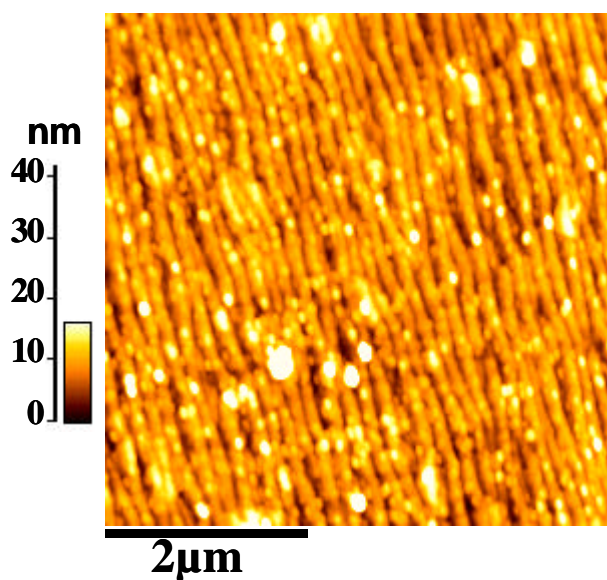


Figura 4.13 – Imagem do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 4,0 minutos sobre um substrato de estrutura de superfície com padrão definido.

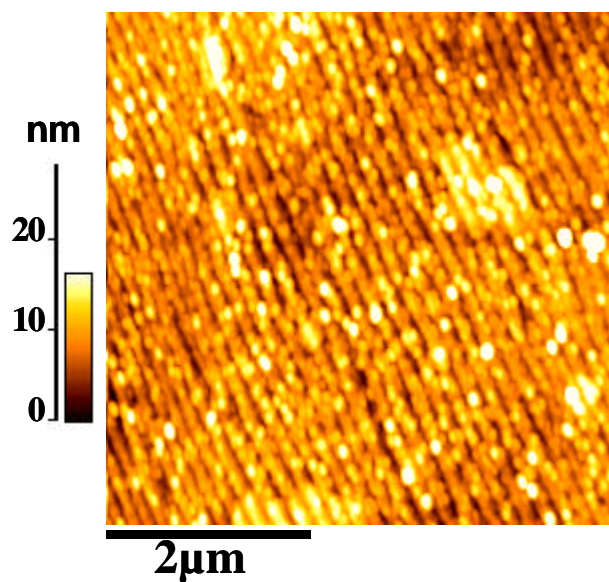


Figura 4.14 – Imagem do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 10,0 minutos sobre um substrato de estrutura de superfície com padrão definido.

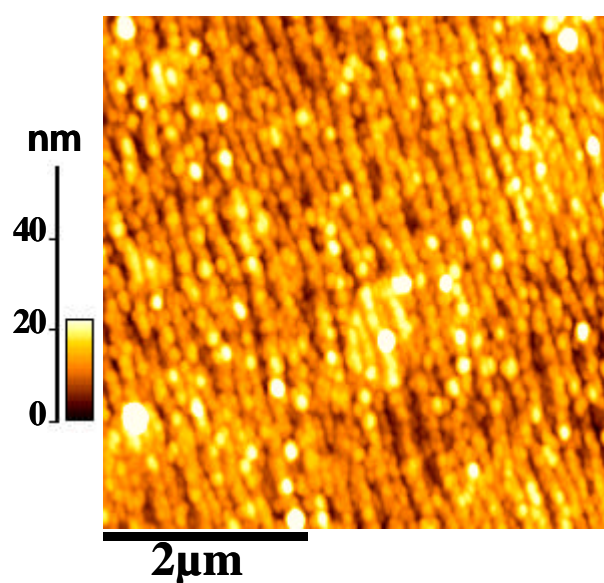


Figura 4.15 – Imagem do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 15,0 minutos sobre um substrato de estrutura de superfície com padrão definido.

Para que se possa interpretar estes resultados, é mostrado na figura 4.16 o comportamento da rugosidade do substrato e dos polímeros obtidos nos diferentes tempos de deposição. Pelo gráfico mostrado nesta figura, é possível observar que as rugosidades quadráticas médias dos filmes poliméricos ficaram próximas de 3,0nm, isto é, os perfis de superfície dos polímeros foram extremamente semelhantes tanto para aquele menos espesso quanto para aqueles cuja espessura ficaram próximas de 200nm.

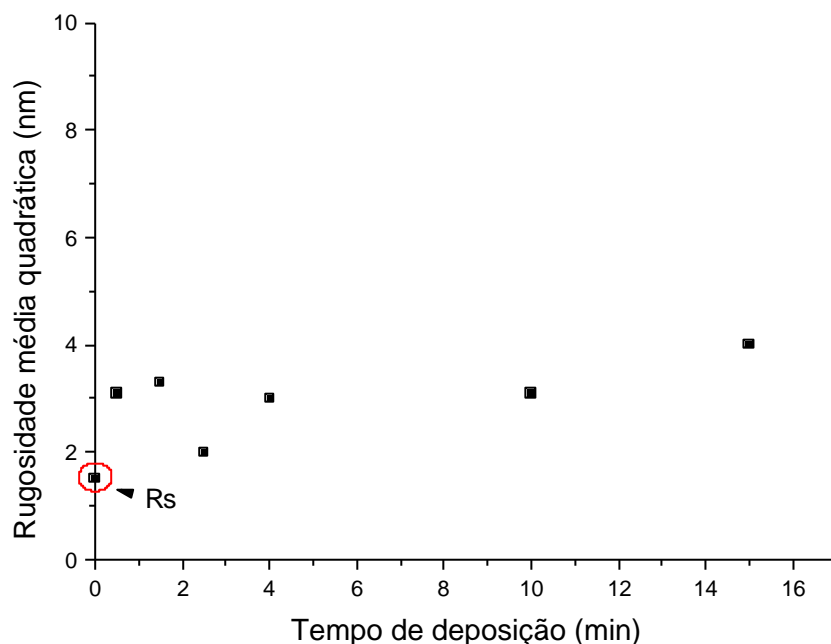


Figura 4.16 – Comportamento da rugosidade da superfície polimérica em função do tempo de deposição. R_s é a rugosidade do substrato.

Este fato pode ser reforçado por meio da fotografia mostrada na figura 4.17, onde o perfil de superfície do polímero acompanha o perfil do substrato.

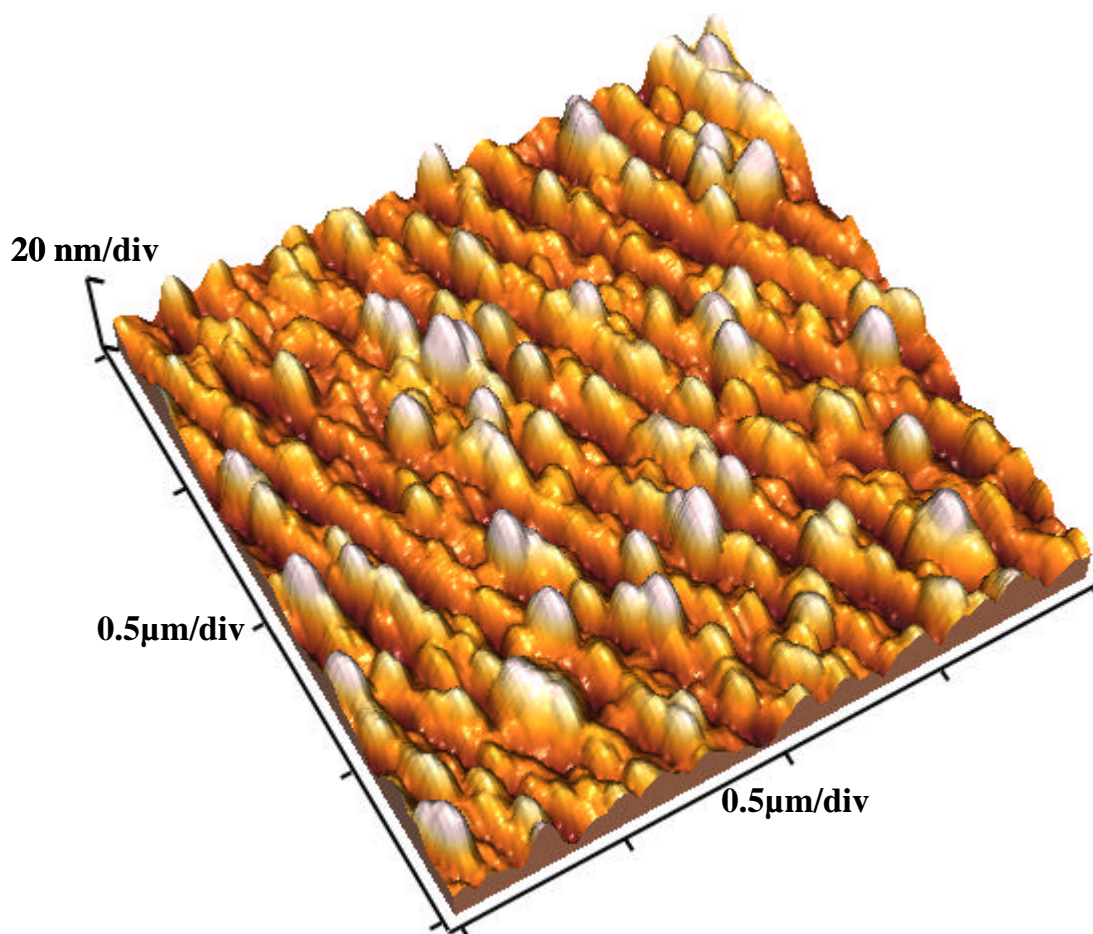


Figura 4.17 – Imagem Tridimensional do perfil topográfico do filme polimérico proveniente de uma deposição de 10,0 minutos, onde o mesmo acompanha o perfil do substrato de estrutura de superfície com padrão definido.

O filme cujo perfil está representado na figura 4.17 corresponde a uma espessura próxima de 150nm que, comparada à rugosidade de sua superfície, é bem maior que os níveis de rugosidade que, como foi observado na figura 4.16, foi da ordem de 3,0nm.

Para interpretar a tendência no comportamento da deposição polimérica manter perfil de superfície que acompanha o perfil do substrato, lança-se mão de uma explicação fenomenológica.

Primeiramente a deposição polimérica sobre o substrato está diretamente associada a uma interação plasma-superfície. Nos primeiros instantes, a interação preponderante é entre o plasma e a superfície do substrato, no caso uma superfície isolante. Com as primeiras camadas, a interação do plasma continua a sendo com a superfície, contudo, sendo esta superfície polimérica.

No capítulo 2 foi comentado que a formação do polímero é, muito provavelmente, feita pela recombinação de radicais livres existentes no plasma e provenientes do monômero. E ainda, os elétrons no interior do plasma são os principais agentes responsáveis pela fragmentação do monômero, que resulta em diferentes fragmentos neutros, excitados ou ionizados, e que podem participar da formação polimérica. Assim, os elétrons no plasma interagirão com a superfície do substrato durante a formação e a manutenção da bainha, promovendo um carregamento na superfície do substrato não-condutor. Mediante o perfil topográfico do substrato mostrado na figura 4.7, o carregamento se fará preferencialmente no topo das ondulações, mediante uma condição de equilíbrio local. Desta forma, a deposição polimérica é mantida regular ao longo e acompanhando estes topos, seguida de deposição também nos vales. Esse processo deve ser reproduzido continuamente nas sequências de interações plasma-superfície, que passam a ser plasma-polímero. A interação continua a ser da mesma natureza, pois a superfície imediata àquela que era do substrato também é de natureza isolante.

Para o polímero crescido no tempo de 15,0 minutos, o maior tempo de deposição utilizado neste trabalho, a espessura do filme foi da ordem de 200nm e a rugosidade de sua superfície da ordem de 3,0nm, correspondendo a mesma ordem de grandeza da rugosidade do substrato. Portanto, é muito provável que, para qualquer tempo de deposição polimérica, não ocorra suavização do perfil da superfície do polímero.

O fato de não ocorrer suavização do perfil do polímero também pode ser reforçado ao ser traçado um paralelo entre as medidas do ângulo de contato, energia de superfície e rugosidade da superfície polimérica. Para tanto, as medidas de ângulo de contato e energia de superfície foram realizadas imediatamente após cada deposição polimérica.

Comparando os gráficos das figuras 4.4 e 4.5 com o gráfico da figura 4.16, e apresentando eles comportamentos praticamente independentes das espessuras dos polímeros e lembrando ainda que se trata de um mesmo material polimérico, pode-se concluir que a característica topográfica da superfície polimérica é, basicamente, invariante para as diferentes espessuras dos polímeros. Para tanto, deve-se lembrar que

o ângulo de contato e/ou a energia de superfície são funções diretas da rugosidade. Como o material polimérico não é alterado, o ângulo de contato e/ou a energia de superfície só dependem da rugosidade. Assim, sendo a energia de superfície e o ângulo de contato praticamente constantes, a interação plasma-superfície deverá propiciar um processo contínuo de deposição, onde o perfil de superfície seguirá aquele do substrato.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho mostraram que variações no tempo de deposição polimérica não promoveram mudanças nos espectros infravermelhos dos filmes. Esses espectros são constituídos basicamente de ligações entre Carbono e Hidrogênio e ainda ligações entre esses elementos e o Oxigênio da atmosfera. O fato dos parâmetros operacionais do plasma terem sido mantidos fixos nas deposições, propiciou a formação de um mesmo material. Como era de se esperar, é possível concluir que a estrutura molecular do polímero não é alterada em virtude das mudanças nos tempos de deposição.

Analisando os valores de rugosidade das superfícies analisadas, obtidos pelo microscópio de força atômica, pode-se perceber que essa grandeza apresenta um comportamento praticamente constante, implicando em valores também constantes de ângulo de contato e energia de superfície, confirmados pelos valores medidos com o goniômetro. De fato isso ocorre porque os valores de ângulo de contato e energia de superfície, para um mesmo material, dependem principalmente da rugosidade de sua superfície. Além disso, verificando os valores obtidos para os ângulos de contato, variando entre 48° e 54°, todas as superfícies analisadas podem ser classificadas como Hidrofílicas, sem influência do tempo de deposição polimérica.

As imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica tornaram possível e fazer comparações entre a topografia de superfície dos polímeros e a topografia de superfície do substrato em que foram depositados. Quando foi utilizado um tipo de substrato com estrutura de superfície com padrão definido, verificou-se que foram obtidas superfícies poliméricas com perfis topográficos muito parecidos com o perfil do substrato. Porém, não apresentando o substrato um padrão definido de estrutura de superfície, nada se pode afirmar de conclusivo sobre a evolução temporal do perfil topográfico. Comparando-se as imagens do substrato com as imagens dos filmes poliméricos, podemos afirmar, com certeza, que o perfil topográfico do substrato é preservado para as diferentes espessuras poliméricas. O motivo é que, para uma taxa de deposição constante (evidenciada pela figura 4.9), o plasma polimerizante é bem regular e as interações plasma-superfície promovem processos contínuos de deposição.

Em se tratando de substratos de natureza isolante, o plasma propicia condições de equilíbrio eletrostático local que facilitam a deposição nos topos do perfil, seguida de deposição também nos vales, contribuindo para que o perfil topográfico do polímero não seja suavizado. Assim, podemos concluir que o perfil topográfico das superfícies poliméricas segue o perfil topográfico do substrato, sem a influência do tempo de deposição e, portanto, independente da espessura do filme produzido. Sabemos que o processo primordial no crescimento de filmes poliméricos via plasma se encerra na região de interface plasma-superfície sólida, conhecida como bainha e, portanto, conclui-se que a informação sobre o perfil topográfico do substrato fica contida na região da bainha e é levada com ela à medida que a interface plasma-sólido se afasta do substrato durante o crescimento do filme. Uma explicação para tal fato pode ser atribuída aos perfis de potencial sobre a nova superfície, que preserva o aspecto da superfície original do substrato.

O uso da Microscopia de Força Atômica atendeu às expectativas em relação à investigação do perfil topográfico das superfícies dos filmes poliméricos, visto que se trata de um equipamento capaz de medir interações em nível atômico e ainda efetuar medidas tais como espessura e rugosidade, importantes na realização deste trabalho, permitindo também a visualização das superfícies em três dimensões.

Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se a utilização de substratos de natureza condutora e/ou ainda a variação de outros parâmetros operacionais do plasma como, por exemplo, a potência, para investigar se o perfil topográfico do filme continua seguindo aquele do substrato.

Referências Bibliográficas

1. ADAMSON, A.W.;GAST,A.P. **Physical Chemistry of Surfaces** p.297 USA, 1997.
2. BELL, A. T.; SHEN, M. **Macromolecules**. 7 ed., 1974. 277p.
3. BIEDERMAN, H.; Osada, Y. **Plasma Polymerization Processes. Plasma Technology**. Amsterdam. Vol. 3. 1992.
4. CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
5. CLAUDE, R., MOISAN, M.; WERTHEIMER, M. R.; ZAKRZENSKI,. **Plasma Chem: Plasma Process**. 7 ed., p. 451, 1987
6. D'AGOSTINO, R. (Ed.) **Plasma deposition, treatment and etching of polymers**. New York: Acad. Press, 1990.
7. FOWKES, F. M. Ind. Eng. Chem. V. 56, p. 40, 1964.
8. HANNAH, R. W.; SWINSHART, J. S. **Techniques of Infrared Spectroscopy**. Lodon: Perkin – Elmer Corporation, Infrared Applications Lab. 1984.
9. HONDA, R.Y. **A Versatilidade do Meio Plasma, como Fonte de Novos Materiais e Processos**. 2003. Tese (Livre Docência). 52-59. Guaratinguetá.
10. HELSEN, J.A.;BREME, H.J. **Metals as Biomaterials**, cap.7, New York, 1998.
11. INAGAKI, n. **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization**. Lancaster, USA. Technomic Publishing Co Inc. 1996.
12. KAEBLE, D. H. **Journal Adhesion**. v. 2, p. 50, 1970.
13. KINLOCK, A. J. **Adhesion and Adhesives**. London: Chapman & Hall, 1995.

14. KONUMA, M. **Film Deposition by Plasma Techniques. Springer Series on Atoms and Plasmas.** Berlim, Germany. Vol. 10. Springer Verlag. 1992.
15. MA; K. X.; HO, C. H.; ZHU, F.; CHUNG, T. S. **Thin Solid Films**, v. 137, p. 140, 2000.
16. MICROSCOPIA de força atômica. Disponível em <http://www.fis.puc-rio.br/fis_intr/microscopia/AFM.html> Acesso em 21 jun 2002.
17. MORINARA, A.; ASANO, Y. **Journal Applied Polymer Science.** Vol. 27. pag. 2139. 1982.
18. MOTA, R. P. **Estudo do processo de deposição e das propriedades estruturais e ópticos de filmes finos poliméricos preparados em plasmas de C₂H₂, C₂H₂ – SF₆ e HMDSO.** 1992. Tese (Doutorado em Física) – IFGW UNICAMP, Campinas.
19. MOTA, R. P.; SHIOSAWA, T.; DURRANT, S. F. E MORAES, M. ^a B. **Journal Vacuum Science Technollogy.** vol. 13, pag. 2747. 1995.
20. OWENS, D. K.; WENDT, R. C. **Journal Applied Polymer Science.** v. 13, p. 1941, 1969.
21. PETASH, W.; BAUMGÄRTER, k.; RÄUCHI;E, E. E WALKER, M. **Surface, Coatings and Technology.** vol. 59, pag. 301. 1993.
22. RABOCKAI, T. **Físico – Química de Superfícies.** Departamento de assuntos científicos da secretaria geral da organização das estados Americanos. 1979.
23. RATNER, B. D.; CASTNER, D. G. **Surface modification of polymeric biomaterials.** New York, USA. Plenum Press, 1997.
24. SELL, P. J.; MEWMANN, A. W. **Anqew Chem.** V. 78 (6), p. 321, 1996.
25. SHIOSAWA, T.; MORAES, M. A. B.; SCARMINIO, J. **Journal Applied Physics.** vol. 70. pag. 4888. 1991.

26. SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. **Polym Journal**. V. 2, p. 231, 1971.
27. TIBBIT, J. M.; SHEN M. and BELL, A. T. *Journal. Macromolecular. Science. , Chem.* A10, 1623, 1976
28. WOOTEN, F. **Optical properties of solids**. New York: Academic Press, Inc., 1972.
29. WU, S. Adhesion and Adsorption of Polymer. **Polymer Science and Technology**, New York, 1980.
30. YASUDA, H. J. **Polymer Science: Macromol. Rev**, v. 16, p.199, 1981.
31. YASUDA, H. **Plasma Polymerization**. Florida: Academic Press, Inc, 1985.
32. YASUDA, H.; VASSEM, J. L. **Thin Film Process**. New York: Academic Press, Inc, 1979.