

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO**  
**Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais**

Edison Pomin

**EFEITO DO TRATAMENTO A PLASMA DO POLITETRAFLUOROETILENO  
(PTFE) NAS SUAS PROPRIEDADES ELETROSTÁTICAS E SUPERFICIAIS.**

SOROCABA  
2011

Edison Pomin

**EFEITO DO TRATAMENTO A PLASMA DO POLITETRAFLUOROETILENO  
(PTFE) NAS SUAS PROPRIEDADES ELETROSTÁTICAS E SUPERFICIAIS.**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, como requisito à obtenção do título de Mestre, sob a orientação do Prof. Dr. Steven Frederick Durrant.

SOROCABA

2011

Pomin, Edison.

Efeito do tratamento a plasma do  
Politetrafluoroetileno (PTFE) nas suas propriedades  
eletrostáticas e superficiais / Edison Pomin,  
Sorocaba, 2011.

134 f. : Il.

Orientador: Prof. Dr. Steven Frederick Durrant

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual  
Paulista Júlio de Mesquita Filho. Faculdade de  
Ciências, Campus Experimental de Sorocaba, 2011.

1. PTFE. 2. Tratamento a plasma. 3. Rf-magnetron  
sputtering. 4. IIDIP. I. Universidade Estadual  
Paulista Júlio de Mesquita Filho. Faculdade de  
Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE EDISON POMIN, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 28 dias do mês de julho do ano de 2011, às 09:00 horas, no(a) Sala 2D - Campus Experimental da UNESP de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT do(a) Campus Experimental / Unidade de Sorocaba, Prof. Dr. JOHNNY VILCARROMERO LOPEZ do(a) Campus de Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. NELSON MARQUES DA SILVA do(a) Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de EDISON POMIN, intitulado "EFEITO DO TRATAMENTO A PLASMA DO POLITETRAFLUOROETILENO (PTFE) NAS SUAS PROPRIEDADES ELETROSTÁTICAS E SUPERFICIAIS". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT

  
Prof. Dr. JOHNNY VILCARROMERO LOPEZ

  
Prof. Dr. NELSON MARQUES DA SILVA

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Steven Frederick Durrant pela orientação, paciência e dedicação.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz pelo conhecimento transmitido e apoio.

À Prof. Dra. Elidiane Cipriano Rangel pelo conhecimento transmitido e ajuda.

Ao Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto pelo conhecimento transmitido e colaboração.

Ao Prof. Dr. Wido H. Schreiner pela prontidão em nos auxiliar com análises de XPS.

Aos amigos do LaPTec – Laboratório de Plasma Tecnológico pela troca de informações e amizade.

À Rita de Cássia Cipriano Rangel pela sua presença marcante no laboratório e disposição em ajudar a todos em tudo e, sobretudo em “aplainar o terreno” para os iniciantes. Sem esta preciosa ajuda seria tudo muito difícil para nós “marinheiros de primeira viagem”.

Ao Péricles Lopes Sant’ana pelas informações valiosas e apoio nas horas difíceis.

Ao amigo Dr. Nelson Marques da Silva pela inspiração e exemplo.

Ao amigo Eng. José Antonio Albino de Oliveira e toda a sua equipe, pela sensibilidade, compreensão e colaboração, sem ela talvez este trabalho fosse muito mais difícil de ser realizado.

Ao Dr. Tadeu Antonio da Silva Martins por sua visão e também por nos auxiliar na obtenção de dispositivos necessários para este trabalho.

Ao CC (EN) Luís Claudio Farina pela prontidão em autorizar os serviços de usinagem.

Ao 1ºT (RM2-EN) Ivan Peres e sua equipe pela ajuda com os serviços de usinagem do eletrodo magnetron.

À minha esposa Marilene que sempre esteve do meu lado, me apoiando.

Às minhas filhas Adriana e Marielen pela compreensão, em virtude das minhas ausências.

POMIN, Edison. **Efeito do tratamento a plasma do politetrafluoroetileno (PTFE) nas suas propriedades eletrostáticas e superficiais**. 2011. 137f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Sorocaba, 2011.

## RESUMO

Neste trabalho, Politetrafluoroetileno (PTFE) foi tratado por três técnicas: (1) exposição a plasma com gases não polimerizáveis (Ar, He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>), num reator a plasma com arranjo capacitivo dos eletrodos, excitado por radiofrequência (rf); (2) ablação em eletrodo de cobre excitado por rf, com subsequente implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP); e (3) rf-magnetron sputtering associado com IIDIP. Investigaram-se os efeitos dos tratamentos nas propriedades superficiais e elétricas do substrato. O objetivo foi reduzir a capacidade do PTFE à acumulação de cargas elétricas. As alterações de molhabilidade e energia de superfície foram obtidas por medida do ângulo de contato. A espessura e a rugosidade foram medidas por perfilometria e microscopia de força atômica (AFM). A estrutura e composição química da superfície foram analisadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). A resistividade elétrica superficial foi medida através de eletrômetro pelo método dos dois pontos. As caracterizações demonstraram que a técnica (1) foi capaz de alterar as características superficiais do substrato em muitos aspectos, mas não foi suficiente para reduzir sua resistividade elétrica superficial. Para a técnica (2) os resultados de XPS revelaram a presença de cobre na superfície do substrato, mas em quantidade insuficiente para causar os efeitos de percolação desejados. Na técnica (3) partículas de cobre foram incorporadas nos substratos, formando filmes com espessura de até 4000 Å e reduzindo a resistividade elétrica superficial em até oito ordens de grandeza. PTFE tratados por rf-magnetron sputtering com um cátodo de cobre perdeu sua habilidade de reter cargas eletrostáticas.

**Palavras chave:** PTFE, tratamento a plasma, ablação, IIDIP, rf-magnetron sputtering.

POMIN, Edison. **Effect from the treatment the plasma of the polytetrafluoroethylene (PTFE) in their electrostatic and surface properties.** 2011. 137f. Dissertation (Master Degree on Science and Technology of the Material) – UNESP, Sorocaba, 2011.

## **ABSTRACT**

In this work, polytetrafluoroethylene (PTFE) was treated using three techniques: (1) plasma treatment with non-polymerizable gases (Ar, He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>), in a plasma reactor fitted with capacitive electrodes and excited by rf power; (2) ablation of a copper electrode excited by rf, with subsequent plasma immersion ion implantation and deposition (PIIID); (3) rf-magnetron sputtering associated with PIIID. The effects of treatments on the electrical and surface properties of the substrates were investigated. The objective was to reduce the capacity of PTFE to accumulate surface electrical charges. Changes in wettability and surface energy were obtained by measuring the contact angle. Thicknesses and roughnesses were examined using profilometry and atomic force microscopy (AFM). The chemical structure of the surface was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Surface electrical resistivity was measured with an electrometer by applying the two-point method. The characterizations revealed that method (1) was able to alter the characteristics of the substrates in many respects, but not to significantly modify their surface electrical resistivity. After treatment by method (2), XPS results revealed the presence of copper on the substrate surface, but in insufficient quantity to cause the desired percolation effect. In method (3) copper particles were incorporated into the substrates to form films with thickness of up to 4,000 Å and the electrical surface resistivity was reduced by eight orders of magnitude. PTFE treated by rf-magnetron sputtering with a copper cathode lost its ability to retain electrostatic charges.

**Keywords:** PTFE, plasma treatment, ablation, PIIID, rf-magnetron sputtering.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2 REVISÃO TEÓRICA</b> .....	<b>11</b>
2.1 Eletrização por contato .....	<b>11</b>
2.2 Resistividade elétrica .....	<b>13</b>
2.3 Plasma .....	<b>17</b>
2.4 Tipos de plasmas de descarga luminescente .....	<b>22</b>
2.5 Implantação iônica .....	<b>23</b>
2.6 Implantação iônica por imersão em plasma .....	<b>27</b>
2.7 Implantação iônica em polímeros convencionais.....	<b>29</b>
2.8 Implantação iônica em filmes finos e técnicas afins .....	<b>32</b>
2.9 Implantação iônica em PTFE .....	<b>33</b>
2.10 Técnicas de caracterização .....	<b>36</b>
2.10.1 Perfilometria .....	<b>36</b>
2.10.2 Microscopia de força atômica .....	<b>39</b>
2.10.3 Medidas de ângulo de contato e energia de superfície .....	<b>41</b>
2.10.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho .....	<b>47</b>
2.10.5 Espectroscopia de fotoelétrons de raio-X .....	<b>52</b>
2.10.6 Medidas de resistividade elétrica superficial .....	<b>56</b>
2.10.7 Medida do carregamento eletrostático .....	<b>62</b>
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>65</b>
3.1 Preparação das amostras .....	<b>65</b>
3.2 Codificação das amostras e posicionamento no reator .....	<b>66</b>
3.3 Detalhes construtivos do aparato experimental .....	<b>67</b>
3.4 Detalhamento experimental .....	<b>70</b>
3.4.1 Tratamento a plasma com gases não polimerizáveis .....	<b>70</b>
3.4.2 Ablação em eletrodo de cobre com IIDIP .....	<b>72</b>
3.4.3 Rf-magnetron sputtering em alvo de cobre com IIDIP .....	<b>76</b>
3.4.4 Aplicação da técnica de rf-magnetron sputtering para o objetivo do projeto .	<b>79</b>



<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>81</b>
4.1 Resultados da caracterização do PTFE no seu estado natural .....	<b>81</b>
4.2 Resultados da caracterização do PTFE após tratamento a plasmas .....	<b>85</b>
4.2.1 Resultados do tratamento a plasma com gases não polimerizáveis .....	<b>85</b>
4.2.2 Resultados do processo de ablação em eletrodo de cobre com IIDIP .....	<b>96</b>
4.2.3 Resultados do processo de rf-magnetron sputtering em cobre com IIDIP .....	<b>108</b>
4.2.4 Aplicação de rf-magnetron sputtering para o objetivo do projeto .....	<b>116</b>
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>130</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>131</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>132</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Politetrafluoroetileno (PTFE) tem tido amplas aplicações, como polímero de engenharia, devido a suas propriedades formidáveis. Possui excelente resistência química a maioria dos solventes orgânicos comuns, a ácidos e bases concentrados mesmo aquecidos e somente poucos químicos, por exemplo, metal alcalino fundido consegue atacá-lo <sup>[1]</sup>. Apresenta estabilidade para uma ampla faixa de temperaturas que vão de -240°C a 260°C. É um bom isolante elétrico, possui baixo coeficiente de atrito e superfície antiaderente entre outras propriedades <sup>[2]</sup>.

Estas propriedades advêm das forças intermoleculares devido à presença dos átomos de flúor <sup>[3]</sup>. As ligações carbono-carbono que formam a cadeia do polímero, bem como, as ligações carbono-flúor, são fortes e acentuadamente covalentes, tem sua última camada eletrônica completa em função do compartilhamento de elétrons. Os átomos de flúor (raio covalente 0,72 Å) ligados aos átomos de carbono da cadeia (raio covalente 0,77 Å) <sup>[4]</sup>, são comparáveis em tamanho e isto dá forma a uma bainha protetora sobre a cadeia carbônica, conforme ilustrado na figura 1.1 e lhe confere estabilidade química e suas interessantes propriedades físicas <sup>[5]</sup>.

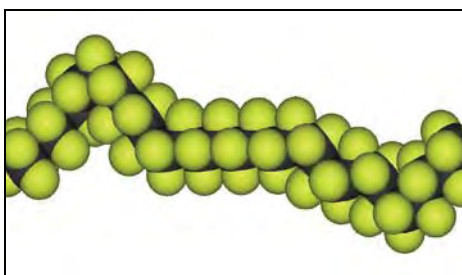


Figura 1.1 – Representação de um trecho da molécula de PTFE que ilustra como os átomos de flúor (em verde) formam uma bainha protetora sobre a cadeia carbônica (em preto) do polímero. (Imagem de domínio público obtida em : <http://ca.wikipedia.org/wiki/Fitxer:PTFE-3D-vdW.png>).

Muitas pesquisas têm sido realizadas com objetivo de melhorar as já excelentes propriedades do PTFE. Um exemplo disso são os estudos de compósitos deste polímero com diversos materiais, visando melhorar suas propriedades tribológicas <sup>[6, 7, 8 e 9]</sup>.

Uma notória propriedade deste material é a capacidade de reter cargas elétricas na sua superfície. Esta característica que, por um lado, traz vantagens quando explorada como

material piezelétrico <sup>[10, 11 e 12]</sup>, por outro lado, conforme expresso por Perrin et al. <sup>[13]</sup>, é motivo de preocupação quando aplicado no campo aeroespacial, devido a possibilidade de ocorrer descargas quando o material fica carregado eletrostaticamente.

Esta capacidade de reter cargas pode ser contornada, em algumas aplicações, por se utilizar compósitos PTFE/metál. Os metais normalmente empregados são bons condutores de eletricidade e não facilmente suscetível à oxidação, como prata, níquel, cobre, etc. As partículas metálicas dispersas na matriz PTFE alteram a permissividade elétrica  $\epsilon$  <sup>[14]</sup> do material e dissipam as cargas da superfície. Entretanto, a utilização de compósito, altera as propriedades do volume, em prejuízo das propriedades intrínsecas do material, enquanto que o problema é o acúmulo de cargas na superfície. Além disso, o conhecimento da composição e comportamento destes compósitos não está disponível ou são protegidos por patentes.

A proposta deste trabalho visou em primeiro plano atenuar ou, na hipótese de ser possível, tornar a superfície do material não eletrostática. Optou-se por aplicar técnicas de tratamento a plasma, onde através de modificação da estrutura molecular da superfície por reduzir a quantidade de flúor superficial, introduzir outros elementos ativos ou alterar as ligações químicas na superfície, pudesse diminuir a sua resistividade elétrica superficial e causar o efeito desejado. Neste contexto, a utilização de plasmas de descarga luminescente associada à implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP), devido as suas características de alterar apenas poucas camadas atômicas preservando as propriedades do volume do substrato, foi decisiva nesta escolha. Num segundo plano, visou aumentar o conhecimento dos efeitos do tratamento a plasma no material.

## 2 REVISÃO TEÓRICA

### 2.1 Eletrização por contato

Desde cerca de 600 a.C. na Grécia Antiga já se sabia que o âmbar ao ser atritado com lã, adquiria a propriedade de atrair objetos leves <sup>[15]</sup>, este fenômeno, entretanto, se manteve por muito tempo apenas como simples curiosidade. No século XVI, William Gilbert (1544-1603) observou que outros materiais possuía esta propriedade quando friccionados. Acabou por introduzir a palavra *elétrica* derivada da palavra grega *elektron* que era nome dado pelos gregos ao material conhecido como âmbar. Muitos outros importantes nomes da ciência estão ligados às descobertas dos fenômenos eletrostáticos, que por brevidade não serão mencionados, mas que contribuíram nas investigações que culminaram com o conhecimento atual desta parte da física.

Quando dois materiais diferentes são colocados em contato físico, aparece uma diferença de potencial entre eles associada à existência de um campo elétrico na interface dos dois materiais devidos terem *energias de Fermi* ( $E_F$ ) diferentes.

Isto pode ser explicado por se considerar dois corpos de materiais diferentes, bem afastados um do outro, porém, na mesma temperatura e na ausência de campos elétricos próximos. Nesta situação, a condição de equilíbrio impõe que as *energias de vácuo* para ambos sejam as mesmas. A energia de Fermi que é distinta para cada material, bem como, a *função trabalho* ( $\phi$ ) que é calculada pela diferença entre a energia de vácuo e a energia de Fermi, ou seja,  $\phi_i = E_V - E_{Fi}$ , também é distinta para cada material.

Quando colocados em contato, entretanto, a condição de equilíbrio termodinâmico que se impõe ao sistema composto faz com que as energias de Fermi dos dois corpos, após certo tempo, tendem a ficar iguais na interface. Para que isto aconteça, cargas elétricas do corpo com maior energia de Fermi fluirão para o corpo de menor energia de Fermi na interface. Ao atingir o equilíbrio, o material que tinha menor energia de Fermi ficará com excesso de cargas elétricas negativas na superfície e o outro com a falta, uma vez que os portadores de cargas na realidade são os elétrons. Este fluxo de cargas fará surgir, na região da junção dos dois materiais, um campo elétrico e a existência deste campo implicará na existência de uma diferença de potencial na interface entre os dois corpos. A esta diferença de

potencial é chamada de *potencial de contato* ( $V_{contato}$ )<sup>[16]</sup>, também conhecido como *potencial de junção*, em função do processo que a originou.

O valor do potencial de contato é função da diferença das energias de Fermi  $E_{F1}$  e  $E_{F2}$  dos dois materiais envolvidos em relação à energia de vácuo  $E_V$ , ou seja, em função da diferença da função trabalho  $\phi_1$  e  $\phi_2$  dos materiais. O potencial de contato é calculado por:

$$V_{contato} = \frac{\phi_1 - \phi_2}{e} \quad 2.1.1$$

onde, a função trabalho é medida em unidade de energia ( $J$ ) e  $e$  é a unidade de carga fundamental e vale  $1,602177 \times 10^{-19} C$ .

Quando os dois materiais em contatos por alguns instantes são separados um do outro, não há tempo para estabelecer novo equilíbrio e ambos ficam carregados eletrostaticamente, um negativamente e outro positivamente. A carga total dos corpos, entretanto, permanece constante e se conserva de acordo com a *lei da conservação da carga*.

A função trabalho em muitos metais é equivalente ao potencial eletroquímico ou eletronegatividade. Em material isolante a equivalência não é tão evidente. Entretanto, se tomarmos por exemplo, a eletronegatividade do fluor que tem valor 4, ou seja, o maior valor da tabela periódica, é um forte indicativo que materiais que contenham fluor como o PTFE terão valores altos para função trabalho e pequenos valores para a energia de Fermi. Isto realmente acontece, pois o PTFE figura entre os materiais que ocupa os lugares mais baixos na série tribo-elétrica<sup>[17]</sup>, por consequência, tende a se carregar negativamente quando em contato com a maioria dos materiais. Esta série tribo-elétrica, extraída da referência [17] é mostrada na figura 2.1.1.

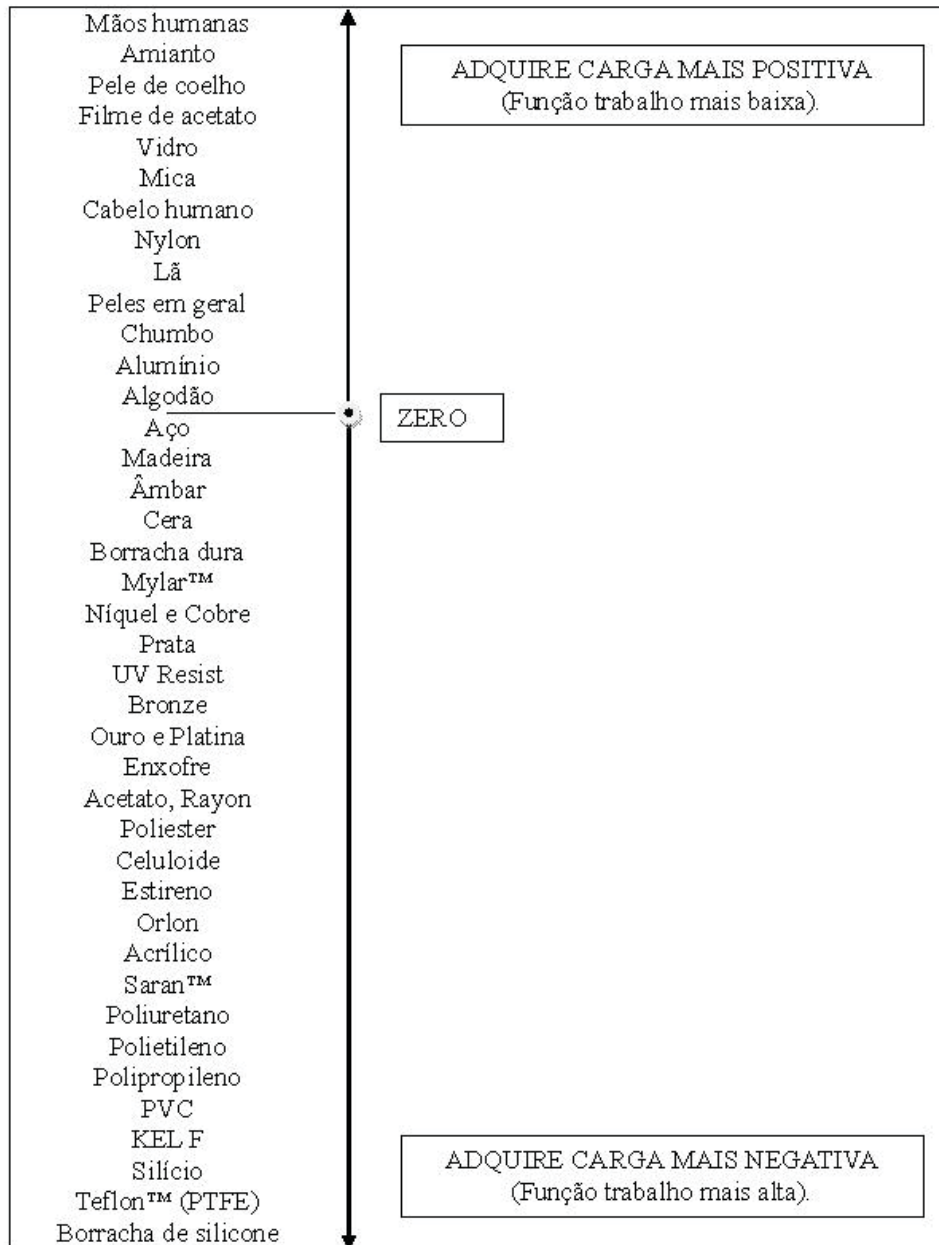


Figura 2.1.1 – Série tribo-elétrica. O PTFE, devido a sua grande função trabalho, figura entre aqueles materiais que adquire cargas negativas quando em contato com a maioria destes materiais.

## 2.2 Resistividade elétrica

A resistência elétrica num condutor é definida como a razão entre a queda de potencial  $\Delta V$  e a corrente  $I$  que passa por um determinado trecho de um condutor, de comprimento pequeno o suficiente para que o campo elétrico seja constante (Lei de Ohm).

Esta lei é expressa pela equação  $R = \Delta V/I$ , onde  $\Delta V$  é medido em Volt (V) e  $I$  em Ampère (A), então,  $R$  é em (V/A), ou seja, em Ohm ( $\Omega$ ).

Num material ôhmico, a resistência  $R$  é proporcional ao comprimento  $l$  do condutor e inversamente proporcional à área  $A$  da seção reta do condutor,  $R = \rho (l/A)$ , onde o coeficiente de proporcionalidade  $\rho$  é chamado de *resistividade elétrica*, e diferentemente da resistência elétrica, é uma propriedade física intrínseca da matéria, e definida como:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad 2.2.1$$

onde,  $R$  é medido em  $\Omega$ ,  $A$  em  $m^2$  e  $l$  em m, portanto  $\rho$  é em  $\Omega$  m.

A resistividade embora possa ser medida macroscopicamente através dos valores da tensão, corrente elétrica e do arranjo geométrico do material, ela apresenta números que diferem em mais de vinte e cinco ordens de grandeza, vão de  $10^{-8}$   $\Omega$  m em certos metais condutores, a  $10^{17}$   $\Omega$  m em alguns polímeros isolantes <sup>[18]</sup>. Portanto, para ser entendida precisa ser examinada em escala molecular ou atômica.

Ao se estudar a resistividade em materiais metálicos, normalmente se admite um material onde existe uma rede regular e tridimensional de íons mais ou menos fixos e numerosos num determinado volume. Admite-se também, elétrons livres disponíveis para se movimentarem por esta rede cristalina. O conjunto de elétrons livres é normalmente considerado como um gás de elétrons, que se movimenta ao acaso no interior do metal na ausência de um campo elétrico <sup>[16]</sup>. Quando há um campo elétrico externo  $E$ , os elétrons livres sofrem uma aceleração devido à força  $-eE$  adquirindo uma velocidade na direção oposta ao campo. A energia cinética adquirida, porém, é dissipada em colisões com íons da rede cristalina do metal devido às imperfeições como impurezas, lacunas, átomos intersticiais, discordâncias, bem como, as vibrações térmicas, todas estas provocando o espalhamento dos elétrons que por conseqüência sofre mudança de direção do seu movimento. Existe, contudo, um movimento líquido dos elétrons na direção oposta ao campo, que consiste então na corrente elétrica  $I$  <sup>[18]</sup>.

Na interpretação atual para este fenômeno, considera-se que a colisão de um elétron com um íon da rede atômica é diferente da colisão verificada em moléculas de um gás normal. Além do que é levada em conta a natureza ondulatória dos elétrons, e também o

princípio da exclusão de Pauli <sup>[16]</sup>. Portanto, os elétrons obedecem à distribuição quântica de energia de Fermi-Dirac e a equação que melhor traduz esta relação é dada por:

$$\rho = \frac{m_e u_F}{n_e e^2 \lambda} \quad 2.2.2$$

onde,  $u_F$  é a velocidade de Fermi que é independente da temperatura externa e  $\lambda$  está relacionado com a amplitude das vibrações térmicas dos íons. Portanto, a energia média de vibração dos íons da rede atômica é proporcional a  $kT$ , então  $\lambda$  é proporcional a  $1/T$ , e, portanto, a resistividade  $\rho$  é proporcional a  $T$ . Isto resulta valores que estão de acordo com as observações experimentais para os metais.

A resistividade, no entanto, varia largamente de um material condutor para um material isolante. Isto devido à grande variação da densidade numérica de elétrons disponíveis para participar do processo de condução eletrônica. Esta variação numérica de elétrons está relacionada ao arranjo dos estados (níveis eletrônicos) em relação à energia para cada material, bem como, à maneira de como estes estados são ocupados pelos elétrons.

Num sólido os elétrons de um átomo são perturbados pelos elétrons e pelos núcleos dos átomos vizinhos e vice-versa. As interações entre forças de atração e repulsão se equilibram a uma distância específica e distinta para as espécies de átomos ou combinação de átomos e é denominada *separação interatômica* <sup>[18]</sup>. Esta influência é tal que cada estado eletrônico distinto, pode se dividir em uma série de estados eletrônicos discretos, espaçados e próximos uns dos outros, para formar o que é conhecido como *banda eletrônica*.

As propriedades elétricas de um sólido é consequência do arranjo das suas bandas eletrônicas mais externas. E apenas os elétrons que possuem energias acima da energia de Fermi  $E_F$  podem sofrer ação e serem acelerados por um campo elétrico, estes, são os chamados *elétrons livres*. Outra entidade eletrônica carregada positivamente denominada *buraco* é considerada nos semicondutores e isolantes.

Para os materiais condutores, existem estados de energia vazios logo acima de  $E_F$  como podemos observar na figura 2.2.1a, caso de um condutor típico, onde a banda de valência não está totalmente preenchida, e alguns desses elétrons são promovidos para os estados de energias superiores disponíveis. Na figura 2.2.1b, caso de um metal com



superposição de bandas, a banda de valência embora totalmente preenchida, encontra-se superposta à banda de condução não havendo, portanto, espaço de *energia proibida* a ser ultrapassado. Em ambos os casos alguns elétrons podem ser promovidos para estados da banda de condução vazios e serem acelerados por um campo elétrico, o que confere aos metais suas propriedades condutoras.

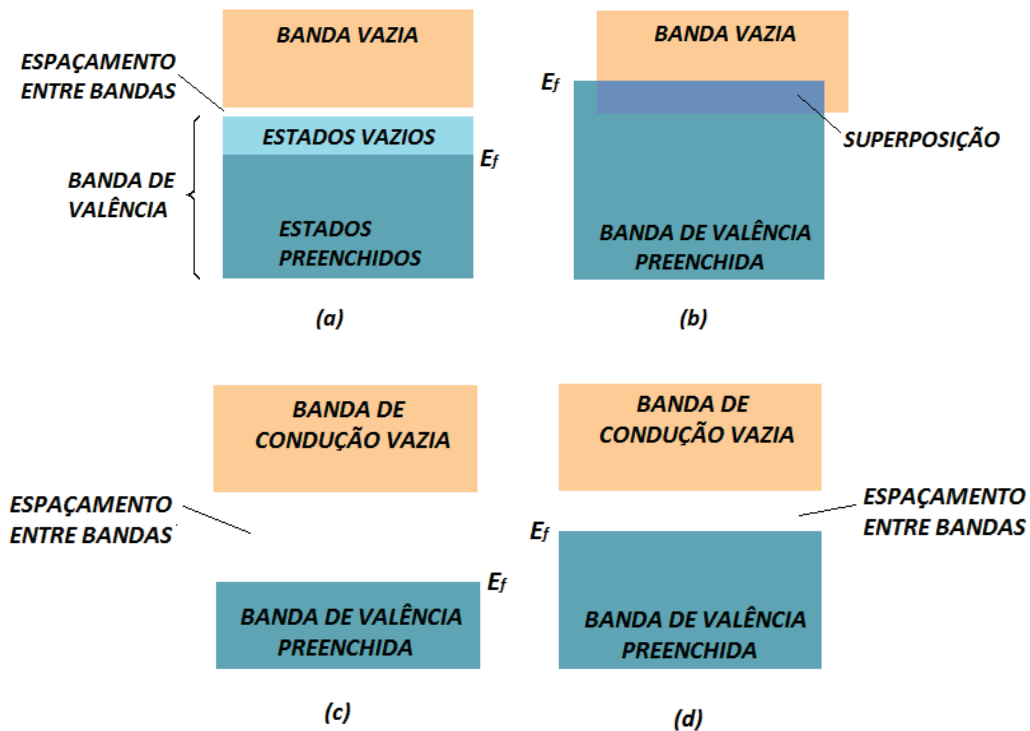


Figura 2.2.1 – Quatro estruturas possíveis das bandas dos sólidos a 0 K. (a) Condutor típico onde a banda de valência está parcialmente preenchida. (b) Condutor com superposição de bandas. (c) Isolante típico, onde a banda de valência está preenchida e separada da banda de condução por uma lacuna de energia bastante larga. (d) Semicondutor com uma pequena separação entre a banda de valência e banda de condução.

Para os materiais isolantes e semicondutores, os estados da banda de valência estão totalmente preenchidos, como pode ser observado na figura 2.2.1c e 2.2.1d. Para que haja elétrons livres, eles devem ser promovidos para banda de condução através do espaçamento entre bandas (banda proibida). Então, é preciso fornecer ao elétron a diferença de energia entre estes dois estados, que é aproximadamente a energia do espaçamento entre as bandas <sup>[18]</sup>. O que difere um isolante de um semicondutor é justamente a energia de espaçamento entre as bandas de valência e de condução. Quando este espaçamento for  $< 4$  eV

o material é normalmente considerado semicondutor, em contra partida se o espaçamento for  $\geq 4$  eV o material é considerado isolante. O PTFE é um polímero tipicamente isolante e sua resistividade é da ordem de  $10^{12} \Omega \text{ m}$ .

### 2.3 Plasma

Plasma é o estado da matéria onde os átomos estão ionizados. Este *quarto estado da matéria* foi identificado pelo físico inglês William Crookes em 1879. E a palavra *plasma* foi usada pela primeira vez pelo Dr. Irving Langmuir (físico e químico americano) em 1929 para descrever gás ionizado <sup>[19]</sup>.

A definição moderna para “plasma” em termos simples denota um *gás no mínimo parcialmente ionizado* <sup>[20]</sup>. Portanto, o plasma é um gás complexo que pode ser composto por elétrons, íons, radicais livres, átomos ou moléculas que podem estar ionizados, excitados ou neutros. Embora em um único plasma possam co-existir todas estas espécies, ele é eletricamente neutro como um todo. Os plasmas a que nos referimos, são aqueles gerados por descarga elétrica luminescentes. Eles são considerados plasmas de baixa temperatura quando comparados, por exemplo, com plasmas utilizados em reator de fusão nuclear. Entretanto, a temperatura de um plasma depende de quais espécies do plasma nos referimos. Por exemplo, medições em plasmas de descarga luminescentes, relatado por Chapman <sup>[21]</sup>, mostram que a energia cinética média dos elétrons foi em torno de 2 eV, que corresponde a uma temperatura dos elétrons de aproximadamente 23.200 K. Neste mesmo plasma, átomos neutros de argônio estão a apenas 20°C (293 K) e os íons  $\text{Ar}^+$  a 227°C (500 K). Portanto, embora pode se afirmar que o plasma é de baixa temperatura, os elétrons estão muito quentes.

Isto se dá, porque um plasma a baixa pressão não se encontra em um estado de equilíbrio termodinâmico. Os elétrons estão a uma temperatura maior que o gás. A energia média dos elétrons é diretamente proporcional ao campo elétrico aplicado, mas é inversamente proporcional à pressão <sup>[22]</sup>. Se a pressão do gás ( $P_g$ ) aumenta, ocorre maior número de colisões inelásticas entre elétrons e moléculas ou átomos, em função da diminuição do livre caminho médio. Há transferência de energia dos elétrons para as moléculas ou átomos, a temperatura do gás aumenta e conseqüentemente a energia média dos elétrons diminui até atingirem o equilíbrio, a figura 2.3.1 ilustra esta situação.

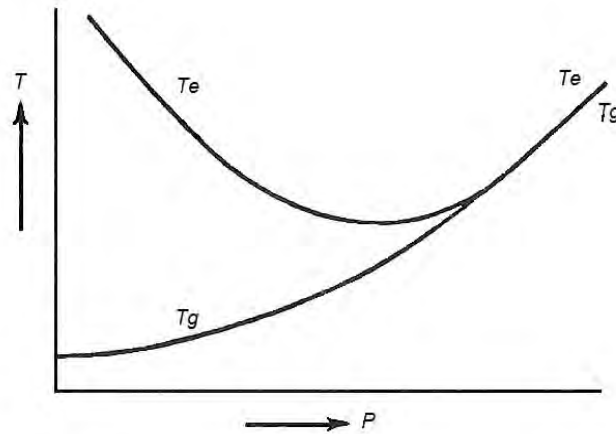


Figura 2.3.1 – Diagrama ilustrativo mostrando que as temperaturas do elétron ( $T_e$ ) e do gás ( $T_g$ ) são bem diferentes à baixa pressão ( $P$ ) do sistema, ou seja, não estão em equilíbrio termodinâmico. Entretanto quando a pressão do sistema aumenta a temperatura dos elétrons caem e a do gás sobe até atingirem equilíbrio termodinâmico <sup>[22]</sup>.

O plasma obtido por descarga luminescente pode ser gerado, por exemplo, pela transferência de energia de um campo elétrico e magnético a um gás a baixa pressão. O campo elétrico pode ser contínuo ou alternado. Os elétrons livres dos átomos do gás (e sempre há esses elétrons disponíveis devido às inúmeras radiações existentes em quase todos os lugares) ao receber esta energia, são acelerados pelo campo elétrico, adquirem altas energias cinéticas da ordem de 1 a 10 eV, alguns podendo atingir energias maiores <sup>[22]</sup>, provocam colisões. Em função da lei da conservação de momento, transferem total ou parcialmente sua energia, em colisões essencialmente inelásticas com átomos e moléculas do gás. Estas colisões disponibilizam mais elétrons (elétrons secundários), que por sua vez são acelerados e colidem com mais átomos e moléculas. Este processo tende a um estado estacionário entre a produção de espécies do plasma e suas inúmeras possíveis recombinações, quando os parâmetros do plasma são mantidos em uma dada situação.

As espécies produzidas no plasma como íons na sua grande maioria, também radicais livres, metaestáveis, moléculas e átomos em estados excitados ou fragmentados, etc., são muito reativos e podem reagir entre si ou com as superfícies imersas no plasma, produzindo modificações químicas e estruturais nestas superfícies, ou depositando material novo.

Elétrons no estado fundamental, de átomos e moléculas, podem ser promovidos para estados de maior energia por colisões com elétrons energéticos. Tais estados excitados são instáveis e quando retornam ao nível fundamental, liberam a energia adquirida muitas

vezes na forma de fótons, cujo comprimento de onda depende da diferença das energias dos estados envolvidos. Existe, então, emissão de radiação eletromagnética com comprimento de onda nas regiões do ultravioleta, da luz visível e do infravermelho, por isso recebem o nome de *descargas luminescentes*.

As descargas luminescentes perdem energia quando fótons escaparem do plasma e quando elétrons livres são perdidos para as paredes do reator ou por transporte para fora do reator através do sistema de vácuo. Portanto, para se manter ativas é necessário suprir constantemente a energia perdida no processo.

O plasma é caracterizado segundo Kay <sup>[22]</sup> pelos *parâmetros básicos*: densidade de elétrons,  $n_e$ ; distribuição de energia dos elétrons,  $f_e(E)$ ; densidade de partículas neutras,  $N$ ; e tempo de residência de um gás ou molécula no plasma,  $\tau$ . Estes são os parâmetros intrínsecos do plasma, ou seja, aqueles que ocorrem no interior do plasma, da qual não temos controle direto. Eles são afetados por modificações induzidas pelos *parâmetros do processo do plasma*. Estes sim, mensuráveis e controlados pelo pesquisador. A tabela 2.3.1 descreve uma lista destes parâmetros.

Tabela 2.3.1 – Parâmetros do processo do plasma.

PARÂMETRO	SÍMBOLO	OBSERVAÇÃO
Frequência do sinal de excitação	$f$	Neste trabalho foi utilizado radiofrequência de (13,56 MHz), podendo ser usadas outras frequências.
Potência de excitação (W)	$P(rf)$	A critério do pesquisador
Fluxo do(s) gás(es) (sccm)*	$F$	A critério do pesquisador
Pressão do plasma (Pa)**	$P_g$	Pressão no reator com a descarga estabelecida
Temperatura da amostra (K)	$T$	Temperatura com a descarga estabelecida
Corrente do plasma (A)	$I$	Em alguns casos pode ser controlada pelo pesquisador, em outros é decorrente dos parâmetros do plasma.
Tensão do Plasma (V)	$V$	Em alguns casos pode ser controlada pelo pesquisador, em outros é decorrente dos parâmetros do plasma.
Fatores geométricos		Distâncias entre os eletrodos, dimensões do reator; Posição da superfície a ser tratada com relação à entrada do(s) gás(es), localização da entrada do(s) gás(es) em relação à posição dos eletrodos e à fonte de excitação, etc.

(\*) (do inglês, *Standard cubic centimeter per minute*) – cm<sup>3</sup>/min na CNTP.

(\*\*)  $P_g$  é diferente de  $p_0$ . A pressão  $p_0$  é uma função do fluxo de entrada permitido e da taxa de bombeamento da bomba de vácuo.  $P_g$  além destes fatores tem a porção do gás removido pelo processo a plasma, que diminui a pressão total, mas que também pode aumentar a pressão quando gases são formados no processo a plasma.

A densidade das partículas neutras  $N$  pode ser determinada em função da pressão do gás  $p_0$ . O tempo de residência  $\tau$  equivale ao tempo médio que uma molécula de um determinado gás gastaria no plasma quando fosse afetado por ele. Normalmente é expressa pela equação  $\tau = p_0 V / F$ , onde  $V$  é o volume do plasma,  $p_0$  a pressão do gás antes da descarga ser estabelecida e  $F$  o fluxo do gás (unidade de volume por unidade de tempo).

A medida dos parâmetros  $n_e$ , e  $f_e(E)$  não são um exercício trivial e não podem ser determinados diretamente, mas têm uma correlação com os parâmetros do processo de plasma. Por exemplo,  $n_e$  é proporcional à corrente do plasma para outros parâmetros constantes. Já a distribuição de energia cinética dos elétrons  $f_e(E)$  no plasma é conhecida como aproximadamente a distribuição de energia de Maxwell para gases inertes.

A figura 2.3.2 mostra um diagrama extraído da referência [22] para dois valores de energia média dos elétrons de 1,0 e 3,0 eV que exemplifica esta distribuição de energia.

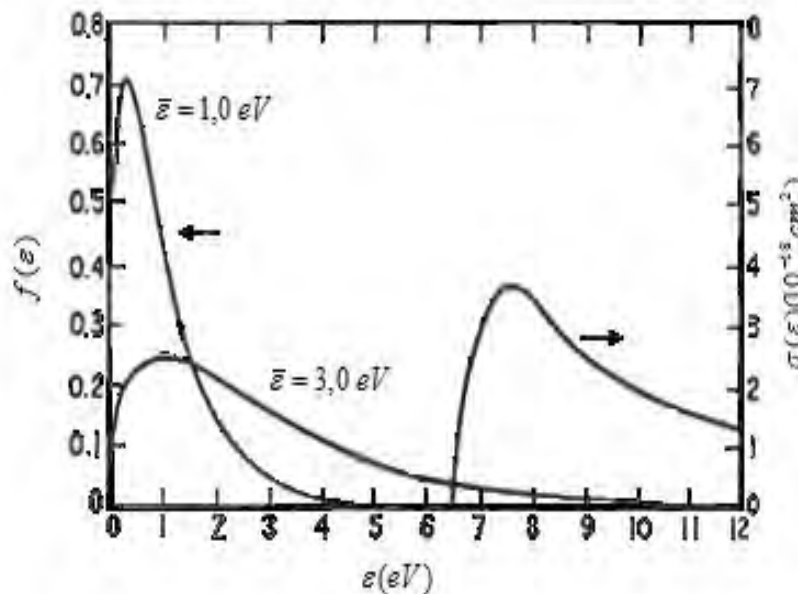


Figura 2.3.2 – Exemplo da distribuição de energia para dois valores de energia média dos elétrons 1,0 eV e 3,0 eV. Apresenta também a seção de choque  $\sigma(\varepsilon)$  em função da energia do elétron  $\varepsilon$ (eV). (Reproduzido da referência [22]).

Excitação e dissociação também podem ocorrer através da combinação de processos de troca de energia. Nestes casos essas energias são produto de impacto direto de elétrons com as moléculas que podem alcançar o limite de dissociação

A energia média dos elétrons raramente é suficiente para fragmentar ligações químicas, entretanto, os elétrons com energia da *calda* da função distribuição, embora em menor número, possuem energia da ordem de 6 a 10 eV, em algumas situações podendo até ser maior, o que é suficiente para ionizar e fragmentar ligações químicas que normalmente tem energias de ligações da ordem de 3 a 9 eV. A importância destes processos diminui com a diminuição da pressão e com o aumento da energia fornecida ao sistema.

A taxa constante  $r_j$  de impacto inelásticos direto de elétrons para uma dada reação  $j$ , por exemplo, a formação de um radical livre por ruptura de uma determinada ligação química, será um movimento de aproximação e deflexão em torno da seção de choque,  $\sigma_j(E)$  e também depende da distribuição de energia do elétron  $f_j(E)$ . Esta taxa pode ser expressa matematicamente pela equação 2.3.1.

$$r_j = k_j n_e N \quad 2.3.1$$

onde  $n_e$  é a densidade de elétrons,  $N$  é a densidade do gás e  $k_j$  é uma constante que depende da seção de choque da reação,  $\sigma_j(E)$  e da função distribuição de energia,  $f(E)$  e tem a forma:

$$k_j = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{E}{2m_e}} \sigma_j(E) f_j(E) dE \quad 2.3.2$$

onde  $E$  é o campo elétrico,  $m_e$  é a massa do elétron. Entretanto, somente elétrons com energia acima de certo limite contribuem para processo. Por exemplo, na figura 2.3.2 a seção de choque  $\sigma_j(E)$  tem um valor de 0 até um limite  $E_j = 6,5$  eV, somente elétrons com energia acima deste limite contribuem para o processo de formação do radical livre por quebra de ligação química., que ocorre à taxa  $r_j$ .

## 2.4 Tipos de Plasmas de descarga luminescente

Plasma por descarga luminescente recebe nomes diferentes de acordo com as técnicas empregadas na modificação da superfície dos substratos, como: *deposição a plasma*, *tratamento a plasma* e *ablação a plasma*.

A *deposição a plasma* também conhecido por PECVD (do inglês: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), que traduzido significa *Deposição de Vapor Químico Assistido por Plasma* é um processo, onde elétrons livres são excitados por um campo elétrico numa atmosfera de gases ou vapores orgânicos (monômeros) de alta pureza a uma pressão reduzida em relação à pressão atmosférica. Em alguns casos os monômeros são diluídos em gases nobres (hélio, argônio, etc.), que vão constituir as espécies do plasma. A recombinação destas espécies reativas na região da superfície do substrato, próxima ou em contato com o plasma, dá origem a um depósito de material sólido na forma de filme fino estável, muitas vezes amorfo, apresentando propriedades físicas e químicas que dependem dos parâmetros do plasma <sup>[23]</sup>. Quando estes filmes têm características poliméricas, em virtude dos gases monômeros introduzido no plasma, o processo costuma ser chamado de *polimerização a plasma*. E quando as condições do plasma são apropriadas, o filme produzido pode ter natureza “inorgânica”, por exemplo, um filme de óxido de alumínio, o processo costuma ser chamado de *deposição a plasma*.

O *tratamento a plasma* é um processo de modificação da superfície dos materiais através do enxerto de grupos funcionais ou aumento de ligações cruzadas superficiais ou ambas. Elétrons energéticos interagem com uma atmosfera de gases não polimerizáveis como, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, gases nobres, ar atmosférico, vapor d'água ou misturas destes, formando as espécies reativas do plasma. Estas espécies interagem com a superfície do substrato podendo criar sítios ativos (ligações pendentes, átomos excitados, etc.). A superfície assim ativada pode sofrer rearranjo molecular e ligações cruzadas ou reagir quimicamente com espécies presentes na atmosfera do plasma <sup>[24]</sup>.

A *ablação a plasma* é o processo de remoção de material da superfície do substrato submetido ao plasma, e pode ocorrer por processo químico ou físico. No processo químico denominado *etching*, espécies do plasma reagem quimicamente com átomos da superfície formando compostos voláteis que saem do substrato e são transferidos para atmosfera do plasma. No processo físico denominado *sputtering*, a remoção de material do substrato ocorre por transferência de momento em virtude do impacto de espécies do plasma

para átomos da superfície do substrato que são então ejetados para a atmosfera do plasma. Em ambos os processos as espécies retiradas do substrato, pelo fato de estarem imersas no plasma podem sofrer colisões com elétrons, interagir novamente com a superfície ou serem retiradas da fase do plasma pelo sistema de vácuo.

A remoção de material por etching pode ser usada para limpar a superfície do substrato. Por exemplo, quando um substrato de aço inoxidável com oleosidade adsorvida na superfície é exposto a um plasma de oxigênio. A alta reatividade do oxigênio ativo faz com que se ligue a átomos de carbono e hidrogênio da oleosidade, formando grupos voláteis como CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, que saem do substrato para a fase do plasma, limpando a superfície. Num outro exemplo, o PTFE tratado em plasma de oxigênio a baixa pressão excitado por rf, demonstrou que durante o processo, houve aumento da pressão do plasma. Investigação realizada durante o processo por espectroscopia de emissão óptica revelou a presença de CO, CO<sub>2</sub> e F na fase gasosa indicando um forte etching da superfície do substrato [25].

O sputtering pode ser usado num processo, onde o gás, tipicamente argônio, é admitido no reator com dois eletrodos num arranjo capacitivo. A polarização elétrica aplicada a um dos eletrodos, que contenha o material que se deseja depositar, acelera íons positivos de argônio do plasma contra este eletrodo. As partículas ejetadas do eletrodo pelas colisões com o argônio, que podem ser íons, átomos, moléculas neutras ou fragmentadas, etc., são dispersas no plasma podendo sofrer colisões com elétrons no plasma ou serem acelerados e depositados nas superfícies exposta ao plasma. O eletrodo polarizado pode conter diferentes materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos. Um exemplo deste processo foi empregado na obtenção de um filme composto por clusters de ouro em uma matriz de SiO<sub>x</sub>. A matriz foi depositada por PECVD do hexametildisiloxano (HMDSO) com uma mistura de O<sub>2</sub> e Ar a uma pressão de 50 mTorr. A deposição foi realizada simultaneamente com sputtering em alvo de ouro estimulado por rf de potência de 100W (13,56 MHz), tendo como resultado o aumento da condutividade e do espectro de transmissão óptica em relação a um filme sem ouro [26].

## 2.5 Implantação iônica

No processo de implantação iônica, íons são extraídos de uma fonte, que normalmente é um plasma remoto, são selecionados por um processo magnético e acelerados



na forma de um feixe por um campo elétrico. O feixe de íons, após ser colimado, incide na amostra alvo onde são implantados.

Na penetração do íon no substrato há transferência de energia do íon para o sólido que tem a região próxima à superfície modificada. As modificações dependem do material usado como alvo, da espécie usada como projétil e dos parâmetros do bombardeamento como: energia cinética dos íons, fluência (ou dose), corrente do feixe, temperatura do substrato, etc.

Quando íons atingem o substrato duas situações podem ocorrer. Uma é a transferência de energia dos íons para os átomos e moléculas da amostra, causando reações químicas, e conseqüentemente, alterando suas propriedades físicas e químicas. A outra é a modificação dos arranjos atômicos do substrato devido ao alojamento do íon implantado causando perturbações ou defeitos na estrutura, efeito este conhecido por *dopagem*.

As energias empregadas no processo de implantação iônica figura numa faixa de algumas dezenas de keV até alguns MeV <sup>[27]</sup>. Quando se empregam energias de aceleração desta magnitude, os íons só conseguem parar de se mover em regiões bem abaixo da superfície da amostra. A figura 2.5.1 ilustra esta situação.

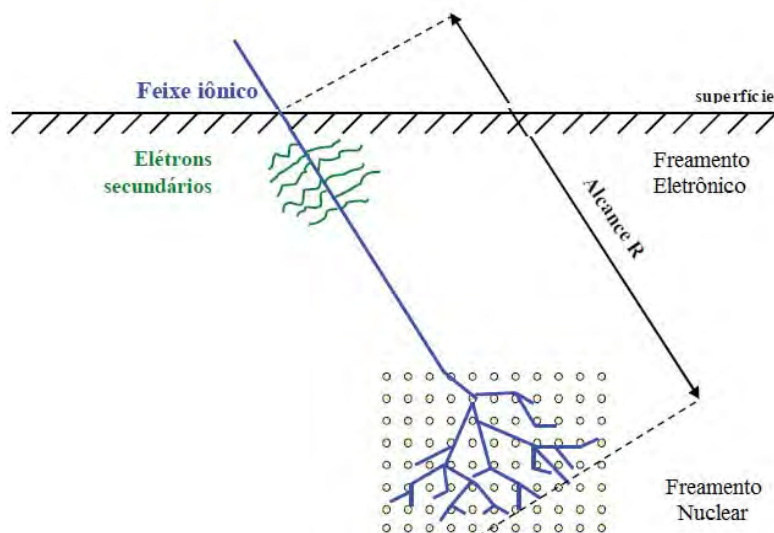


Figura 2.5.1 – Ilustração exemplificando o freamento eletrônico e nuclear e o alcance total R de um feixe de partículas numa implantação iônica. (Extraído de uma apresentação das Instalações do IFUSP para experimentos de SEE (TID, DD) com íons pesados, cuja figura está disponível em: <[http://www.ieav.cta.br/peice2010/Apresentacoes\\_PEICE%202010\\_pdf/2010-11-29/0109-Added.pdf](http://www.ieav.cta.br/peice2010/Apresentacoes_PEICE%202010_pdf/2010-11-29/0109-Added.pdf)>. Acesso em 30/08/2011.

Os efeitos químicos da implantação são sentidos na superfície, mas a concentração de íons é geralmente muito baixa por causa das fluências utilizadas. Ao

penetrarem na superfície de um sólido, os íons são desacelerados à medida que aumenta a profundidade de penetração. O freamento ocorre devido à transferência de energia de íons para elétrons do alvo (freamento eletrônico) e para núcleos do alvo (freamento nuclear).

A diferença fundamental entre os dois, é que o freamento eletrônico ocorre preferencialmente por colisões inelásticas entre íons e elétrons produzindo excitações, ionizações e até mesmo quebra de ligações química. No freamento nuclear ocorre preferencialmente por colisões elásticas entre os íons e os núcleos dos átomos do alvo, produzindo deslocamentos dos núcleos massivos de suas posições. Estes deslocamentos estão associados a melhorias em materiais, por exemplo, aumento da resistência mecânica, mas podem também estarem associados ao aumento da desordem e degradação do material, dependendo do caso <sup>[28]</sup>.

A perda de energia de um íon neste processo por unidade de caminho percorrido dentro do material ( $-dE/dx$ ) é definida pela equação 2.5.1, que corresponde à soma das perdas de energias por colisões nucleares  $(dE/dx)_n$  e perdas de energias por colisões eletrônicas  $(dE/dx)_e$  <sup>[27]</sup>.

$$-\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad 2.5.1$$

Ambos os valores das perdas aumentam com o aumento da velocidade do íon, alcançam um valor máximo e voltam a cair <sup>[29]</sup>. A figura 2.5.2 ilustra este comportamento.



Figura 2.5.2 – Gráfico de  $dE/dx$  em função da velocidade do íon  $v_i = (2m_i E_k)^{1/2}$  mostrando o comportamento de uma partícula cruzando o alvo em relação das suas componentes  $(dE/dx)_n$  e  $(dE/dx)_e$  <sup>[29]</sup>.

Para íons com energias menores o freamento nuclear é mais importante, enquanto para íons com energias maiores o freamento eletrônico é predominante.

Este comportamento tem haver com as seções de choque dos dois processos de freamento. De acordo com as definições clássicas, a seção de choque do freamento eletrônico é proporcional a raiz quadrada da energia do íon,  $\sigma_e \propto E^{1/2}$ . Enquanto que a seção de choque do freamento nuclear é inversamente proporcional ao quadrado da energia do íon,  $\sigma_n \propto 1/E^2$  [29]. Em altas velocidades, da ordem de MeV, a seção de choque do freamento nuclear é pequena, a seção de choque do freamento eletrônico predomina. Quando a velocidade do íon é da ordem de keV, a seção de choque do freamento nuclear aumenta e torna-se o mecanismo mais importante.

A distância total percorrida por um íon a partir da superfície até a sua imobilidade dentro do material é definida como o alcance total  $R_T$  e pode ser escrita em função da perda de energia do íon [27] e adquire a forma da equação 2.5.2.

$$R_T = \int_0^E \frac{dE}{-dE/dx} \quad 2.5.2$$

Simulações computacionais baseadas no método de Monte Carlo proporcionam cálculos estimativos precisos e informações bastante realísticas quanto ao perfil de distribuição e do mecanismo de perda de energia dos íons no material [27 e 29]. O programa de computador TRIM (do inglês: *Transport of Ions in Matter*), que traduzido significa: *Transporte de Íons na Matéria*, bem como, outro programa baseado neste último SRIM (do inglês, *Stopping and Range of Ions in Matter*), que vertido para o português significa: *Parada e Alcance de Íons na Matéria*, realiza estas simulações e estes cálculos e apresenta tanto os resultados numéricos como os gráficos do processo de implantação.

## 2.6 Implantação iônica por imersão em plasma

O processo de *implantação iônica por imersão em plasma (IIIP)* pelo qual, íons positivos do plasma são deliberadamente acelerados em direção à amostra que se encontra imersa no plasma, é feito pela aplicação de alta tensão negativa, contínua ou pulsada no eletrodo porta-amostra. Os íons assim acelerados ao penetrarem no substrato, diz-se, implantados no material.

Neste processo, primeiramente ocorre formação de espécies iônicas no plasma pela transferência de energia de elétrons para os átomos presentes. Este plasma é normalmente gerado por vários meios como filamento quente, corrente contínua, corrente quase contínua (corrente alternada de alta frequência e longo período de ciclo) <sup>[30]</sup>, radiofrequência (rf), microondas, etc. O processo de excitação pode ainda ser do tipo indutivo ou capacitivo.

A alta tensão pulsada normalmente é fornecida por uma fonte que tem a condição de regular a intensidade do pulso, sua frequência e sua duração. Estas fontes são monitoradas por osciloscópio onde os parâmetros do pulso são controlados com boa precisão.

As energias adquiridas pelos íons são dependentes dos parâmetros da tensão aplicada. Os íons têm mobilidade muito menor que os elétrons em virtude da sua massa. Portanto, frequência e tempo de ciclos altos afastariam os elétrons rapidamente do eletrodo, mas poderia não ser eficaz para acelerar os íons contra ele. Por outro lado, frequências e ciclos baixos também poderiam não ser satisfatórios. Portanto tem de haver uma combinação adequada da intensidade da tensão, frequência, tempo de ciclo e a espécie de íon, para que uma aceleração adequada ocorra satisfatoriamente. Além disso, o fato das amostras estarem imersas no plasma, pode ocorrer simultaneamente modificação da superfície do substrato por espécies presentes no plasma e pela implantação iônica simultaneamente, unindo assim duas técnicas num único processo.

No método de implantação iônica convencional o feixe concentrado atinge uma pequena área do substrato, sendo necessário um processo de varredura para ampliar a superfície tratada da amostra. Além disso, no caso da amostra não ser planar, haverá a necessidade de manipulação para que a implantação seja efetuada em todos os seus lados, manipulação difícil, pois tudo está inserido em alto-vácuo.

Contrariamente à implantação iônica convencional, o processo de IIIP permite que peças com geometrias complexas sejam tratadas em uma única etapa, desde que todas as faces

a serem tratadas estejam expostas ao plasma <sup>[27]</sup>, e em contato com o campo elétrico acelerador. Isto elimina a necessidade de manipulação da amostra e reduz o tempo de tratamento. Entretanto, o método de IIP não é seletivo como na implantação iônica convencional, onde existe a seleção de massas e energias dos íons. Portanto, ocorre a implantação simultânea de diferentes tipos de íons presentes no plasma.

Uma variante deste processo ocorre quando o plasma onde os substratos estão imersos contém substâncias polimerizáveis como gases monômeros ou materiais suscetíveis a deposição assistida por plasma. Neste processo chamado de *implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP)* <sup>[27]</sup>, ocorre simultaneamente a formação do filme e o bombardeamento iônico durante a deposição. Na IIDIP os substratos imersos em plasma estão sujeitos a uma polarização com pulsos de alta tensão negativa. Os parâmetros do plasma que prevalece durante o intervalo entre os pulsos regulam de que maneira as espécies de baixa energia são depositadas, como num processo de deposição a plasma convencional. Porém, durante a aplicação dos pulsos negativos, os íons são acelerados em direção à amostra e implantados nas camadas já depositadas.

No início do processo, quando ainda não se formou filme, os íons energéticos acelerados pelo pulso modificam a superfície do substrato criando sítios ativos que afetam o crescimento inicial do filme, portanto, altera a interface entre o substrato e o filme formado.

Na figura 2.6.1 é mostrado um reator em funcionamento, onde o plasma (gás hélio e vapores de uma solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) foi obtido pela aplicação de radiofrequência no eletrodo superior e tensão pulsada no eletrodo inferior.



Figura 2.6.1 – Fotografia de um reator a plasma com corpo de vidro em funcionamento mostrando os eletrodos num arranjo capacitivo e o plasma entre eles. (Cortesia do LaPTec – Laboratório de Plasma Tecnológico – UNESP – Campus Experimental de Sorocaba).

É uma técnica amplamente utilizada na síntese de muitos materiais de alta tecnologia. Por exemplo, a síntese de filmes fluorados de carbono como diamante (F-DLC) depositado por este processo <sup>[31]</sup>, onde uma descarga luminescente pulsada é usada em um plasma com acetileno ( $C_2H_2$ ) e hexafluoretano ( $C_2F_6$ ) em diferentes proporções com uma tensão pulsada de 4 kV, frequência de 4 kHz e comprimento do pulso de 30 $\mu$ s a uma pressão de 1 Pa. O filme atinge dureza de 18 GPa a 10% da profundidade do filme formado e um coeficiente de atrito de 0,12 (carga de 66,2 g, pino de rubi, 10% de umidade).

Um exemplo interessante de implantação iônica foi relatado por Huang, N. et al <sup>[32]</sup> que fabricaram filmes a-C:F em placas de silício (100) por IIDIP a partir de misturas de  $CF_4$  (16 sccm) e  $CH_4$  (24 sccm) com uma tensão negativa no substrato,  $V_B$ , de -60 a -400 V. O teor de F, conforme medido por XPS, diminui com  $V_B$  e, conforme espectroscopia Raman, o filme foi transformado de tipo-polímero ao tipo-diamante. Segundo resultados de morfologia por AFM e dureza por nano-indentação, respectivamente, os filmes ficaram menos rugosos e mais duros quando  $V_B$  foi aumentada. Especificamente, a nanodureza aumentou de ~6 GPa para ~14 GPa quando  $V_B$  aumentou de 60 a 400 V.

## 2.7 Implantação iônica em polímeros convencionais

Existem diversos estudos relatando os efeitos da implantação de íons metálicos ou não-metálicos em polímeros convencionais, tais como poliacrilonitrila (PAN) <sup>[33]</sup>, polietileno tereftalato (PET) <sup>[34-36]</sup>, poli-imido, polipropileno e polietileno <sup>[38]</sup> e polieter-eter-cetona (PEEK) <sup>[39]</sup>. Conforme descrita anteriormente, a irradiação provoca modificações na estrutura e na composição superficial do material tratado, modificando propriedades como a rugosidade, energia de superfície, condutividade elétrica, etc.

Quando PAN é pirolisado sob vácuo tem sua condutividade elétrica aumentada. Isto se deve a ciclização das cadeias do PAN primeiramente para uma estrutura polimérica conjugada passando, em altas temperaturas, para a grafitização. A implantação com halogênios (Cl ou F) neste material aumenta a condutividade elétrica devido em parte a modificações estruturais e em parte a efeitos de dopagem. O aumento é significativo, para fluências de  $1 \times 10^{15}$  a  $5 \times 10^{15}$  íons  $cm^{-2}$ . A condutividade do PAN tratado a 435 °C, por exemplo, aumenta de  $1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} cm^{-1}$  com implantação de íons  $As^+$ ,  $Kr^+$ ,  $Cl^-$  ou  $F^-$ , a

condutividade elétrica,  $\sigma$ , é dada por  $l/\rho$ . No caso de  $F^+$  irradiado com 200 keV uma condutividade máxima de  $8,9 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  é obtida para uma fluência de  $5 \times 10^{16}$  íons  $\text{cm}^{-2}$  [33].

Os efeitos da irradiação de amostras de PET com implantação de íons  $Ti^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Si^+$  e  $C^+$  [34] de 40 keV ficam mais escuras com aumento na fluência e ficam com um brilho metálico para fluências  $\geq 1 \times 10^{17}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ . As profundidades de implantação de Ti e Ag são ambos de 150 nm na fluência máxima. Mudanças similares de cor são observadas com implantação com  $Cu^+$  [35], onde a resistência elétrica é reduzida por mais de 10 ordens de grandeza com uma fluência de  $2 \times 10^{17}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ . Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão revelaram a presença de partículas de cobre nanométricas concentradas em profundidades de 20 a 80 nm.

Implantação de  $Ni^+$  e  $N^+$  [36] com 100 keV a uma fluência de  $1 \times 10^{16}$  íons  $\text{cm}^{-2}$  em PET, o *gap* óptico (obtido através de cálculos baseados em espectros de transmitância na região ultravioleta-visível pelo método de Tauc [37], diminui de  $\sim 3,9$  eV a  $\sim 1,6$  eV, ou seja, a absorção aumenta (para comprimentos de onda de 300 a 800 nm).

Uma aplicação interessante de implantação iônica é a produção de uma camada metálica oxidada na superfície de polímeros para protegê-los contra ataque por oxigênio atômico e radiação ultravioleta sofrida por componentes de naves aeroespaciais [38]. A eficácia de implantação de íons de alumínio com 2,5; 5,0 e 7,5 keV em diversos polímeros foram investigadas empregando *Scanning Electron Microscopy* (SEM) que traduzido significa: *microscopia eletrônica de varredura* (MEV), equipado com *Energy Dispersive x-ray Spectrometer* (EDS) ou *espectrômetro de energia dispersiva de raio X* e pela análise de *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS) vertido para o português por *espectroscopia de retro-espalhamento de Rutherford*. Nesta referência uma fonte de arco em vácuo com catodo de alumínio e anodo de tungstênio foi usada. Os pulsos negativos foram de duração de 17  $\mu\text{s}$  e frequência de 700 Hz. As análises revelaram que o Al foi concentrado na superfície e houve implantação concomitantemente com átomos de oxigênio.

Tavener et al [39] realizaram comparação de três métodos de implantação de polieter-eter-cetona (PEEK). Os métodos foram: implantação iônica com elementos inertes; implantação iônica com íons metálicos; mistura de feixe de íons (ion beam mixing). Filmes poliméricos foram cobertos com uma camada de Sn de 100 nm de espessura e implantados  $N^+$  com 50 keV numa fluência de  $1 \times 10^{16}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ . Medidas elétricas de condutividade empregando o método de quatro pontos revelaram um aumento na condutividade elétrica em

10 ordens de grandeza, induzida por implantação com íons de nitrogênio. Conforme revelado por XPS, a implantação de PEEK com  $N^+$  ou  $Sn^+$  produz material tipo grafítico devido a quebra de cadeias e subsequente aumento na reticulação. No caso de mistura de feixe de íons, nenhuma fase grafítica é observada na superfície e pouca na sub-superfície. Adicionalmente existem grupos C-C, C=C, carbono aromático e metal-carbono na superfície, indicando a mistura de metal no polímero.

Tem sido reportada utilização de implantação iônica com a finalidade de modificações nas propriedades dos materiais. Por exemplo, aumento da dureza (UH) de 35 para 43 N mm<sup>-2</sup> a uma profundidade de 0,4 a 0,5 μm com a implantação de íons de  $N^+$  e  $He^+$  com diferentes proporções, em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) com fluências entre  $5 \times 10^{15}$  e  $2 \times 10^{16}$  íons cm<sup>-2</sup> e energia de 90 keV [40].

Pré-tratamento da superfície para aumentar as características de adesão de polímeros para outros processos tem sido obtidas por implantação iônica [41], PET foi tratado por *Electron Cyclotron Resonance - Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (ECR-MOCVD) com fluxo de Ar de 25 sccm a uma pressão de 6 mTorr e microondas com potência de 700 W e aplicação de tensão de -5 kV (500 Hz), aumentando a adesão de um filme de cobre depositado posteriormente por meios eletrolíticos. Outro processo de implantação [42] com a finalidade de preparar a superfície para melhorar a adesão de metais em polímero descreve o pré-tratamento realizado com RIAIBM (do inglês, *reactive ion assisted interface bonding and mixing*) em três passos. Sendo o primeiro a deposição de uma fina camada do metal, segundo a implantação de  $N^+$  através da aplicação de voltagem DC no substrato, a fim de melhorar a adesão e terceiro a deposição de metal na espessura desejada por outro processo, no caso, por sputtering, ou outra técnica de vaporização e deposição de metal.

Investigou-se o efeito da espécie implantada com diferentes massas e tempo de exposição nas propriedades do *Nylon* [43]. Plasma de He, N<sub>2</sub> e Ar, massas atômicas 4, 14 e 39 respectivamente, foram excitados com RF de 13,56 MHz e potência de 70 W a uma pressão de 0,53 Pa. Para promover o bombardeamento iônico foram usados pulsos tipo dente de serra de 25 kV a 60 Hz. Os resultados mostraram que o bombardeamento com nitrogênio foi mais eficaz nas mudanças das propriedades da poliamida. Houve melhoria da molhabilidade final, isto é, após certo tempo de envelhecimento em ar, aumento da resistência plástica e uma redução da taxa de corrosão de cerca de sete vezes com um tempo de exposição ao plasma de nitrogênio 180 minutos.



## 2.8 Implantação iônica em filmes finos e técnicas afins

Existem relativamente poucos estudos dos efeitos de irradiação iônica especificamente em filmes finos depositados a plasma.

Polímeros depositados a plasma a partir de HMDSO (hexametildisiloxano) [44] foram tratados com 170 keV He<sup>+</sup> em fluências de  $1 \times 10^{14}$  a  $1 \times 10^{16}$  íons cm<sup>-2</sup>. Análises XPS revelaram aumentos nas razões das concentrações [C]/[Si] e [O]/[Si] para fluências maiores. Houve uma perda preferencial de Si por sputtering. A densidade de ligações Si-C diminui com maiores fluências, mas este tipo de ligação continua presente mesmo na fluência máxima investigada. Houve a formação de novos grupos funcionais e aumento da oxidação do Si do filme, onde se conclui que houve quebra de ligações de hidrogênio com subsequente recombinação das ligações pendentes de carbono e silício, isto mostrou um importante mecanismo de rearranjo estrutural da superfície tratada.

Num segundo estudo pelos mesmos autores [28], as influências do mesmo tipo de irradiação em filmes produzidos a partir de plasmas alimentados com tetrametilsilano e argônio foram sondadas. Além de mudanças estruturais, foi constatada uma compactação do filme, indicada por uma redução no volume do filme, que ficou perto de 50% para uma fluência de  $10^{16}$  íons cm<sup>-2</sup>.

Um filme obtido por PECVD de tetra-isopropoxititânio, O<sub>2</sub> e He [45], foi irradiado com íons N<sup>+</sup> a 150 keV e fluências entre  $10^{14}$  e  $10^{16}$  íons cm<sup>-2</sup> e apresentou compactação, teve uma diminuição de espessura em 40%, também o *gap* óptico foi reduzido em cerca de três vezes. Medidas elétricas de condutividade empregando o método de dois pontos revelaram que a condutividade aumentou com a fluência em quatro ordens de grandeza, de  $10^{-7}$  para  $10^{-3}$  Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

Uma combinação dos métodos PECVD e *sputtering* é capaz de produzir filmes com uma matriz polimérica com metal dispersa nela. Por exemplo, Daniel et al [46] produziram filmes partir de plasmas alimentados com hexametildisiloxano (Si<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>18</sub>) e com cobre disperso na matriz. O reator foi acoplado capacitivamente e alimentado com vapor de HMDSO e argônio numa pressão total de 10 Pa. Foram empregadas correntes elétricas de 1 a 3 A. Quando o fluxo de HMDSO é aumentado a proporção de cobre no filme diminui, enquanto a taxa de deposição aumenta. O teor de cobre aumenta com a corrente aplicada. Assim foi possível determinar os parâmetros para controlar o teor de cobre no filme.

Recentemente, filmes a-C:H foram produzidos por PECVD [47] e implantados com íons de tungstênio. Pulsos de -20 kV (40 Hz) a uma corrente de 1 A por uma hora resultaram em fluências de  $\sim 2,5 \times 10^{17}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ . Como revelado por XPS, a composição varia com profundidade e a maior concentração de tungstênio de 27% atômico foi alcançada em  $\sim 6$  nm de profundidade. A deconvolução dos picos C1s revelou três picos centrados em 283,1; 284,2 e 285,1 eV que correspondem ao carbeto de tungstênio, carbono grafítico e carbono desordenado, respectivamente. A partir de análises por espectroscopia Raman foi constatado que a posição do pico G nos espectros de filmes implantados desloca de 1543,5 a 1555,6  $\text{cm}^{-1}$  devido à maior presença do componente grafítico. A implantação de  $\text{W}^+$  a  $\text{W}^{6+}$  com energias de 20 a 120 keV resultou em deslocamentos e danos ao longo da trajetória do íon incidente. Os defeitos podem agir como sítios para a nucleação e crescimento de nanocristalitos de W-C. Propriedades como a dureza, dependem nas fases C-W e C-C. Observou-se que o coeficiente de atrito foi reduzido a menos de 0,1 na superfície.

## 2.9 Implantação iônica em PTFE

Desde 1993 vários estudos sistemáticos dos efeitos de implantação iônica em várias espécies de polímeros fluorados foram publicados.

A referência [48] traz no bojo da discussão os possíveis mecanismos de reações químicas por onde ocorre a perda de flúor da superfície do perfluoroalcoxi-tetrafluoretileno (PFA), que poderiam ser estendida ao PTFE devido à similaridade das cadeias poliméricas.

A quebra da ligação C-F por excitação localizada que dá origem aos radicais I e II e alternativamente a cisão de uma ligação C-C da cadeia principal que resultaria no radical III, são exemplos de mecanismos que a referência apresenta e discute. Estes exemplos são mostrados na figura 2.9.1.

Razões das concentrações dos átomos  $[\text{F}]/[\text{C}]$ , determinadas por XPS, diminuíram com a irradiação de PFA com feixes de  $\text{Ar}^+$  de energia cinética entre 0,5 a 3,0 keV [48]. O processo dominante para  $\text{Ar}^+$  com tais energias é *sputtering*. Uma fluência de  $6,24 \times 10^{15}$   $\text{Ar}^+$   $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  incidente em PFA tem um rendimento de 100 a 200 grupos  $\text{CF}_2$  por íon. Para as energias e fluências maiores (3 keV e  $1,02 \times 10^{13}$  íons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) alta defluoração é observada devida a perda de  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$  e espécies de maior massa.

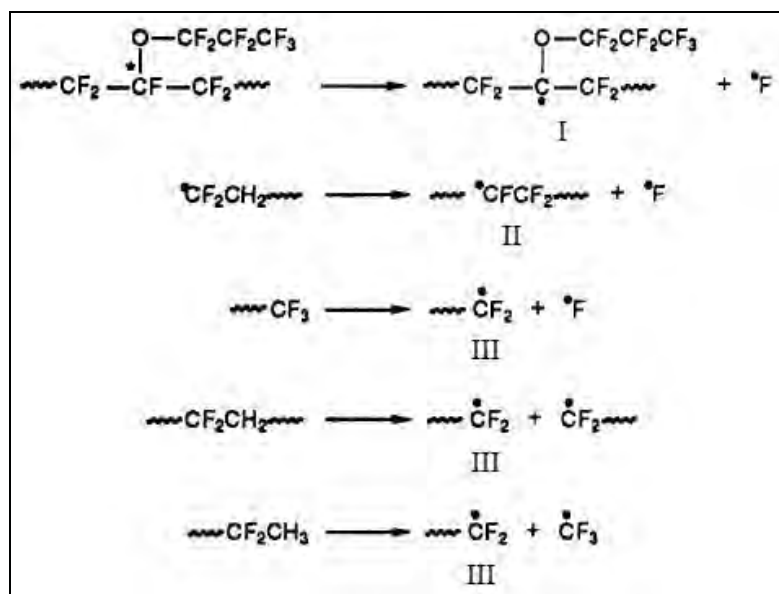


Figura 2.9.1 – Possíveis mecanismos na formação dos radicais I, II e III no processo de defluoração por ação de implantação iônica em PFA <sup>[48]</sup>.

PTFE tratado por IIIP <sup>[49]</sup> com  $\text{Ar}^+$  a uma pressão de 1,5 Pa com potência de rf de 70 W e alta-tensão pulsada de -25 kV a 125 Hz, teve seu ângulo de contato aumentado para  $163^\circ$  com tratamento de 4800 s.

Bombardeamento do PTFE <sup>[50]</sup> com  $\text{Ar}^+$  com 8, 15 e 30 kV com fluência de  $3,1 \times 10^{20}$  a  $18,3 \times 10^{20}$  íons  $\text{cm}^{-2}$  e densidade de corrente variando de 1,25 a  $7,5 \text{ A m}^{-2}$ , apresentou super hidrofobicidade com ângulo de contato de  $170^\circ$ . Resultados de microscopia de força atômica AFM revelam um aumento da rugosidade em relação ao material sem tratamento e a análise por microscopia eletrônica de varredura revela drástica modificação na morfologia da superfície. A super hidrofobicidade apresentada é explicada pela diminuição da superfície de contato entre a gota de água e a superfície devido o aumento da rugosidade.

A implantação de  $\text{N}^+$  a 160 keV com doses entre  $1 \times 10^{14}$  e  $1 \times 10^{17}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ , como pré-tratamento da superfície de PTFE <sup>[51]</sup>, demonstrou melhoria na adesão de cobertura posterior de filme de ouro por um processo de sputtering, em fluências abaixo de  $2 \times 10^{14}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ . Esta melhoria ocorre, conforme relatado, em conexão com a formação de ligações pendentes no polímero (adesão química). Enquanto que em dose média a alta, a adesão melhorada pode estar relacionada com maior ancoragem do filme em função da topografia da superfície (adesão mecânica) do substrato. Num outro estudo <sup>[52]</sup> com as mesmas condições de implantação mostrou que o tratamento leva ao aumento da cristalinidade do PTFE.

Implantações de  $N^+$  com tensão de 30 kV e fluências de  $1 \times 10^{17}$  a  $3 \times 10^{17}$  íons  $cm^{-2}$  [53], mostraram entre outras modificações superficiais, que a resistência elétrica caiu de  $2 \times 10^{17} \Omega$  para  $6,6 \times 10^{12} \Omega$ , cerca de 5 ordens de grandeza.

Num estudo de 2003 [54], substratos de PTFE foram irradiados com íons de Ti com 80 keV em doses de  $5 \times 10^{15}$  a  $5 \times 10^{17}$  íons  $cm^{-2}$ . O estudo demonstrou que os danos nas ligações químicas da superfície aumentaram com o aumento da fluência. A molhabilidade e a rugosidade também aumentaram com a fluência. As amostras analisadas após um ano de envelhecimento mostraram que não houve muitas alterações na molhabilidade. No entanto, houve diminuição da rugosidade com o tempo, como mostrado por microscopia eletrônica de varredura.

Implantações de íons de cobre e carbono em PTFE pelo processo IIP [55] mostraram mudança na estrutura do polímero. O carbono foi implantado com voltagens de até 15 kV a 500 Hz e ciclo de 10  $\mu s$ , por cerca de 600s. A implantação do cobre ocorreu a uma tensão de 5 kV, frequência de até 200 Hz e ciclo de 10  $\mu s$  com o mesmo tempo de exposição. A resistência ao desgaste de ambos foi aumentada, por exemplo, a amostra implantada com carbono, a trilha deixada na amostra, por um pino cilíndrico com ponta esférica com diâmetro de 6 mm de PTFE comercial, reduziu para 1,25 mm contra 2 mm na amostra original. Com a amostra implantada com cobre a trilha deixada foi semelhante, mas o desgaste do pino foi maior em função da dureza da superfície aumentada.

Num estudo IIP [56] com Co, Ni e Cu foram implantados usando a técnica MEVVA (do inglês: *metal vacuum vapor arc*) que significa *vapor metálico produzido por arco em vácuo*. A composição química da superfície foi modificada e análises por RBS e XPS mostraram que houve formação de carbetos e fluoretos metálicos na superfície, diminuindo o ângulo de contato dos três tratamentos em função da redução da componente polar da energia de superfície da amostra.

A implantação de íons de Al em PTFE [57] com 20 keV e fluências entre  $1 \times 10^{15}$  a  $1 \times 10^{16}$  íons  $cm^{-2}$ , apresenta dureza de 5 a 6 vezes maior que a amostra original. Resultados de XPS, XRD (do inglês, *X-ray diffraction*) e AFM mostram que  $Al_2O_3$  e  $AlF_3$  encontra-se entremeadas na fase PTFE. Os resultados experimentais revelam que as propriedades tribológicas do EMP (do inglês, *elastic metallic-plastic pads*) são significativamente aumentadas por este processo.

Algumas literaturas têm relatado melhorias das propriedades do PTFE com implantação iônica, quando este material é aplicado no campo biológico. PTFE tratado por implantação iônica no que diz respeito à atividade dos osteoblastos MC3T3-E1 cultivadas

sobre as superfícies tratadas tem sido promovida em termos de quantidade e morfologia <sup>[58]</sup>. Amostras de PTFE tratadas por oxigênio pelo processo IIP relata que houve aumento da adesão dos osteoblastos e promoveu a proliferação dos mesmos <sup>[59]</sup>. O tratamento por IIP <sup>[60]</sup> de PTFE com argônio e oxigênio com pulsos longos (200 $\mu$ s) e alta frequência (500 Hz) aumenta a adesão de células vivas e bactérias. Um estudo de PTFE irradiado com íons negativos de carbono <sup>[61]</sup> com energias de 5-10 keV e fluência de  $3 \times 10^{14}$  íons  $\text{cm}^{-2}$  e  $3 \times 10^{15}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ , promove o controle da adesão de células tronco sobre a superfície tratada. Adesão de colágeno em superfície de PTFE tratada por IIP foi relatada, em função disso o estudo vem sugerindo vantagens para engenharia de tecidos e desenho de prótese <sup>[62]</sup>.

## 2.10 Técnicas de Caracterização

Neste trabalho as medidas de espessura dos filmes e da rugosidade ( $R_a$ ) dos substratos tratados foram feitas por técnicas de perfilometria. A molhabilidade e as energias de superfície foram obtidas por goniometria aplicada a ângulo de contato. A caracterização da estrutura química da superfície das amostras foi realizada por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier. As medidas de resistividade elétrica superficial foram realizadas através de um eletrômetro digital de alta precisão pelo método de dois pontos. Em função da economia de recursos, em apenas alguns casos, onde houve a necessidade de verificação da topologia da superfície ou da rugosidade ( $R_q$ ), foi usada microscopia de força atômica. Pela mesma razão, a composição e a estrutura química de apenas algumas amostras foram investigadas por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X.

### 2.10.1 Perfilometria

Pequenas espessuras, como as de um filme fino ou valores de rugosidade de uma superfície podem ser medidos por perfilometria. Entre os vários equipamentos que podem executar estas medidas estão os perfilômetros de ponteira <sup>[63]</sup>. Estes são constituídos basicamente de uma ponteira de diamante fixada na extremidade de uma alavanca que está diretamente acoplada a um transdutor, que capta o movimento vertical da ponta, quando esta

se desloca sobre a superfície da amostra e o transforma em sinal elétrico proporcional ao movimento da ponta. Um sistema móvel da mesa, que funciona como porta-amostra, faz com que seja possível realizar um processo de varredura horizontal sob a ponteira com velocidade constante, movimento este que também é transformado em sinal elétrico proporcional ao deslocamento linear. Estes sinais analógicos são amplificados e convertidos em sinais digitais, que podem então ser analisado por um programa dedicado em um computador. Tanto as informações do movimento vertical da ponta como o deslocamento horizontal da mesa, são processadas pelo programa e os resultados são apresentados na forma de gráficos bidimensionais do deslocamento em função distância vertical. O programa calcula automaticamente os valores de rugosidade Ra com precisão nanométricas. Uma câmera CCD fixa em relação à posição da ponta captura as imagens e acompanha os movimentos desta, fornecendo ao programa dedicado, imagens que podem ser observadas no monitor. Os resultados de espessura e rugosidade Ra neste trabalho foram realizados em um perfilômetro de ponteira (VEECO - DEKTAK 150) conforme mostrado na figura 2.10.1.1.



Figura 2.10.1.1 – Fotografia do perfilômetro utilizado nas medidas de espessura e rugosidade. (Imagem de domínio público obtida em: <http://www.upc.edu/pct/en/equip/399/mechanical-profilometer.html>. Acesso em 18/08/2011).

O equipamento foi ajustado, tanto para as análises de espessura como para análise de rugosidade, com os parâmetros de varredura relacionados na tabela 2.10.1.1

Tabela 2.10.1.1 – Parâmetros de varredura do perfilômetro (VEECO - DEKTAK 150) para análises de espessura e rugosidade.

PARÂMETRO	VALOR
Tipo de varredura	Padrão
Raio da Ponta ( $\mu\text{m}$ )	12,5
Comprimento de Varredura ( $\mu\text{m}$ )	500,0
Duração (s)	13,0
Resolução ( $\mu\text{m}/\text{amostra}$ )	0,128
Força da Ponta (mg)	3,0
Intervalo de medida ( $\mu\text{m}$ )	65,5
Perfil de medida	Picos e Vales
Display	Automático
Cursor de referência ( $\mu\text{m}$ )	0,0
Cursor de medição ( $\mu\text{m}$ )	0,0

Após a limpeza e antes do tratamento a plasma, amostras foram preparadas para análise de espessura e rugosidade com a seguinte metodologia:

Para a análise de espessura foi utilizado um substrato de vidro plano, obtido de lâminas usadas em microscopia óptica com dimensões de  $10 \times 20 \text{ mm}^2$ , onde uma fita adesiva de Kapton (Ref.: 5413 da 3M) foi fixada em uma das metades da amostra. Após tratamento, a fita foi retirada e a medida da altura do degrau formado entre as duas superfícies, ou seja, entre a região protegida com a fita e a região exposta ao plasma foi realizada. A medida da espessura do filme depositado ou a depressão formada por ablação do substrato foi obtida de três partes distintas, escolhidas de maneira aleatória, dos espectros obtidos pelo perfilômetro. Espectros estes, que foram obtidos pela varredura em três posições distintas, também escolhidas de maneira aleatória em cada amostra, perfazendo nove resultados dos quais se determinou a média e o desvio padrão.

Para a análise de rugosidade  $R_a$  do PTFE tratado, a medida foi realizada diretamente na superfície exposta ao plasma. Os resultados de rugosidade, da mesma forma, foram obtidos de três partes distintas, escolhidas de maneira aleatória, dos espectros obtidos pelo perfilômetro. Espectros estes, que foram obtidos pela varredura em três posições distintas, também escolhidas de maneira aleatória em cada amostra, perfazendo nove resultados dos quais se determinou a média e o desvio padrão.

### 2.10.2 Microscopia de força atômica

O microscópio de força atômica (AFM) (do inglês: *Atomic force microscopy*), inventado por volta de 1986. É um equipamento que permite resolução de detalhes de superfícies, dependendo dos acessórios utilizados, até em escala atômica, tanto em materiais condutores como em isolantes.

O princípio de funcionamento deste dispositivo <sup>[65]</sup> baseia-se no deslocamento de uma alavanca flexível que é sensível à força atômica que age entre a alavanca e a superfície da amostra. A força causa diminutas flexões da alavanca, que são detectadas por meios ópticos.

A figura 2.10.2.1 mostra esquematicamente um método para detectar a flexão da alavanca onde se encontra a ponta. Um feixe de laser é refletido pela alavanca para um fotodiodo segmentado que detecta o movimento da sonda.

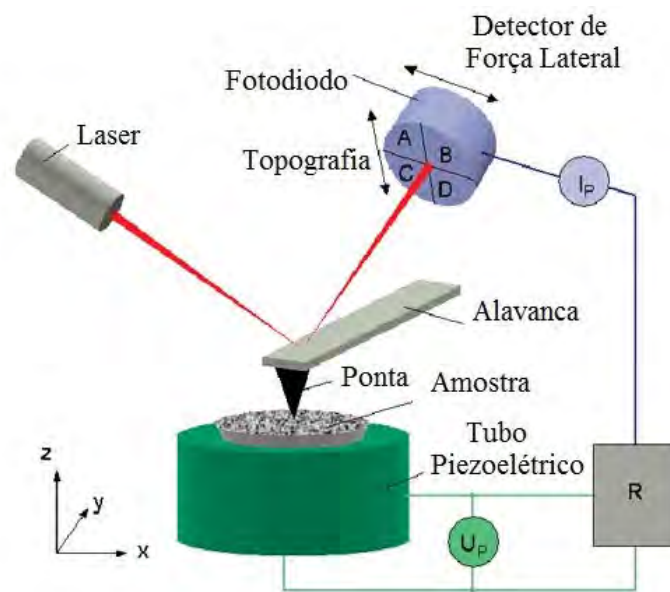


Figura 2.10.2.1 – Desenho esquemático do sistema de varredura e detecção da flexão da alavanca por meios ópticos retro-alimentando o controle. (Imagem de domínio público disponível em: [http://www.nanomat.de/english/datenblaetter/tools\\_for\\_measuring\\_in\\_the\\_nanoscale.htm](http://www.nanomat.de/english/datenblaetter/tools_for_measuring_in_the_nanoscale.htm). Acesso em 21/01/2011).

A movimentação da ponta, ou às vezes da amostra, ocorre com um padrão de rastreamento (varredura) e é conseguida por meio de um tubo piezoelétrico tubular que move



a ponta ou a amostra nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . O sinal do fotodiodo realimenta o sistema de controle ao transdutor piezoelétrico, que o faz mover na direção  $z$  a fim de manter uma força constante entre a ponta e a amostra. As informações de deslocamento nos três eixos são então usadas para definir a topografia da amostra. O equipamento utilizado neste trabalho é apresentado na figura 2.10.2.2.



Figura 2.10.2.2 – Fotografia do microscópio de força atômica (PARK XE-100). (Imagem disponível em: <[http://www.parkafm.com/product/product\\_view.php?gubun=R&id=2](http://www.parkafm.com/product/product_view.php?gubun=R&id=2)>. Acesso em: 18/08/2011. Uso da imagem sob permissão da PARK SYSTEMS).

O desempenho de um microscópio de força atômica é dependente das características da alavanca e da ponta. O processo de fabricação da alavanca e ponta é obtido modernamente pelo mesmo processo utilizado na produção de semicondutores. Tipicamente, as alavancas têm poucas dezenas de micrômetros de comprimento, menos de dez micrômetros de largura e cerca de um micrômetro de espessura. As pontas, com formato de pirâmides ou cones têm alguns micrômetros tanto de altura como da base, cujo vértice tem alguns nanômetros.

As imagens de AFM que mostram a morfologia de superfície dos substratos de onde foram obtidos os resultados de rugosidade  $R_q$ , foram geradas com a colaboração do Professor Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto em um microscópio de força atômica (PARK

XE-100) existente no Laboratório de Plasma Tecnológico LaPTec – UNESP – Campus experimental de Sorocaba.

Os parâmetros de configuração do equipamento para as análises de topografia e rugosidade  $R_q$ , utilizados neste trabalho estão relacionados na tabela 2.10.2.1.

Tabela 2.10.2.1 – Parâmetros de configuração do AFM (PARK XE-100)

PARÂMETRO	VALOR
Tipo de varredura	AFM contato
Força (set point)	400 nN
Número de pixels	256 x 256 pontos
Tamanho	50 x 50 $\mu\text{m}$
Velocidade de varredura	1 Hz
Alavanca	Silício (ACTA)
Raio nominal de ponta	5 – 10 nm

Os resultados de rugosidade  $R_q$  (rms - root mean square), bem como, as imagens da topografia da superfície dos substratos foram obtidos diretamente pela varredura na amostra, sem a necessidade de preparação prévia.

### 2.10.3 Medidas de ângulo de contato e energia de superfície

O modo como a gota de um líquido se acomoda sobre uma superfície tem haver com as interações da superfície e do líquido, que em última análise dependem das características de ambos. Na interface de um líquido com um gás, por exemplo, uma gota d'água sobre uma superfície exposta ao ar. As moléculas da fase líquida estão, a uma dada temperatura, em equilíbrio dinâmico com moléculas da fase vapor. A diferença de densidades das duas fases é consequência das interações intermoleculares, que na fase vapor, em função da energia da molécula, estão dispersas e a uma distância fora do alcance molecular. No interior do líquido as moléculas estão próximas e as forças estão balanceadas, pois, as moléculas são solicitadas igualmente em todas as direções pelas moléculas vizinhas. Para as moléculas na superfície, no entanto, as forças que agem sobre elas estão desbalanceadas, na

fase vapor a atração é fraca em função das distâncias entre as moléculas, enquanto na fase líquida elas são atraídas pelas moléculas vizinhas que estão abaixo e ao lado.

Assim, existe uma tendência de uma molécula que está em uma camada superficial, ser puxada para o interior do líquido, que é chamada de *força de coesão* e por isso a superfície do líquido tende a se contrair espontaneamente se tornando mais densa na superfície. Devido a isto, as interfaces são sempre regiões onde existem maiores tensões e, portanto, maior energia do que o interior do material. Esta diferença de energia entre as espécies da interface e as espécies do interior da substância que se denomina *energia superficial* ou *tensão interfacial*.

De acordo com o *princípio da menor energia*, a natureza tende sempre a um estado de energia mínima. É por isto que uma gota de qualquer líquido, tende à forma esférica, pois é a forma geométrica que possui a menor razão entre *área da superfície* e o seu *volume*. Pela mesma razão, a *adesão* de um material sobre outro será tanto melhor, quanto maiores forem as energias de superfícies envolvidas.

Um dos estudos destas interações pode ser realizado por determinar o ângulo que uma gota de um líquido faz com uma superfície sólida. O *ângulo de contato*, como é chamado, é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado. A figura 2.10.3.1 exemplifica esta definição.

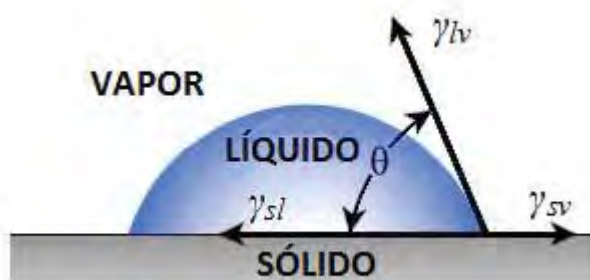


Figura 2.10.3.1 – Definição do ângulo de contato  $\theta$  entre uma gota de um líquido sobre uma superfície plana e horizontal. Onde estão representados  $\gamma_{sl}$  que é a energia da interface sólido-líquido,  $\gamma_{sv}$  a energia da interface sólido-vapor e  $\gamma_{lv}$  a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor.

Considerando a condição de equilíbrio entre a gota, a superfície e o ar circundante contendo o vapor, O ângulo de contato é determinado a partir do balanço das forças envolvidas nestas interações. Nota-se que para haver equilíbrio é necessário que exista uma força  $F_A$  vertical com sentido para baixo para que a somatória das forças em y seja zero.

$$F_A = \gamma_{lv} \cdot \text{sen}\theta \quad 2.10.3.1$$

que é a *força de adesão* da gota na superfície. Por outro lado, para que a somatória das forças em x seja zero, é necessário que:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad 2.10.3.2$$

conhecida como equação de Young. O ângulo de contato pode então ser calculado por:

$$\theta = \cos^{-1} \left[ \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \right] \quad 2.10.3.3$$

O trabalho de adesão  $W_A$  <sup>[64]</sup>, entre o sólido e o líquido expressa pela equação de Dupré, combinada com a equação 2.10.3.2 nos dá a equação de Yuong-Dupré:

$$W_A = \gamma_{lv} \cdot (\cos\theta + 1) \quad 2.10.3.4$$

A equação 2.10.3.4 é de extrema utilidade, pois relacionam duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão, o ângulo de contato  $\theta$  e a tensão superficial do líquido  $\gamma_{lv}$ .

Neste sentido, quando  $\theta = 0$ ,  $\cos \theta = 1$  e então  $W_A = 2\gamma_{lv}$ , o trabalho de adesão líquido-sólido supera o trabalho de coesão do líquido. Assim o líquido se espalha pela superfície sólida como mostra a figura 2.10.3.2a, diz-se que o líquido molha a superfície do sólido. Por outro lado, quando o ângulo de contato  $\theta = \pi$ ,  $\cos \theta = -1$  e então  $W_A = 0$ , é o caso limite, onde não há adesão entre o líquido e o sólido como mostrado na figura 2.10.3.2d. Quando  $0 < \theta < \pi$ , ocorre a molhabilidade parcial como mostrada na figura 2.10.3.2b e na figura 2.10.3.2c.

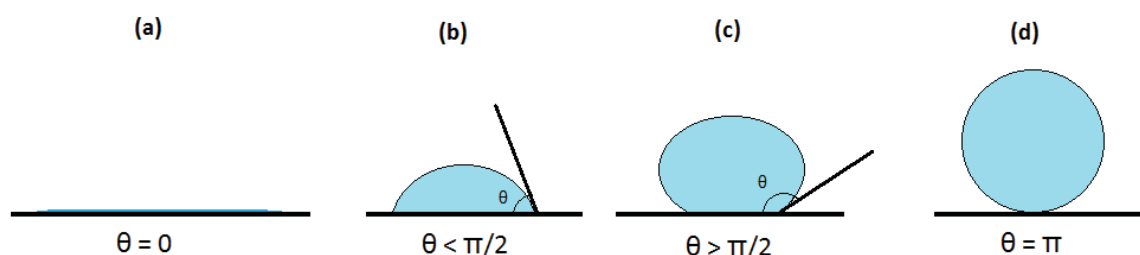


Figura 2.10.3.2 – Ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas: (a) superfície perfeitamente molhada; (b e c) parcialmente molhada; (d) não molhada.

No caso particular da determinação do ângulo de contato, quando o líquido usado é *água deionizada*, um ângulo de contato  $\theta < \pi/2$  determina uma superfície *hidrofílica* e significa que a superfície tem interações fortes com a água que é um líquido polar. Por outro lado, quando  $\theta > \pi/2$  determina uma superfície *hidrofóbica* e neste caso a superfície apresenta uma interação fraca com a água.

Num âmbito mais geral, a molhabilidade de uma superfície está relacionada com as interações entre o líquido e a superfície em um nível microscópico. Estas interações são de natureza eletrostática entre as moléculas da superfície e as do líquido. Por exemplo, quando grupos polares como: C-O, C=O, (C=O)-O e O-H, etc., estão presentes na superfície de um sólido e o líquido em contato com a superfície, também é um líquido polar, como a água, a interação é de atração, e a superfície é considerada hidrofílica. A explicação para esta

interação está baseada na atração eletrostática em que o oxigênio presente na superfície, atrai o hidrogênio da molécula de água com força maior do que a repulsão do oxigênio também presente na água. Portanto, quanto maior a proporção de oxigênio na superfície mais hidrofílica ela será <sup>[43]</sup>.

No PTFE, embora as ligações C-F sejam polares devido à grande eletronegatividade do flúor, esta, por ser grande, repele os átomos de oxigênio presentes na molécula de água, também bastante eletronegativo, com uma força muito superior do que atraem os átomos de hidrogênio da molécula d água. A força de *adesão* na superfície é inferior à força de *coesão* da água, portanto, a interação é fraca e o PTFE é extremamente hidrofóbico.

Com a medida do ângulo de contato usando um líquido polar e outro apolar pode-se determinar a energia de superfície através de equações que foram estendidas para uma forma mais geral conhecida como aproximação geométrica expressa pela equação 2.10.3.5 e a média harmônica pela equação 2.10.3.6.

$$\gamma_{lv} \cdot (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{lv}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{lv}^p)^{1/2} \quad 2.10.3.5$$

$$\gamma_{lv} \cdot (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_{lv}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{lv}^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_{lv}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{lv}^p} \quad 2.10.3.6$$

Ambas fornecem uma maneira de estimar a *energia de superfície* de um sólido através das componentes dispersivas e polares quando se utiliza dois líquidos com as tensões superficiais líquido/vapor conhecidos e as medidas dos seus respectivos ângulos de contatos.

Medidas de ângulo de contato e o cálculo das energias de superfícies foram realizados com um goniômetro automatizado (RAMÉ-HART, modelo 100-00) mostrado na figura 2.10.3.3.

Neste equipamento, a imagem de uma micro-gota depositada sobre a amostra por uma micro-seringa foi capturada por uma câmera CCD conectada a um microcomputador. Esta imagem do perfil da gota digitalizada foi analisada através de um programa dedicado de tratamento de imagens que calculou o ângulo de contato  $\theta$  entre o plano tangente à gota e o

plano da superfície da amostra. Plano este, completamente nivelado por um ajuste da mesa também monitorado pelo próprio programa, através da imagem capturada em tempo real.

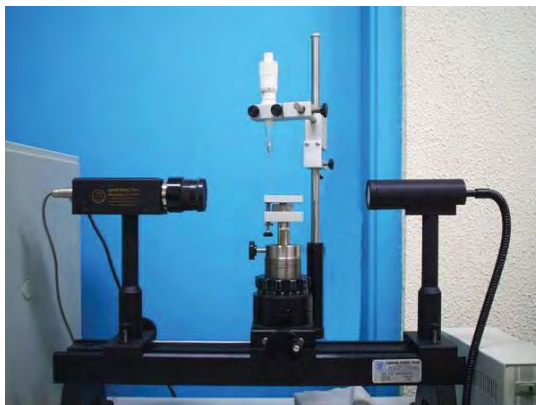


Figura 2.10.3.3 – Fotografia do goniômetro (RAMÉ-HART, 100-00) utilizado na caracterização de ângulo de contato e energia de superfície. (Cortesia do LaPTec – Laboratório de Plasma Tecnológico – UNESP – Campus Experimental de Sorocaba. Também disponível em: <<http://www.ramehart.com/accessories.htm>>. Acesso em 18/08/2011).

Em cada amostra foram depositadas três micro-gotas de água deionizada (líquido polar) e três de di-iodometano (líquido apolar) que tiveram seus ângulos de contato analisados pelo programa.

Os parâmetros do programa foram ajustados primeiramente para função “MOVE” que permite que se seja feito deslocamentos das barras de controle para enquadramento da imagem da gota no monitor. A função “OPTIONS” Foi ajustada também para fazer 10 leituras para cada micro-gota com um tempo de atraso de zero segundo. O parâmetro “SOLID” foi ajustado para “Teflon” e o “LIQUID” para o líquido que estava sendo usado (água deionizada ou di-iodometano). As demais operações de leitura do programa são automatizadas e fornece o mínimo, o máximo e o valor médio para os 10 valores de ângulo de contato de cada gota analisada, e podem ser visualizados no monitor. Os dez valores ficam na memória do computador e podem a um comando, serem armazenadas em mídia magnética para posterior recuperação.

Para o ângulo de contato utilizou-se os 10 valores obtidos das leituras de cada uma das três gotas de água deionizada depositada no substrato, portanto 30 valores, na qual se calculou a média e o desvio padrão.

Para o cálculo da energia de superfície, o programa fez uso da média dos dez valores das leituras de cada gota tanto de água deionizada como de di-iodometano. O programa calculou automaticamente as energias de superfície pelo método de aproximação da média harmônica e geométrica, bastando apenas indicar o caminho eletrônico do arquivo onde os dados das leituras foram armazenados. Obteve-se, portanto, três valores de energia de superfície para cada amostra, na qual se calculou a média e o desvio padrão. Neste trabalho foi adotado o método de aproximação pela média geométrica para a energia de superfície.

#### 2.10.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A região espectral do infravermelho compreende radiação com comprimento de ondas que vai da região da luz visível à região de microondas, isto é, de 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$ , ou em termos de número de onda, de 12800 a 10  $\text{cm}^{-1}$ . Entretanto, a faixa mais amplamente usada para espectroscopia de infravermelho é de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , esta faixa abrange as frequências de vibrações da maioria das ligações químicas. Por isso os espectros de absorção, emissão e reflexão infravermelhos de espécies moleculares podem ser racionalizados, uma vez que, todos se originam de diversas variações de energia causadas por transições de moléculas de um estado para outro de energia vibracional ou rotacional <sup>[65]</sup>.

Para absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação do momento dipolo como consequência do movimento vibracional, rotacional ou ambos. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. Excetuando-se as moléculas homonuclear, como  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , etc., onde nenhuma variação efetiva no momento dipolo ocorre durante a vibração ou rotação, conseqüentemente, essas substâncias não podem absorver na região do comprimento de onda do infravermelho.

Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular, então se diz que houve absorção. Do mesmo modo, a rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resulta em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação.

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica de análise que se baseia na absorção de um feixe de luz na região do infravermelho do espectro



eletromagnético. Ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de um material. As ligações químicas possuem frequências de vibração específicas correspondentes aos níveis de energia vibracionais dos compostos. Tais frequências dependem da geometria molecular, por exemplo, do comprimento da ligação, e das massas dos átomos em cada extremidade dela. A figura 2.10.4.1 ilustra as vibrações interatômicas para uma molécula diatômica genérica.

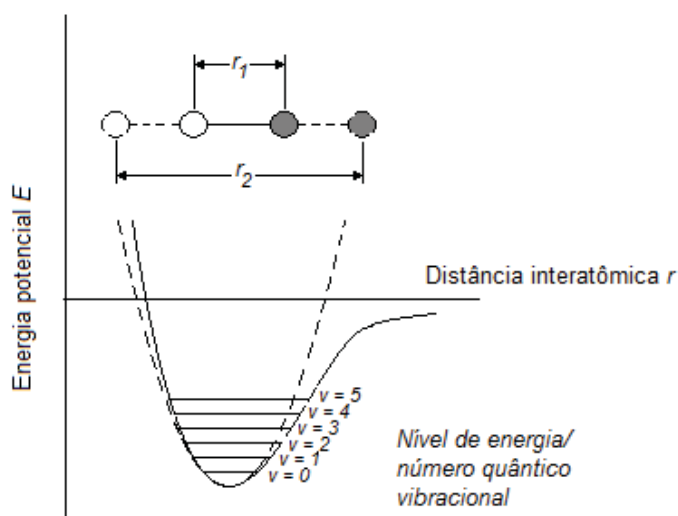


Figura 2.10.4.1 – Diagrama ilustrativo de energia potencial demonstrando as energias vibracionais de uma molécula diatômica genérica <sup>[65]</sup>.

Nas transições apenas rotacionais, a energia necessária é diminuta, da ordem do número de onda de  $100 \text{ cm}^{-1}$  ou menos <sup>[65]</sup>. A figura 2.10.4.2 exemplifica estas transições rotacionais. A absorção por gases são na região do infravermelho distante e são caracterizadas por linhas discretas e bem definidas. Em líquidos e sólidos devido às aproximações intermoleculares, as interações causam o alargamento dessas linhas.

Nas transições vibracionais/rotacionais os níveis de energia correspondem ao infravermelho médio. A absorção de gases ocorre em uma série de linhas proximamente espaçadas, porque há vários estados rotacionais para cada estado vibracional. Em sólidos e líquidos as rotações são restritas deixando apenas picos vibracionais alargados.

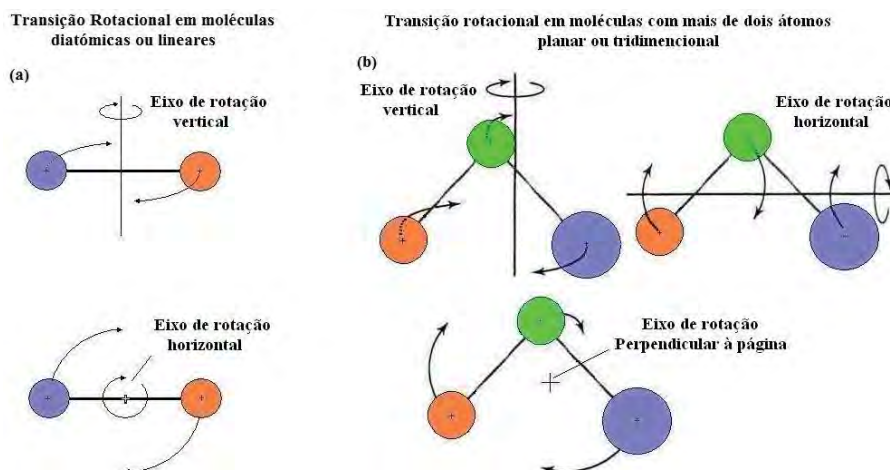


Figura 2.10.4.2 – Tipos de interações rotacionais moleculares. (a) Interações rotacionais em moléculas diatômicas ou moléculas lineares; (b) Interações rotacionais em moléculas com mais de dois átomos planar ou tridimensionais.

Existem dois modos de vibração, um modo envolve a variação nas distâncias interatômica pelo estiramento da ligação química e outro em que ocorre a modificação dos ângulos entre ligações ou entre ligações e um plano de referência, conhecido por deformação angular que podem ocorrer de diferentes maneiras. Os tipos de vibrações são mostrados na figura 2.10.4.3 e são possíveis em uma molécula contendo mais de dois átomos. Além do que, pode ocorrer acoplamento de vibrações, isto é, a soma de absorções diferentes envolvendo ligações de um mesmo átomo central.

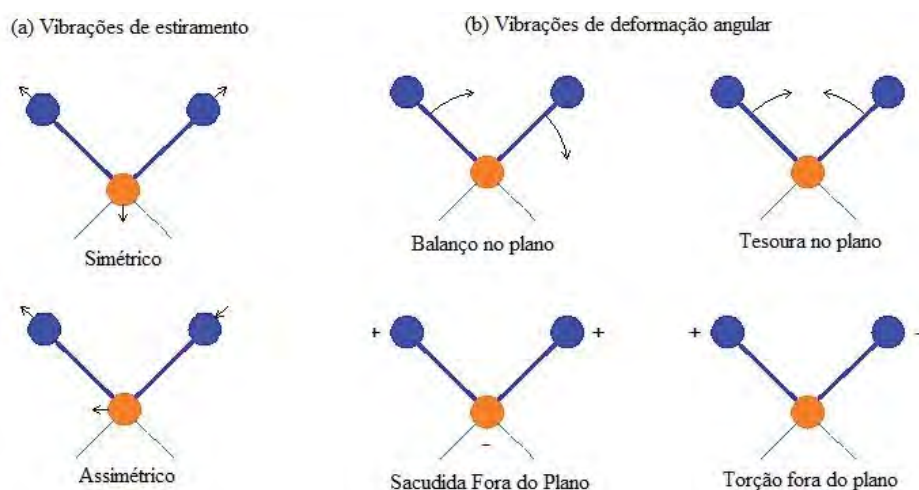


Figura 2.10.4.3 – Tipos de vibrações moleculares. (a) Vibrações de estiramento; (b) Vibrações de deformação angular; Nota: (+) indica movimento para fora da página, na direção do leitor e (-) indica movimento para dentro da página, afastando-se do leitor.

Na prática, a identificação das ligações moleculares é realizada a partir da comparação das frequências absorvidas com frequências já pesquisadas e estabelecidas.

Até cerca de 1980, os instrumentos mais usados para medidas no infravermelho eram os espectrofotômetros dispersivos. A partir de então, esses tipos de instrumentos foram substituídos por espectrômetros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier FTIR (do inglês: *Fourier transform infrared*). É uma técnica de análise capaz de fornecer o espectro infravermelho mais rapidamente e com mais confiabilidade. Porque no lugar de coletar os dados variando-se a frequência de uma radiação infravermelha monocromática, a luz, com todos os comprimentos de onda da faixa de IR é usado. O feixe é guiado através do espelho móvel de um interferômetro é coletado depois de passar pela amostra. O sinal medido é um interferograma que já está no domínio das frequências com picos de alta frequência (ruídos) já normalizados que, após uma transformada de Fourier inversa se torna um espectro idêntico ao da espectroscopia dispersiva convencional, ou seja, no domínio do tempo. Os espectros FTIR são obtidos mais rapidamente porque as informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente. Isso permite que se façam múltiplas leituras de uma mesma amostra e se tome a média delas, aumentando assim a precisão da análise.

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro (JASCO FTIR-410) mostrado na figura 2.10.4.4, onde a caracterização foi realizada com auxílio de um acessório de refletância total atenuada (ATR) (do inglês: *attenuated total reflectance*)<sup>[72]</sup> fornecido pela PIKE Technologies, Inc, mostrado na figura 2.10.4.5.



Figura 2.10.4.4 – Espectrômetro JASCO FTIR-410. (Imagem de domínio público disponível em: <<http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/Estrutura.htm>>. Acesso em 24/08/2011).



Figura 2.10.4.5 – Fotografia do acessório ATR. (Imagem do catálogo eletrônico do fabricante PIKE Technologies, Inc disponível em: < <http://www.piketech.com/products/atr.html>>. Acesso em 16/01/2011).

Este acessório permite a obtenção do espectro diretamente do polímero sem necessidade de preparação da amostra. A face tratada do polímero é colocada em contato com um cristal de seleneto de zinco com diâmetro de 2 mm, suportado por uma base e por onde o feixe de IR alcança a amostra. Ocorre penetração do feixe numa certa profundidade da amostra e a porção do feixe não absorvido é então, refletido, atravessa novamente o cristal e segue seu caminho para o detector.

A tabela 2.10.4.1 apresenta os parâmetros de configuração do espectrômetro utilizados.

Tabela 2.10.4.1 – Parâmetros de configuração do espectrômetro FTIR

PARÂMETRO	VALOR
Fonte	Padrão
Detector	TGS
Acessório	ATR
Intervalo de Medida (cm <sup>-1</sup> )	4000 - 600
Resolução (cm <sup>-1</sup> )	4
Número de varreduras	124
Eixo vertical da amostra	%T
Eixo vertical da informação de fundo	Simplex
Função de apodização	Cosseno
Preenchimento de zeros	Acionado

A faixa de frequências adotada para análise foi relativa ao número de onda de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  no lugar de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Isto foi necessário devido à presença de ruídos que tornava o espectro não identificável, abaixo de 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Primeiramente foi feita uma varredura em branco, isto é, sem a amostra. O equipamento fornece diretamente um espectro que é a média de 124 leituras e guarda esta informação de fundo (background) que geralmente é tudo que não é amostra, na memória. Depois é feita uma varredura com a amostra. O equipamento fornece então um espectro que também é a média de 124 leituras, já subtraídas das informações de fundo, gerando um espectro limpo e acabado da superfície do substrato.

Os dados do espectro obtido são armazenados em arquivo texto, gravados em mídia magnética e processado por um gerador gráfico, onde seus picos e bandas são analisados e comparados com picos e bandas conhecidos e documentados, extraindo-se então as informações da estrutura e das ligações químicas dos substratos.

### 2.10.5 Espectroscopia de fotoelétrons de raio-X

Quando o sinal que sai da amostra é um feixe de elétrons em vez de fótons, e as medidas então consistem na determinação da potência deste feixe em função da energia (ou frequência  $h\nu$ ) dos elétrons, esse tipo de espectroscopia é chamado de *espectroscopia eletrônica*.

Dentre esta classe de espectroscopia, encontra-se a espectroscopia foto-eletrônica de raio-X ou XPS (do inglês: *X-ray photoelectron spectroscopy*), que é também conhecido por análise química por espectroscopia de elétrons ou ESCA (do inglês: *electron spectroscopy for chemical analysis*)<sup>[65]</sup>.

A figura 2.10.5.1 mostra uma representação esquemática do processo físico envolvido nesta técnica. Onde um dos fótons de raios-X de energia  $h\nu$  desloca um elétron  $e^-$  de um orbital K que tem energia  $E_b$ .

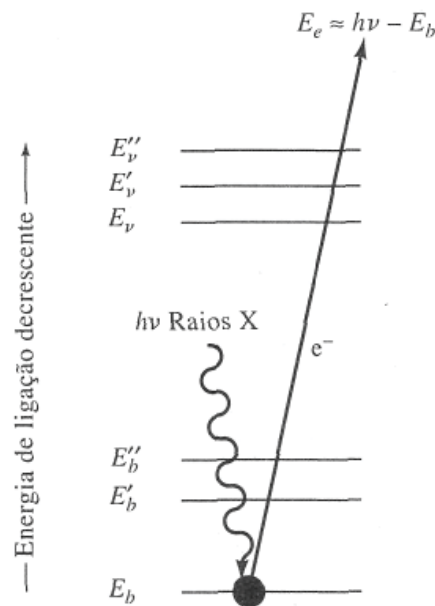


Figura 2.10.5.1 - Representação esquemática do processo físico na XPS . As três linhas inferiores  $E_b$ ,  $E_b'$  e  $E_b''$ , representam as energias dos elétrons das camadas K e L. As três linhas superiores representam alguns níveis de energia da camada externa ou elétrons de valência. O feixe incidente é de fótons de raios X monoenergéticos. O feixe emitido é constituído de elétrons. (Reproduzido da referência [65]).

A reação pode ser representada pela equação 2.10.5.1. Onde  $A$  pode ser um átomo, uma molécula ou um íon e  $A^{+*}$  é um íon excitado eletronicamente.



A energia do elétron emitido  $E_c$  é medida em um espectrômetro de elétrons. A energia de ligação do elétron  $E_b$  pode ser então calculada pela equação 2.10.5.2.

$$E_b = h\nu - E_c - \phi \quad 2.10.5.2$$

Nesta equação,  $\phi$  é assim chamada *função trabalho do espectrômetro*, um fator que corrige pelo ambiente eletrostático no qual o elétron é medido.

A energia de ligação de um elétron é característica do átomo e do orbital a partir do qual o elétron foi emitido, sua determinação permite a identificação do átomo responsável pela emissão e conseqüentemente a composição da amostra. Tipicamente um espectro exploratório (baixa resolução e ampla varredura) engloba uma faixa de energia cinética de 250 a 1500 eV, o que corresponde a energias de ligação de 0 a 1250 eV <sup>[65]</sup>. Cada elemento na tabela periódica tem um ou mais níveis de energia que irão resultar no aparecimento de picos nesta região. Os espectros XPS fornecem não apenas informações qualitativas sobre os átomos presentes em um composto, mas também a proporção entre esses átomos. A área sob a curva de um pico associado a um dado elemento é proporcional à quantidade desta espécie na amostra.

Outra característica importante em um espectro XPS é que a posição do máximo da curva se desloca quando diferentes elementos químicos estão ligados à espécie correspondente ao pico observado. Este efeito, conhecido como *deslocamento químico*, é devido a diferentes interações eletrostáticas entre as nuvens eletrônicas da espécie medida e dos elementos a ela ligados quando sua vizinhança química é modificada. Isto pode ser explicado supondo-se que a atração do núcleo sobre um elétron interno é tal com a presença de elétrons mais externos ou de valência. Quando um ou mais desses elétrons externos são removidos por uma ligação química do átomo em questão, a carga efetiva sentida pelo elétron interno é aumentada, resultando, assim, em um aumento da energia de ligação do elétron de camadas internas <sup>[65]</sup>. Por exemplo, um elétron emitido de um orbital de um átomo de carbono. A energia de ligação deste elétron será menor se o carbono estiver ligado a um átomo de hidrogênio (284,6 eV) do que a um átomo de oxigênio (286,7 eV). Isso acontece porque o oxigênio atrai a nuvem eletrônica da ligação, aumentando a carga nuclear efetiva do átomo de carbono. Isto, por sua vez, aumenta a energia de ligação dos elétrons mais internos deste átomo.

Os componentes básicos de um equipamento de XPS normalmente incluem: fonte de raios-X; dispersor de cristal; suporte da amostra; lentes eletrônicas; seletor de campo hemisférico; transdutor, analisador multicanal (detector) e processador de sinal e apresentação de resultados. A figura 2.10.5.2 mostra esquematicamente o princípio de funcionamento de um espectrômetro eletrônico para XPS.

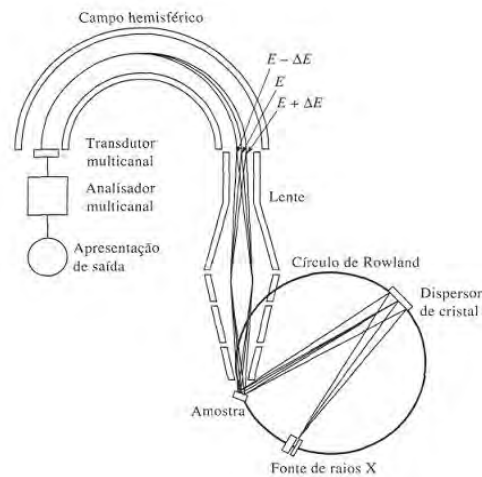


Figura 2.10.5.2 - Princípio de um instrumento moderno de ESCA (HP 5950 A) usando uma fonte de raios X monocromática e um espectrômetro de campo hemisférico. (Reproduzido da referência [65]).

Os espectrômetros de elétrons requerem um sistema de vácuo para reduzir a pressão em todos os componentes numa faixa de  $10^{-5}$  a  $10^{-10}$  torr, a fim de evitar contaminação da superfície com oxigênio ou vapor de água atmosférico, Além do que, baixas pressões são necessárias para evitar atenuação do feixe de elétrons.

Devido ao pequeno poder de penetração dos elétrons, esta técnica está restrita à apenas poucas camadas atômicas superficiais, normalmente entre 20 e 50 Å, e é relativamente importante para análise de filmes finos, onde se deseja exatamente a caracterização da superfície do filme e não do substrato.



Figura 2.10.5.3 – Foto do equipamento utilizado nas análises das amostras por XPS. (Cortesia do Prof. Dr. Wido H. Schreiner do Laboratório de Superfícies e Interfaces do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná).



As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro ( VG MICROTTECH – ESCA 3000) com a colaboração do Professor Dr. Wido H. Schreiner do Laboratório de Superfícies e Interfaces do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. Na figura 2.10.5.3 é mostrada uma foto do equipamento utilizado.

Os espectros de XPS foram obtidos utilizando radiações de  $MgK_{\alpha}$  e  $AlK_{\alpha}$ . Os filmes não foram limpos por sputtering. O ângulo de incidência do feixe foi de  $45^{\circ}$  em relação à normal da amostra. Foi empregado um analisador de energia hemisférica, com uma resolução total de cerca de 0,8 eV.

Foram obtidos espectros de varredura de baixa resolução e os picos de energia de ligação referentes ao C1s passaram por processo de deconvolução através de ajustes por Gaussianas.

### 2.10.6 Medida de resistividade elétrica superficial

Medida de resistividade elétrica superficial pode ser realizada pelo método de duas pontas, conforme é ilustrado esquematicamente na figura 2.10.6.1.

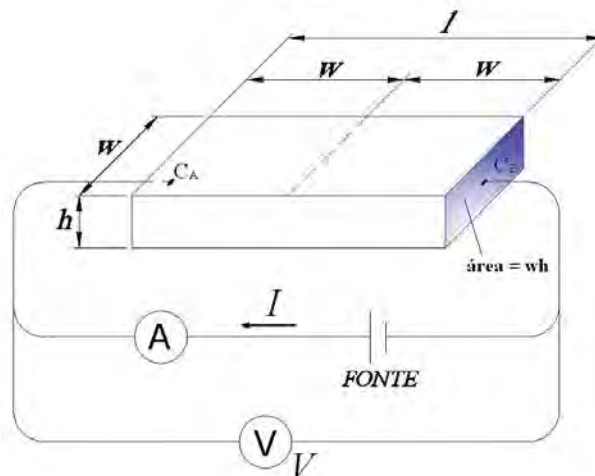


Figura 2.10.6.1 – Esquema do método de duas pontas para medição de resistividade, onde  $C_A$  e  $C_B$  são os pontos de conexão;  $V$  é a tensão fornecida por uma fonte, medida por um volímetro (V) ligado em paralelo;  $I$  é a corrente que flui pela amostra, medida por um amperímetro (A) ligado em série;  $l$ ,  $w$  e  $h$  são o comprimento, largura e a espessura da amostra respectivamente.

Se tomarmos a equação 2.2.1, definição da resistividade elétrica  $\rho = R(A/l)$ , fazendo  $A = wh$  da figura 2.10.6.1 e aplicarmos a lei de Ohm ( $R = V/I$ ), obtemos a equação:

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{wh}{l} \quad 2.10.6.1$$

onde,  $V$  é medido em V,  $I$  em A, a área  $wh$  em  $m^2$  e  $l$  em m, portanto  $\rho$  é em  $\Omega \text{ m}$ .

Em medições de resistividade elétrica de folhas (pequena espessura e grande superfície) ou filmes finos, normalmente se utiliza o termo *resistividade de superfície* que é representado por  $\rho_s$  e sua unidade continua a ser medida é  $\Omega \text{ m}$ , em razão da equação 2.10.6.1.

Vale ressaltar, porém, que podemos encontrar na literatura especializada, principalmente em medidas de resistividade de superfície de filmes finos, a unidade ( $\Omega$  por quadrado), cujo símbolo é ( $\Omega/\square$ ). Isto porque, quando se considera um filme fino, levando-se em conta que na figura 2.10.6.1, o termo  $h$  é desprezível, portanto, a área da seção reta  $wh$  também o é, mas não é zero. Além do mais, a divisão de  $l$  por  $w$  que é equivalente a dividir a área longitudinal do material em quadrados de lado  $w$  ao longo do comprimento  $l$ . Em vista destas equivalências, podemos reescrever a equação 2.2.1 da seguinte forma:

$$\rho_s \equiv R \quad 2.10.6.2$$

onde vemos: a resistividade  $\rho_s$  é numericamente igual a  $R$ .

Por exemplo, na figura 2.10.6.1 onde  $l = 2w$ , a área superficial do material é 2 quadrados. Assim, se a resistência  $R = V/I$  entre os pontos  $C_A$  e  $C_B$  for igual a  $100 \Omega$ , diz-se que a resistividade de superfície equivale a  $100 \Omega/2\square$  ou  $50 \Omega/\square$ . Entretanto, é necessário ter cuidado com essas equivalências para não gerar erros de interpretação, pois a resistência depende da forma e do tamanho da amostra, esta dependência não existe para a resistividade.

Neste trabalho a unidade  $\Omega / \square$  (Ohms/Quadrado) foi adotada para a medida de resistividade elétrica superficial em virtude de ser a unidade que o eletrômetro fornece como resultado de saída da medida.

O equipamento onde as medidas foram realizadas é um eletrômetro digital (Keithley - 6517A) conforme mostrado na figura 2.10.6.2. Trata-se de um multímetro extremamente sensível, capaz de medir correntes da ordem de 100 pA, resistências da ordem de  $10^{15} \Omega$  e resistividade elétrica superficial na faixa de  $10^3$  a  $10^{17} \Omega / \square$  [66]. Na figura 2.10.6.2 também é mostrado o acessório (Keithley-8009), usado para medidas de grandes resistividades e usado também para medir o carregamento eletrostático. Este dispositivo é constituído por eletrodos inferiores que são formados por anéis concêntricos usados na medida de resistividade superficial e um eletrodo superior preso, porém, isolado da tampa do dispositivo, usado para medições de resistividade volumétrica e que também serve para auxiliar na fixação da amostra. A tampa do dispositivo oferece também proteção e blindagem contra interferências ou ruídos externos. Os eletrodos inferiores possuem uma mola que mantêm uma pressão constante para garantir um bom contato elétrico entre os eletrodos e a amostra. A medida se dá entre os dois anéis concêntricos do eletrodo inferior. Em decorrência disto é chamado de *método dos dois pontos* em medida de resistividade elétrica superficial.



Figura 2.10.6.2 – Foto do eletrômetro (Keithley-6517A) e do acessório (Keithley-8009) usado na determinação da resistividade superficial das amostras. (Reproduzido da referência [24] com permissão do autor)

Para medida de resistividade elétrica superficial, a amostra é colocada entre os eletrodos inferior e superior como ilustrado na figura 2.10.6.3 com a face, onde se deseja testar a resistividade elétrica superficial voltada para o eletrodo inferior.

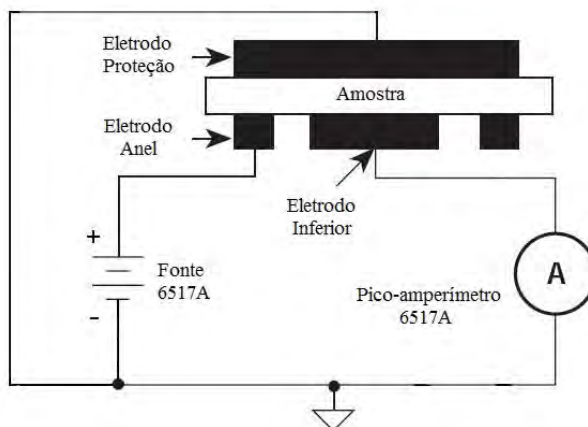


Figura 2.10.6.3 – Esquema dos eletrodos do dispositivo (Keithley-8009) usados na determinação da resistividade superficial, mostrando o posicionamento da amostra e o esquema elétrico <sup>[66]</sup>.

O aparelho é então configurado para medida de resistividade elétrica superficial, onde uma tensão de polarização positiva de  $10\text{ V}_{\text{DC}}$  é aplicada entre o eletrodo central e o anel concêntrico a ele, do eletrodo inferior. A corrente é medida pelo pico-amperímetro (A), após um tempo de espera específico ajustado para 1,5 s. A seguir, a polarização é invertida e a corrente é novamente medida após o mesmo tempo de espera. O processo de reversão da polaridade também é um parâmetro ajustado para este processo de medida e é repetido automaticamente diversas vezes para evitar o carregamento do material. A resistência é calculada pelo circuito lógico do equipamento a partir dos valores da tensão aplicada e dos valores medidos da corrente elétrica. Os dados são armazenados em um banco de memória e recuperados através do visor. A resistividade elétrica superficial final do substrato foi o resultado da média aritmética de trinta valores obtidos para cada amostra.

Nos cálculos executado pelo equipamento para determinar a resistividade, é considerada uma amostra com diâmetro mínimo igual à borda interna do eletrodo anel. Como neste trabalho foram usadas amostras retangulares de  $20 \times 64\text{ mm}^2$ , que não cobre toda a área do eletrodo, foi necessário realizar uma correção do valor indicado pelo instrumento em função da superfície real aplicada e a superfície teórica.

O motivo para se utilizar uma amostra com este dimensional é que com um disco com 64 mm de diâmetro (recomendado no manual do eletrômetro) teríamos pouco espaço no eletrodo do reator a plasma para as outras amostras. Elas teriam que ficar em torno da amostra circular muito perto da região do eletrodo onde as linhas do campo elétrico não são uniformes. Isto poderia acarretar diferenças no tratamento destas amostras e afetar o valor das caracterizações.

Portanto, o valor da resistividade elétrica superficial foi encontrado por se aplicar um fator de correção  $F_C$  ao valor obtido do equipamento, conforme a equação 2.10.6.3.

$$\rho_{REAL} = F_C \cdot (\rho_{LIDA}) \quad 2.10.6.3$$

Onde,  $\rho_{REAL}$  é a resistividade real da amostra,  $\rho_{LIDA}$  é a resistividade fornecida pelo equipamento, o fator  $F_C$  é a razão  $A_{CC} / A_{CE}$ , onde  $A_{CC}$  é a área da coroa circular entre os eletrodos, uma constante associada ao equipamento e  $A_{CE}$  é a área real entre eletrodos da amostra expressas em  $\text{mm}^2$ .

O cálculo do fator  $F_C$  levou em conta a geometria do eletrodo, bem como, a geometria da amostra em relação aos eletrodos, ambos mostrados na figura 2.10.6.4.

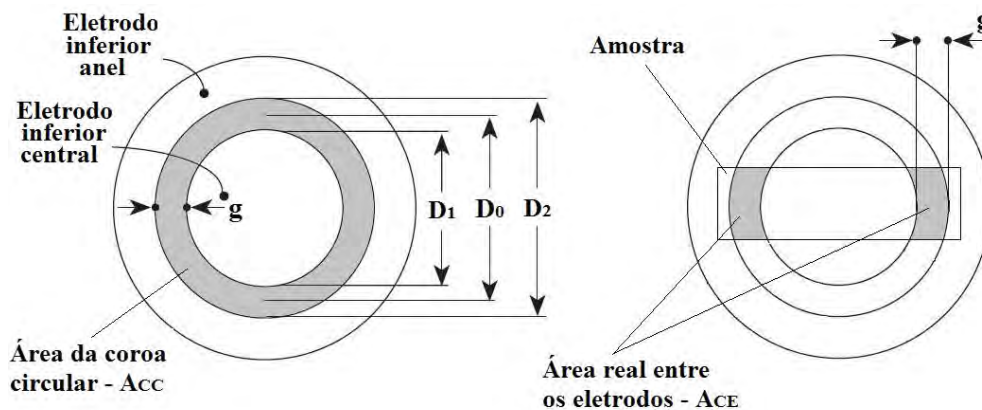


Figura 2.10.6.4 – Diagrama mostrando os detalhes dos eletrodos vistos de planta. ( $D_1$ ) é o diâmetro do eletrodo interno; ( $D_2$ ) é o diâmetro do eletrodo anel; ( $D_0$ ) é o diâmetro médio entre o eletrodo interno e o eletrodo anel e; ( $g$ ) é a distância entre os eletrodos <sup>[66]</sup>.

Os diâmetros  $D_1 = 50,8$  mm,  $D_2 = 57,15$  mm,  $D_0 = 53,975$  mm, bem como a distância  $g = 3,175$  mm são as constantes fornecidas pelo fabricante através do Manual do Usuário <sup>[67]</sup>.

A área da coroa circular  $A_{CC}$  foi calculada pela diferença entre às áreas  $A_{C2}$  e  $A_{C1}$  dos círculos de diâmetros  $D_2$  e  $D_1$ , ou seja:

$$A_{CC} = A_{C2} - A_{C1} = \frac{\pi}{4}(D_2^2 - D_1^2) = 538,4 \text{ mm}^2$$

A área real entre os eletrodos  $A_{CE}$  foi calculada levando-se em conta o diagrama mostrado na figura 2.10.6.5.

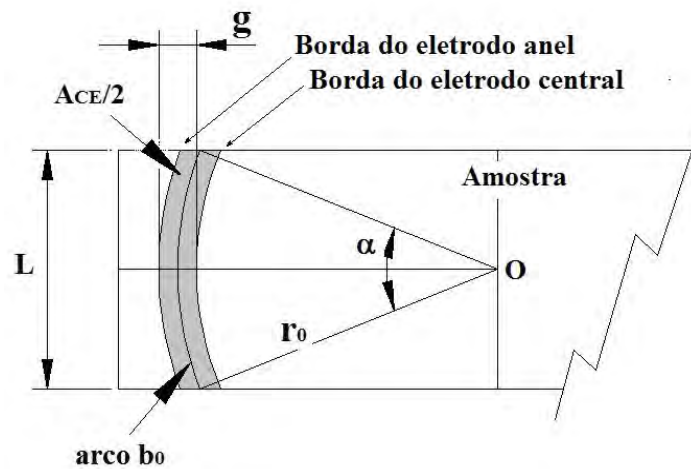


Figura 2.10.6.5 – Diagrama mostrando os detalhes da amostra em relação aos eletrodos vistos de planta. ( $L$ ) é a largura da amostra; ( $g$ ) a distância entre os eletrodos; ( $r_0$ ) o raio que vai do centro dos eletrodos à circunferência de diâmetro ( $D_0$ ); ( $b_0$ ) o arco do setor circular de raio ( $r_0$ ) e ângulo ( $\alpha$ ).

Sendo  $L = 20$  mm e  $r_0 = D_0/2$ , então a área  $A_{CE}$  e o fator de correção foram calculados da seguinte forma:

Cálculo do ângulo  $\alpha$ :

$$\text{sen} \frac{\alpha}{2} = \frac{L/2}{r_0} = \frac{L}{D_0} = \frac{20}{53,975} = 0,3705$$

$$\alpha = 2 \cdot \arcsen(0,3705) = 43,5^\circ$$

Cálculo do arco  $b_0$ :

$$b_0 = \frac{\alpha}{180^\circ} \pi \frac{D_0}{2} = \frac{43,5^\circ}{180^\circ} \pi \frac{53,975}{2} = 20,490 \text{ mm}$$

Cálculo da área  $A_{CE}$ :

$$A_{CE} = 2(b_0 \cdot g) = 2(20,490 \cdot 3,175) = 130,1 \text{ mm}^2$$

Cálculo do fator  $F_C$ :

$$F_C = \frac{A_{CC}}{A_{CE}} = \frac{538,4}{130,1} = 4,1$$

### 2.10.7 Medida do carregamento eletrostático

O carregamento eletrostático das amostras foi medido pelo mesmo equipamento utilizado para medidas de resistividade elétrica, em um eletrômetro digital (Keithley - 6517A) conforme já mostrado na figura 2.10.6.2 juntamente com o acessório (Keithley-8009).

O eletrômetro é equipado para resolver cargas tão baixas como 2,1 fC ( $10^{-14}$  C) até medidas elevadas como 2,1  $\mu$ C ( $10^{-6}$  C) [66]. Quando acionada a função COULOMB do aparelho, um capacitor preciso de valor conhecido é colocado no ciclo de realimentação do amplificador para que a tensão desenvolvida seja proporcional à integral da corrente de entrada de acordo com a equação 2.10.7.1.

$$V = \frac{1}{C} \int i dt = \frac{Q_s}{C} \quad 2.10.7.1$$

onde,  $V$  é a tensão gerada em função do carregamento da carga,  $Q_s$  é o valor da carga a ser medida e  $C$  é o valor da capacitância conhecido referente ao capacitor colocado no ciclo de realimentação do amplificador.

A tensão medida é então dimensionada como carga pelo circuito lógico do aparelho conforme a equação 2.10.7.2.

$$Q_s = C \cdot V \quad 2.10.7.2$$

Para realização da medida de carga, a amostra é colocada entre os eletrodos inferior e superior como ilustrado na figura 2.10.7.1. O posicionamento deve ser mais ao centro possível dos eletrodos, com a face da amostra, onde se deseja medir o carregamento, voltada para o eletrodo superior.

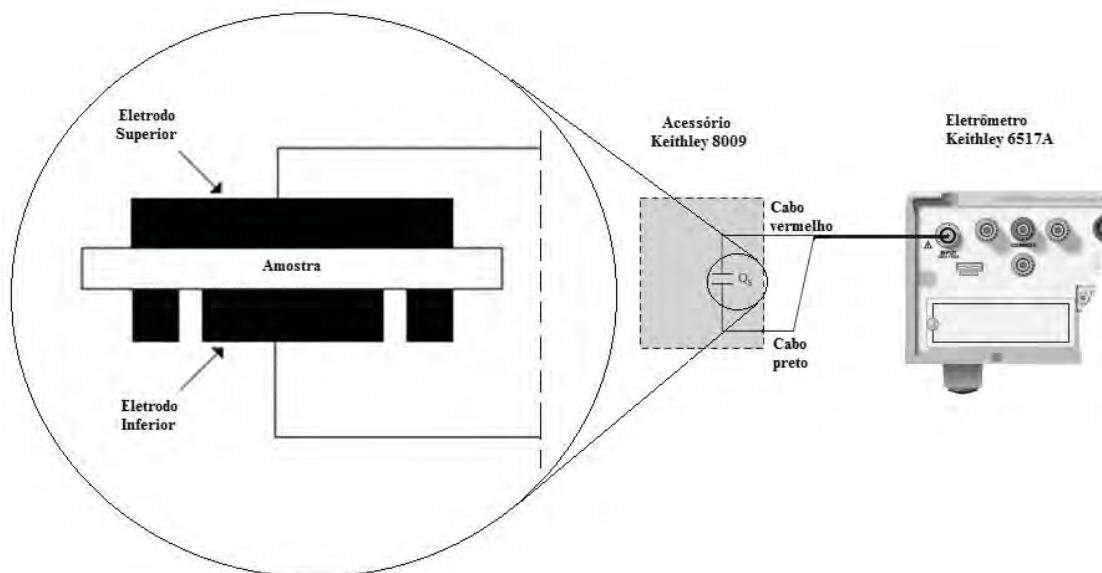


Figura 2.10.7.1 – Esquema da conexão dos eletrodos do dispositivo (Keithley-8009) ao eletrômetro (Keithley 6517A) usados na determinação do carregamento eletrostático das amostra <sup>[66]</sup>.



O aparelho foi configurado para medida de cargas elétricas (função COULOMB) com os parâmetros de configuração relacionados na tabela 2.10.7.1.

Tabela 2.10.7.1 – Parâmetros de configuração do eletrômetro Keithley 6517A.

PARÂMETRO	VALOR
Velocidade (abertura)	FAST (rápido)
Filtro	DEFAULT (padrão)
Resolução	AUTO (automático)
Descarga Automática	OFF (desligado ou manual)
Intervalo de medida	AUTO (automático)

A metodologia de carregamento da amostra foi através de contato (fricção) da amostra de PTFE virgem e amostras de PTFE tratados a plasma contra um lenço de papel.

Primeiramente as amostras foram mantidas sobre uma chapa de cobre com uns pesos também de cobre, ambos ligados a terra, sobre a amostra, para garantir um bom contato elétrico. Todas as amostras foram mantidas nesta condição por 10 minutos para que fossem descarregadas ou que adquirissem o mesmo potencial. O objetivo não foi determinar o carregamento absoluto das amostras, mas sim, comparar o valor das amostras tratadas com o valor do carregamento do PTFE virgem nas mesmas condições.

A face tratada da amostra foi então friccionada contra um lenço de papel, num movimento de deslizamento por um comprimento de 10 cm, repetido por dez vezes. A amostra foi colocada entre os eletrodos do dispositivo (Keithley 8009), que foi previamente zerado manualmente, efetuando-se então a leitura do valor do carregamento através do visor do equipamento. Foi realizada apenas uma leitura para cada amostra.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi realizado no Campus Experimental da UNESP em Sorocaba - SP, no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec). Detalhes deste laboratório podem ser acessados pelo site: ([www.sorocaba.unesp.br/gpm/HOME.htm](http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/HOME.htm)).

Inicialmente foram realizadas análises em amostras o PTFE em estado natural a fim de se caracterizar o substrato antes do tratamento a plasma para comparação com os resultados após o tratamento.

Os experimentos foram conduzidos em quatro séries exploratórias, com três técnicas de plasmas diferentes. Nas três primeiras séries exploratórias visou-se conhecer os efeitos da exposição do substrato aos plasmas a fim de se determinar a técnica mais apropriada. Na quarta série exploratória foi aplicada a técnica mais eficiente entre as três usadas anteriormente. Depois dos tratamentos os substratos foram devidamente analisados pelas técnicas de caracterizações já descritas.

#### 3.1 Preparação das amostras

Foi utilizada uma única chapa de PTFE por questão de uniformidade do material, prevenindo possíveis variações de processamento no fabricante. Chapa esta, com espessura de 0,5 mm de onde foram retiradas as amostras em dois tamanhos, um medindo 10 x 20 mm utilizadas para caracterização por ângulo de contato, FTIR, perfilometria, AFM e XPS. E outro medindo 20 x 64 mm utilizadas para caracterização elétrica.

Após o corte e antes dos tratamentos a plasma, as amostras foram sujeitas a um processo de limpeza para remoção de impurezas superficiais através de banho em ultra-som obtido com (ULTRASONIC CLEAR CBU-100) em três etapas de duração de 15 minutos. Primeiramente foi utilizada uma solução de detergente (DET LIMP S32) para remoção de resíduos orgânicos. A seguir foram lavadas individualmente com água corrente e novamente em ultra-som com água deionizada. E por último em ultra-som com álcool isopropílico. Após estas etapas as amostras foram secas individualmente por meio de um soprador de ar quente (HL 1500 STEINEL).

### 3.2 Codificação das amostras e posicionamento no reator

As amostras foram identificadas por marcações através de “pontos” no verso da face que recebeu tratamento. Estabelecendo uma relação entre a sua posição no reator e o tipo de caracterização a que foram submetidas, visando evitar a troca de posições para não introduzir variáveis não controladas no sistema. A tabela 3.2.1 mostra o sistema de codificação utilizado.

Tabela 3.2.1 – Sistema de codificação utilizada nas amostras.

CÓDIGO DE PONTOS	CÓDIGO DE POSIÇÃO	MATERIAL	CARACTERIZAÇÃO
1 ponto	A	PTFE	Ângulo de Contato e energia de superfície
2 pontos	B	PTFE	Espectroscopia de FTIR
3 pontos	C	PTFE	Rugosidade
1 ponto*	D	VIDRO	Espessura de filmes
4 pontos	E	PTFE	Espectroscopia de XPS
1 ponto*	F	PTFE	Resistividade

(\*) Estas amostras receberam um ponto apenas para identificar a face não tratada.

A figura 3.2.1 mostra o posicionamento das amostras no interior do reator.

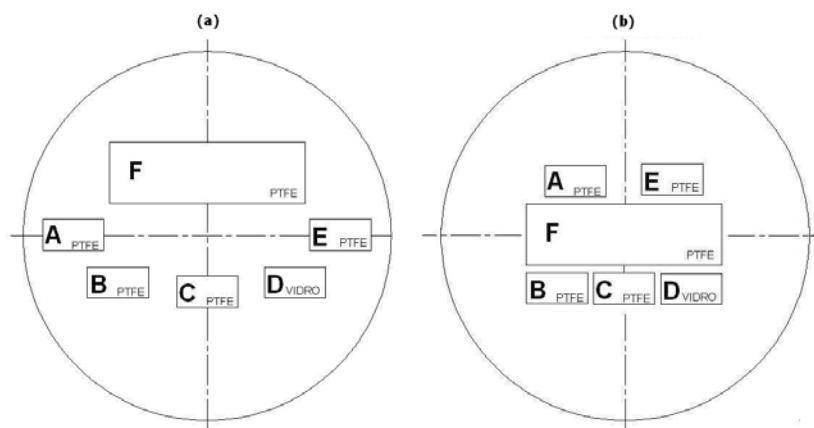


Figura 3.2.1 – Posicionamento das amostras no reator. (a) primeira e segunda série exploratória; (b) terceira e quarta série exploratória.

Para a primeira e segunda série experimental, as amostras foram posicionadas no eletrodo inferior do reator conforme indica a figura 3.2.1a, pelo fato de que quando coladas no eletrodo superior, descolavam virtude do aquecimento do eletrodo e também em virtude do material ter propriedade antiaderente. Para a terceira e quarta série experimental, continuaram, pelas mesmas razões, sendo colocadas no eletrodo inferior, porém, com posicionamento diferente, em virtude de o eletrodo magnetron ter apenas 70 mm de diâmetro, conforme mostra a figura 3.2.1b.

### 3.3 Detalhes construtivos do aparato experimental

A figura 3.3.1 mostra alguns detalhes e uma visão geral da montagem dos equipamentos do reator a plasma utilizado nos tratamentos.



Figura 3.3.1 – Foto do reator e acessórios do sistema utilizado em todos os tratamentos realizados. (a) Arranjo dos eletrodos e o plasma; (b) Válvulas agulhas acopladas à tampa, isolada por um conector de Teflon e o eletrodo superior; (c) interior da câmara com o eletrodo inferior; (d) Indicador de pressão; (e) Fonte de rf e o casador de impedância; (f) Sensor de pressão acoplado à câmara; (g) Vista geral mostrando os sistemas de controle e a bomba de vácuo. (reproduzido da referência [24] com permissão).

O reator foi constituído de uma câmara em aço inoxidável cilíndrica com volume de aproximadamente 6 litros. Possuindo em seu interior, dois eletrodos circulares em aço inoxidável com 120 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Foram dispostos paralelamente e separados entre si por uma distância de 50 mm, ambos isolados da carcaça. Este arranjo foi usado na primeira e segunda série exploratória.

Na terceira e quarta séries exploratórias o eletrodo superior foi substituído por um eletrodo magnetron mostrados na figura 3.3.2.



Figura 3.3.2 – Detalhes construtivos do eletrodo de Magnetron: (a) Foto do conjunto montado visto pelo lado do suporte; (b) Panorâmica dos componentes (da esquerda para direita) suporte do eletrodo, disco de distribuição dos ímãs, alvo de cobre e os parafusos de fixação do alvo; (c) disco distribuidor dos ímãs já com os ímãs de NdFeB montados; (d) Foto do conjunto montado visto pelo lado do alvo de cobre.

O eletrodo magnetron de 70 mm de diâmetro foi mantido a uma distância do eletrodo inferior, inicialmente de 30 mm na fase de testes (terceira série experimental), depois fixada em 50 mm na fase de aplicação (quarta série experimental). Foi projetado e construído

com base nas informações de literatura sobre o assunto <sup>[67, 68 e 69]</sup> e adaptado ao reator existente no laboratório.

O projeto do eletrodo constituiu-se de um *suporte do eletrodo*, em aço inoxidável, que é preso a uma haste tubular existente no reator, por onde são admitidos os gases e também o sinal de rf. Um *disco distribuidor dos ímãs*, também em aço inoxidável com furos que tem a função de alojar os ímãs cilíndricos em posições predeterminadas em várias configurações de distâncias entre centros. Um *alvo* construído em cobre metálico, obtido comercialmente com 99,9 % de pureza (cobre eletrolítico). *Ímãs permanentes* cilíndricos com 8 mm de diâmetro e 5 mm de altura, dispostos de forma que os quatro ímãs periféricos ficaram com o pólo norte voltado para o alvo enquanto o ímã central teve o pólo sul voltado para o alvo, a fim de estabelecer um fluxo magnético no interior do plasma. Embora, melhor seria utilizar ímãs de Samário/cobalto que resistem a temperaturas de trabalho maiores, e com formato concêntrico a fim de melhorar o fluxo magnético e o desempenho do eletrodo, por questão de custo e disponibilidade foram usados ímãs permanentes cilíndricos de Neodímio/Ferro/Boro com as propriedades: remanência  $\approx 1,2$  Tesla; coercividade  $> 859$  kA m<sup>-1</sup>; BH de 294 kJ m<sup>-3</sup>; temperatura de Curie  $T_c \approx 573$  K e temperatura de trabalho  $t < 120^\circ\text{C}$ .

O sistema foi evacuado continuamente por bomba rotativa de palhetas (EDWARDS – E2M18), com vazão de 18 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> a fim de manter uma pressão de fundo da ordem de 4 Pa para obtenção do plasma. Os gases admitidos no reator foram controlados através de válvulas agulhas (EDWARDS – LV-10K). A pressão no interior do reator foi monitorada por um sensor de membrana capacitiva (EDWARDS – BAROCEL 600) e mantida a um valor definido para cada tratamento.

O plasma foi estabelecido pela aplicação de radiofrequência (rf) de 13,56 MHz com potências definidas para cada tratamento. A radiofrequência foi obtida através de uma fonte (TOKYO HY-POWER RF-300) acoplada a um casador de impedância (MATCHING-BOX MB-300), constituído por capacitores variáveis e indutores com a função de melhorar a transmissão de potência da fonte para a descarga.

Nos tratamentos onde foi usado IIDIP os pulsos de alta tensão foram obtidos de uma fonte de alta tensão (RUP 6 da empresa GBS ELEKTRONIK GmbH) com uma faixa de tensão de 0 a 20 kV, cuja intensidade, frequência e duração de pulso foram detalhados juntamente com os parâmetros do processo do plasma em cada tratamento. Esta fonte foi monitorada por um osciloscópio digital (TEKTRONIX TDS 2014) para controle da intensidade, frequência e duração do pulso da tensão elétrica de implantação.

### 3.4 Detalhamento experimental

Foram realizadas as três primeiras séries exploratórias usando as seguintes técnicas: (1) tratamento a plasma com gases não polimerizáveis; (2) ablação em eletrodo de cobre envolvendo tanto o *sputtering* quanto o *etching* com subseqüente IIDIP e; (3) pulverização catódica através de rf-magnetron sputtering em alvo de cobre com IIDIP. Numa quarta série exploratória utilizou-se a técnica (3) com a finalidade de alcançar os objetivos do projeto.

#### 3.4.1 Tratamento a plasma com gases não polimerizáveis

O arranjo e as interligações dos equipamentos para esta série experimental são mostrados no diagrama da figura 3.4.1.1.

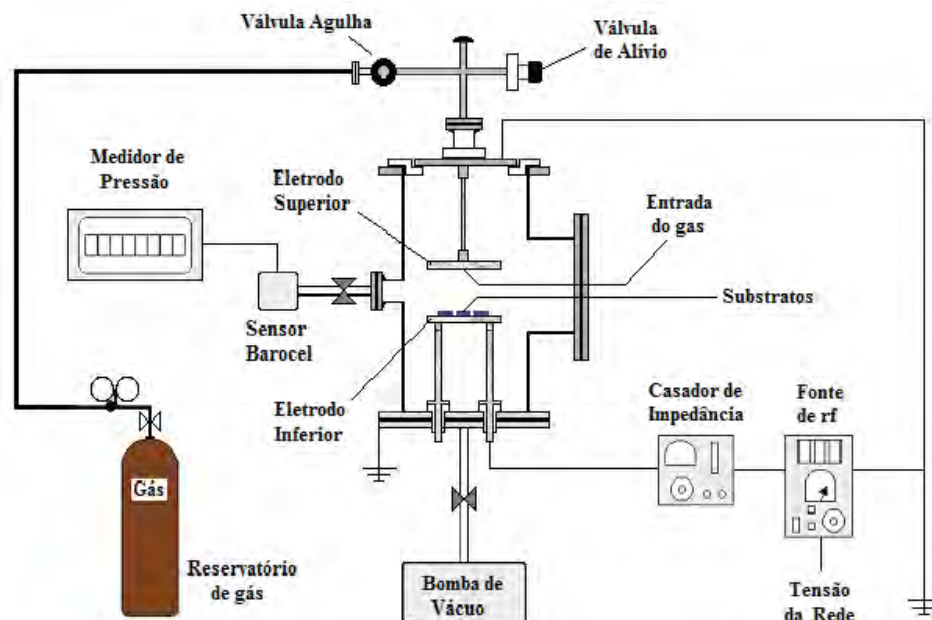


Figura 3.4.1.1 – Diagrama do sistema utilizado nos tratamentos da primeira série experimental

O objetivo foi verificar a capacidade deste tratamento em diminuir a resistividade elétrica superficial do PTFE, bem como conhecer os efeitos na superfície do material quando tratado por esta técnica.

A radiofrequência foi aplicada no eletrodo inferior com o eletrodo superior ligado a terra. O tempo de tratamento foi de 1200 segundos para todos os tratamentos. A variável independente foi os diferentes gases introduzidos no reator em cada tratamento. Os gases foram *argônio*, *hélio*, *oxigênio*, *nitrogênio*, *hidrogênio* e *ar atmosférico*. A tabela 3.4.1.1 mostra os demais parâmetros do processo do plasma utilizado.

Tabela 3.4.1.1 – Parâmetros do plasma da primeira série experimental.

TRATAMENTO A PLASMA COM GASES NÃO POLIMERIZÁVEIS								
TRATAMENTOS		1	2	3	4	5	6	7
PARÂMETROS	Gás	Ar	He	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	ar atm
	Pressão (Pa)	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	6,7	6,7
	Potência rf (W)	70	70	70	70	70	150	150

A figura 3.4.1.2 mostra as fotografias tiradas através da janela de vidro do reator, dos setes tratamentos.

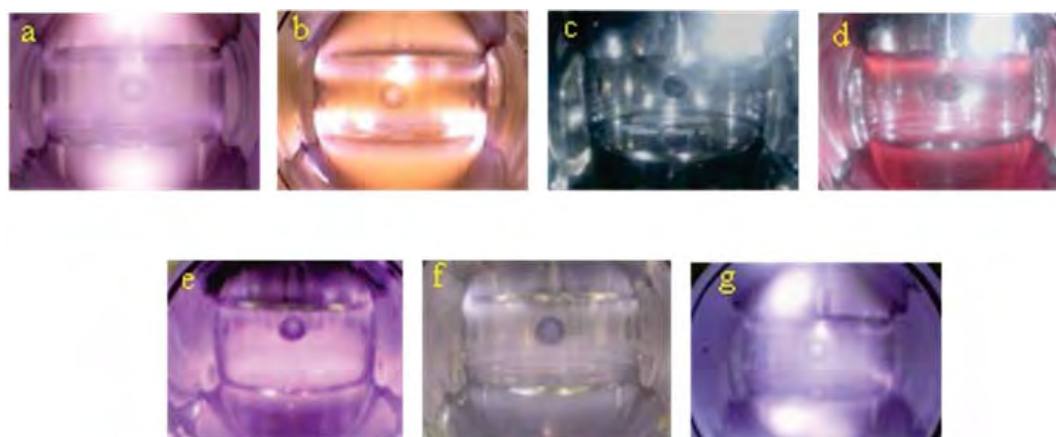


Figura 3.4.1.2 – Fotos dos tratamentos, realizados com gases não polimerizáveis: (a) argônio, (b) hélio, (c) oxigênio, (d) nitrogênio, (e) hidrogênio nos tratamentos de (1) a (5). E com os gases: (f) oxigênio e (g) ar atmosférico nos tratamentos (6) e (7) com outros parâmetros.



Nos tratamentos (1) a (5) os parâmetros do processo foram mantidos constantes, variando somente os tipos de gases. Entretanto, no tratamento (3) com o gás oxigênio, quase não se observou luminosidade no plasma conforme é observado na figura 3.3.1.2c. Foi realizado outro tratamento (6), onde a pressão do gás foi reduzida para 6,7 Pa e a potência da rf foi aumentada para 150 W, com objetivo de verificar o comportamento do substrato numa situação mais energética. Observou-se, com isto, maior luminosidade no plasma como mostra a figura 3.3.1.2f. No tratamento (7) foi utilizado ar atmosférico com os mesmos parâmetros do tratamento (6), cujo plasma é mostrado na figura 3.3.1.2g.

### 3.4.2 Ablação em eletrodo de cobre com IIDIP

O arranjo e as interligações dos equipamentos para esta série experimental é mostrado no diagrama da figura 3.4.2.1.

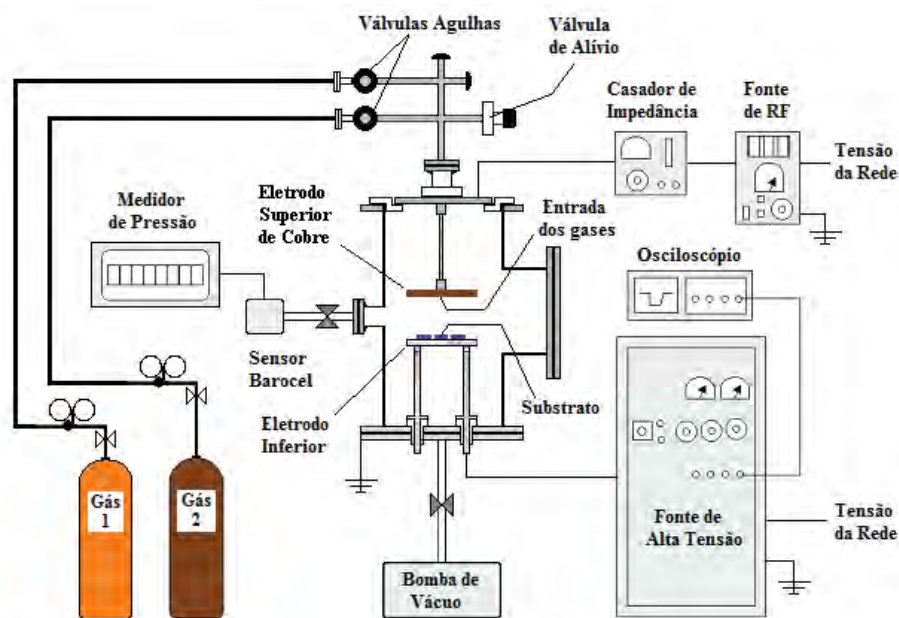


Figura 3.4.2.1 – Diagrama do sistema utilizado para segunda série experimental.

O objetivo desta série exploratória foi implantar cobre no substrato com objetivo de reduzir a resistividade elétrica superficial e se possível, a retenção de cargas eletrostáticas.

Algumas literaturas, já comentadas na revisão teórica e outras citadas aqui relatam redução de resistividade elétrica em polímeros em geral [33, 35, 39, 45, 46 e 70] e em particular de PTFE [53 e 71] através de implantação iônica ou implantação iônica por imersão em plasma.

A busca desta modificação, além de visar alcançar o objetivo do projeto, foi motivada também pelo conhecimento se tem sobre a natureza da condução eletrônica de polímeros condutores. Embora seja fruto de uma teoria não trivial, em termos simples, parece que átomos de dopagem levam à formação de novas bandas de energia que se superpõe às bandas de valência e de condução do polímero intrínseco. Isto pode dar origem a uma banda parcialmente preenchida e à produção de elétrons livres e de buracos [18] à temperatura ambiente, resultando em aumento da condutividade do material.

O eletrodo superior foi revestido com uma chapa de cobre eletrolítico (99,9 % de pureza). Visou-se utilizar um processo para obter partículas de cobre dispersas no plasma por *sputtering* e também por *etching* em eletrodo de cobre, e implantá-las no substrato por IIDIP. Os parâmetros do processo de plasma estão relacionados na tabela 3.4.2.1.

Tabela 3.4.2.1 – Parâmetros do plasma da segunda série experimental.

ABLAÇÃO EM ELETRODO DE COBRE COM IIDIP									
PROCESSO		SPUTTERING				ETCHING			
DEPOSIÇÕES		1	2	3	4	5	6	7	
PARÂMETROS DO PLASMA	Gás 1	Ar	Ar	Ar	Ar	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
	Pressão do gás 1 (Pa)	6,7	3,3	3,3	3,3	2,7	2,7	2,8	
	Gás 2	-	H <sub>2</sub>	-	-	He	He	N <sub>2</sub>	
	Pressão do gás 2 (Pa)	-	3,3	-	-	0,7	0,7	0,9	
	Potência rf (W)	100	70	100	100	100	100	100	
	Tensão Pulsada	Tensão (kV)	-2	-2	-1	-5	-4	-4	-4
		Freq. (Hz)	300	300	300	300	300	300	300
		Ciclo (µs)	30	30	30	100	30	100	100
		Tempo da deposição (s)	1800	3600	2400	1800	1800	1800	1800

Nas deposições de (1) a (4) o processo utilizado foi vaporizar cobre através de *rf-sputtering* do alvo de cobre (eletrodo superior), onde foi aplicado o sinal de rf. E implantar

íons de cobre, entre outros íons, no substrato posicionado no eletrodo inferior por IIDIP, onde foi aplicado os pulsos de alta tensão.

No tratamento (1) e também no (4) foi utilizado somente Argônio. No tratamento (2) usou-se uma mistura de Ar e H<sub>2</sub> com o objetivo de evitar deposição de CuO. Na deposição (3) usou-se Ar no tratamento e posteriormente um pós-tratamento realizado com H<sub>2</sub> a uma pressão de 3,3 Pa, potência de rf de 100W e duração de 1200 segundos também com objetivo de redução de possíveis depósitos de CuO. A preocupação em diminuir a deposição de óxido cúprico e que este material é isolante elétrico e o objetivo é a deposição de material condutor na superfície.

Nas deposições de (5) a (7) objetivou-se realizar *etching* no eletrodo de cobre e implantar os íons no substrato por IIDIP. Foram utilizadas algumas combinações de gases reativos relacionados na tabela 3.4.2.1. O objetivo de se utilizar o gás He nos tratamentos (5) e (6) com O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> respectivamente foi potencializar a formação de metaestáveis com a finalidade de aumentar a energia do plasma para o etching no eletrodo. Já o objetivo de se utilizar N<sub>2</sub> no tratamento (7) foi em razão do caráter mais massivo do átomo de nitrogênio em relação ao de Hidrogênio, trabalhando com a hipótese de ser realizar tanto etching como sputtering simultaneamente.

Foi realizada uma simulação de implantação de átomos de cobre em PTFE através do programa SRIM baseado no método de Monte Carlo, com objetivo de determinar previamente os parâmetros de implantação. Embora se saiba que o programa SRIM fornece informações relativamente precisas quando se trata de um processo de implantação iônica. Os dados obtidos através dele foram utilizados com cautela para IIDIP. Isto porque, neste processo as pressões de fundo utilizadas foram da ordem de 13 Pa, portanto muito maiores do que num processo de implantação iônica, onde as pressões são inferiores a 0,01 Pa.

Nesta situação de maior pressão em IIDIP, há maiores possibilidades de colisões e atenuação da energia do íon. Além do que, pode simultaneamente ocorrer desvio de trajetória fazendo com que o ângulo de incidência do íon seja diferente de 90° e com isto resultar em profundidade de penetração diferentes da situação ideal.

As simulações foram realizadas em duas situações diferentes. Na primeira situação os parâmetros foram fornecidos para o programa refletindo uma condição normal de implantação iônica com ângulo de incidência de 90° e onde os íons adquiriam velocidades correspondentes às energias fornecidas ao sistema. Na segunda situação os parâmetros estabelecidos levaram em conta uma condição de maior pressão da IIDIP. Onde se supôs um ângulo de incidência de 45° e um fator de atenuação da energia do íon de 50% em relação à

energia aplicada no sistema em função da maior possibilidade de colisões. A tabela 3.4.2.2 resume os parâmetros utilizados.

Tabela 3.4.2.2 – Parâmetros da simulação do programa SRIM.

	Projétil			Alvo	
	Elemento (íon)	Energias (keV)	Ângulo de incidência (graus)	Material (alvo)	Espessura (Å)
Situação Teórica	Cu	0 a -5,0	90	PTFE	200
Situação limite	Cu	0 a -2,5	45	PTFE	200

A figura 3.4.2.2 mostra a relação entre a energia fornecida ao íon e o alcance médio do íon no substrato nas duas situações que definiram uma região do gráfico, onde supostamente estaria a profundidade de penetração resultante. A barra de erro refere-se ao desvio fornecido pelo próprio programa em relação à profundidade média do íon para cada situação.

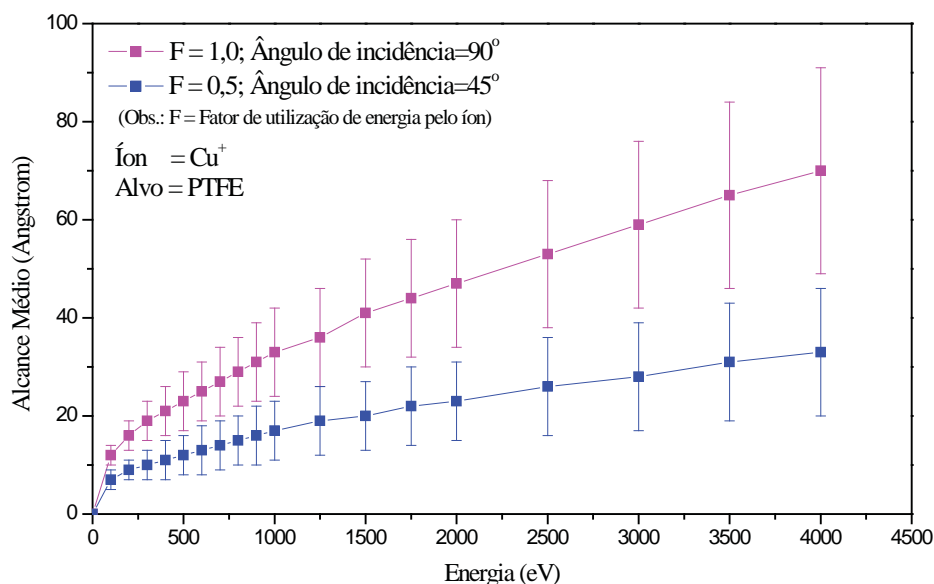


Figura 3.4.2.2 – Resultado de profundidade de penetração média (Alcance médio) obtidos com dois parâmetros diferentes de implantação de íons Cu em alvo de PTFE em função da energia adquirida pelo íon (energia disponível x fator de utilização) e do ângulo de incidência. Dados obtidos da simulação de implantação com o programa SRIM.

### 3.4.3 Rf-magnetron sputtering em alvo de cobre com IIDIP

A figura 3.4.3.1 mostra o desenho esquemático do sistema utilizado no experimento.

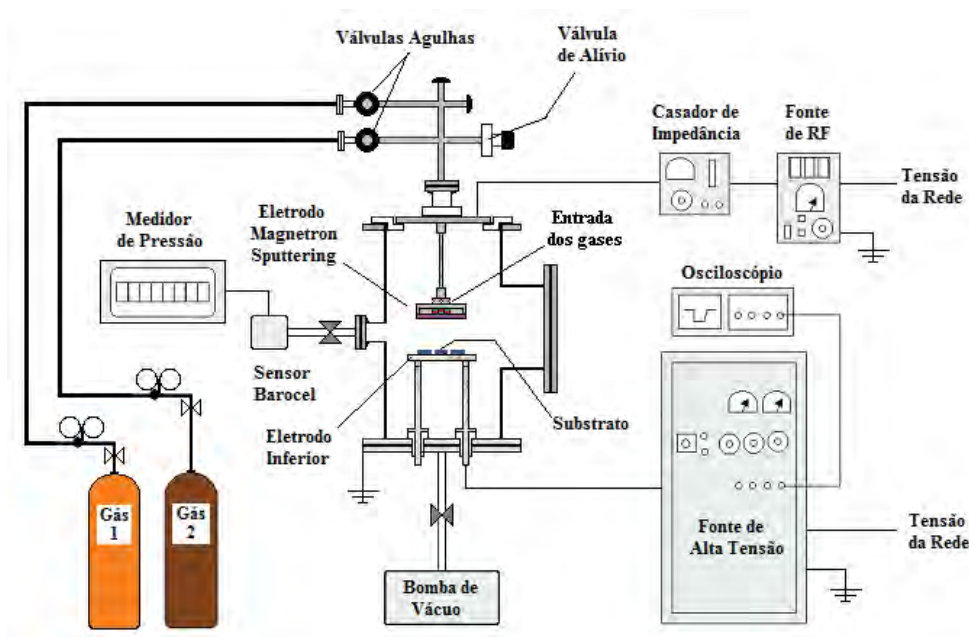


Figura 3.4.3.1 – Desenho esquemático do sistema utilizado no tratamento da terceira série exploratória.

O objetivo continuou sendo implantar cobre no substrato com objetivo de reduzir a resistividade elétrica superficial e a retenção de cargas elétricas. Utilizou-se o processo de rf-magnetron sputtering, porque na literatura pesquisada sobre esta técnica, tem este processo como mais eficiente na vaporização de metais do que o processo de rf-sputtering usado na segunda série exploratória.

O plasma foi estabelecido com rf aplicada ao *eletrodo superior (magnetron)*. Nos tratamentos onde ocorreu o processo de IIDIP, foi aplicada no eletrodo inferior uma tensão pulsada de -1 kV, com frequência de 300 Hz e duração do pulso de 30  $\mu$ s para implantação dos íons de cobre. Nas deposições onde não ocorreu IIDIP o eletrodo inferior foi ligado à terra.

Os tratamentos foram realizados em dois estágios, um pré-tratamento com objetivo de eliminar ou diminuir o oxigênio adsorvido no interior do reator. O tempo de

exposição foi de 600 segundos com uma mistura de gases argônio e hidrogênio, ambos à pressão parcial de 4 Pa, portanto, com pressão total dos gases de 8 Pa, sobre uma pressão de fundo em torno de 2,7 Pa. Subseqüentemente um tratamento, sem abrir o reator, somente com argônio a uma pressão de 4 Pa também sobre uma pressão de fundo em torno de 2,7 Pa. Os demais parâmetros do processo do plasma estão relacionados na tabela 3.4.3.1.

Tabela 3.4.3.1 – Parâmetros do plasma da terceira série experimental.

RF-MAGNETRON SPUTTERING EM ALVO DE COBRE COM IIDIP								
	AJUSTE DO ELETRODO				VARIACÃO DO TEMPO			(*)
DEPOSIÇÕES	1	2	3	4	5	6	7	8
Espessura do Eletrodo (mm)	5,00	0,06	0,06	5,00	1,75	1,75	1,75	1,75
PARÂMETROS DO PRÉ-TRATAMENTO								
Potência rf (W)	100	100	90	90	100	100	100	100
Tensão pulsada (kV)	-	-	-1	-1	-1	-1	-1	-1
PARÂMETROS DO TRATAMENTO								
Potência rf (W)	100	100	30	200	100	100	100	-
Tensão pulsada(kV)	-	-	-1	-1	-1	-1	-1	-
Tempo (s)	2400	1200	600	1200	900	600	300	-

(\*) Deposição onde ocorreu somente o pré-tratamento para comparação com os tratamentos (5), (6) e (7).

Por se tratar de um eletrodo não convencional, projetado e construído de forma empírica, foram necessários alguns ajustes no processo em função da espessura do alvo no eletrodo magnetron realizados nas deposições de (1) a (4). Os ajustes ocorreram devido ao efeito causado pelo campo magnético na região do plasma relacionada à espessura do alvo de cobre. Na deposição (1), onde o alvo de cobre ficou com a espessura de 5 mm (dimensões de projeto) o campo magnético ficou muito atenuado, praticamente não se observou a luminosidade característica do espiralamento das espécies carregadas do plasma em torno das linhas do campo magnético, conforme pode ser visto na figura 3.4.3.2a. Isto também ficou evidente com as caracterizações do substrato, que será abordada mais adiante.

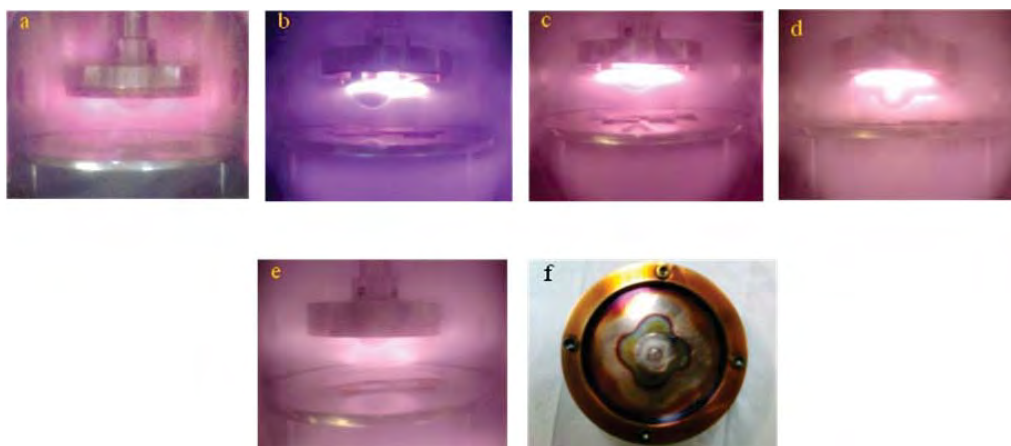


Figura 3.4.3.2 – Fotografias das deposições usadas no ajuste da espessura do alvo do eletrodo magnetron nas deposições: (a) deposição (1); (b) deposição (2); (c) deposição (3); (d) deposição (4); (e) deposição (5); (f) fotografia do alvo com espessura de 1,75 mm após a deposição (5).

Foi então, substituído por um alvo de cobre feito com uma chapa de 0,06 mm de espessura no tratamento (2) que resultou num campo magnético muito intenso como é mostrado na figura 3.4.3.2.b, também evidenciada pelas caracterizações do substrato. Na deposição (3) foi mantido o eletrodo com espessura de 0,06 mm e tentou-se diminuir a potência rf para 90 W no pré-tratamento e para 30 W no tratamento, figura 3.4.3.2c mostra que o campo magnético ainda ficou muito intenso, confirmada pelas caracterizações em virtude das espessuras dos depósitos alcançadas. Voltamos então, a trabalhar com o eletrodo original de 5 mm de espessura na deposição (4), aplicando uma potência de rf de 90 W no pré-tratamento e de 200 W no tratamento. A figura 3.4.3.2.d. mostra o aparecimento do efeito do campo magnético. Entretanto, houve aquecimento excessivo do eletrodo, por não termos um sistema de resfriamento, a temperatura foi superior a 95 °C, e isto poderia causar a perda da coercividade dos ímãs e danificar o eletrodo. A espessura do alvo foi então reduzida para 1,75 mm, cujo plasma é mostrado na figura 3.4.3.2e, com melhores resultados, isto é, boas taxas de deposição sem aquecimento excessivo do eletrodo.

Após o ajuste da espessura do alvo, foram realizadas as deposições de (5), (6) e (7), onde após o pré-tratamento, variou-se o tempo no tratamento em 900, 600 e 300 segundos a fim de verificar a taxa de deposição com estes parâmetros estabelecidos. Na deposição (8) somente foi aplicado o pré-tratamento para efeito de controle e comparação com as outras deposições.

### 3.4.4 Aplicação da técnica de rf-magnetron sputtering para o objetivo do projeto

A técnica de rf-magnetron sputtering com subsequente IIDIP utilizada na terceira série de experimentos, mesmo com um eletrodo não ideal, mostrou-se capaz de vaporizar cobre do alvo e depositar um filme metálico no substrato, alguns até com espessura razoável. Entretanto, fazer crescer filme metálico na superfície do substrato, não foi o objetivo deste trabalho, onde se buscou o efeito de dopagem do substrato. Ao contrário, a formação de filme metálico na superfície, acaba por oferecer certa resistência à implantação de íons metálicos no substrato, conforme o filme cresce em espessura. A implantação passa a ocorrer no filme metálico depositado e não no substrato.

Portanto, outros experimentos foram realizados a fim de alcançar este objetivo. Visou-se trabalhar no limite, isto é, entre o da não formação de filme metálico, porém, com quantidade de vapor metálico suficiente no plasma, e sua implantação no substrato para causar a redução da resistividade elétrica superficial. Redução esta, em apenas algumas ordens de grandeza, o suficiente para reduzir ou eliminar a retenção de cargas elétricas no PTFE.

O sistema utilizado foi o mesmo da terceira série experimental como já mostrado anteriormente na figura 3.4.3.1. A única modificação foi na distância de separação do eletrodo magnetron ao eletrodo porta-amostra, que inicialmente era de 30 mm e passou a ficar com 50 mm, com a intenção de atenuar o campo elétrico de disseminar os íons por uma superfície maior.

Esta série experimental foi realizada em três partes buscando-se a condição necessária e suficiente para pulverizar metal, porém, sem produzir filme metálico com grande espessura na superfície do substrato e tendo como parâmetro balizador, a resistividade elétrica superficial.

Os tratamentos foram realizados com uma mistura de argônio e hidrogênio, ambos a uma pressão de 4 Pa, totalizando uma pressão de 8 Pa de gases admitidos no reator, sobre uma pressão de fundo em torno de 3 Pa. A radiofrequência continuou sendo aplicada no eletrodo magnetron e no eletrodo inferior foi aplicado o pulso elétrico polarizador com frequência de 300 Hz e duração de 30  $\mu$ s, parâmetro este obtido das literaturas comentadas na revisão teórica.

Os demais parâmetros do processo de plasma estão relacionados na tabela 3.4.4.1.



Tabela 3.4.4.1 – Parâmetros do processo de plasma da quarta série experimental.

APLICAÇÃO DE RF-MAGNETRON SPUTTERING PARA O OBJETIVO DO PROJETO										
DEPOSIÇÕES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Potência rf (W)	100	80	60	40	40	40	40	40	40	40
Tempo de tratamento (s)	600	600	600	600	1200	1800	2400	2400	2400	2400
Tensão pulsada (kV)	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-2	-3	-4

Na primeira parte desta série variou-se a potência de rf em 100, 80, 60 e 40 W. A condição imposta, ou seja, a não formação de filme metálico visível foi atingida com os parâmetros da deposição (4) com 40 W, na qual a partir de então foi mantida constante.

Na segunda parte, variou-se o tempo de deposição de 600 s para 1200, 1800 e 2400 s a partir da deposição (4). A condição imposta foi atingida com os parâmetros da deposição (7) com 2400 segundos e teve como parâmetro balizador a resistividade elétrica.

E finalmente, uma terceira parte, mantendo-se os parâmetros de potência de rf e tempo de deposição em 40 W e 2400 segundos respectivamente, onde se variou a energia do íon, ou seja, a tensão pulsada de implantação em -1, -2, -3 e -4 keV, a partir da deposição (7). O objetivo desta terceira parte foi verificar o comportamento da resistividade elétrica superficial com a profundidade de implantação dos íons.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Resultados da caracterização do PTFE no seu estado natural

Os resultados da caracterização do PTFE no seu estado natural foram tratados estatisticamente e estão representados na tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1 – Resultados da caracterização do PTFE virgem.

CARACTERÍSTICA		$n^*$	Valor Mínimo	Valor Máximo	Média $\bar{x}$	Desvio S	CV** $S \cdot 100 / \bar{x}$
Rugosidade $R_a$ (Å)		30	1617	4031	2582	$\pm 570$	22 %
Ângulo de Contato (graus)		150	114,9	126,0	119,6	$\pm 2,7$	2 %
Energia de superfície ( $\times 10^{-7}$ N m <sup>-1</sup> )	Comp. Polar	15	0,04	1,22	0,36	$\pm 0,32$	89 %
	Comp. Dispersiva	15	8,84	23,54	13,65	$\pm 4,18$	31 %
	Total	15	9,35	23,61	14,00	$\pm 4,13$	30 %
Resistividade Superficial ( $\Omega/\square$ )		150	$2,9 \times 10^{12}$	$6,9 \times 10^{12}$	$5,5 \times 10^{12}$	$\pm 1,3 \times 10^{12}$	24 %

\* (n) é o número de medidas.

\*\* (CV) coeficiente de variação

A rugosidade  $R_a$  do PTFE virgem obtido por perfilometria, com valor absoluto médio de 2582 Å (ou 0,26  $\mu\text{m}$ ) é comparável a aço polido ou lapidado que se situa numa faixa de rugosidade de 0,4 a 0,05  $\mu\text{m}$  [72]. O valor da dispersão dos resultados em relação à média com coeficiente de variação de 22%, bastante alto. É justificado não só pela variação entre medidas de picos e vales que caracteriza sua rugosidade intrínseca, mas também, uma variação de região para região na mesma amostra, que em alguns casos atingiu uma diferença de rugosidade  $R_a$  de cerca de 600 Å.

Em virtude desta dispersão, foi realizada uma análise por AFM onde a imagem da topografia, mostrada na figura 4.1.1 com resolução de 50 por 50  $\mu\text{m}$ , apresenta uma variação entre picos mais altos e vales mais profundos de  $\pm 1700$  nm, correspondente a uma rugosidade (rms)  $R_q$  de 200 nm ( ou 2000 Å).

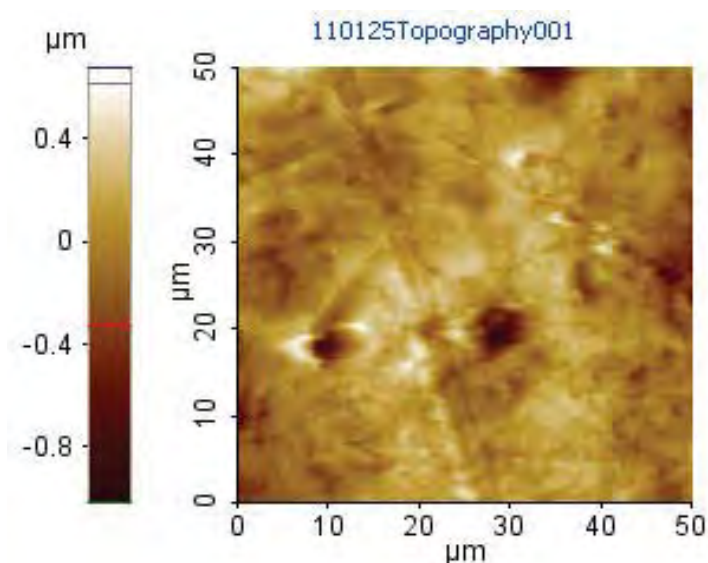


Figura 4.1.1 – Imagem por AFM de PTFE virgem, área de  $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ .

Ao compararmos com os resultados de rugosidade obtidos por perfilometria, observamos que foram diferentes ( $R_a = 2582 \text{ \AA}$  contra  $R_q = 2000 \text{ \AA}$ ). Isto é justificado pelo fato de que o método por AFM analisa e calcula a rugosidade de maneira diferente do método por Perfilometria. Neste último a varredura foi linear e percorreu uma distância de  $(500 \mu\text{m})$  e a rugosidade é calculada pela média aritmética. Em AFM ocorreu uma varredura de uma área  $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ , obtendo a altura de muitos picos e vales de uma pequena área, além do que, o cálculo da rugosidade é em rms. Nota-se na imagem que o PTFE apresenta uma superfície fibrosa com muitos sulcos, como é mostrado na figura 4.1.1, a rugosidade por perfilometria tende a ser maior devido à distância percorrida pela ponta por muitos destes sulcos.

Na análise de ângulo de contato, embora o valor médio de  $120^\circ$ , esteja abaixo do valor informado pelos fabricantes, por exemplo, a empresa Polifluor<sup>[73]</sup> informa que o ângulo de contato é de  $126^\circ$ . Os resultados apresentam um coeficiente de variação de 2 %, ou seja, baixa dispersão para valores que foram obtidos em análises de amostras diferentes. Isto denota que o material, de certa forma, apresenta homogeneidade de composição.

Na análise dos valores para energia de superfície, encontramos dispersões bastante altas para as componentes polar, dispersiva e total. Embora a componente polar tenha apresentado um coeficiente de variação de 89 %, quando se olha para o significado físico, observamos que a contribuição da componente polar para a energia de superfície total, no caso do PTFE, é desprezível. A razão entre a componente polar e dispersiva é de apenas 0,03.

A componente dispersiva da energia de superfície foi a contribuição mais significativa para a energia total (98 %), embora seu coeficiente de variação fosse de 31 %.

Foram obtidos espectros por espectroscopia FTIR de seis amostras diferentes escolhidas aleatoriamente da chapa de PTFE virgem, todos os espectros apresentaram os mesmos picos de absorção. A figura 4.1.2 mostra um dos seis espectros obtidos.

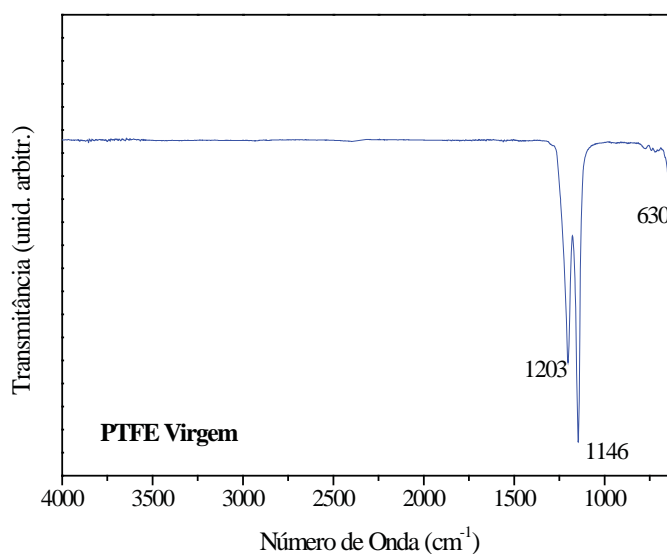


Figura 4.1.2 – Espectro FTIR de amostra de PTFE virgem.

Pode ser observada uma banda na faixa de  $1203\text{ cm}^{-1}$  bastante intensa é característica de absorção por efeito *vibracional de estiramento* para ligações carbono-flúor em compostos polifluorados ( $=\text{CF}_2$ ) enquanto a banda na faixa de  $1146\text{ cm}^{-1}$  também intensa é característica de absorção por efeito *vibracional de estiramento* para ligações monofluoradas ( $\equiv\text{CF}$ ). Estas duas bandas são típicas para o PTFE e o caracterizam-no perfeitamente. O pico de  $636\text{ cm}^{-1}$  que fica na região de  $630 \pm 15$ , normalmente é indicação de *flexão para fora do plano* da ligação C-H em compostos como ( $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ) ou ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), embora menos significativo, demonstra que as cadeias do polímero não são totalmente fluoradas.

Na figura 4.1.3 é apresentado um espectro de varredura XPS de uma amostra de PTFE virgem, onde pode ser observado um pico C1s na região de 301 eV, que mostra deslocamento químico em função da nuvem eletrônica causada pelos átomos de flúor de ligações C-F<sub>3</sub>, isto pode significar que a cadeia do polímero encontra-se bastante segmentada,

muito comum para PTFE, pois a chapa do material é obtido por um processo de prensagem de um material granular ou em pó e sofre posteriormente um processo de sinterização.

O espectro apresenta também outros picos a direita do gráfico com energias na região 850 eV e acima provavelmente de elétrons vindo de outros sub-níveis diferentes de 1s do próprio flúor, que está fora do domínio químico de interesse neste trabalho.

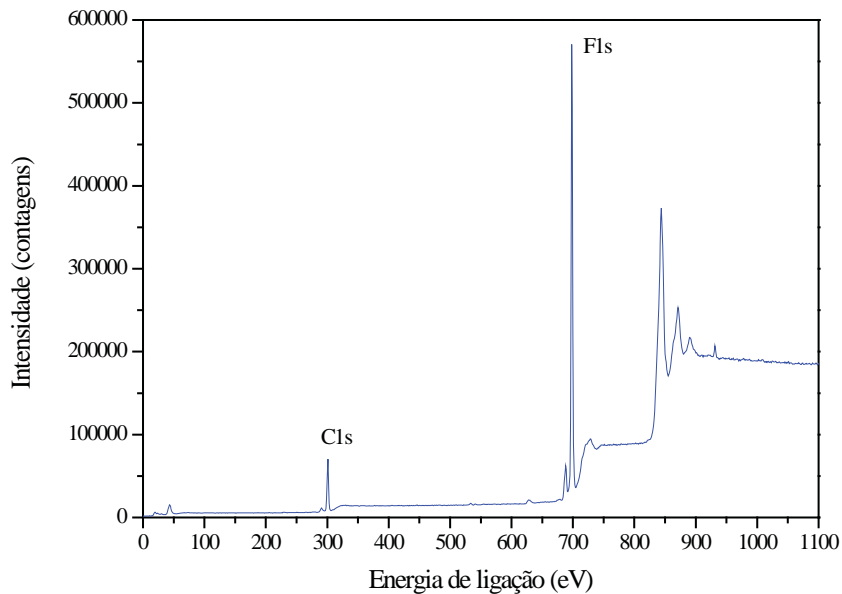


Figura 4.1.3 – Espectro de varredura em XPS de amostra de PTFE virgem.

A intensidade dos picos revela uma concentração de carbono  $[C] = 31,5 \%$  e concentração de flúor  $[F] = 68,5 \%$  (em termos de porcentagem atômica), o que nos dá uma relação entre as concentrações  $[F]/[C] = 2,18$ . Ou seja, uma cadeia carbônica bastante fluorada (aproximadamente 2 átomos de flúor para cada átomo de carbono), que é típica para o material PTFE.

Os resultados de resistividade elétrica superficial do PTFE tiveram um valor médio da ordem de  $5,5 \times 10^{12} \Omega/\square$  com coeficiente de variação de 24 %.

O carregamento eletrostático da amostra de PTFE virgem foi de  $2,95 \times 10^{-8} C$ .

## 4.2 Resultados da caracterização do PTFE após tratamento a plasmas

Foi dada prioridade das análises ao ângulo de contato e espectroscopia FTIR, uma vez que, os substratos assim que são retirados do reator possuem ligações pendentes na superfície e podem reagir com a atmosfera circundante além de sofrer rearranjo molecular. Estas modificações são relativamente rápidas, portanto em todos os tratamentos estas duas caracterizações foram realizadas primeiramente. Em virtude de estarmos localizados em Sorocaba-SP e as análises de XPS terem sido realizadas na UFPR em Curitiba-PR, esta prioridade não pode ser levadas a cabo para esta caracterização.

### 4.2.1 Resultados do tratamento a plasma com gases não polimerizáveis

A figura 4.2.1.2 mostra os resultados das medidas de espessura de filmes medidos sobre substrato de vidro e do valor da rugosidade  $R_a$  do PTFE dos sete tratamentos realizados nesta série.

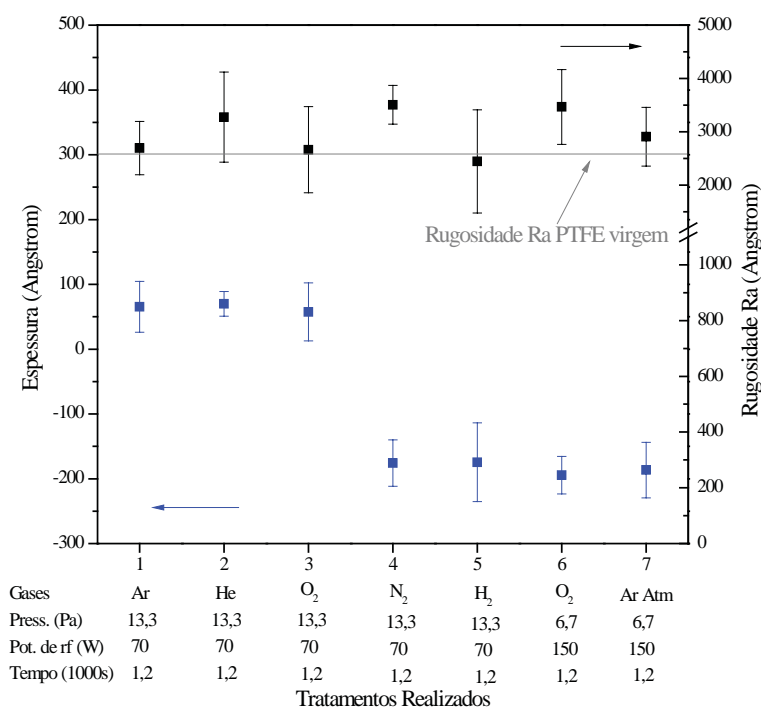


Figura 4.2.1.2 – Medidas de espessuras de filmes em substrato de vidro e medidas de rugosidade  $R_a$  do PTFE em função dos tratamentos a plasma realizados na primeira série experimental.

Os substratos de PTFE tratados por esta técnica não sofreram variação de cor em relação ao material não tratado. Observa-se que os substratos de vidro, nos tratamentos (1), (2) e (3) com os gases Ar, He e O<sub>2</sub>, apresentaram crescimento de filmes com espessuras em torno de 65 Å. Apesar de estes valores estarem abaixo do limite de confiabilidade do aparelho, que é de 100 Å, não é possível negar a sua existência, pois a ponta do perfilômetro os detectou. Embora tenham sido formados em tratamento realizados com gases diferentes, o foram com iguais parâmetros do processo do plasma, isto é, com energia semelhante, que pode justificar os valores próximos um do outro. O fato dos filmes estarem presentes pode ser explicado quando se leva em conta que tanto o substrato de vidro como os de PTFE estão imersos na mesma atmosfera do plasma. Espécies químicas resultantes de um processo de ablação da superfície do PTFE, e é razoável considerar assim, pois a análise de XPS da amostra do tratamento (1) nos mostrou que houve perda de flúor da superfície. Além do que, literaturas já comentadas na revisão teórica mostram que o PTFE é suscetível a esta perda de flúor. Estas espécies podem ter se recombinado e depositado na superfície do substrato de vidro formando os filmes. No tratamento (3) realizado com O<sub>2</sub>, embora não tenha sido observada grande luminosidade no plasma, a reatividade deste elemento quando imerso em plasma é notoriamente reconhecida.

Nos tratamentos efetuados com gás N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em pressões de 13 Pa e potência de rf de 70 W, o substrato vidro apresentou corrosão de aproximadamente 175 Å. No tratamento (6), realizado com gás O<sub>2</sub> numa condição mais enérgica, isto é, menor pressão e maior potência de rf, o substrato também apresentou corrosão de cerca de 195 Å. No tratamento (7), realizado com ar atmosférico com composição dos gases aproximadamente de 21% de O<sub>2</sub>, 78% de N<sub>2</sub> e 1% restante de outros gases (porcentagens em volume) também nas mesmas condições do tratamento (6), a corrosão foi de 185 Å.

Concernente a esta corrosão apresentada em vidro, podemos observar os seguintes aspectos. Primeiro, o vidro normalmente não é atacado por íons de oxigênio ou nitrogênio mesmo quando imersos em plasma, devido ao fato de seus constituintes serem na quase totalidade formados pelos elementos Si e Na num estado já bastante oxidado, isto é, todos estão na forma de óxidos destes elementos. Seria, portanto, necessária muita energia para quebrar estas ligações muito estáveis. No caso do plasma de hidrogênio, onde poderia se considerar um processo de redução dos elementos, estas reduções só ocorrem em condições de altas temperaturas e pressões, ou seja, em condições adversas do que ocorre dentro do reator a plasma. Segundo, o vidro, como sabemos, é facilmente atacado por íons flúor, porque

o flúor é único elemento mais eletronegativo do que o oxigênio e é capaz de deslocar este elemento. Para que houvesse um ataque, o flúor somente poderia ter vindo da superfície do PTFE imerso no plasma. Isto mais uma vez, sugere que a superfície do PTFE perdeu flúor quando bombardeado pelas espécies do plasma na presença dos gases utilizados. Por exemplo, no tratamento (5), realizado com hidrogênio, também esta perda de flúor da superfície foi confirmada pelas análises de XPS, como veremos mais adiante no texto.

Quanto os valores médios de rugosidade, medidos diretamente no substrato PTFE tratado a plasma. Excetuando-se os resultados dos tratamentos (1), (3) e (5) cujas medidas de rugosidade ficaram bem próximos da média do PTFE virgem, os demais resultados ficaram um pouco maior do que a média.

Imagens da topografia obtidas por AFM das amostras dos tratamentos (4) e (5) são mostrada na figura 4.2.1.3. Apresentam resultado muito semelhante para os dois tratamentos, a variação entre picos mais altos e vales mais profundos de 1800 nm e 2200 nm respectivamente, representa uma rugosidade  $R_q$  de 200 nm, ou seja, 2000 Å, para ambos os tratamentos.

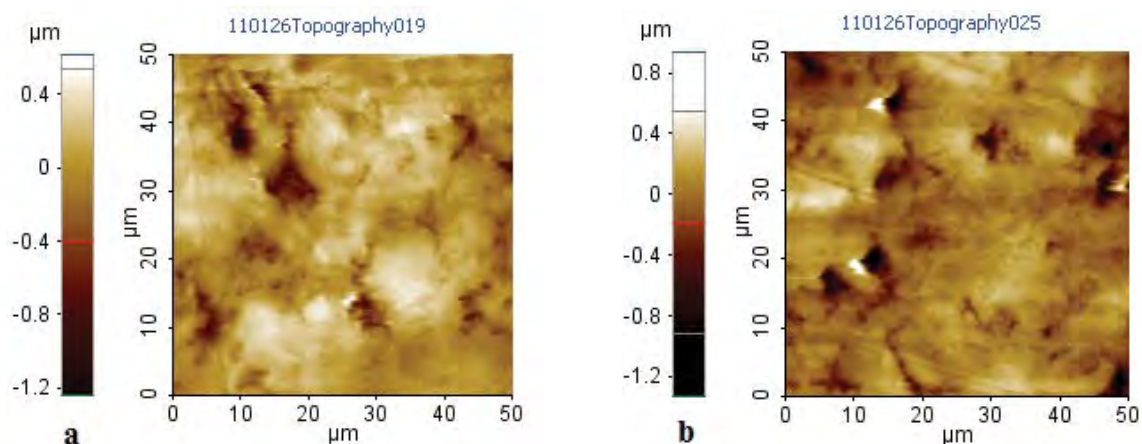


Figura 4.2.1.3 – Imagem da topografia do PTFE tratado a plasma obtidas por AFM sendo: (a) tratamento (4) com gás  $N_2$   $R_q$  2000 Å; (b) tratamento (5) com gás  $H_2$   $R_q$  2000 Å. A barra ao lado indica a profundidade dos vales (quanto mais escuro mais profundo).

Havia a expectativa de que com a perda de flúor da superfície e conseqüente sua corrosão, o material pudesse apresentar resultados de rugosidade diferentes. Entretanto, os resultados obtidos por AFM mostraram que não houve esta diferenciação. Portanto, as medidas de rugosidade não foi uma característica onde se pode fazer alguma distinção entre



os tratamentos desta série experimental, uma vez que o próprio substrato já apresenta uma rugosidade inicial muito parecida com os substratos tratados.

Por outro lado, a caracterização da superfície através do ângulo de contato, claramente torna-se muito importante quando substratos são tratados a plasma, devido à grande ativação que ocorre na superfície. A figura 4.2.1.4 mostra os resultados de ângulo de contato inicial, bem como, os de energia de superfície, realizados logo após o tratamento.

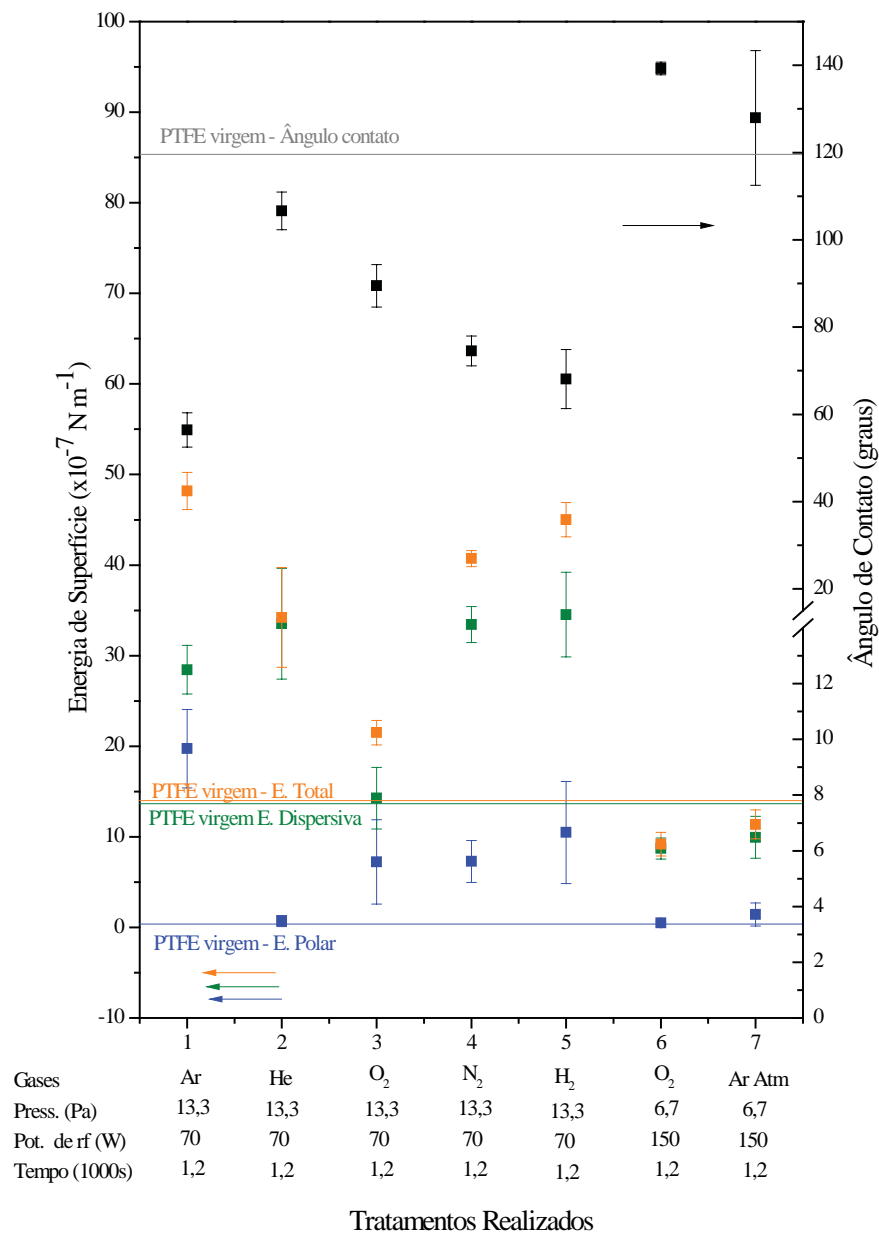


Figura 4.2.1.4 – Medidas de ângulo de contato inicial (em preto no gráfico) e energia de superfície (Energia total em laranja, dispersiva em verde e polar em azul) todos os resultados em função dos tratamentos realizados.

Nos tratamentos de (1) a (5), observa-se que a superfície do PTFE foi reduzindo sua hidrofobicidade, tendendo a se tornar hidrofílico na ordem dos tratamentos com os gases: He (107°), O<sub>2</sub> (90°), N<sub>2</sub> (75°), H<sub>2</sub> (68°), e Ar (56°). O plasma de argônio mostrou ser mais eficaz em tornar o PTFE hidrofílico. Entretanto, os resultados mostram também que esta eficácia depende dos parâmetros do processo do plasma. Por exemplo, no tratamento (3) realizado com potência rf de 70 W e pressão de 13 Pa comparado com o tratamento (6) com 150 W e pressão de 6,7 Pa, ambos tratados em plasma de oxigênio, porém, com energias diferentes, os resultados consequentemente também foram diferentes. Enquanto que no tratamento (3) a superfície teve seu ângulo de contato reduzido de 120° para 90°, quase se tornou hidrofílica, no (6) ficou mais hidrofóbica, teve seu ângulo de contato aumentado de 120° para 139°.

Quando a análise dos resultados de ângulo de contato é feita juntamente com os resultados de energia de superfície, informações importantes podem ser obtidas destas caracterizações. Pode-se observar, por exemplo, no tratamento (2) com He, que a componente polar foi praticamente zero, semelhante ao PTFE virgem. O tratamento aumentou a componente dispersiva em mais de 100%, foi de  $14 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$  para  $34 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$ . Este aumento expressivo da componente dispersiva, entretanto, não causou grandes variações no ângulo de contato, mostrando que a componente polar tem uma influencia mais significativa no ângulo de contato por se tratar de um líquido polar (água).

No tratamento (3) e (6) ambos realizados com plasma de oxigênio houve diferenças significativas com o aumento da energia do plasma. No tratamento (3) a componente dispersiva praticamente não se alterou em relação ao PTFE virgem em torno de  $14 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$ . A componente polar foi cerca de sete vezes maior e fez com que o ângulo de contato baixasse de 120° para 90°. No tratamento (6) a componente polar foi a zero e a dispersiva foi reduzida em 39%, isto tornou o PTFE mais hidrofóbico, ambas as energias baixaram, e isto fez com que o ângulo de contato fosse para 139°.

No tratamento (7) realizado com ar atmosférico numa condição energética semelhante ao tratamento (6), também mostrou uma redução drástica na energia de superfície o que justifica o ângulo de contato acima da média do PTFE virgem com aumento da dispersão dos resultados. Nos tratamentos (1), (4) e (5) realizados com Ar, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> respectivamente, houve aumento das duas componentes da energia de superfície o que justifica os valores de ângulo de contato menores em relação ao PTFE virgem.

A figura 4.2.1.5 ilustra este acompanhamento da variação do ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento.

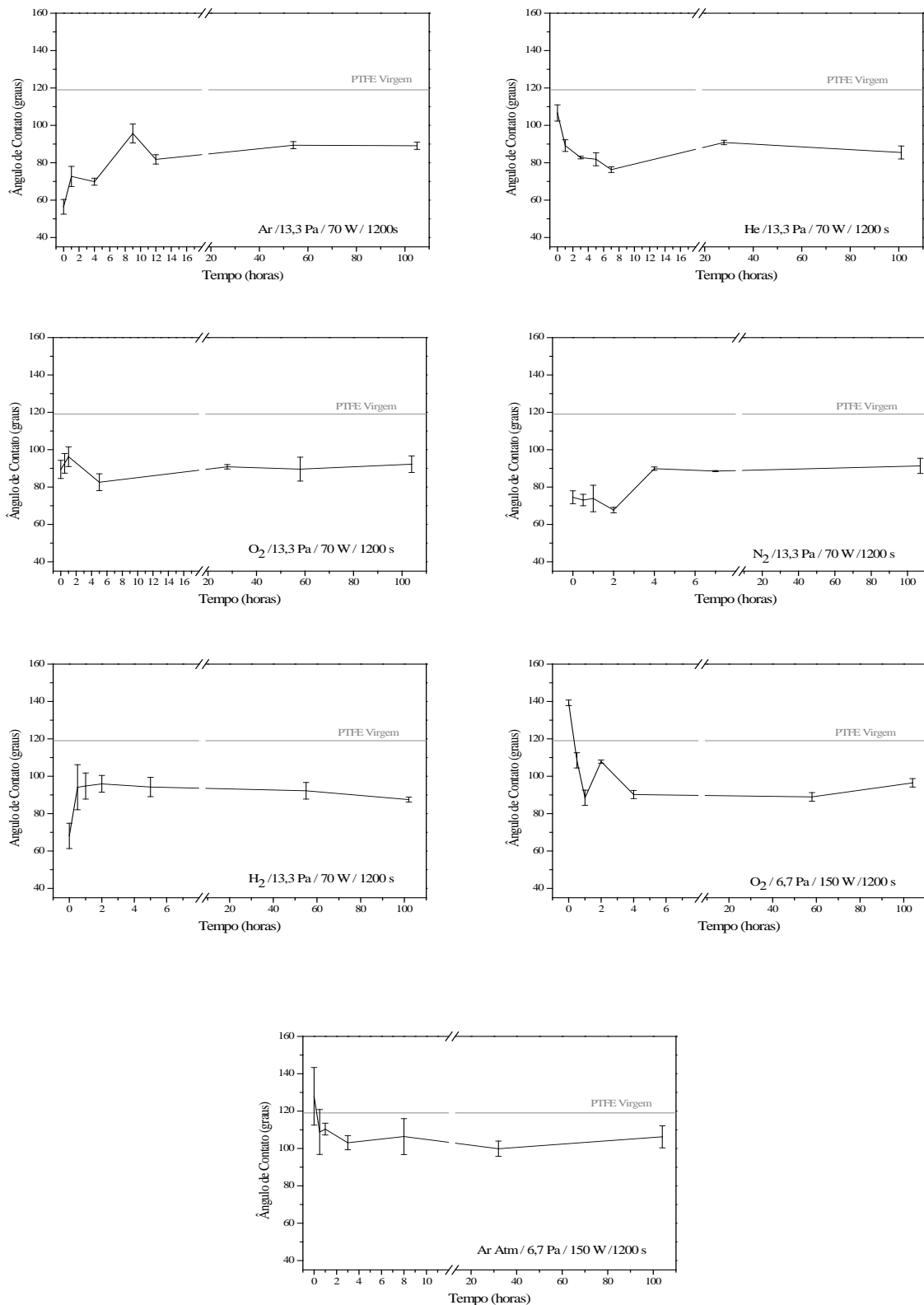


Figura 4.2.1.5 – Ângulo de contato dos tratamentos de (1) a (7) desta série experimental em função do tempo de envelhecimento da amostras.

Como já comentado, o substrato logo que retirado do reator, ainda possui uma superfície muito ativada com ligações pendentes e possíveis radicais livres. Com o passar do tempo a superfície vai se tornando mais estável em função da reação com espécies da atmosfera circundante ou por rearranjo molecular da superfície. A dinâmica destas alterações superficiais pôde ser monitorada pelo ângulo de contato. Onde se observa que depois de decorrido um tempo de 100 horas com as amostras expostas à atmosfera normal do laboratório, independentemente do ângulo inicial atingido, parece haver uma convergência para um valor em torno de  $92^\circ \pm 6^\circ$ . Esta modificação da superfície, observada neste período de tempo, parece ser permanente, pois os valores atingidos não mostram a tendência de retornar ao valor médio do PTFE virgem de  $120^\circ \pm 3^\circ$ . Pode-se concluir que foi possível conseguir superfícies do PTFE com maior energia, ou seja, com menor ângulo de contato.

Os espectros de transmitância de FTIR ilustrado na figura 4.2.1.6 mostram alguns picos de absorção em comprimentos de ondas semelhantes ao espectro do PTFE virgem.

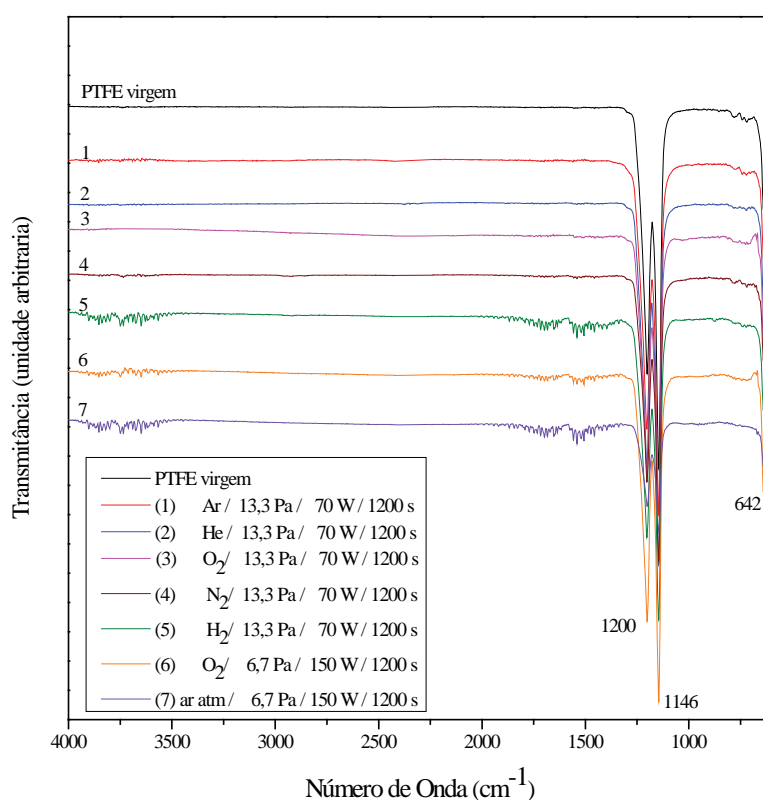


Figura 4.2.1.6 – Espectros de transmitância no infravermelho das amostras sujeitas aos tratamentos de (1) a (7).

Os espectros foram obtidos logo após o tratamento a plasma. Observa-se uma banda de absorção na faixa de  $1200\text{ cm}^{-1}$  bastante intensa é resultado de absorção por efeito vibracional de estiramento para ligações carbono-flúor em compostos polifluorados ( $=\text{CF}_2$ ), conforme vimos para o PTFE virgem. A banda na faixa de  $1146\text{ cm}^{-1}$  também intensa é característica de absorção vibracional de estiramento para ligações monofluoradas ( $\equiv\text{CF}$ ). O pico de  $642\text{ cm}^{-1}$  que fica na região de  $630 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ , normalmente é indicação de *flexão para fora do plano* da ligação C-H em compostos como ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ) ou em ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ).

No entanto, o espectro do tratamento (5) realizado com  $\text{H}_2$  a uma pressão de 13 Pa, potência de rf de 70 W, bem como, os tratamentos (6) e (7) realizados com  $\text{O}_2$  e ar atmosférico respectivamente, numa condição mais energética, apresentam algumas bandas diferentes dos outros tratamentos. As bandas situadas entre  $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ , embora com intensidade fraca, pode ser devida absorção por efeito vibracional de estiramento do grupo OH de ligação C-OH de alcoóis secundários e terciários. A banda que aparece entre  $1750\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  também com intensidade fraca, pode ser devido ao efeito vibracional de estiramento de ligações C=C ou C=O. Outra banda que aparece na região de número de onda de  $3700\text{-}3540\text{ cm}^{-1}$  com intensidade fraca têm sido associadas a efeito vibracional por estiramento da ligação O-H em espécies monoméricas.

A caracterização realizada por XPS realizadas nas amostras dos tratamentos (1) e (5) desta série experimental ocorreram muitos dias após o tratamento terem sido realizados, portanto, os substratos ficaram expostos à atmosfera do laboratório por um bom tempo antes da análise, diferentemente do que ocorreu com as caracterizações por FTIR.

Observa-se a presença de picos C1s, N1s, O1s e F1s. Além de outros picos à direita do gráfico pertencentes provavelmente ao flúor em outro domínio químico que como já comentado não são de interesse para este trabalho. Vale ressaltar, entretanto que quando comparado com os espectros do PTFE virgem eles se apresentam bastante atenuados, evidenciando que foram afetados pelos tratamentos, e que possivelmente sofreram uma diminuição quantitativa.

A figura 4.2.1.7 apresenta o espectro de varredura em XPS das amostras dos tratamentos (1) e (5) desta série experimental, bem como o espectro do PTFE virgem para efeito de comparação. A presença de picos de nitrogênio e oxigênio em ambos os tratamentos evidencia que no processo de tratamento a plasma, há formação de radicais livres ou ligações pendentes na superfície da amostra. Estas podem reagir com oxigênio e nitrogênio residuais no reator, ou passivadas pelos gases componentes do ar atmosférico quando fora do reator.

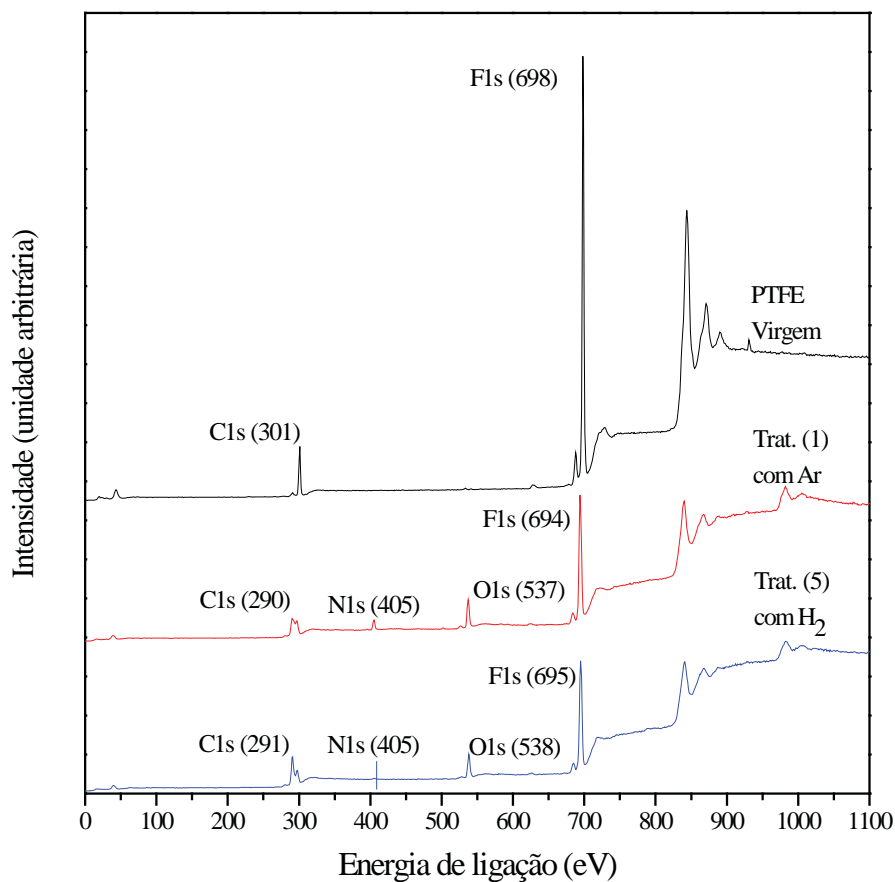


Figura 4.2.1.7 – Espectros de varredura de XPS do PTFE virgem, das amostras do tratamento (1) realizado com argônio e do tratamento (5) com hidrogênio.

As porcentagens atômicas encontradas nas análises por XPS, para o tratamento (1) realizado com argônio foram 47,8% de C; 5,8% de N; 11,0% de O e 35,4% de F, o que nos dá uma relação entre as concentrações de flúor e carbono de  $[F]/[C] = 0,74$  e concentrações de oxigênio e carbono de  $[O]/[C] = 0,23$ .

No tratamento (5) realizado com hidrogênio as concentrações encontradas foram 56,6 % de C; 0,6% de N; 10,1% de O; e 32,7% de F. A relação entre as concentrações de flúor e carbono foi de  $[F]/[C] = 0,58$  e concentrações de oxigênio e carbono de  $[O]/[C] = 0,18$ .

Em ambos os tratamentos, estas relações de concentrações de flúor e carbono evidenciam que houve perda de flúor da superfície do substrato, uma vez que esta relação é menor do que o valor encontrado para o PTFE virgem,  $[F]/[C] = 2,18$  calculado anteriormente.

Para o tratamento (1), a deconvolução do pico do C1s mostrada na figura 4.2.1.8, tem as gaussianas de ajuste centradas em energias de 285,0; 286,8; 288,7; 291,4 e 293,3 eV referentes às ligações C-C e C-H (A), C-O e C=O (B), C-F (C), C-F<sub>2</sub> (D) e C-F<sub>3</sub> (E) [74 e 75].

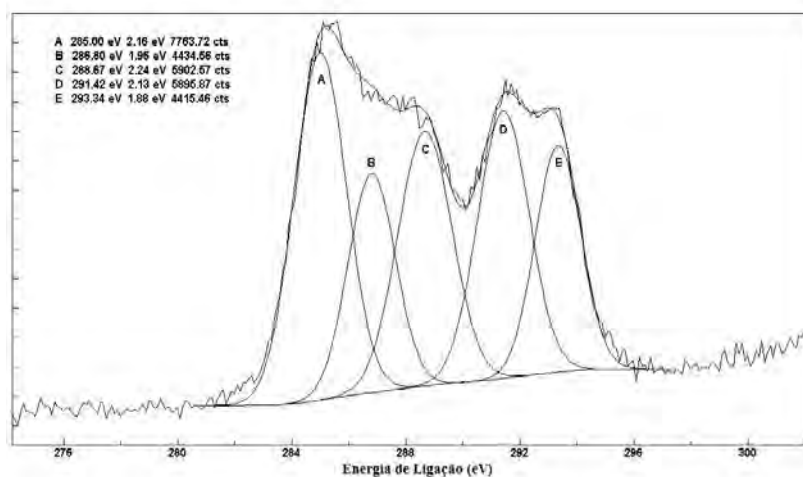


Figura 4.2.1.8 – Deconvolução do pico C1s do espectro XPS para o tratamento (1) de PTFE tratado a plasma com gás Ar a pressão de 13,3 Pa, Potência de rf 70 W e duração de 1200 s.

Para o tratamento (5) a deconvolução do pico do C1s mostrada na figura 4.2.1.9, tem as gaussianas de ajuste com os pontos máximos nas energias 285,0; 287,4 e 292,1 eV referentes às ligações C-C e C-H (A), C-F (B) e C-F<sub>2</sub> (C) respectivamente.

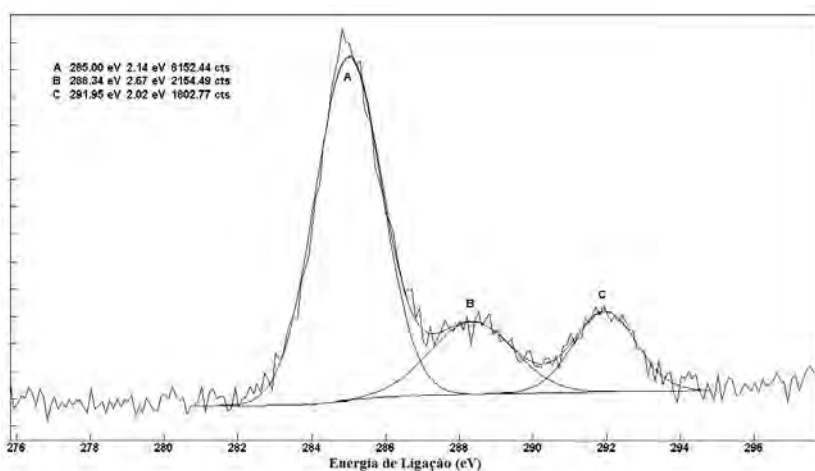


Figura 4.2.1.9 – Deconvolução do pico C1s do espectro XPS para o tratamento (5) de PTFE tratado a plasma com gás H<sub>2</sub> a pressão de 13,3 Pa, Potência de rf 70 W e duração de 1200 s.

Portanto, tanto os espectros de FTIR como os de XPS nos mostram que houve modificação na estrutura química da superfície das amostras tratadas, como por exemplo, a formação das ligações C=C, C-O e C=O que a literatura em geral associa à perda de flúor superficial de polímeros e filmes fluorados tratado por plasma. No caso da caracterização por FTIR, embora, devido à profundidade de penetração do feixe de infravermelho na amostra, revele uma estrutura quase que intacta, as modificações superficiais reveladas por XPS são, todavia, contundentes.

Apesar disso, os resultados médios de resistividade elétrica superficial mostrada na figura 4.2.1.10, não apresentaram variação significativa em relação à resistividade elétrica superficial do PTFE virgem.

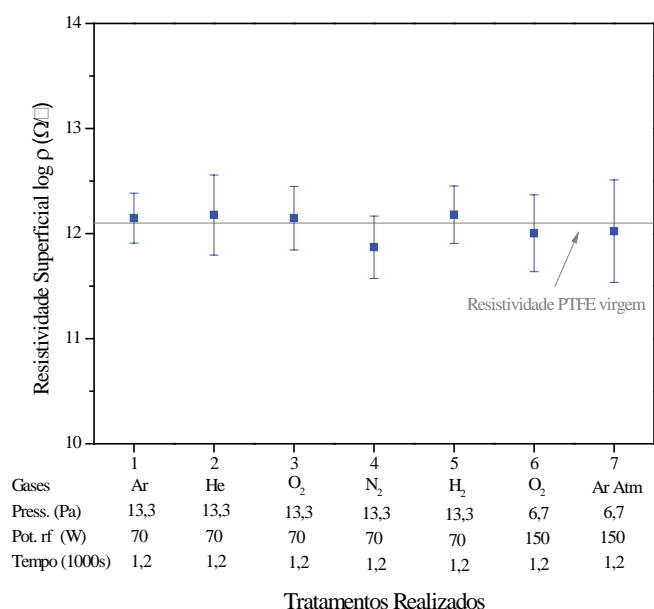


Figura 4.2.1.10 – Medidas de resistividade elétrica superficial em função dos tratamentos realizados. Os resultados estão expresso em  $\log \rho$  ( $\Omega/\square$ ).

Os valores médios de resistividade elétrica superficial ficaram bem próximos da média do PTFE virgem, mantendo a mesma ordem de grandeza em torno de  $10^{12} \Omega/\square$ .



#### 4.2.2 Resultados do processo de ablação em eletrodo de cobre com IIDIP

A figura 4.2.2.1 mostra fotografias dos substratos tratados nesta série exploratória, onde se observa alterações de coloração do PTFE com as deposições. As imagens estão com resolução de 100x100 pixels, extraídas de uma mesma foto tirada a 40 cm de distância com luz artificial.

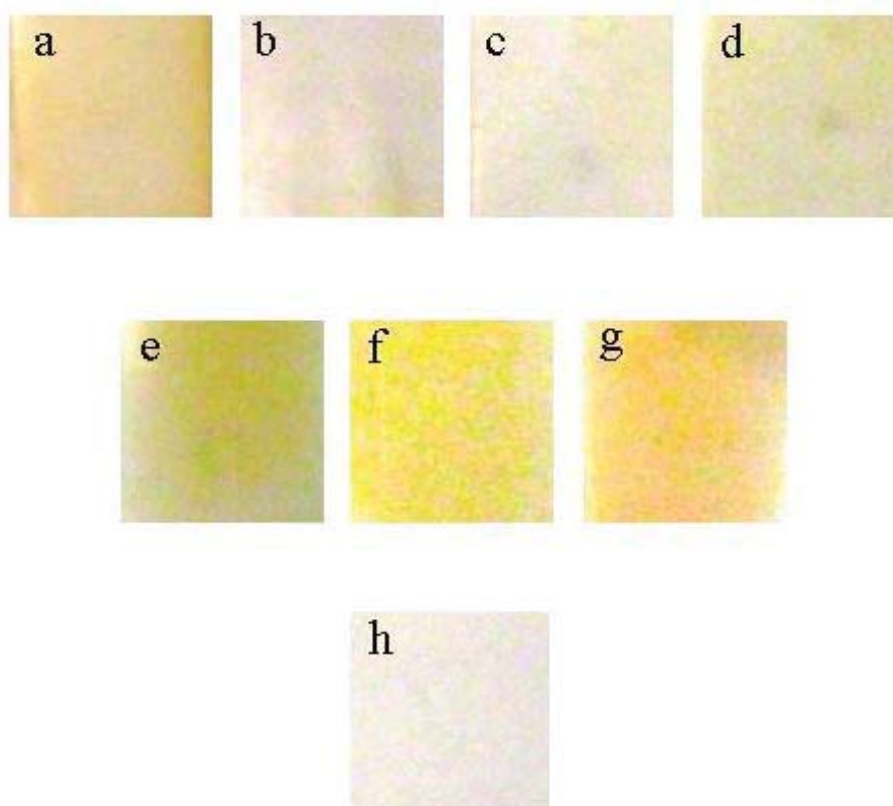


Figura 4.2.2.1 – Fotografia dos substratos tratados da segunda série experimental. As fotografias (a), (b), (c), (d) são referentes à deposições de (1) a (4) onde se realizou sputtering em alvo de cobre e IIDIP. As fotografias (e), (f) e (g) são referentes às deposições (5) a (7) onde o processo foi etching em alvo de cobre e IIDIP. A fotografia (h) refere-se a uma amostra de PTFE virgem.

Os resultados médios das medidas de espessura dos filmes depositados em substrato de vidro, bem como, os resultados médios dos valores de rugosidade  $R_a$  medidos diretamente sobre o substrato PTFE, são mostrados na figura 4.2.2.2.

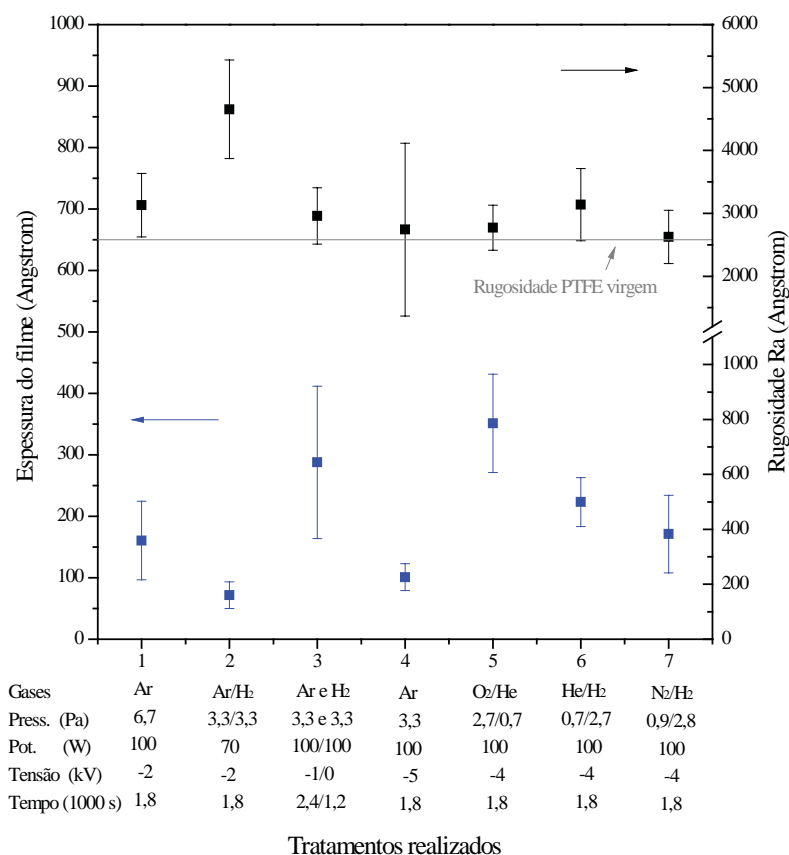


Figura 4.2.2.2 – Medidas de espessuras e rugosidade  $R_a$  de em função dos tratamentos realizados.

Nota-se uma grande variação dos resultados médios de espessura nas deposições de (1) a (4) onde o objetivo foi realizar sputtering em alvo de cobre e subsequente, IIDIP. Observa-se também grande dispersão dos resultados em relação à média. Isto tem a ver com os diferentes parâmetros do processo do plasma utilizados.

No tratamento (1) realizado somente com Argônio a uma pressão de 6,7 Pa; potência de rf de 100 W e tensão de -2 kV a espessura foi de 160 Å, quando comparada com o filme da deposição (4) realizada também com Ar a uma pressão de 3,3 Pa; potência de rf de 100 W e tensão de -5 kV, resultando uma espessura de 100 Å. A diferença pode ser interpretada como resultado de uma implantação mais energética, fazendo com que os íons penetrassem mais profundamente no substrato além de deixar uma camada mais compactada e fina na superfície. Outra possibilidade diferente, mas não excludente, pode também em função da maior energia dos íons, ter ocorrido um processo de ablação em competição com o processo de deposição, resultando valores de espessura menor no tratamento (4).

Nos tratamentos (2) e (3), o primeiro realizado com uma mistura de Ar/H<sub>2</sub> a uma pressão 3,3/3,3 Pa, potência rf de 70 W, tensão de -2 kV e duração de 1800 s, a espessura do filme resultou em 72 Å. No tratamento (3) realizado com Ar à pressão de 3,3 Pa, potência de rf de 100 W, tensão de -1 kV e duração de 2400 s. O substrato foi sujeito logo em seguida a um pós-tratamento a plasma realizado com H<sub>2</sub> à pressão de 3,3 Pa, potência de rf de 100 W por mais 1200 s, onde o resultado de espessura foi de 288 Å. Portanto, as deposições foram realizadas com os parâmetros do processo de plasma diferentes, resultando numa condição mais favorável para crescimento de filme no tratamento (3) pelas seguintes razões. Primeiramente porque, no tratamento (3) o processo de sputtering foi mais enérgico que no tratamento (2) em função das pressões usadas. Segundo porque, a energia de implantação foi menor no tratamento (3) e isto resultou em uma profundidade de penetração do íon menor com a possibilidade de deixar maior quantidade de material na superfície. Terceiro porque, no tratamento (3) o substrato teve maior tempo de exposição ao plasma.

Na deposição (5) realizada com mistura de O<sub>2</sub>/He em proporção volumétrica de 80/20 %, implantados com -4 kV, o filme ficou com espessura de 351 Å com coloração ligeiramente escura. Foi possível observar a ocorrência de etching sobre o eletrodo de cobre, em função da formação de uma camada negra, provavelmente de CuO amorfo, sobre o alvo de cobre (eletrodo superior). O filme formado sobre vidro foi o de maior espessura desta série. Entretanto, a presença de oxigênio ativo no plasma demonstrou ser prejudicial quando se deseja depositar cobre metálico, em função da reatividade do cobre com o oxigênio ativado pelo plasma.

Na deposição (6) realizada com mistura de H<sub>2</sub>/He também em proporção volumétrica de 80/20 %, implantados com os mesmos parâmetros da deposição (5), não provocou oxidação do eletrodo, ao contrário, o manteve limpo, resultou num filme sobre o vidro com espessura de 223 Å.

Na deposição (7) realizada com mistura de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> numa proporção de 76/24 %, implantados com os mesmos parâmetros, também não oxidou o eletrodo, porém, o filme sobre o vidro ficou com uma espessura de 171 Å.

Foi possível observar que o plasma contendo hidrogênio é benéfico quando se deseja depositar metal num substrato, pois mantém uma atmosfera redutora no plasma, evitando oxidar o metal que se deseja depositar ou implantar.

Quanto aos resultados das medidas de rugosidade por perfilometria pode-se observar que, excetuando-se a deposição (2), cujo valor da rugosidade média foi de 4654 Å, muito acima do valor médio encontrado para o PTFE virgem. Os demais resultados, embora

também tenham ficado acima da média, resultaram relativamente próximos ao valor médio encontrado para PTFE virgem.

Foi realizada, portanto, análise por AFM no substrato do tratamento (2) para confirmação do resultado, cuja, imagem da topografia é mostrada na figura 4.2.2.3.

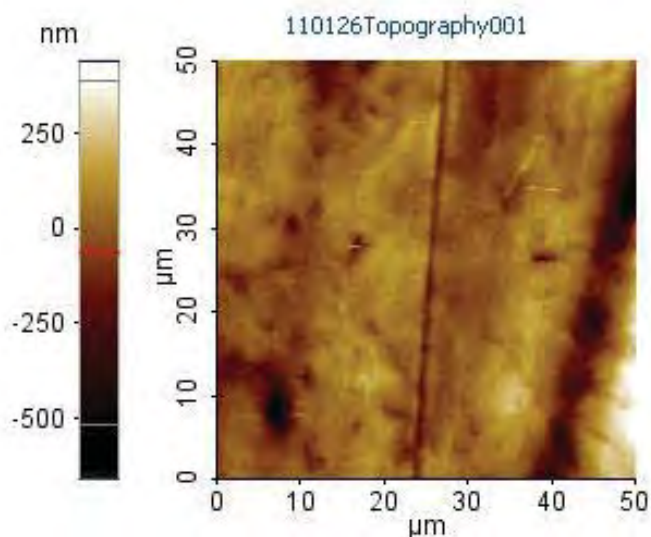


Figura 4.2.2.3 – Imagem por AFM com área de  $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$  do substrato do tratamento (2), onde apresenta uma rugosidade (rms)  $R_q$  de  $1190 \text{ \AA}$

A superfície cujas medidas entre picos e vales é cerca de  $1100 \text{ nm}$  e apresenta uma rugosidade (rms)  $R_q$  de  $119 \text{ nm}$  ou ( $1190 \text{ \AA}$ ) muito diferente da rugosidade  $R_a$  obtida por perfilometria. A discrepância entre os dois resultados, além do fato de terem sido feitas em regiões da amostra diferentes, a topografia da amostra apresenta muitos riscos e sulcos profundos, que podem ter agravado os diferentes resultados em virtude das diferenças dos processos analíticos utilizado, já explicado anteriormente na seção 4.1.

Observa-se também, que a deposição (4) apresenta uma grande dispersão dos resultados em relação à média, caracterizando uma superfície pouco mais heterogênea em relação às demais deposições, talvez em virtude da energia de implantação de  $-5 \text{ kV}$ .

Na figura 4.2.2.4 é apresentada as imagens da topografia por AFM obtidas dos substratos dos tratamentos (3) e (6), também para efeito de comparação com os resultados de perfilometria.

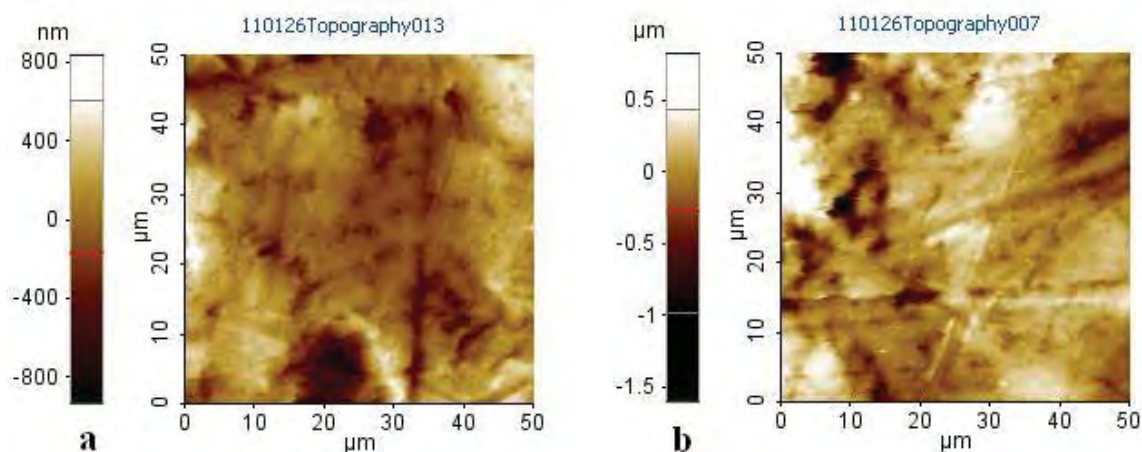


Figura 4.2.2.4 – Imagem por AFM com área de  $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$  das amostras: (a) da deposição (3) que apresenta uma rugosidade  $R_q$  de  $2000 \text{ \AA}$  e; (b) da deposição (6) onde a rugosidade  $R_q$  foi de  $2280 \text{ \AA}$ .

As imagens de topografia referentes às deposições (3) e (6), apresenta-se muito semelhante à imagem do tratamento (2). A variação entre picos e vales foi de  $2400$  e  $1771 \text{ nm}$  com rugosidades  $R_q$  de  $200$  e  $228 \text{ nm}$  ou  $2000 \text{ \AA}$  e  $2280 \text{ \AA}$  respectivamente para os tratamentos (3) e (6). As imagens mostram uma estrutura de vales com sulcos profundos no substrato (3) e uma estrutura fibrosa no substrato (6).

Em vista destes resultados, foi possível se concluir que os resultados obtidos por perfilometria para rugosidade superficial do PTFE, em virtude da heterogeneidade de sua superfície (muito acidentada, apresentação de sulcos profundos e característica fibrosa). Assim como, pelo processo analítico, e pelo fato de ter apresentados resultados muito diferentes quando comparados com os resultados de rugosidade obtidos por AFM, induz-nos a acreditar que não seja um método adequado para análise de rugosidade para este material. Além disso, o resultado da rugosidade superficial dos substratos tratados não nos trouxe informações úteis que pudesse diferenciar um tratamento do outro nesta série experimental.

Os resultados de ângulo de contato inicial são mostrados na figura 4.2.2.5 que traz também os resultados de energia de superfície. Observa-se que todas as deposições tiveram seu ângulo de contato reduzido em relação ao PTFE no estado natural.

Em todas as deposições desta série experimental era esperada uma superfície mais hidrofílica se ocorresse uma ligeira metalização da superfície com os tratamentos, pois o cobre tem uma molhabilidade excelente com água. Embora não tenha ocorrido a esperada

metalização, os resultados apresentaram redução do ângulo de contato, significando superfícies com energia maiores que o PTFE virgem.

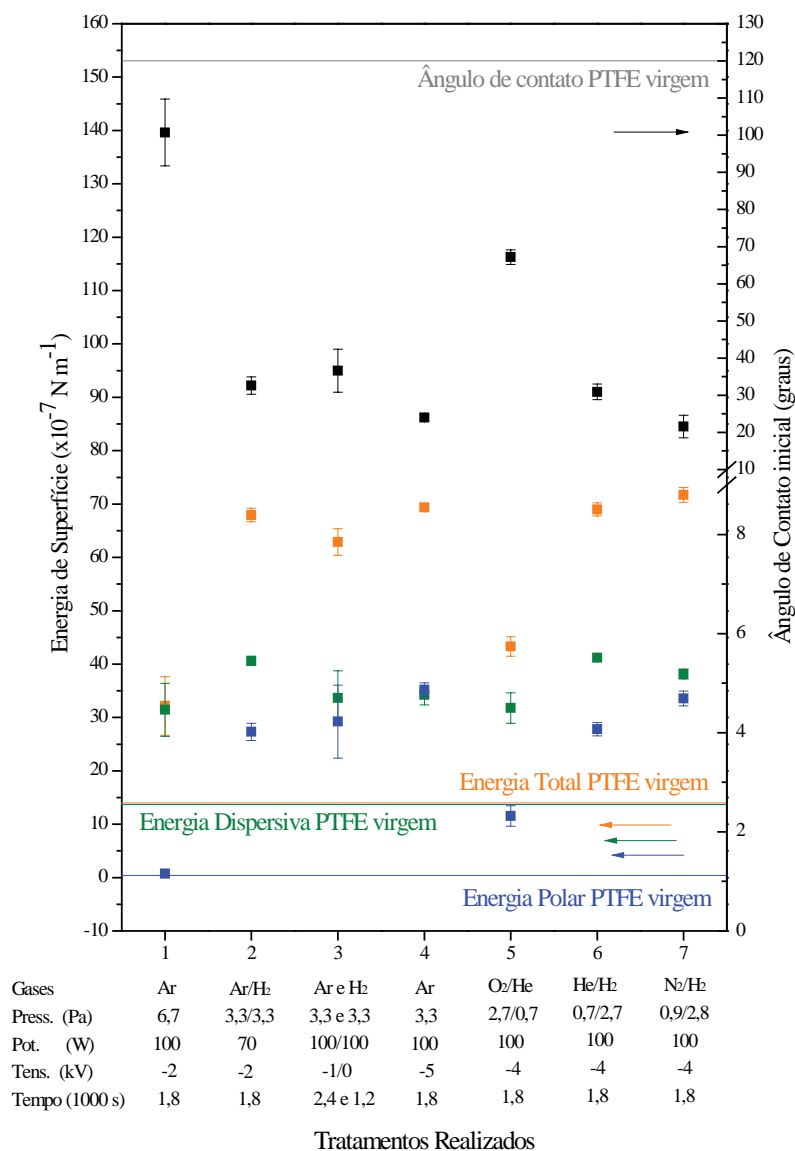


Figura 4.2.2.5 – Medidas de ângulo de contato inicial (em preto no gráfico); a energia de superfície total (em laranja); a componente dispersiva da energia (em verde) e; a componente polar da energia (em azul); todas em função das deposições realizadas.

A deposição (1) apresentou um ângulo de contato de 101°, este resultado mais elevado em relação aos outros resultados desta série, pode ser explicado pela atenuação da energia das espécies do plasma em função das maiores pressões utilizada. Isto diminui o livre caminho médio tanto para íons no bombardeamento do alvo de cobre, como também na

implantação e, portanto, diminui a taxa de deposição. Na deposição (4) onde a pressão do gás foi metade da pressão utilizada no tratamento (1) o ângulo de contato alcançou o valor de 24°.

Nas deposições (2) e (3), tanto o aumento da componente dispersiva como da componente polar, resultou num valor para energia total em torno de  $65 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$ , cerca de 4 vezes o valor para PTFE virgem e resultou num ângulo de contato entre 30° e 40°.

Na deposição (5) ocorreu oxidação do eletrodo, isto possivelmente tenha dificultado a implantação de cobre metálico na superfície, além de possibilitar deposição de óxido de cobre amorfo de cor negra, pode-se notar que a amostra ficou mais escura que as demais. A presença de CuO pode ter ocasionado que a componente polar da energia ficasse menor do que as outras deposições e a energia total atingiu um valor de  $43 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$ , resultando num ângulo de contato de 67°.

Na deposição (6), realizada com a mistura dos gases H<sub>2</sub> e He na razão de 80/20 % em volume, os resultados de ângulo de contato e energia de superfície foram muito semelhantes com a deposição (2) realizada com a mistura de Ar e H<sub>2</sub> na razão de 50/50 % em volume. A energia de superfície total ficou em torno de  $68 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$  com ângulo de contato em torno de 30°.

Na deposição (7), realizada com a mistura de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> na razão de 76/24 % em volume, a componente polar da energia foi similar ao tratamento (4) realizado somente com Ar, entretanto, a componente dispersiva foi um pouco maior, resultando uma energia de superfície em torno de  $72 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$  e um ângulo de contato em torno de 22°.

Assim como na primeira série exploratória, foi realizado o acompanhamento das modificações superficiais que ocorrem com as amostras após serem retiradas do reator a plasma. Após 120 horas de envelhecimento havia ainda diferenças significativas entre os resultados. Entretanto, após envelhecimento de 400 horas, os resultados dos ângulos de contato mostraram que a superfície sofreu modificações com o tempo e convergiram para um valor médio de  $98^\circ \pm 10^\circ$ , ou seja, voltaram, nesta série, a ficar hidrofóbicos.

A caracterização de ângulo de contato e energia de superfície mostrou que a expectativa de valores menores para ângulo de contato em consequência de maiores energias de superfícies em função da presença de cobre na superfície dos substratos estava correta. Porém, acreditamos que as partículas de cobre da superfície migraram para o interior do material devido a mobilidade das cadeias de moléculas do polímero que buscam sempre um estado de menor energia, e com isto, a superfície voltou a ficar hidrofóbica.

Entretanto com a caracterização por FTIR isto não ficou tão evidente. Os espectros mostraram-se muito semelhantes entre si e também em relação ao espectro do PTFE

virgem. Todos os comentários já feitos para PTFE virgem e para os espectros da primeira série exploratória são, portanto, válidos também para estes resultados, em virtude da semelhança entre os picos e bandas dos espectros apresentados.

A figura 4.2.2.6 mostra os espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier das amostras dos tratamentos (1) a (7), bem como o espectro do PTFE virgem para comparação.

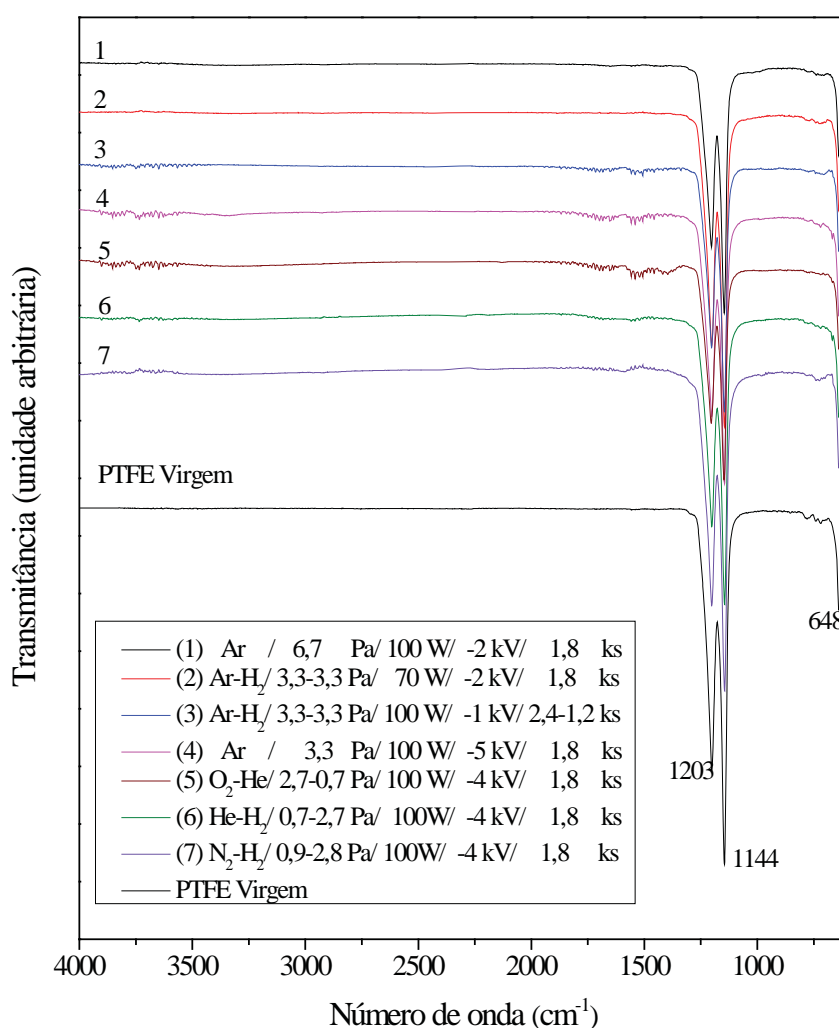


Figura 4.2.2.6 – Espectros de transmitância no infravermelho das amostras sujeitas aos tratamentos de (1) a (7) desta segunda série exploratória.

Estes espectros nos mostram que, embora pequenas, houve modificações na estrutura química da superfície das amostras tratadas. Por exemplo, ocorreu a formação das ligações C=C e C=O que a literatura em geral associa à perda de flúor da superfície de



polímeros e filmes fluorados tratados a plasma, tanto por implantação iônica assim com por implantação iônica por imersão em plasma, perda esta, confirmada por análises de XPS.

A figura 4.2.2.7 mostra dois espectros de varredura XPS realizados em amostras das deposições (4) e (7), onde pode ser observada a presença dos picos Cl 2p<sub>3/2</sub>, C 1s, N 1s, O 1s, F 1s e Cu 2p<sub>3/2</sub>.

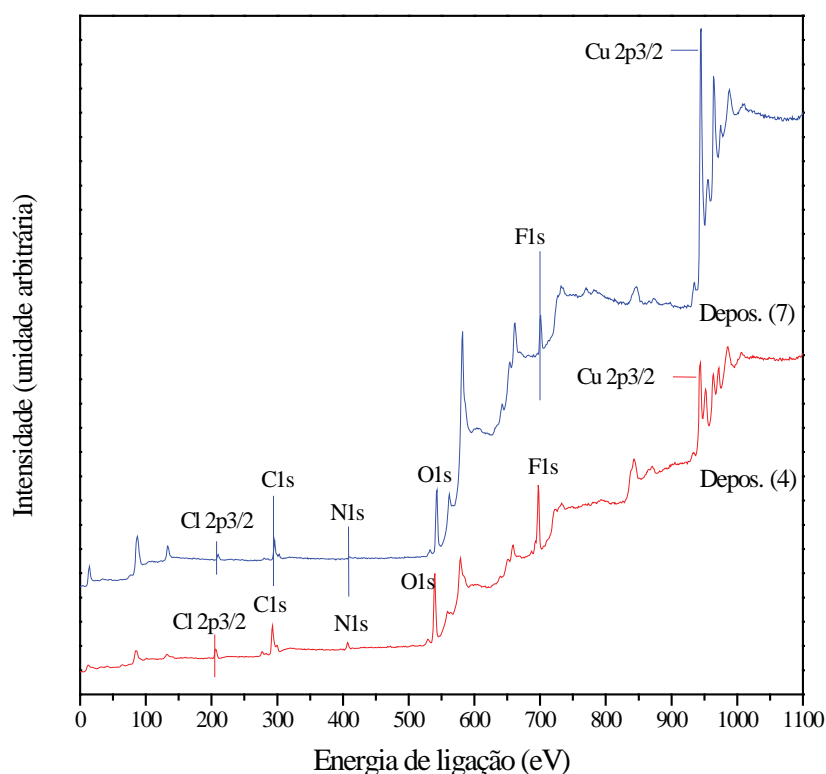


Figura 4.2.2.7 – Espectros de varredura de XPS referente às amostras das deposições (4) e (7).

As concentrações em termos de porcentagem atômica para a deposição (4) foram: 6,9 % de Cl; 40,3 % de C; 2,7 % de N; 23,4 % de O; 16,3 % de F e 10,4 % de Cu. A relação [F]/[C] de 0,26 demonstra forte perda de flúor da superfície do substrato. Digno de nota é a relação [O]/[C] que ficou em 0,58 demonstrando que a superfície incorporou oxigênio num grau mais elevado que os substratos analisados da série anterior, denotando uma superfície bastante ativada após o tratamento.

Na deposição (7) as concentrações encontradas em termos de porcentagem atômica foram: 4,7 % de Cl; 31,9 % de C; 1,2 % de N; 25,9 % de O; 9,1 % de F e 27,1 % de Cu. A relação [F]/[C] de 0,29 demonstra também uma grande quebra de ligações C-F com

perda de F para a fase do plasma o que mostra uma forte defluoração da superfície do substrato. A relação [O]/[C] de 0,81 para esta deposição foi mais acentuada que a deposição (4) significando maior ativação da superfície deixando muitas ligações pendentes a serem passivadas.

Para entender a variação nas proporções das relações [F]/[C] e [O]/[C], é necessário levar em conta alguns fenômenos relacionados com a IIDIP. Durante a aplicação dos pulsos de altas energias, íons acelerados contra o alvo (no caso os substratos) provocam a quebra de ligações químicas devido principalmente pelo freamento eletrônico oferecido pelo material. Átomos de flúor ejetados da superfície do PTFE pelos impactos podem acabar voltando para a superfície por recombinação ou serem perdidos da fase plasma para o sistema de vácuo. A relação das concentrações de flúor e carbono [F]/[C] é um indicativo deste mecanismo reacional. Por outro lado, as ligações pendentes formadas na superfície, podem se rearranjar ou serem passivadas por espécies presentes no plasma ou permanecer ativas por algum tempo depois de terminado o tratamento a plasma. Ao entrarem em contato com o ar atmosférico reagem com o oxigênio do ar e em menor grau com o nitrogênio, que são os elementos disponíveis do ar atmosférico. Portanto, a razão [O]/[C] pode ser um indicador da concentração de ligações pendentes imediatamente após o término do tratamento no reator.

A deconvolução do pico C1s da deposição (4), conforme ilustra a figura 4.2.2.8, foi ajustada pelas gaussianas centradas nos picos: 285,0; 286,1; 288,2 e 292,3 e corresponde às ligações C-C/C-H (A); C-O/C=O (B), CF (C) e C-F<sub>2</sub> (D).

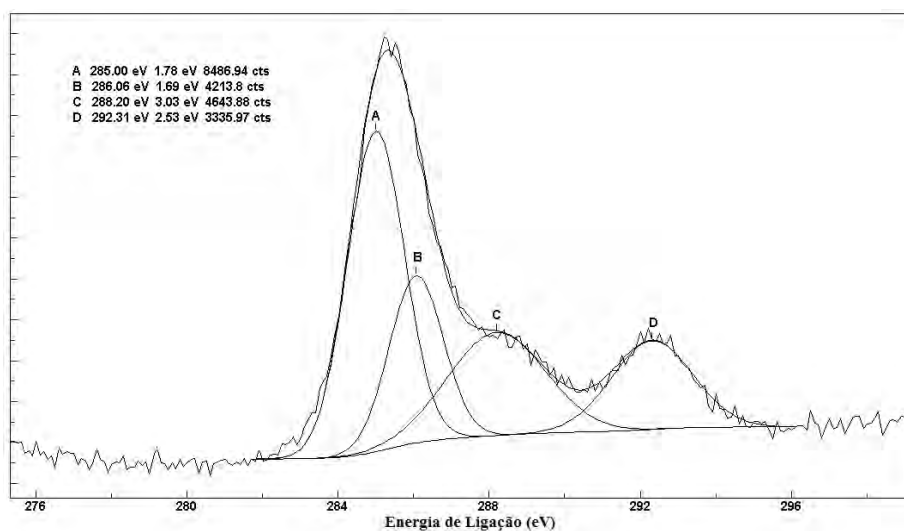


Figura 4.2.2.8 – Deconvolução do pico C 1s do espectro XPS para a deposição (4).

Na figura 4.2.2.9 é mostrada a deconvolução do pico C1s da deposição (7) que tem as gaussianas centradas em 285,0; 288,3 e 291,9 eV, referentes às ligações C-C/C-H (A); C-F (B) e C-F<sub>2</sub> (C).

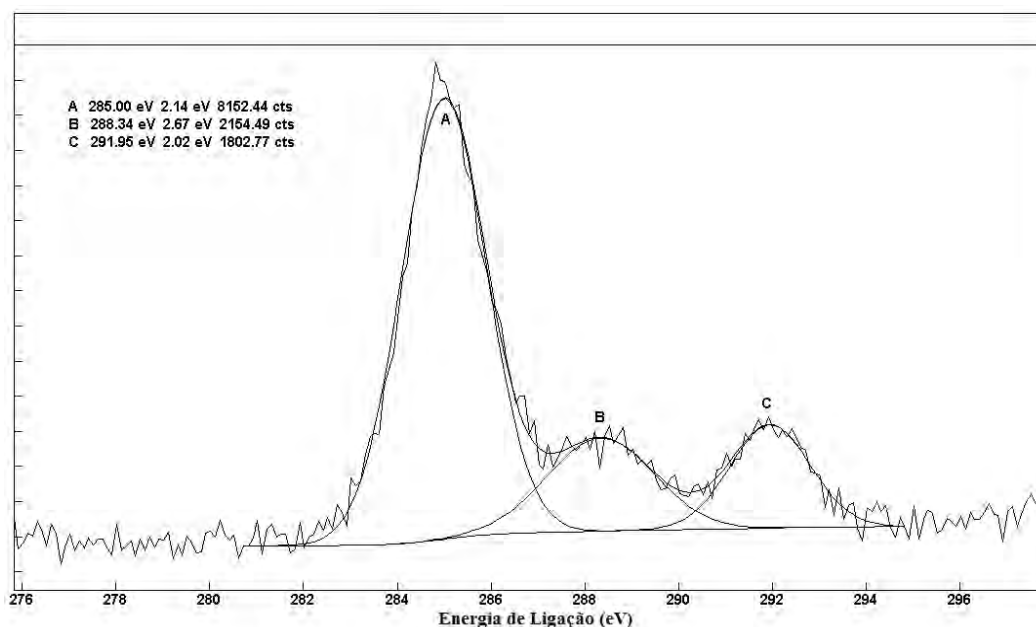


Figura 4.2.2.9 – Deconvolução do pico C 1s do espectro XPS para a deposição (7).

A porcentagem atômica de cobre na superfície do substrato tratado mostrada por XPS na deposição (4) de 10,4 % demonstra ser em quantidade insuficiente para criar a superposição de bandas do cobre e do polímero, necessária para se terem elétrons livres para o fenômeno da condução eletrônica.

Entretanto, na deposição (7) onde a concentração de cobre foi de 27,1 %, era de se esperar que ocorresse uma diminuição da resistividade elétrica superficial, pelo menos de algumas ordens de grandeza, porém, isto não ocorreu como é demonstrado pelos resultados mostrados na figura 4.2.2.10.

Nota-se, no entanto, que a resistividade elétrica superficial de todas as amostras ficou ligeiramente abaixo, tanto da resistividade da primeira série exploratória como também da resistividade do PTFE virgem, contudo mantiveram a mesma ordem de grandeza ficando em valores absolutos em torno de  $10^{12} \Omega/\square$ . Isto nos mostrou que o direcionamento do trabalho foi correto, talvez necessitando apenas melhorar a eficiência do processo a plasma.

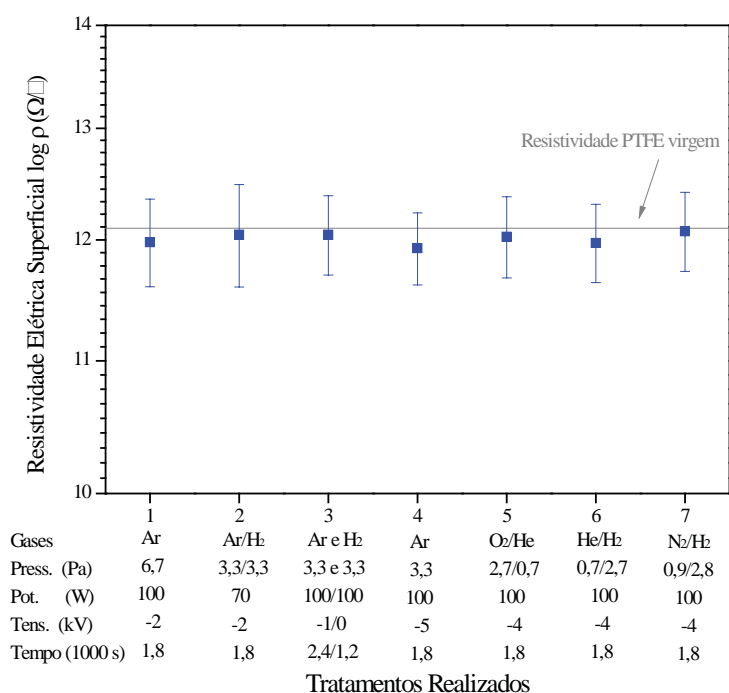


Figura 4.2.2.10 – Medidas de resistividade superficial em função das deposições realizadas.

Ao analisar os parâmetros do processo do plasma aplicados nesta série experimental, notamos que haveria a necessidade de aumentar a eficiência da pulverização catódica do alvo de cobre. Entretanto, o uso de rf com potências maiores de 100 W faria aquecer os eletrodos. Além disso, tentar seguir as informações da literatura que apontavam para uma utilização de tensões negativas de implantação maiores que 10 kV não eram possíveis, pois com o equipamento usado, devido às pressões de trabalho ser alta em relação ao equipamento de implantação iônica convencional, a tensão de implantação máxima que conseguimos foi -5 kV. Por outro lado, o uso de tensões de implantação maiores somente faria aumentar a profundidade de penetração do íon, enquanto o que estava sendo buscado era um efeito superficial.

Portanto, decidiu-se aplicar o processo de pulverização catódica por rf-magnetron sputtering na terceira série experimental, devido ser um processo mais eficiente, e também com parâmetros de implantação em termos de alta tensão, com valores menores.

### 4.2.3 Resultados do processo de rf-magnetron sputtering em cobre com IIDIP

Na série anterior, a quantidade de cobre encontrada na superfície ainda não tinha sido suficiente para criar o efeito de superposição das bandas eletrônicas do polímero e do metal, conforme o conceito teórico vigente. Nesta série, onde se utilizou um meio mais eficiente de pulverização catódica por meio de rf-magnetron sputtering, ocorreu formação de filmes metálicos sobre a superfície do substrato. E isto fez com que a resistividade elétrica superficial das amostras tivesse uma queda em seis ordens de grandeza. Entretanto, a queda de resistividade foi à custa de espessos filmes metálicos depositados sobre o substrato, e não por um processo de percolação <sup>[76]</sup>, onde, o que se procura é a modificação da constante  $\epsilon$  do material em questão.

A figura 4.2.3.1 mostra fotografias dos substratos desta série exploratória, onde se observa alterações de coloração, em virtude dos depósitos de cobre sobre a superfície dos substratos. As imagens estão com resolução de 150x150 pixels, extraídas de uma mesma foto tirada a 40 cm de distância com luz artificial.

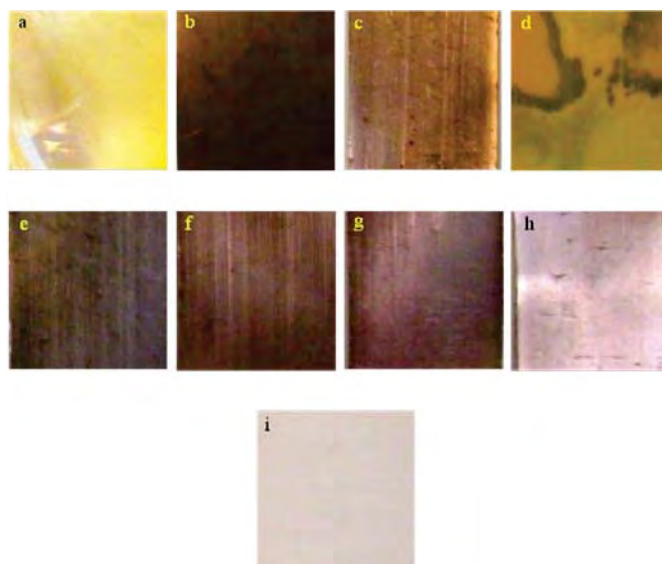


Figura 4.2.3.1 – Fotografia dos substratos tratados da terceira série experimental. As fotografias (a), (b), (c) e (d) são referentes às deposições de (1) a (4) relativo aos testes de ajustes do eletrodo magnetron; As fotografias (e), (f), (g) e (h) são referentes às deposições (5) a (8); A fotografia (i) refere-se à amostra de PTFE virgem.

Os resultados das medidas de espessura dos filmes depositados em substrato de vidro, juntamente com as medidas dos valores de rugosidade  $R_a$  dos substratos PTFE tratados, são mostrados na figura 4.2.3.2.

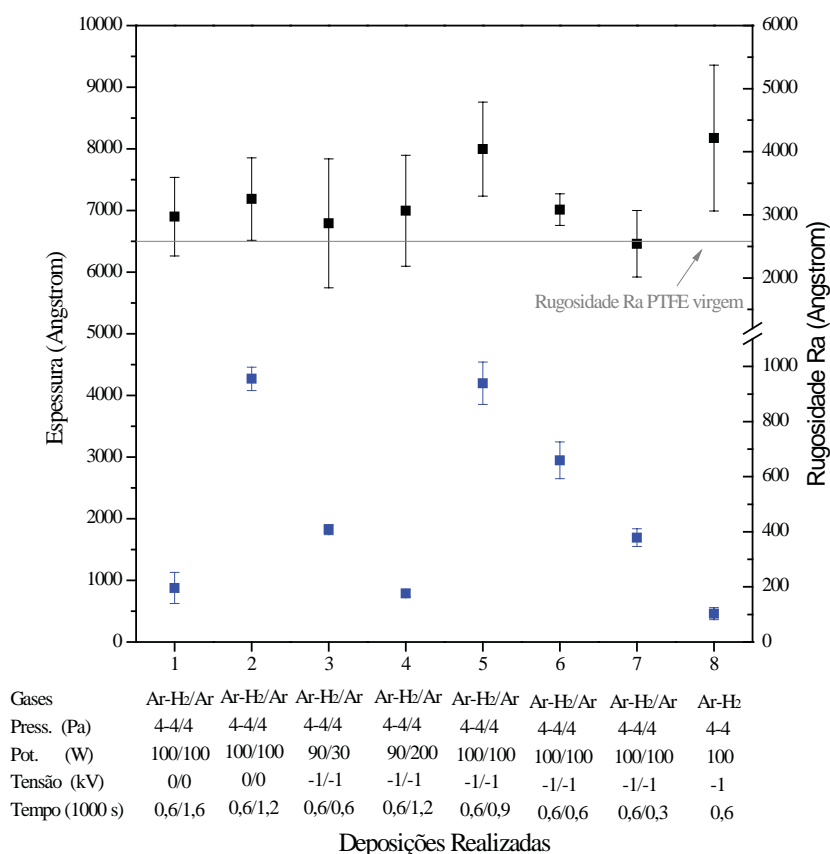


Figura 4.2.3.2 – Medidas de espessura e rugosidade  $R_a$  em função dos tratamentos (1) a (8) realizados nesta terceira série exploratória.

As deposições de (1) a (4) correspondem aos primeiros testes realizados com o eletrodo magnetron projetado e construído para esta série experimental. Ressaltamos que, os resultados estão sendo relatados para que se possa entender a motivação por traz das tomadas de decisões no aprendizado desta técnica.

No tratamento (1) a espessura do filme atingiu  $875 \text{ \AA}$ , foi realizada com o alvo de cobre com a espessura projetada de 5 mm. Embora o resultado da medida de espessura tenha sido excelente, o maior de todas das duas séries anteriores. O efeito do campo magnético que se esperava serem produzidos pelos imãs do eletrodo no plasma foi bastante tênue, como já mostrado no item 3.4.3. Além disso, o espectro de FTIR, bem como, o resultado da

resistividade elétrica que será abordado mais adiante, mostrou que praticamente não ocorreram modificações significativas na superfície do substrato.

No tratamento (2), utilizou-se um alvo de cobre com espessura de 0,06 mm com os mesmos parâmetros do processo do plasma. Ocorreu deposição de filme metálico com espessura de 4260 Å. O filme adquiriu uma coloração escura não somente pelo valor da espessura de cobre metálico, mas possivelmente em função da presença de CuO em estado amorfo. Na deposição (3), manteve-se o eletrodo com 0,06 mm de espessura e diminuiu-se a potência da rf, com objetivo de atenuar a taxa de deposição. Foi introduzida alta tensão para a implantação, esperando-se uma maior compactação do filme, mesmo assim a espessura atingiu 1820 Å.

No tratamento (4) a decisão foi voltar com o eletrodo original e aumentar a potência de rf no tratamento para 200 W, o filme depositado teve espessura de 790 Å. Durante o processo de tratamento observou-se a formação de um filme escuro sobre o substrato, mas com a continuidade do tratamento, o filme foi ficando desbotado conforme é mostrado na figura 4.2.3.1d. Acredita-se que inicialmente tenha ocorrido depósito de um filme com espessura maior. Mas com a continuidade do tratamento, em função dos parâmetros do processo do plasma utilizado, começou a ocorrer competição entre os processos de deposição e ablação, tendo este último, prevalência sobre o primeiro nos estágios finais do tratamento que durou 1200 segundos.

Depois de estabelecida a espessura do alvo de cobre do eletrodo magnetron em 1,75 mm. Realizaram-se as deposições (5) a (8) onde a variável foi o tempo de deposição. Os demais parâmetros dos tratamentos foram constantes conforme relacionado na tabela 3.4.3.1 (seção 3.4.3). As espessuras alcançaram os valores de 4197, 2948, 1693 e 460 Å respectivamente, sendo o último resultado referente à amostra sujeita somente ao pré-tratamento usado como parâmetro de controle.

Com estes resultados de espessura em função do tempo de tratamento foi possível estabelecer a taxa de deposição que atingiu o valor de  $4,2 \text{ \AA s}^{-1}$ , conforme mostra a figura 4.2.3.3. Estes resultados nos mostraram que o processo de pulverização catódica foi muito eficaz em produzir partículas de cobre em quantidade suficiente no plasma para implantação no substrato, sem aquecer demasiadamente o eletrodo, cuja temperatura, medida do final de cada deposição, ficou em torno de 60°C.

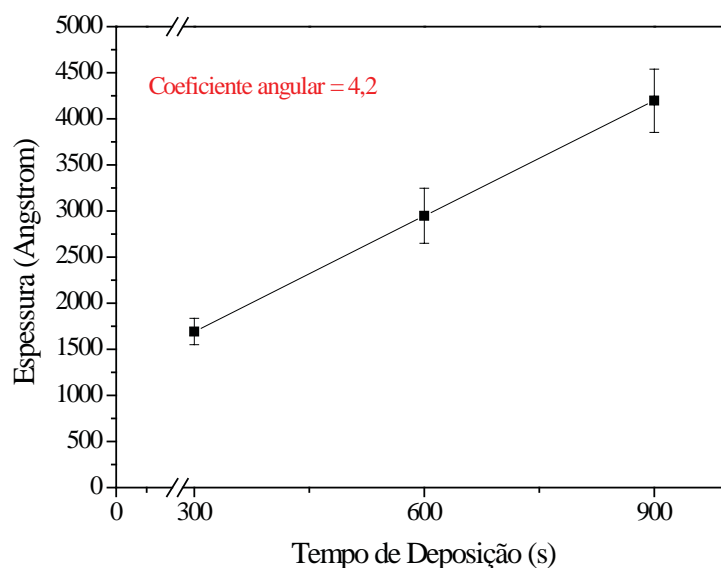


Figura 4.2.3.3 – Relação da espessura em função do tempo de Tratamento para as deposições (7), (6) e (5) nesta ordem, com tempos de tratamento de 300, 600 e 900 segundos respectivamente, desta terceira série experimental.

Quanto às medidas de rugosidade, as deposições (1) a (4), apesar das grandes variações dos parâmetros de tratamento, as medidas de rugosidade  $R_a$  dos substratos, realizadas por perfilometria, ficaram com seus valores médios acima da rugosidade do PTFE virgem em torno de 3000 Å para os quatro tratamentos.

Nos tratamentos (7), (6) e (5), nesta ordem, com tempos de deposição de 300, 600 e 900 segundos, o valor da rugosidade foi respectivamente de 2540, 3080 e 4040 Å, sugerindo com isso, que a rugosidade pode aumentar com o tempo de deposição.

No tratamento (8) onde ocorreu somente o pré-tratamento, além de ficar bem mais rugoso que o próprio PTFE, com valor em torno de 4200 Å ocorreu aumento da dispersão dos resultados em relação à média.

As medidas de ângulo de contato inicial e energia de superfície dos substratos tratados nesta série experimental são mostradas na figura 4.2.3.4.

Pode-se observar que todos os substratos desta série se tornaram hidrofílicos com o tratamento empregado. Este resultado já esperado em virtude dos resultados da série anterior, onde a deposição de cobre metálico na superfície do PTFE reduziu o ângulo de contato, em função da afinidade que o cobre tem com a água.

A energia de superfície total, a partir do tratamento (4) ao (8) ficaram em torno de  $70 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$ , considerada alta quando comparado com PTFE virgem de  $14,5 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$ .



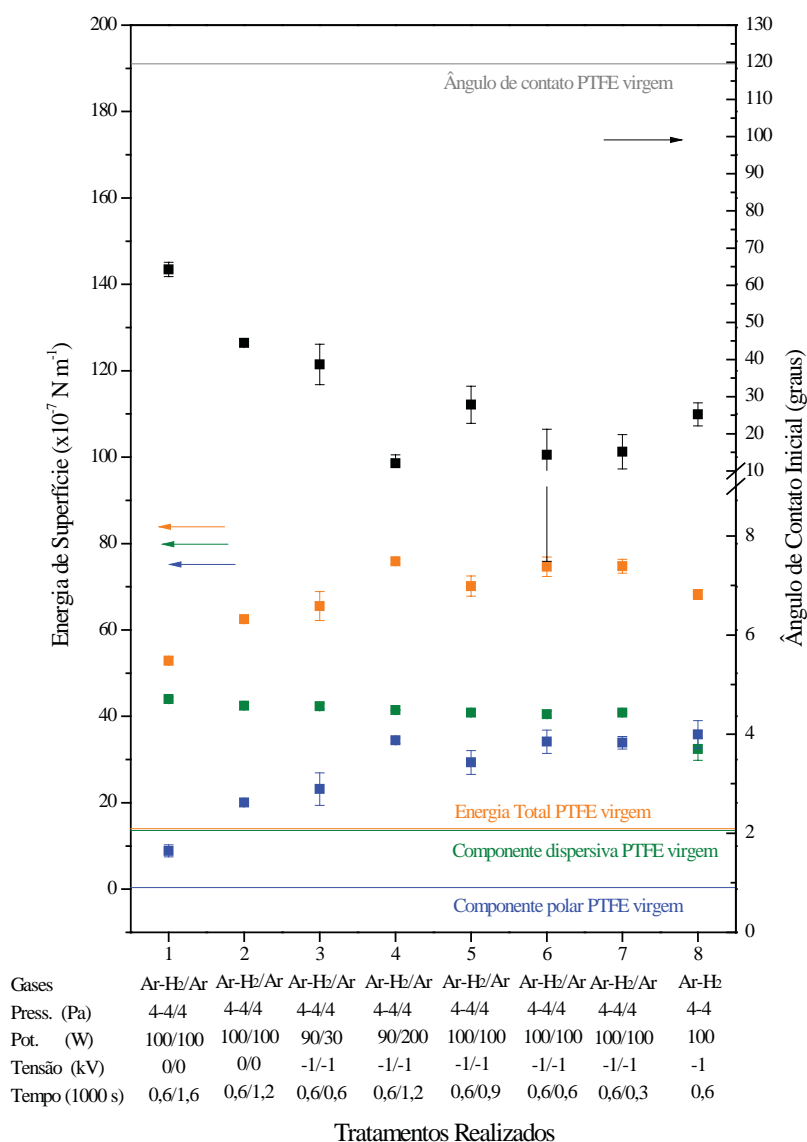


Figura 4.2.3.4 – Medidas de ângulo de contato em função dos tratamentos de (1) a (8) realizados na terceira série exploratória.

Analisando-se os resultados de ângulo de contato juntamente com os resultados de energia de superfície, nota-se que a componente dispersiva, embora alta ( $40 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$ ), manteve-se praticamente neste patamar, com poucas exceções, para todas as deposições. O que variou de um tratamento para outro foi a componente polar como pode ser observado.

Nas deposições de (1) a (4), embora tenha havido um aumento gradativo da componente polar, com conseqüente aumento proporcional da energia de superfície total e uma diminuição também gradativa do ângulo de contato. Não se pode associar esta gradação a nenhuma variável dos parâmetros do processo de plasma, pois nestas deposições, os substratos foram sujeitos a uma grande variação dos parâmetros em função do ajuste do

eletrodo magnetron ao processo. Podemos, portanto, afirmar que a gradação foi mera coincidência.

Nas deposições (5), (6) e (7) onde a variável independente do processo foi o tempo de deposição de 900, 600 e 300 s, observamos que do tratamento (5) para o (6) houve um pequeno aumento da componente polar que refletiu na redução do ângulo de contato. Mas ficou estável para as deposições (6) e (7).

Na deposição (8) onde foi realizado somente o pré-tratamento a componente polar ficou maior em relação à deposição (7), em contra partida houve uma queda na componente dispersiva que fez com que a energia total diminuísse em relação à deposição (7) e aumentasse o ângulo de contato para 25°.

A figura 4.2.3.5 apresenta os espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier desta terceira série exploratória.

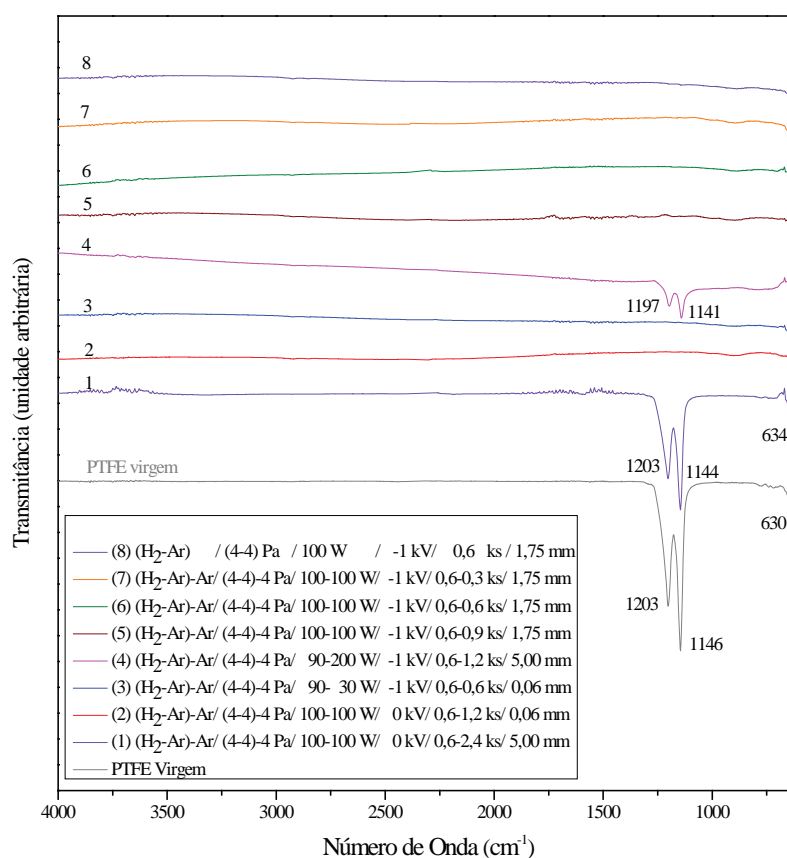


Figura 4.2.3.5 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras sujeitas aos tratamentos de (1) a (8) realizados na terceira série exploratória.

Observa-se no espectro da deposição (1) que praticamente não houve alteração em relação ao do PTFE virgem, portanto vale a descrição dos picos e bandas já feitas anteriormente. Este resultado nos mostrou o quão atenuado foi o campo magnético do magnetron sputtering com o eletrodo de espessura de 5,0 mm e que levou à tomada de decisão de reduzir a espessura do alvo do eletrodo.

Nos espectros das deposições (2) e (3), cujo filme depositado com o uso do alvo de cobre de 0,06 mm, ficou bem espesso e com aparência metálica, não se observa picos distintos. Sabemos que a técnica de caracterização por FTIR não é apropriada para análise inorgânica, notadamente de metais, que são opacos à radiação eletromagnética nas regiões de comprimento de ondas do ultravioleta ao infravermelho. Porém, a confirmação foi necessária, até mesmo para efeito de comparação com outros resultados.

No espectro (4), onde novamente se utilizou o alvo de cobre com 5,0 mm de espessura em condições mais enérgicas, apresenta picos um pouco deslocados, mas dentro da banda característica do PTFE já comentada anteriormente. Nota-se, no entanto, que os picos encontram-se atenuados, isto é, com absorção reduzida em relação aos picos do PTFE virgem. Esta observação, quando associada com o resultado de resistividade elétrica superficial desta deposição, cujo valor médio foi de  $10^{10} \Omega/\square$ , mostra um resultado bastante animador, significando uma real possibilidade de se obter redução de resistividade por este processo, necessitando apenas de ajuste nos parâmetros da deposição.

Nos espectros de (5) a (8), onde a espessura do alvo foi fixada em 1,75 mm, não se percebe picos relevantes em função da camada metálica que cobriu toda a amostra, a não ser, a pequena absorção na região de  $640-600 \text{ cm}^{-1}$  já comentada.

Os resultados de resistividade elétrica superficial das deposições desta série exploratória, apresentados na figura 4.2.3.6, mostra que houve alterações significativas desta propriedade, nos substratos tratados.

No tratamento (1), praticamente não houve alteração da resistividade elétrica superficial, e isto está de acordo com sua estrutura química de PTFE conforme analisado por espectroscopia FTIR.

Nos tratamentos (2), (3) e de (5) a (8) a redução da resistividade dos substratos foi cerca de 7 (sete) ordens de grandeza, em valores absolutos caiu de  $10^{12} \Omega/\square$  para  $10^5 \Omega/\square$ .

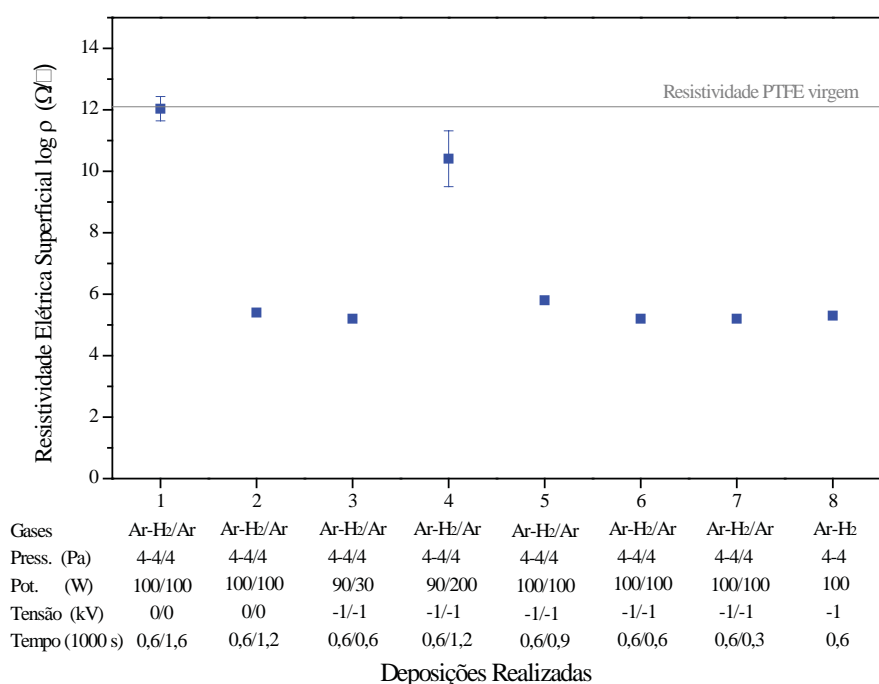


Figura 4.2.3.6 – Medidas de resistividade elétrica superficial em função dos tratamentos de (1) a (8) realizados na terceira série exploratória.

Esta forte redução da resistividade ocorreu em função do metal depositado na superfície do substrato. Especula-se que entre outras substâncias, o filme contenha cobre metálico em razão da sua aparência metálica semelhante ao cobre, porém, um pouco mais escuro que o próprio metal, talvez em função de uma possível presença de CuO, que no estado amorfo tem coloração negra.

No tratamento (4), a redução foi de duas ordens de grandezas, ou seja, em valores absolutos caiu de  $10^{12} \Omega/\square$  para  $10^{10} \Omega/\square$ . Isto significa que, embora o filme depositado esteja manchado não apresentando aparência metálica, como os outros filmes desta série, o resultado é bastante animador.

O substrato desta deposição perdeu a capacidade de atrair poeira e pequenos pedaços de papel. Isto nos mostrou que para tornar o PTFE *não eletrostático*, talvez não fosse necessária uma queda radical na resistividade elétrica superficial, nem espessas camadas de metal na superfície. Especulou-se que talvez bastasse o substrato tivesse certa concentração de partículas metálicas implantadas a certa profundidade no material e que esta concentração, a ser determinada, tivesse uma dispersão razoável na superfície de forma a possibilitar que o material pudesse diminuir ou perder esta capacidade de reter elétrons na superfície.

#### 4.2.4 Aplicação de rf-magnetron sputtering para o objetivo do projeto

Esta quarta série de experimentos foi conduzida em três partes, uma variando-se a potência de rf de 100, 80, 60 e 40 W, nas deposições (1) a (4); a segunda parte a partir da deposição (4) com o tempo de 600 s, variando-se o tempo de deposição para 1200, 1800 e 2400 segundos com as deposições (5) a (7); e a terceira parte a partir da deposição (7) já com tensão de implantação de -1 kV, variando-se a tensão pulsada de implantação para -2, -3 e -4 kV com as deposições (8) a (10).

Na figura 4.2.4.1 são apresentadas as fotografias dos substratos da primeira parte desta série experimental. Estão dispostas de forma a exemplificar a ordem das deposições acima estabelecida. As fotografias (a), (b), (c) e (d) representam às deposições (1) a (4) e a amostra (k) é de PTFE virgem para comparação. As imagens estão com resolução de 150x150 pixels e foram escolhidas de várias fotografias que foram tiradas a uma distância de 40 cm com luz artificial.

Observa-se nesta primeira parte dos tratamentos desta série que, aparece na deposição (1) realizada com potência de 100 W, um filme mostrado na figura 4.2.4.1a, com aparência metálica de cobre, e que, com a diminuição da potência de rf, há uma gradação de cores com as deposições realizadas com 80 e 60 W, até atingir na deposição (4) com potência de 40 W, um substrato com filme sem aparência metálica, mostrado na figura 4.2.4.1d.

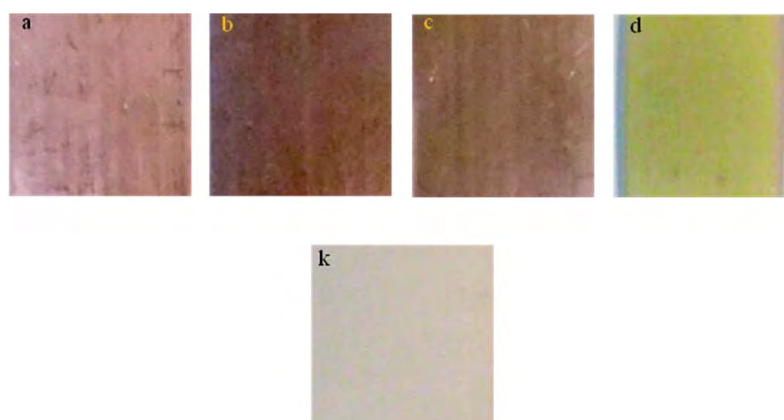


Figura 4.2.4.1 – Fotografia dos substratos da primeira parte desta quarta série experimental. As fotografias (a), (b), (c) e (d) referem-se às deposições de (1) a (4). A fotografia (k) é amostra de PTFE virgem usada para comparação.

Os resultados de medidas de espessuras dos filmes e os resultados das medidas de rugosidades são mostrados na figura 4.2.4.2

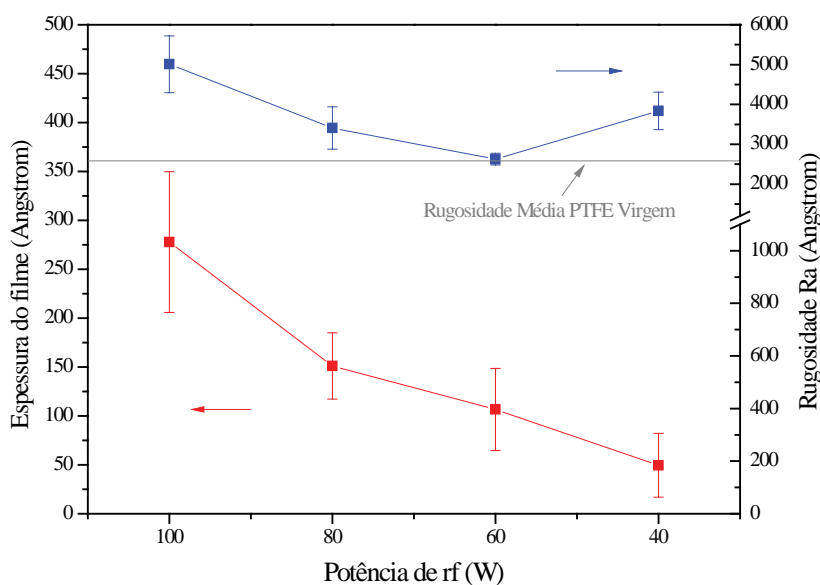


Figura 4.2.4.2 – Medidas de espessura e de rugosidade Ra em função da potência de rf das deposições (1) a (4) realizadas nesta primeira parte da quarta série experimental. Obs.: A escala do eixo das potências está em ordem decrescente para acompanhar a ordem em que ocorreram as deposições.

Observa-se que a espessura do filme diminui com a diminuição da potência de rf de 100 W para 40 W. Esta diminuição de espessura está relacionada com a menor quantidade de cobre pulverizado no cátodo em função da diminuição da potência da radiofrequência utilizada no processo. A coloração do filme também acompanha esta diminuição.

Os resultados de rugosidade Ra dos substratos de PTFE após tratamento, não acompanharam a tendência de queda inicial, onde os valores médios caíram de 5000 para 3400 e 2600 Å com diminuição da potência de rf de 100 para 80 e 60 W e subitamente aumentou para 3800 Å com potência de 40 W. Sugerindo uma mudança do mecanismo de formação do filme com a menor potência de radiofrequência.

Os resultados de ângulo de contato e energia de superfície, mostrados na figura 4.2.4.3, parece corroborarem com esta sugestão.

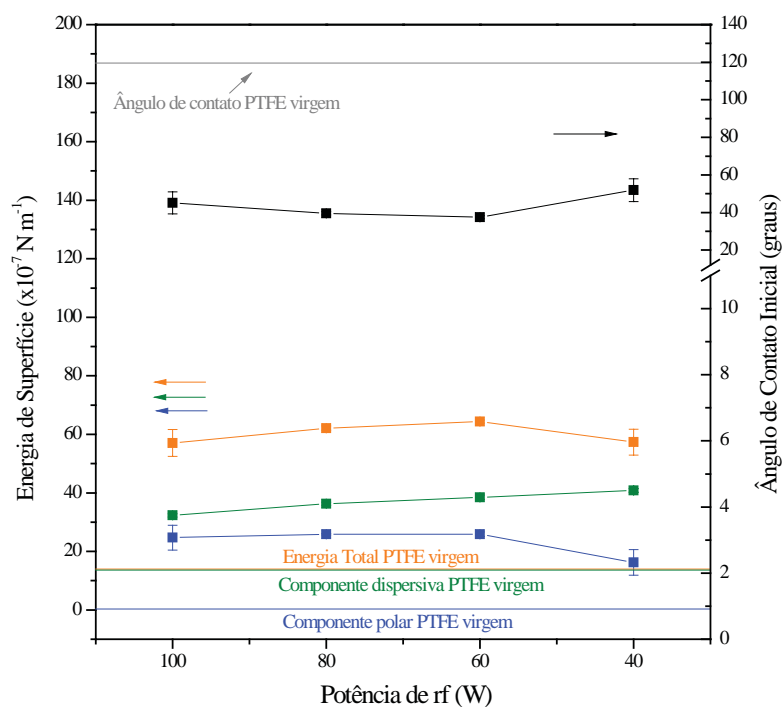


Figura 4.2.4.3 – Medidas de ângulo de contato e energia de superfície das deposições (1) a (4) em função da potência de rf aplicada na primeira parte desta quarta série experimental. A escala do eixo das potências está em ordem decrescente para acompanhar a ordem em que ocorreram as deposições.

Embora apresente uma pequena elevação contínua da componente dispersiva da deposição (1) para a deposição (4), a componente polar manteve-se praticamente constante nas deposições com 100, 80 e 60 W, em torno de  $2,5 \times 10^{-6} \text{ N m}^{-1}$ , subitamente caindo para  $1,6 \times 10^{-6} \text{ N m}^{-1}$  na deposição com 40 W, fazendo com que o ângulo de contato aumentasse de  $40^\circ$  para  $50^\circ$ . Fora esta pequena variação da componente polar, de maneira geral o comportamento do substrato tratado em termos de energia de superfície e ângulo de contato foi previsível e sem grandes variações em razões dos tratamentos, onde depositou-se filme contendo partículas de cobre metálico. O ângulo de contato em torno de  $45^\circ$ , caracterizou uma superfície hidrofílica.

Afigura 4.2.4.4 apresenta os espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier para as quatro deposições desta parte experimental.

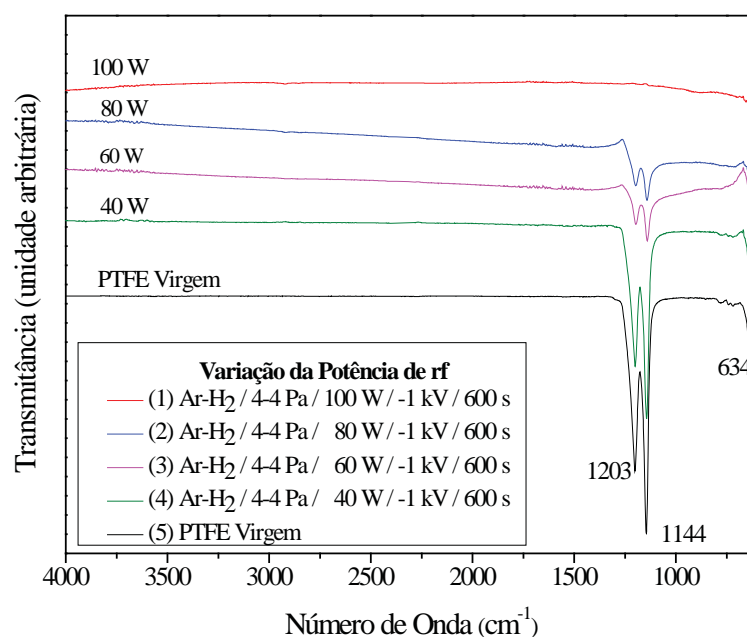


Figura 4.2.4.4 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras referentes as deposições (1) a (4) em função da potência de rf aplicada na primeira parte desta quarta série experimental.

Pode-se observar que na deposição (1), realizada com 100 W de potência de rf, cuja superfície foi coberta por um filme com aparência metálica com espessura de 278 Å. O espectro não mostra picos identificáveis, ou seja, o filme não é transparente à radiação IR e não há absorção significativa em nenhum comprimento de onda nesta faixa de radiação. Esta deposição resultou uma queda de resistividade elétrica superficial mostrada na figura 4.2.4.5, de oito ordens de grandeza em relação ao PTFE virgem, em função do filme depositado contendo partículas de cobre. A queda de resistividade em valores absolutos foi de  $1,3 \times 10^{12} \Omega/\square$  para  $1,7 \times 10^4 \Omega/\square$ .

Na deposição (2) e (3) os espectros de FTIR apresentam os picos característicos do PTFE, porém, de forma bem atenuada, possivelmente porque ainda há partículas de cobre nos filmes que dificultam a penetração do feixe de radiação IR. As espessuras dos dois filmes foram 151 e 107 Å respectivamente. A resistividade elétrica superficial apresentou os resultados em valores absolutos de  $5,2 \times 10^4$  e  $1,9 \times 10^9 \Omega/\square$ , ou seja, quedas de 8 e 3 ordens de grandeza, para as deposições realizadas com potência de rf de 80 e 60 W, respectivamente.

A deposição (4), cuja aparência superficial, ficou amarelada, não se notando brilho metálico característico do cobre, o espectro de FTIR mostra que houve penetração do feixe de radiação IR e os picos característicos do substrato é muito semelhante aos picos encontrados para PTFE virgem, cujos detalhes analíticos já foram exaustivamente



comentados. A espessura do filme formado foi de 50 Å, ou seja, abaixo do limite de confiabilidade do perfilômetro, e a resistividade elétrica superficial em valor absoluto foi de  $9,3 \times 10^{11} \Omega/\square$  com queda de  $3,7 \times 10^{11} \Omega/\square$  em relação ao PTFE virgem, praticamente mantendo a mesma ordem de grandeza deste.

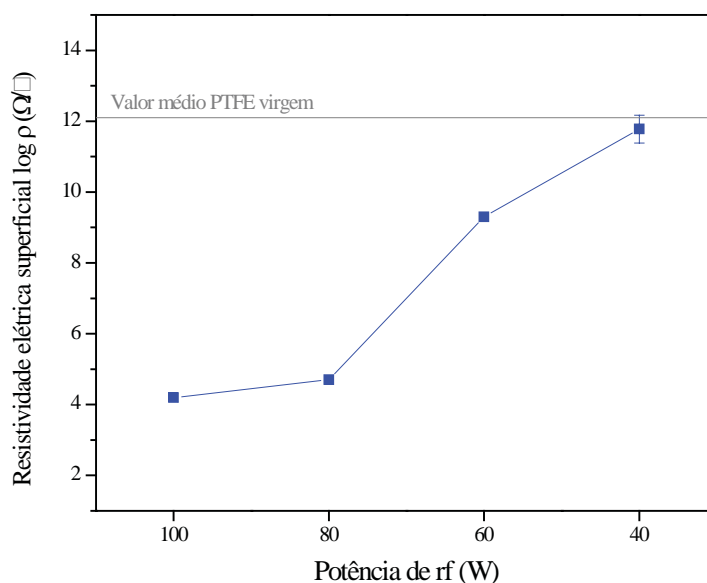


Figura 4.2.4.5 – Medidas de resistividade elétrica superficial das amostras referentes as deposições (1) a (4) em função da potência de rf aplicada na primeira parte desta quarta série experimental. A escala do eixo das potências está em ordem decrescente para acompanhar a ordem em que ocorreram as deposições.

Um aspecto interessante observado nesta série experimental foi que, nos substratos das deposições (1), (2) e (3) houve uma redução na retenção de cargas eletrostáticas na superfície, o carregamento das amostras foram de  $4,7 \times 10^{-10} \text{ C}$ ,  $1,9 \times 10^{-10} \text{ C}$  e  $4,4 \times 10^{-10} \text{ C}$  respectivamente. O substrato da deposição (4) continuou a reter cargas com um valor de carregamento de  $1,9 \times 10^{-8} \text{ C}$ , ou seja, muito próximo do carregamento do PTFE virgem de  $3,0 \times 10^{-8} \text{ C}$ , em consequência continuou a atrair pequenos pedaços de papel. Por este aspecto eletrostático, associados com as caracterizações de espessura, rugosidade, espectroscopia FTIR e resistividade elétrica superficial obtida nesta parte do trabalho, concluímos que a potência rf usada na deposição (4) de 40 W estava no limite da condição que buscávamos com os tratamentos e, portanto, adotamos este valor de potência para as outras partes desta série experimental.

Na segunda parte desta série, realizadas com variação do tempo de deposição, as fotografias dos substratos são mostrados na figura 4.2.4.6. Estão dispostas de forma a exemplificar a ordem das deposições estabelecida, onde as fotografias (*d*), (*e*), (*f*) e (*g*) representam às deposições (4) a (7), sendo a amostra (*k*) de PTFE virgem para comparação. As imagens estão com resolução de 150x150 pixels e foram escolhidas de várias fotografias que foram tiradas a uma distância de 40 cm com luz artificial.

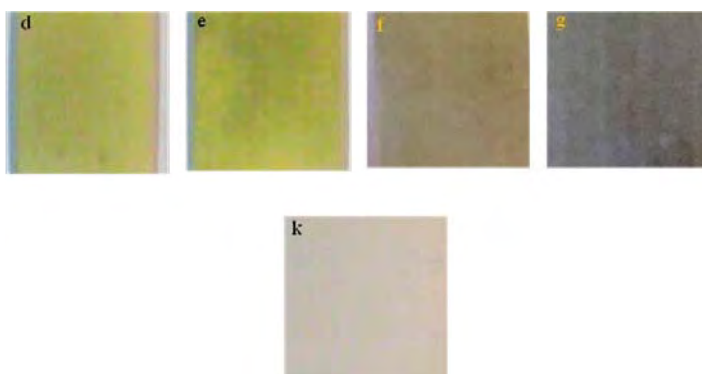


Figura 4.2.4.6 – Fotografia dos substratos da segunda parte desta quarta série experimental. As fotografias (*d*), (*e*), (*f*) e (*g*) referem-se às deposições de (4) a (7). A fotografia (*k*) é amostra de PTFE virgem usada para comparação.

Observa-se que houve aumento da espessura do filme formado sobre o substrato de vidro, em função do aumento do tempo de tratamento, porém a uma taxa de deposição de  $0,03 \text{ \AA s}^{-1}$ , foi bem menor do que a obtida na terceira série experimental de  $4,2 \text{ \AA s}^{-1}$ .

A diferença entre as taxas de deposição das duas séries é que, na terceira série experimental a potência rf foi de 100 W, usando 4 Pa de Ar com pressão de fundo de 2,7 Pa. Numa condição bem mais enérgica do que na presente série. Onde a potência de rf foi de 40 W, usando uma mistura de Ar/H<sub>2</sub> a uma pressão de 4/4 Pa, isto é, 8 Pa, sobre uma pressão de fundo de 3,0 Pa, portanto em uma condição energética bem mais branda do que a série anterior.

O resultado das medidas de espessuras dos filmes e os resultados das medidas de rugosidades são mostrados na figura 4.2.4.7. Os valores médios das medidas de rugosidade  $R_a$  dos substratos mantiveram-se acima do valor médio do PTFE virgem sem muitas variações entre uma deposição e outra.

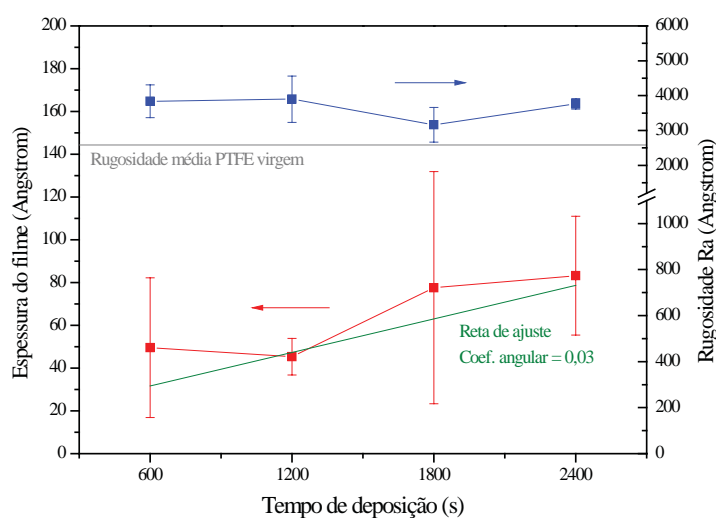


Figura 4.2.4.7 – Medidas de espessura e rugosidade  $R_a$  em função do tempo das deposições (4) a (7) realizadas nesta segunda parte da quarta série experimental.

O ângulo de contato e a energia de superfície mostrados na figura 4.2.4.8, tiveram pouca variação, sugerindo uma condição de energia de superfície bastante semelhante entre as deposições, embora a variação de tempo de deposição fosse de 2, 3 e 4 vezes, em relação a deposição (4), a variação de energia de superfície foi bastante sutil, porém, mais acentuada para a componente polar da energia na deposição (4).

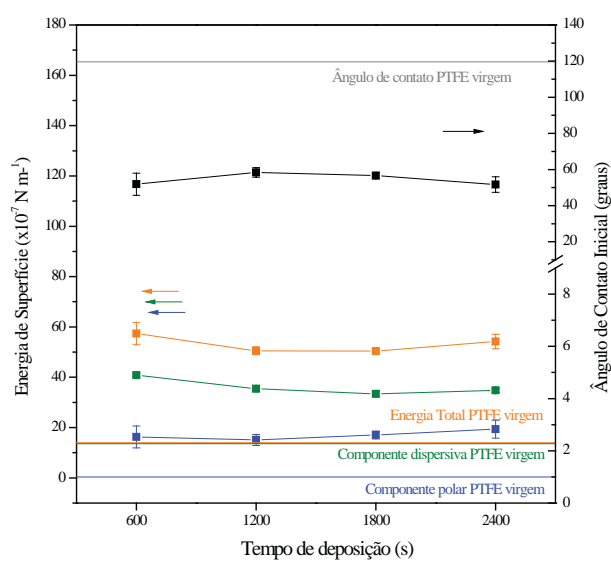


Figura 4.2.4.8 – Medidas de ângulo de contato e energia de superfície das deposições (4) a (7) em função do tempo de deposição na segunda parte desta quarta série experimental.

Os espectros de FTIR das deposições (4) a (6) cujos tempos de deposição foram 600, 1200 e 1800 segundos, estão representadas na figura 4.2.4.9, e mostram que praticamente não houve variação perceptível entre um espectro e outro.

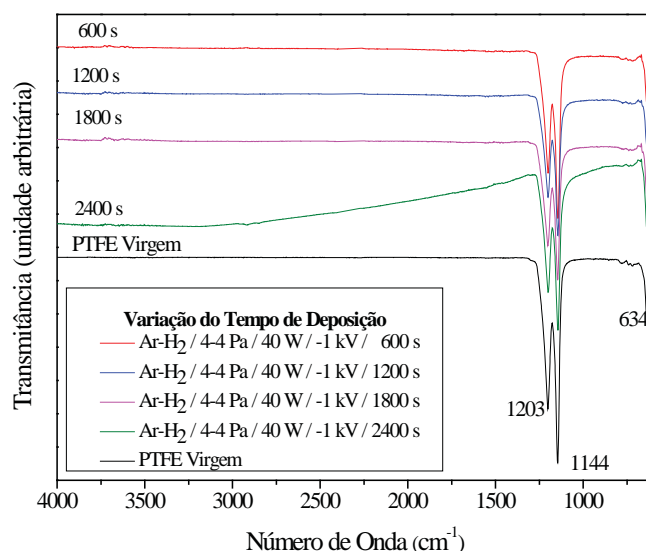


Figura 4.2.4.9 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras referentes as deposições (4) a (7) em função do tempo de deposição na segunda parte desta quarta série experimental.

Entretanto, quando olhamos para os resultados de resistividade elétrica superficial para estes tratamentos, na figura 4.2.4.10, observamos uma pequena queda, ainda que sutil, dos seus valores,  $9,3 \times 10^{11} \Omega/\square$  para deposição com 600 s;  $5,8 \times 10^{11} \Omega/\square$  para deposição com 1200 s e  $5,7 \times 10^{11} \Omega/\square$  para deposição com 1800 s, mantendo praticamente a mesma ordem de grandeza da resistividade do PTFE virgem.

Na deposição (7), realizada com um tempo de deposição de 2400 segundos, observa-se as bandas com picos em torno de  $1144$  e  $1203 \text{ cm}^{-1}$ , bem como, a banda na região de  $630 \text{ cm}^{-1}$ , que são característicos do PTFE, embora estejam ligeiramente atenuados, já comentados em análises anteriores. Porém, o restante do espectro apresenta uma curvatura observada desde  $4000 \text{ cm}^{-1}$  até próximo às bandas de absorção do PTFE, sem pico de absorção relevante, mas que nos indica que a superfície do substrato nesta deposição ficou diferente das demais. Este fato é corroborado com o resultado de resistividade elétrica superficial mostrada na figura 4.2.4.10, onde esta deposição apresentou uma resistividade

média de  $2,1 \times 10^{10} \Omega/\square$ , com uma queda de duas ordens de grandeza em relação à resistividade do PTFE virgem.

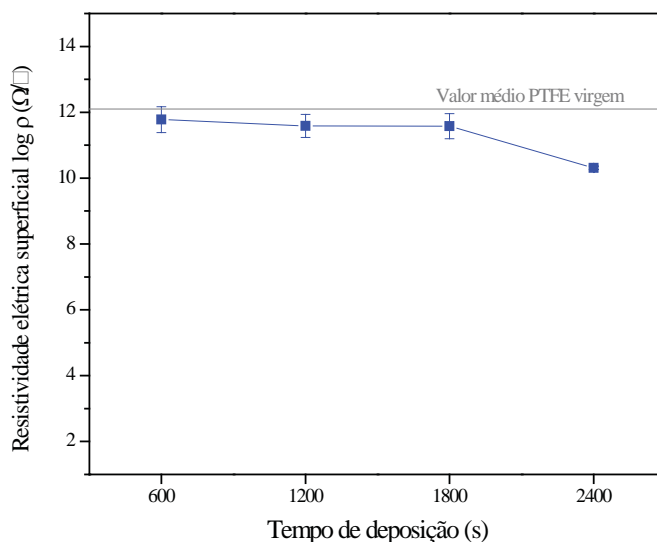


Figura 4.2.4.10 – Medidas de resistividade elétrica superficial das deposições (4) a (7) em função do tempo de deposição na segunda parte desta quarta série experimental.

Conforme comentado anteriormente, na deposição (4) o substrato continuou a reter cargas eletrostáticas, cujo valor ficou muito próximo do PTFE virgem, com um carregamento eletrostático de  $1,9 \times 10^{-8}$  C. No entanto, as deposições (5), (6) e (7) realizadas com maior tempo de implantação, perderam esta capacidade. O carregamento eletrostático foi de  $1,4 \times 10^{-8}$ ;  $6,9 \times 10^{-9}$  e  $1,4 \times 10^{-9}$  C, respectivamente.

Adotamos, portanto, o tempo de deposição de 2400 segundos para as demais deposições desta série.

Na terceira parte desta série experimental onde foi avaliada a variação da tensão de implantação. As fotografias dos substratos são mostradas na figura 4.2.4.11, na ordem em que as deposições foram realizadas, onde as fotografias (g), (h), (i) e (j) representam às deposições (7) a (10) e a amostra (k) de PTFE virgem para comparação.

A amostra (r) representa uma repetição da deposição (9) realizada em virtude da descoloração deste substrato no intervalo de 12 horas após a deposição. A repetição da deposição realizada rigorosamente com os mesmos parâmetros do processo de plasma da deposição (9) apresentou o mesmo fenômeno de forma parcial após o intervalo de tempo de

12 horas, onde os elementos que dão a coloração escura na superfície do substrato se difundiram para o interior do material. As imagens estão com resolução de 150x150 pixels e foram escolhidas de várias fotografias que foram tiradas a uma distância de 40 cm com luz artificial.

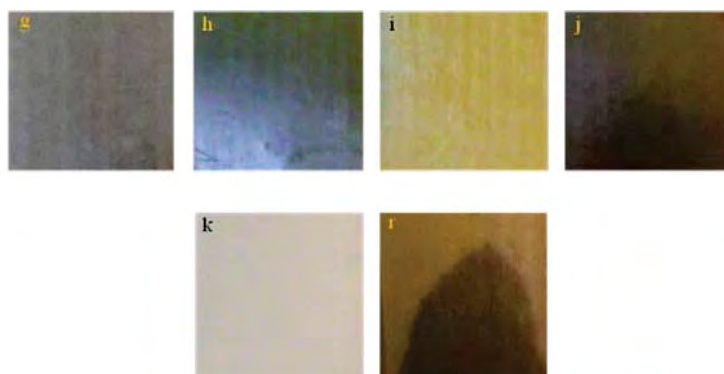


Figura 4.2.4.11 – Fotografia dos substratos da terceira parte desta quarta série experimental. As fotografias (g), (h), (i) e (j) referem-se às deposições de (7) a (10). A fotografia (k) é amostra de PTFE virgem e a fotografia (r) representa uma repetição da deposição (9).

O resultado das medidas de espessuras dos filmes e os resultados das medidas de rugosidades são mostrados na figura 4.2.4.12.

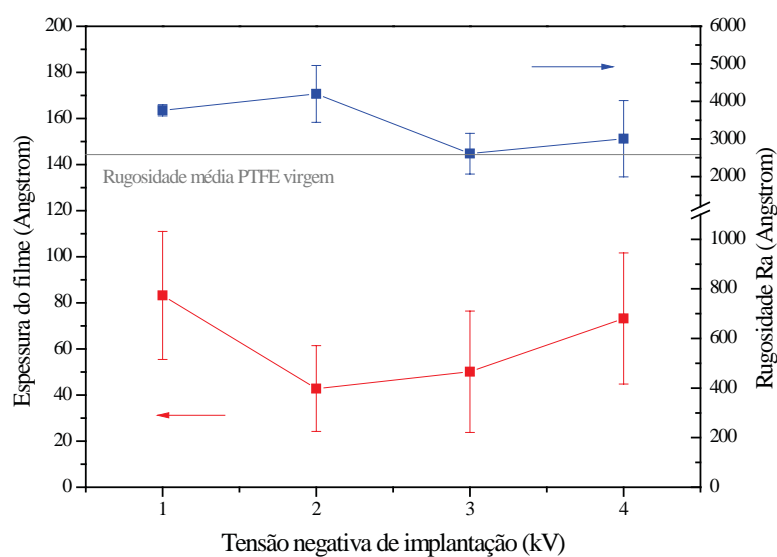


Figura 4.2.4.12 – Medidas de espessura e rugosidade  $R_a$  em função da tensão de implantação das deposições (7) a (10) realizadas nesta terceira parte da quarta série experimental.

Observa-se que todos os valores médios das deposições desta parte experimental estão abaixo do limite de confiabilidade do perfilômetro. Na deposição (7) realizada com uma tensão de implantação de -1 kV o valor foi de 83 Å. Ocorre uma queda do valor para 43 Å com a deposição realizada com -2 kV. A partir daí, sobe para 50 Å com -3 kV e depois sobe para 73 Å com -4 kV. Permaneceram, no entanto, dentro de uma faixa de 40 a 90 Å, isto é, num intervalo relativamente pequeno para espessura de filmes depositados por esta técnica de pulverização catódica.

Os resultados médios das medidas de rugosidade mostram que os valores ficaram acima da média para PTFE virgem. Nota-se, entretanto, que na deposição (9), cujo substrato descoloriu que a rugosidade de 2608 Å, foi praticamente igual a do PTFE virgem de 2582 Å. Na repetição desta deposição, o valor médio da rugosidade ficou um pouco maior, 2836 Å.

Os resultados de ângulo de contato e energia de superfície da figura 4.2.4.13, mostram que, a não ser pela componente dispersiva da energia da deposição (10), realizada com -4 kV, que ficou um pouco acima das demais, praticamente ficaram constantes nas quatro deposições. A superfície dos substratos ficou hidrofílica com um ângulo de contato aproximadamente de 50°.

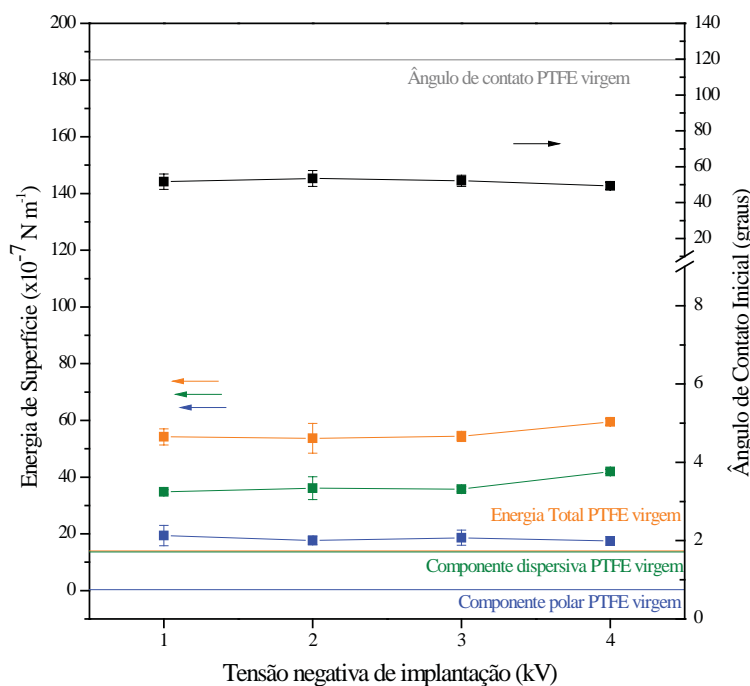


Figura 4.2.4.13 – Medidas de ângulo de contato e energia de superfície em função da tensão de implantação das deposições (7) a (10) realizadas nesta terceira parte da quarta série experimental.

Na figura 4.2.4.14 são mostrados os espectros FTIR das deposições (7) a (10).

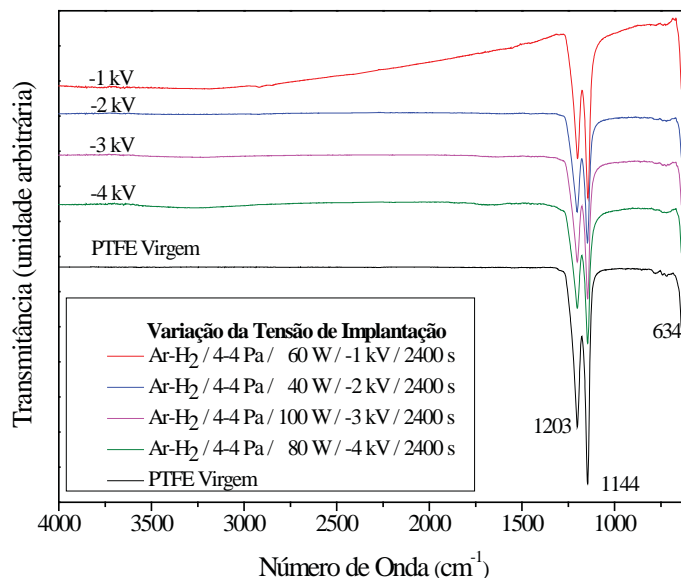


Figura 4.2.4.14 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras as deposições (7) a (10) em função da tensão de implantação das deposições na terceira parte desta quarta série experimental.

Observa-se que o espectro da deposição (7) realizada com uma tensão de -1 kV apresenta as bandas características do PTFE um pouco atenuadas. Com o restante do espectro, apresenta uma curvatura de generalizada sem um pico de absorção relevante, fato este já comentado anteriormente, indicando uma superfície diferente das outras deposições.

Os demais espectros das deposições (8), (9) e (10) realizadas com as tensões de implantação de -2 kV, -3 kV e -4 kV respectivamente, não apresentaram nenhuma variação em relação ao espectro do PTFE virgem. Isto sugere que em virtude da energia maior de implantação, grande parte dos íons parou em profundidades maiores do que a deposição (7) realizada com -1 kV. Supondo que esta hipótese esteja correta, a superfície tornou-se mais rarefeita em termos do número de partículas de metal, o que facilitou a penetração do feixe de radiação infravermelha, produzindo então, espectros similares ao PTFE virgem.

Íons parando a profundidades maiores, em virtude da maior energia de implantação, podem fornecer uma explicação plausível para a descoloração do substrato da deposição (9) realizada com -3 kV, bem como, na repetição desta deposição, cuja amostra descoloriu parcialmente. Possivelmente uma quantidade de partículas mais rarefeitas próximo



da sub-superfície, combinado com um filme de pequena espessura na superfície, não ofereceram muita resistência para os movimentos das moléculas do PTFE, que buscam um estado de menor energia.

O fato de não ter acontecido descoloração das amostras da deposição (8) e (10) pode também estar relacionado com as profundidades de parada dos íons associada com a espessura. Na deposição (8), embora a espessura do filme tenha sido menor do que o filme da deposição (9), a profundidade de parada dos íons pode ter sido menor em função de uma menor energia de implantação, deixando uma maior concentração de partículas mais próxima à superfície ou sub-superfície. A coloração desta deposição mostra-se diferente, um pouco mais brilhante e escura, em relação às demais deposições. Na deposição (10) em virtude da maior energia de implantação, a profundidade dos íons certamente foram maiores, entretanto a espessura do filme na superfície também foi maior. A espessura maior pode ter travado a mobilidade molecular do PTFE mantendo a coloração intacta.

As medidas de resistividade superficial demonstram que o aumento da tensão de implantação não foi acompanhado de uma queda de resistividade como era esperado. Enquanto a resistividade superficial da deposição (7) foi de  $2,1 \times 10^{10} \Omega/\square$  com queda de duas ordens de grandeza. A resistividade elétrica superficial das deposições realizadas com tensões de, -2 kV, -3 kV e -4 kV foram respectivamente de  $5,3 \times 10^{11}$ ;  $2,6 \times 10^{11}$  e  $5,4 \times 10^{11} \Omega/\square$ , mantendo na média uma queda de menos de uma ordem de grandeza em relação ao PTFE virgem, conforme mostra a figura 4.2.4.15.

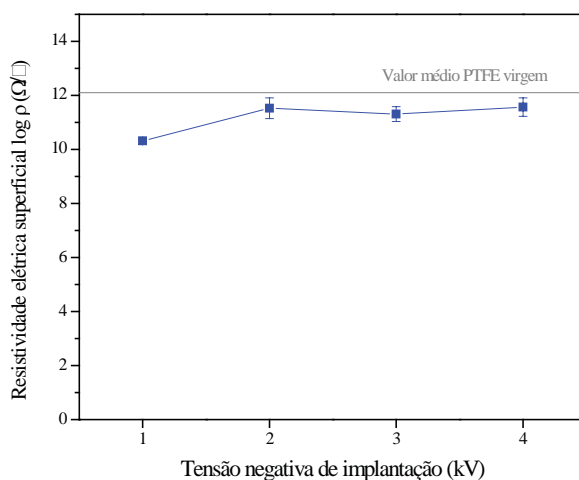


Figura 4.2.4.15 – Medidas de resistividade elétrica superficial em função da tensão de implantação das deposições (7) a (10) realizadas nesta terceira parte da quarta série experimental.

Os substratos das deposições (7), (8) e (9) continuaram demonstrando redução da capacidade de reter cargas eletrostáticas com carregamento eletrostático respectivamente de  $1,4 \times 10^{-9}$ ;  $3,7 \times 10^{-9}$  e  $8,7 \times 10^{-10}$  C. Na deposição (10), entretanto, o substrato continuou a atrair pequenos pedaços de papel, apesar de a resistividade ficar semelhante às outras deposições e o carregamento eletrostático ficar em  $5,0 \times 10^{-9}$  C.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, modificações da superfície do polímero PTFE foram observadas quando o polímero foi sujeito a algumas técnicas de tratamento a plasma. Embora as séries de experimentos fossem de caráter exploratório prévio, tinha o objetivo, de verificar os efeitos de cada série exploratória, para uma posterior aplicação da técnica apropriada. Foram investigados os efeitos do tratamento a plasma com gases não polimerizáveis, onde se verificou que a superfície resulta bastante ativada, mas que depois de um envelhecimento de aproximadamente 100 horas, há uma recuperação parcial das propriedades do material devido à mobilidade das ligações das cadeias poliméricas. Esta técnica, com os parâmetros utilizados neste trabalho, demonstrou não ser possível a alteração na resistividade elétrica superficial do material. Caracterizações realizadas por espectroscopia FTIR e XPS demonstraram que dependendo dos parâmetros utilizados no plasma, foi possível corroer a superfície do material causando eliminação de flúor, permitindo a inclusão de oxigênio e nitrogênio numa reação pós-tratamento, com o ar atmosférico.

Foram realizados experimentos utilizando a técnica de ablação a plasma associado com a técnica IIDIP. Tanto o sputtering como o etching foram realizados em eletrodo de cobre metálico. Demonstrou-se que foi possível introduzir átomos de cobre na superfície do substrato, conforme determinado por XPS. Porém não em quantidade suficiente para causar o efeito de percolação desejado. O aumento energético das condições do plasma ou aumento do tempo de exposição do substrato ao plasma trouxe efeitos indesejados, devido ao aquecimento do substrato. Para contornar este problema foram realizados, então, tratamentos por rf-magnetron sputtering com um eletrodo construído experimentalmente. Por ser esta técnica, mais eficiente em pulverizar metais para deposição, o resultado foi o crescimento de filmes metálicos na superfície do substrato, responsáveis pela queda da resistividade elétrica em até oito ordens de grandeza. Embora, fazer crescer filme metálico na superfície do substrato, não tenha sido o objetivo deste trabalho, a técnica demonstrou ser promissora. Realizou-se outra série experimental onde se procurou trabalhar no limite entre a não deposição de filme com caráter metálico e a suficiência de partículas de cobre disperso no plasma para implantação por IIDIP, a fim de poder ter o efeito de percolação desejado. Substratos tratados nesta última série tornaram-se não eletrostático de forma permanente.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Quanto à aplicação de rf-magnetron sputtering com objetivo de obter PTFE não eletrostático, seria interessante a realização de um estudo mais sistemático dos parâmetros dos processos de plasma, que pudesse incluir uma avaliação da influencia da profundidade de penetração do íon no fenômeno de perda da capacidade eletrostática do material.

Quanto ao uso da técnica de rf-magnetron sputtering, realização de estudos com pulverização catódica de alvos diferentes, como por exemplo: alumínio, níquel, prata, ouro, sobretudo com cálcio ou óxido de cálcio para efeito de deposições em substratos aplicados no âmbito dos biomateriais.

Ainda concernente à técnica de pulverização catódica, estudos com outros substratos como: PET, PCV, PEAD, PP e implantação de níquel ou platina em filmes condutores de prótons para efeito de aplicação catalítica em célula a combustível

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BABOR, J. A.; IBARZ A. J. **Química General Moderna**. Barcelona: Manuel Marín y Cia., cap. 52, p. 1038, 1977.
- [2] DuPont™. **Tabela de informações de produtos industriais: Teflon® PTFE**. Disponível em: <[http://www2.dupont.com/Teflon\\_Industrial/en\\_US/tech\\_info/techinfo\\_compare.html](http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/tech_info/techinfo_compare.html)>. Acesso em 12/11/2010.
- [3] CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artiber, 2002.
- [4] BABOR, J. A.; IBARZ A. J. **Química General Moderna**. Barcelona: Manuel Marín y Cia., cap. 12, p. 211-212, 1977.
- [5] WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artiber, 2005.
- [6] OMIDVAR, H.; STREMSDOERFER, G.; MEAS, Y. Formation of composite Cu-graphite and Cu-PTFE coatings and their tribological characterization. In: **J Mater Sci.**, v. 43, p. 1716–1722, 2008.
- [7] SHI, Y.; FENG, X.; WANG, H.; LU, X. The effect of surface modification on the friction and wear behavior of carbon nanofiber-filled PTFE composites. **Wear**, v. 264, p. 934–939, 2008.
- [8] ZHANG, Z. Z.; XUÉ, Q. J.; LIU, W. M.; SHEN, W. C. Friction and wear properties of metal powder filled PTFE composites under oil lubricated conditions. **Wear**, v. 210, p. 151-156, 1997.
- [9] ZHANG, X.; LIAO, G.; JIN, Q.; FENG, X.; JIAN, X. On dry sliding friction and wear behavior of PPSK filled with PTFE and graphite. **Tribology International**, v. 41, p. 195-201, 2008.
- [10] MEKISHEV, G. A.; YOVCHEVA, T. A.; VIRANEVA, A. P. Investigation of PP and PTFE film electrets stored at low pressure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, p. 4453–4456, 2007.
- [11] XIA, Z.; MA, S.; OIU, X.; WU, Y.; WANG, F. Influence of porosity on the stability of charge and piezoelectricity for porous polytetrafluoroethylene film electrets. **Journal of Electrostatics**, v. 59, p. 57-59, 2003.
- [12] XIA, Z.; WENDEL, A.; DANZ, R. Charge Storage and its Dynamics in Porous Polytetrafluoroethylene (PTFE) Film Elettrets. **Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 10 (1), p. 102-108, February 2003.

- [13] PERRIN, C. et al. Space charge detection in Kapton® and PTFE polymer films by the open pulsed electro-acoustic method. **High Performance Polymers**, v. 20, p. 535-548, 2008.
- [14] DEEPA, K. S. et al. Effect of conductivity of filler on the percolation threshold of composites. **Applied Physics Letters**, v. 94 p. 142902 (1-3), 2009.
- [15] SEARS, F. W.; ZEMANSKY, M. W.; **Física: Eletricidade Magnetismo e Tópicos de Física Moderna**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, v. 3, 1980.
- [16] TIPLER, P. A. **Física para Cientistas e Engenheiros**. Quarta Edição. Rio de Janeiro: LTC, v. 2, p. 2-172, 2000.
- [17] ALLEN, R. C. Triboelectric generation: Getting Charged. **EE-Evaluation Engineering**, December, 2000.
- [18] CALLISTER, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. Rio de Janeiro: LTC, cap. 12, p. 355-363 e 379, 2006.
- [19] GRILL, A. **Cold plasma in materials technology: from Fundamentals to applications**. N.Y.: Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc Press, p. 3, 1994.
- [20] YASUDA, H. J. **Plasma Polymerization**. N. Y.: Academic Press, cap. 4-7, 1985.
- [21] CHAPMAN, B. N. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**. N. Y.: John Wiley & Sons, p. 51, 1980.
- [22] MOROSOFF, N. An Introduction to Plasma Polymerization. In: d'AGOSTINO, R. **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**. N.Y.: Academic Press, p. 1-93, 1990.
- [23] INAGAKI, 1996, cap. 2 apud RANGEL, R. C. C. **Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgotas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Sorocaba: p. 17, 2008.
- [24] RANGEL, R. C. C. **Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgotas**. 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Sorocaba: p. 23, 2008.
- [25] VANDENCASTEELE, N. et al. Plasma-modified PTFE for biological applications: Correlation between protein-resistant properties and surface characteristics. **Plasma Processes and Polymers**, v. 5 (7), p. 661-671, 2008.
- [26] FRACASSI, F. et al. Deposition of gold-containing siloxane thin films. **Thin Solid Films**, v. 272, p. 60-63, 1996.
- [27] ANDERS, A. et al. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. New York: John Wiley & Sons, Inc, cap. 3 e 4. 2000.

- [28] DURRANT, S. F. et al. Helium Ion Irradiation of Polymer Films Deposited from TMS-Ar Plasmas. **Plasma Process and Polymers**, v. 4, p. 489-496, 2007.
- [29] RANGEL, E. C. **Implantação iônica em filmes finos depositados por PECVD**. 1999. 135f. Tese (Doutor em Ciências) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- [30] KNOK, D. T. K. et al. Effects of long pulse width and high pulsing frequency on surface superhydrophobicity of polytetrafluoroethylene in quasi-direct-current plasma immersion ion implantation. **Journal of Applied physics**, v. 105, p. 053302 (1-4), 2009.
- [31] HAKOVIRTA, M. et al. Synthesis of fluorinated diamond-like carbon films by the plasma immersion ion processing technique. **J. Vac. Sci. Technol. A.**, v. 19 (3), p. 782-784, 2001.
- [32] HUANG, N. et al. Effects of negative low substrate bias voltage on the structure and properties of fluorinated amorphous carbon films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition. **Surface & Coatings Technology**, v. 186, p. 131-135, 2004.
- [33] BASHEER, R. A.; JODEH, S. Electrically conducting thin films obtained by ion implantation in pyrolyzed polyacrylonitrile. **Mat Res Innovat**, v. 4, p. 131-134, 2001.
- [34] WU, Y. et al. Behavior of PET implanted by Ti, Ag, Si and C ion using MEVVA implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B 173, p. 292-298, 2001.
- [35] WU, Y. et al. Influence of nanostructure on electrical and mechanical properties for Cu implanted PET. **Surface & Coatings Technology**, v. 148, p. 221-225, 2001.
- [36] NATHAWAT, R. et al. Study of surface activation of PET by low energy (keV) Ni<sup>+</sup> and N<sup>+</sup> ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B 266, p. 4749-4756, 2008.
- [37] TAUC, J. **Optical Properties of Solids**. (North Holland) Amsterdam: Edited by F. Abeles, cap. 5, 1972.
- [38] UEDA, M. et al. Aluminum plasma immersion ion implantation in polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B 206, p. 760-766, 2003.
- [39] TAVENNER, E. et al. Tailored conductivity in ion implanted polyetheretherketone. **Synthetic Metals**, v. 145, p. 183-190, 2004.
- [40] RODRÍGUEZ, R. J. et al. Improvement of surface mechanical properties of polymers by helium ion implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 8146-8149, 2007.

- [41] JEON, B. J. et al. Adhesion characteristics of copper thin film deposited on PET substrate by electron cyclotron resonance – metal organic chemical vapor deposition. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 1839-1846, 2008.
- [42] WU, P. K.; LU, T. M. Metal/polymer adhesion enhancement by reactive ion assisted interface bonding and mixing. **Applied Physics Letters**, v. 71, p. 2710-2712, 1997.
- [43] RANGEL, E.C. et al. Implantação iônica por imersão em plasma aplicada ao tratamento da poliamida. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26 (4), p. 165-171, 2007.
- [44] GELAMO, R. V. et al. XPS Investigations of Plasma-Deposited Polysiloxane Films Irradiated with Helium Ions. **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, p. 482-488, 2007.
- [45] CRUZ, N. C. et al. Effects of nitrogen ion irradiation on plasma polymerized films produced from titanium tetraisopropoxide-oxygen-helium mixtures. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 534-537, 2008.
- [46] DANIEL, A. et al. Use of a PECVD-PVD process for the deposition of copper containing organosilicon thin films on steel. **Applied Surface Science**, v. 256S, p. 582-585, 2009.
- [47] XU, M. et al. Mechanical properties of tungsten doped amorphous hydrogenated carbon films prepared by tungsten plasma immersion ion implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 2612-2616, 2009.
- [48] TAN, B. J. et al. Investigation of the Surface Chemistry of Teflon. 1. Effect of Low Energy Argon Ion Irradiation on Surface Structure. **Langmuir**, v. 9, p. 740-748, 1993.
- [49] RANGEL, E. C. et al. Enhancement of polymer hydrophobicity by SF<sub>6</sub> plasma treatment and argon plasma immersion ion implantation. **Surface and Interface Analysis**, v. 35, 2003.
- [50] INOUE, Y. et al. Ultra-hydrophobic fluorine polymer by Ar-ion bombardment. **Colloids and Surfaces B (Biointerfaces)**, v. 19, p. 257-261, 2000.
- [51] GUZMAN, L. et al. Ion beam induced enhanced adhesion of Au films deposited on polytetrafluoroethylene. **Thin Solid Films**, v. 420-421, p. 565-570, 2002.
- [52] MAN, B. Y. et al. Study on surface modification of polytetrafluoroethylene by N<sup>+</sup> ion implantation. **Acta Physica Sinica**, v. 54 (2), p. 837-841, 2005.
- [53] KERESZTURI, K. et al. Nitrogen plasma-based ion implantation of poly(tetrafluoroethylene): Effect of the main parameters on the surface properties. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 6385-6389, 2010.
- [54] ZHANG, J.; ZHANG, X.; ZHOU, H. Effect of aging on surface chemical bonds of PTFE irradiated by low energy Ti ion. **Applied Surface Science**, v. 205, p. 343-352, 2003.



- [55] SCHILLER, T. L. et al. Plasma immersion ion implantation of polytetrafluoroethylene. **Surface and Coatings Technology**, v. 177-178, p. 483-488, 2004.
- [56] FU, R. K. Y. et al. Surface composition and surface energy of Teflon treated by metal plasma immersion ion implantation. **Surface Science**, v. 573, p. 426-432, 2004.
- [57] SHAO, J. P.; JIA, H. J.; TANG, H. Aluminum ion beam surface modification of elastic metallic-plastic pads for improving tribological properties. **Transactions of Nonferrous Metal Society of China**, v. 15(3), p. 524-528, 2005.
- [58] TONG, L. et al. Surface Structure and Osteoblast Activity on Biomedical Polytetrafluoroethylene Treated by Long-Pulse, High-Frequency Oxygen Plasma Immersion Ion Implantation. **Advanced Engineering Materials**, v. 12 (5), p. B163-B169, 2010.
- [59] WANG, H. et al. Osteoblast behavior on polytetrafluoroethylene modified by long pulse, high frequency oxygen plasma immersion ion implantation. **Biomaterials**, v. 31, p. 413-419, 2010.
- [60] KWOK, D. T. K. et al. Hybrid plasma surface modification and ion implantation of biopolymers. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 2892-2897, 2010.
- [61] SOMMANI, P. et al. Irradiation effect of carbon negative-ion implantation on polytetrafluoroethylene for controlling cell-adhesion property. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B 268, p. 3231-3234, 2010.
- [62] BAX, D. V. et al. The linker-free covalent attachment of collagen to plasma immersion ion implantation treated polytetrafluoroethylene and subsequent cell-binding activity. **Biomaterials**, v. 31, p. 2526-2534, 2010.
- [63] DAMIANI, F.; TATSCH, P. J. Medidas de caracterização para microeletrônica. Disponível em < <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Perfilom.pdf> > acesso em 26/01/2011.
- [64] RABOCKAI, T. Físico-Química de Superfícies. **Departamento de Assuntos Científicos da Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos**. Cap 3, 1979.
- [65] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Quinta Edição. Porto Alegre: Bookman, cap. 5,6, 16 e 17. 2002.
- [66] KEITHLEY. **Keithley User's Manual**. Model 6517A Electrometer.
- [67] LIMA, E. C.; GUARANY, C.A.; ARAÚJO, E.B. Construção de um sistema de pulverização catódica DC de baixo custo para deposição de filmes metálicos. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25 (4), p. 203-208, 2006.
- [68] SOMKHUNTHOT, W. et al. Bipolar pulsed-DC Power supply for magnetron sputtering and thin films synthesis. **Elektrika**, v. 9 (2), p. 20-26, 2007.

- [69] LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma discharges and materials processing**. Second Edition. Hoboken-New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., p. 555-569, 2005.
- [70] HAN, Z. J. et al. Electronic conductance of in implanted and plasma modified polymers. **Applied Physics Letters**, v. 91, p. 052103 (1-3), 2007.
- [71] SVORCIK, V. et al. Structure and properties of polymers modified by ion-implantation. **European Polymer Journal**, v. 30(12), p. 1411-1415, 1994.
- [72] AGOSTINHO, O. L.; RODRIGUES, A. C. S.; LIRANI, J. **Tolerâncias, justes, desvios e análise de Dimensões**. São Paulo, 2004, Editora Edgard Blucher, 2004.
- [73] POLIFLUOR - **Propriedades mecânicas do Teflon®** – Disponível em: <<http://www.polifluor.com.br/teflon.html>>. Acesso em 21/12/2010.
- [74] DURRANT, S. F. et al. Amorphous hydrogenated fluorinated carbon films produced by PECVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 86-87 (1), p. 443-448, 1996.
- [75] LOPES, B. B. et al. Effects of helium ion irradiation on fluorinated plasma polymers. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 3059-3063, 2010.
- [76] SAMUKLIN, A. N.; PRIGODIN, V. N.; JASTRABIK, L. Critical Percolation and Transport in Nearly One Dimension. **Physical Review Letters**, v. 78 (2), p. 326-329, 1997.