

MARCELO BARBOSA SIQUEIRA

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS POLIMERIZADOS POR PLASMA A PARTIR DOS
MONÔMEROS ACETILENO E HEXAMETILDISILAZANO E POSTERIORMENTE
EXPOSTOS A DESCARGA COM BARREIRA DIELÉTRICA

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

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

Co-orientador: Prof Dr Emerson Ferreira de Lucena

Guaratinguetá

2014

S618c	Siqueira, Marcelo Barbosa Caracterização de filmes finos polimerizados por plasma a partir dos monômeros hexametildisilazano e acetileno e posteriormente expostos à descarga por barreira dielétrica / Marcelo Barbosa Siqueira. – Guaratinguetá : [s.n.], 2014 57 f. : il. Bibliografia: f. 53-57 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014 Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota 1. Filmes Finos 2. Plasma(Gases ionizados) I. Título CDU 539.23
-------	--

MARCELO BARBOSA SIQUEIRA

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

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS**

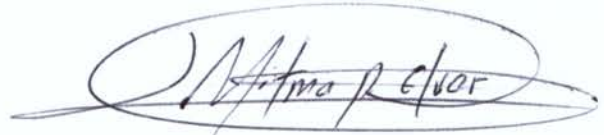
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
Orientador / UNESP - FEG


Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA
UNESP - FEG


Prof. Dr. ELVER JUAN DE DIOS MITMA PILLACA
INPE - SJC

Junho de 2014

DADOS CURRICULARES

MARCELO BARBOSA SIQUEIRA

NASCIMENTO	16.05.1973 – GUARATINGUETÁ / SP
FILIAÇÃO	Valdir dos Santos Siqueira Elizaneth Maria Barbosa Siqueira
1997/1998	Curso de Formação de Sargentos Técnico em Eletrônica – Escola de Especialistas de Aeronáutica, Guaratinguetá – SP.
2000/2007	Curso de Graduação Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá.
2013/2014	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Área de Materiais, nível de Mestrado, Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá.

dedico este trabalho à minha adorável esposa
Márcia, minha fonte de inspiração e grande
incentivadora nos momentos de dificuldade.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à Deus, por orientar-me em todos os passos da minha vida e manter-me firme nas grandes dificuldades da vida,

ao meu orientador Prof. Dr. Rogério Pinto Mota pela confiança e oportunidade a mim oferecida na realização deste trabalho,

ao meu co-orientador Prof. Dr. Emerson Ferreira de Lucena pelo grande apoio, incentivo constante, dedicação e conselhos preciosos sem o qual a realização do trabalho seria muito difícil,

ao Prof. Konstantin, Moreira Junior, Rangel, Conejo, Batista, RC Deus, Nishime, Kodaira, Campos, Alberto, Renato e Eliseu Cavalini pela colaboração na preparação e obtenção dos filmes, uso dos equipamentos e coleta de dados,

ao Prof. Dr. Elson de Campos, que após indicação do Major Joaquim Tavares, recebeu-me e orientou-me no primeiros passos à realização de um trabalho científico,

ao Major Joaquim Tavares, *in memoriam*, do Instituto de Aeronáutica e Espaço, pelo incentivo e ajuda quando manifestei meu desejo de realizar um projeto científico,

aos amigos e companheiros Clayton Alves, Jorge Mendes Junior, Eduardo Libanoro, Elaine Satie, Amanda e Willian, da Escola de Especialistas de Aeronáutica, pelo apoio e motivação constantes em meio às dificuldades do dia-a-dia do ambiente castrense,

aos amigos da primeira turma de Engenharia Mecânica Noturna da UNESP-FEG, a minha turma de faculdade, pela amizade e oportunidade de compartilhar uma parte da minha vida nos seis anos de convívio acadêmico, e de forma especial aos amigos Fernando Scarparo, Anderson Camisotti, Keurrie, Paulo Anchieta, Cristian e Marcelo,

aos meus pais Elizaneth e Valdir, minhas irmãs Sílvia e Anita, meu cunhado Robson e meus sobrinhos Júlia, João Pedro e Artur, minha família querida que norteiam meu caminho,

e à minha esposa Márcia, incentivadora voraz e fonte inspiradora que não me deixava esmorecer, quaisquer que fossem as dificuldades, e ao meu(minha) filho(a), que nas suas primeiras semanas de vida no ventre materno, me proporcionou uma alegria que só a paternidade pode proporcionar e renovou minhas forças na labuta final.

“Há mais coisas no céu e na terra,
Horácio, do que sonhas a tua filosofia.”

William Shakespeare

SIQUEIRA, M. B. Caracterização de filmes finos polimerizados por plasma a partir dos monômeros acetileno e hexametildisilazano e posteriormente expostos a descargas com barreira dielétrica. 57f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

RESUMO

Dois grupos de filmes finos foram feitos por polimerização em plasma, um a partir do HMDSN e outro a partir do C_2H_2 sob, respectivamente, uma pressão de 4Pa e de 10Pa e em um mesmo reator de aço inoxidável. A descarga foi excitada por rádio-frequência (13,56MHz) durante 15 minutos para a polimerização a partir do C_2H_2 e 1 hora no caso do HMDSN. Posteriormente, esses filmes foram tratados por DBD produzida por uma fonte alternada (60 Hz) com pico de voltagem de 35kV. O tempo de tratamento para os filmes feitos a partir do acetileno foi de 1 a 5 minutos e de 2 a 10 minutos para os filmes a partir do HMDSN. Os filmes foram caracterizados quanto à estrutura molecular por meio de FTIR, a topografia por microscopia de força atômica e a molhabilidade por ângulo de contato. As medidas de ângulo de contato dos filmes feitos a partir do C_2H_2 após a exposição à DBD inicialmente apresentaram valores próximos de zero independente do tempo de tratamento. Posteriormente, esses valores aumentaram estabilizando em 30°, 45° e 54°, respectivamente, para 1, 3 e 5 minutos de tratamento. Esses valores são todos menores que o medido antes do tratamento, ou seja, 60°. Já no caso do HMDSN, o ângulo de contato médio, logo após o DBD, foi de 57°, 60° e 71°, respectivamente, para 5, 10 e 2 minutos de tratamento. Esses valores também aumentaram com o passar do tempo estabilizando próximo de 90° e abaixo dos 97° medidos antes do tratamento. Os espectros no infravermelho dos dois grupos de filmes indicaram alterações na estrutura molecular, contudo, sem a introdução de novos grupos funcionais. O filme feito a partir do C_2H_2 logo após a deposição apresentou uma rugosidade média igual a 64nm – menor que os 70nm do substrato. Com o aumento do tempo de tratamento, esse valor chegou a ser igual a 152nm. Já no caso do HMDSN, logo após a deposição o filme apresentou rugosidade média igual a 4nm para 5 minutos de tratamento. Com o aumento do tempo de exposição à DBD, esse valor chegou a ser igual a 15nm para 7,5 minutos de tratamento.

PALAVRAS-CHAVE: Filmes finos. Plasma. Hexametildisilazano. Acetileno. Descarga por Barreira Dielétrica.

SIQUEIRA, M. B. **Characterization of thin films polymerised by plasma from acetylene e do hexamethyldisilazane monomers and after exposed to dielectric barrier discharge (DBD)**. 57f. Dissertation (Master degree in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

ABSTRACT

Two thin film groups were made by plasma polymerization from HMDSN at 4 Pa and C_2H_2 at 10 Pa. Both groups were made in the same stainless steel reactor. The discharge was produced by radio-frequency (13.56 MHz) during 15 minutes for polymerization from C_2H_2 and 1 hour for HMDSN. Thereafter, the films were exposed to DBD produced by an AC power supply at a frequency of 60 Hz with 35 kV of peak voltage. The time for treatment of films made from acetylene is from 1 to 5 minutes and from 2 to 10 minutes for films made from HMDSN. The film characteristics were evaluated from some techniques. Thus, molecular structure was characterized by FTIR, topography by atomic force microscopy and wettability by contact angle. After DBD exposure, contact angle measurements obtained on the films made from the C_2H_2 initially presented values close to zero no matter what the time for treatment was used. Thereafter, these values increased to 30° , 45° and 54° , respectively, for 1, 3 and 5 minutes for treatment. All these values are smaller than the ones measured before treatment (60°). After DBD, the films from HMDSN showed 57° , 60° and 71° , respectively, for 5, 10 and 2 minutes for treatment. As time went by, these values also increased to 90° , which is lower than measurements made before treatment (97°). The FTIR spectrum from two film groups showed changes in molecular structure, however without introducing new functional groups. After deposition, the films made from acetylene presented an average surface roughness equal to 64 nm, which is lower than the substrate surface (70 nm). As time for treatment increase, this value became equal to 152 nm. On the other hand, the films from HMDSN after deposition presented an average roughness equal to 4 nm for 5 minutes for treatment. After treatment, these films showed an average roughness equal to 15 nm for 7,5 minutes for treatment.

KEYWORDS: Thin films. Plasma. Hexametildisilazane. Acetylene. Dielectric barrier discharge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Esquema das reações no processo de polimerização a plasma.....	17
Figura 2 –	Mecanismo geral de polimerização em plasmas ou <i>CAP model</i>	18
Figura 3 –	Número de consultas ao ISI <i>Web of Knowledge</i> a partir da expressão de busca “ <i>atmospheric plasma</i> ” e “ <i>deposition coatings</i> ”.....	20
Figura 4 –	Configuração de um DBD com placas paralelas	22
Figura 5 –	Voltagem de ruptura em função do produto pressão e distância entre eletrodos para o ar, Ar, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O e He.....	24
Figura 6 –	Sistema para polimerização em plasma.....	27
Figura 7 –	Foto do sistema de polimerização em plasma.....	27
Figura 8 –	Esquema experimental usado para tratamento por DBD.....	29
Figura 9 –	Foto do sistema de tratamento por DBD.....	29
Figura 10 –	Ângulo de contato entre o líquido e a superfície.....	30
Figura 11 –	Superfície hidrofóbica ($\theta > 90^\circ$) e superfície hidrofílica ($\theta < 90^\circ$).....	30
Figura 12 –	Forças capilares atuantes nas interfaces líquido-vapor (LV), sólido-vapor (SV) e sólido-líquido (SL).....	31
Figura 13 –	Diagrama de forças entre a ponteira do cantilever e a superfície de uma amostra em função da distância que os separa.....	33
Figura 14 –	Diagrama de um sistema de imageamento por microscopia de força atômica.....	34
Figura 15 –	Representação dos parâmetros utilizados na determinação da absorção integrada de uma banda de absorção qualquer.....	36
Figura 16 –	Espectros de FT-IR de filmes finos produzidos a partir de a) plasmas de C ₂ H ₂ e, posteriormente, expostos a DBD com ar atmosférico durante b) 1, c) 3, d) 5 minutos.....	38
Figura 17 –	FTIR dos filmes de hexametildisilazano sem e com o tratamento por DBD.....	39
Figura 18 –	Superfície do substrato antes da exposição ao DBD.....	40
Figura 19 –	Superfície do filme polimerizado a partir do acetileno após exposição durante 1 minuto ao DBD de 15W a 4Pa.....	40
Figura 20 –	Superfície do filme polimerizado a partir do acetileno após exposição durante 2 minutos ao DBD de 15W a 4Pa.....	41

Figura 21 – Superfície do filme polimerizado a partir do acetileno após exposição durante 3 minutos ao DBD de 15W a 4Pa.....	41
Figura 22 – Superfície do filme polimerizado a partir do acetileno após exposição durante 4 minutos ao DBD de 15W a 4Pa.....	42
Figura 23 – Superfície do filme polimerizado a partir do acetileno após exposição durante 5 minutos ao DBD de 15W a 4Pa.....	42
Figura 24 – Rugosidade média dos filmes polimerizados a partir do acetileno em função da exposição à DBD.....	43
Figura 25 – Topografia típica do substrato de vidro sobre o qual ainda não foi depositado o filme polimerizado a partir do HMDSN.....	44
Figura 26 – Topografia típica do filme logo após ser polimerizado a partir do HMDSN.....	44
Figura 27 – Topografia típica do filme polimerizado a partir do HMDSN após ser exposto durante 2 minutos a DBD.....	45
Figura 28 – Topografia típica do filme polimerizado a partir do HMDSN após ser exposto durante 5 minutos a DBD.....	45
Figura 29 – Topografia típica do filme polimerizado a partir do HMDSN após ser exposto durante 7,5 minutos a DBD.....	46
Figura 30 – Topografia típica do filme polimerizado a partir do HMDSN após ser exposto durante 10 minutos a DBD.....	46
Figura 31 – Rugosidade quadrática média dos filmes de HMDSN em função da exposição a DBD.....	47
Figura 32 – Ângulos de contato dos filmes polimerizados a partir do acetileno e expostos ao ambiente após o tratamento ao DBD. Os filmes foram produzidos a 15 W e 4 Pa. A curva a) corresponde ao filme sem tratamento e as curvas b), c) e d) aos filmes tratados, respectivamente, a 1, 3 e 5 minutos.....	48
Figura 33 – Ângulos de contato dos filmes após a exposição ao DBD durante a) 2, 5 e 10 minutos e em destaque b) durante 5 minutos.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBD	Descarga por Barreira Dielétrica
HMDSN	Hexametildisilazano
PPA	Plasma a Pressão Ambiente
ISI	Institute for Scientific Information
EITF	Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier
AC	Alternating Current
CCD	Charge Coupled Device
SPM	Scanning Probe Microscopy
MFA	Microscopia por Força Atômica

LISTA DE SÍMBOLOS

K	Kelvin
μm	micrômetro
eV	elétron volt
bar	10^5 bária
cm	centímetro
$^{\circ}\text{C}$	graus centígrados
mm	milímetros
s	segundo
m^3	metro cúbico
Pa	pascal
W	watts
Hz	hertz
nm	nanômetro
mTorr	miliTorr
$^{\circ}$	graus (amplitude angular)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	POLIMERIZAÇÃO POR PLASMAS	16
3	PLASMA A PRESSÃO AMBIENTE	20
4	MONÔMEROS	25
4.1	HEXAMETILDISILAZANO – HMDSN	25
4.2	ACETILENO – C ₂ H ₂	25
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
5.1	SUBSTRATOS	26
5.2	DEPOSIÇÃO DOS FILMES	26
5.3	DESCARGA POR BARREIRA DIELÉTRICA	28
6	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	30
6.1	MOLHABILIDADE	30
6.2	RUGOSIDADE E MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE	32
6.3	ESTRUTURA MOLECULAR	34
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
7.1	ESTRUTURA MOLECULAR	37
7.1.1	Filmes polimerizados em plasma e expostos a DBD – Monômero Acetileno	37
7.1.2	Filmes polimerizados em plasma e expostos a DBD – Monômero HMDSN	38
7.2	TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO FILME	39
7.2.1	Filmes polimerizados em plasma e expostos a DBD – Monômero Acetileno	39
7.2.2	Filmes polimerizados em plasma e expostos a DBD – Monômero HMDSN	43
7.3	MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO	47
7.3.1	Filmes polimerizados em plasma e expostos a DBD – Monômero Acetileno	47
7.3.2	Filmes polimerizados em plasma e expostos a DBD – Monômero HMDSN	49
8	CONCLUSÕES	51
9	PERSPECTIVAS	52
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1 INTRODUÇÃO

Filmes finos oriundos da polimerização em plasmas podem ser feitos a partir do hexametildisilazano (HMDSN) e do acetileno (C_2H_2) e apresentam valores diferentes (CHEN et al., 2008) de molhabilidade, permeabilidade, condutividade e biocompatibilidade da superfície sobre a qual são depositados. No caso do HMDSN, a obtenção de polímeros só é conseguida em plasmas (YANG et al., 2009). Esses polímeros possuem alto grau de entrelaçamento e ramificação (crosslinking) e são inertes a ácidos e bases (MERCHE et al., 2012).

As aplicações tecnológicas dos filmes finos polimerizados a partir do monômero HMDSN englobam a indústria eletroeletrônica, o empacotamento de alimentos (FRACASSI et al., 1993; GIL et al., 2011; SCHMIDT-SZALOWSKI, 2000; BOSCHER et al., 2010; BOSCHER et al., 2011; DEBRABANDERE et al., 2011; EIB et al., 1980) e a obtenção de superfícies com ângulos de contato maiores que 150° (YANG, 2009).

Já os filmes produzidos a partir do acetileno, ou de outros hidrocarbonetos, incluem aplicações tribológicas e uso como camadas de passivação (BLEECKER et al., 2006; BENEDIKT, 2010).

Até o momento não foi identificado na literatura pesquisada o uso de alguma técnica de tratamento desses filmes finos a não ser em (KAYAMA et al., 2012). O uso de técnicas de tratamentos superficiais faz surgir novas aplicações tecnológicas a esses filmes, associando as vantagens da “nova superfície” sem a modificação do substrato sobre o qual o mesmo foi depositado.

Uma dessas técnicas de tratamento é a exposição a Descargas por Barreira Dielétrica (DBD). A DBD, como forma de tratamento, usualmente é utilizada na ativação de uma superfície com objetivo de aumentar a aderência da mesma com um filme feito também em plasma (MERCHE et al., 2012). Essa superfície normalmente é de um metal, um polímero feito por via convencional, vidros ou tecidos. Processos que envolvem o uso de DBD possuem a vantagem de serem economicamente de baixo custo devido não ser necessário o uso de sistemas de vácuo. Ao aumentar as dimensões dos sistemas experimentais de DBD, é possível manter as mesmas características da descarga por meio de variações na amplitude da tensão utilizada para produzir a DBD afetando apenas a quantidade filamentos e não as propriedades individuais da microdescarga. Assim os sistemas de DBD podem ser pesquisados em uma escala menor antes do seu uso em escala industrial (KOGELSCHATZ,

ELIASSON, EGLI, 1997). Isto confere maior confiabilidade na adaptação desses sistemas em indústrias.

As modificações da superfície após tratadas por DBD de filmes finos de polímeros feitos em plasmas, bem como a compreensão dos mecanismos envolvidos nesse processo faz com que uma nova linha de pesquisa seja estabelecida.

Portanto, adotando a abordagem de que o filme fino também pode ser tratado, este trabalho tem por objetivos

- depositar filmes finos provenientes da polimerização em plasmas do HMDSN e do C_2H_2 sobre substratos de vidro e alumínio;
- tratar esses filmes sob diferentes tempos de exposição à DBD;
- comparar a estrutura molecular, a topografia e a molhabilidade desses filmes antes e depois da exposição à DBD.

2 POLIMERIZAÇÃO POR PLASMAS

Não é somente os polímeros depositados por métodos convencionais podem ser tratados por plasma, filmes polimerizados por plasma também podem ser tratados a plasma. Os polímeros produzidos pelo processo convencional são feitos a partir de reações químicas envolvendo catalisadores que permitem a união das unidades monoméricas umas as outras, sem nenhuma alteração, formando extensas cadeias poliméricas chamadas macromoléculas. Nesse processo o termo monômero dá nome a unidade molecular repetida em cadeias poliméricas convencionais. Já a amostra polimérica feita em plasmas é obtida pela deposição das espécies ativas presentes no plasma sobre uma superfície em contato com o mesmo criando um filme fino inerte a meios básicos e ácidos (D'AGOSTINO et al., 1992; YASUDA, 1985).

A distribuição entrelaçada e ramificada (crosslinking) das cadeias poliméricas dos filmes finos ocorre devido o meio onde é polimerizado consistir de um agregado de elétrons, íons, radicais, espécies excitadas e espécies neutras em movimento desordenado e macroscopicamente neutro (D'AGOSTINO, 2013; LIEBERMAN, 2003). Esse conjunto está a uma pressão menor que a atmosférica e está exposto a um campo elétrico. A energia do campo elétrico é transferida para os elétrons livres que, acelerados, colidem com moléculas, eletrodos e outras superfícies internas da câmara. Nesse tipo de plasma, a temperatura dos elétrons ($T_e \approx 10^5 K$) é muito maior do que as espécies mais pesadas do plasma (átomos, moléculas, íons) cuja temperatura é aproximadamente igual à temperatura ambiente, ou seja, a condição termodinâmica em que se encontra o plasma é de não-equilíbrio. As colisões inelásticas entre os elétrons e as moléculas geram mais elétrons, assim como íons, radicais livres e moléculas em estado excitado que interagem, física ou quimicamente, com as superfícies expostas ao plasma e entre si permitindo aplicações como o tratamento e deposição em superfícies expostas ao plasma (BOGAERTS et al., 2002; WAGNER et al., 2003).

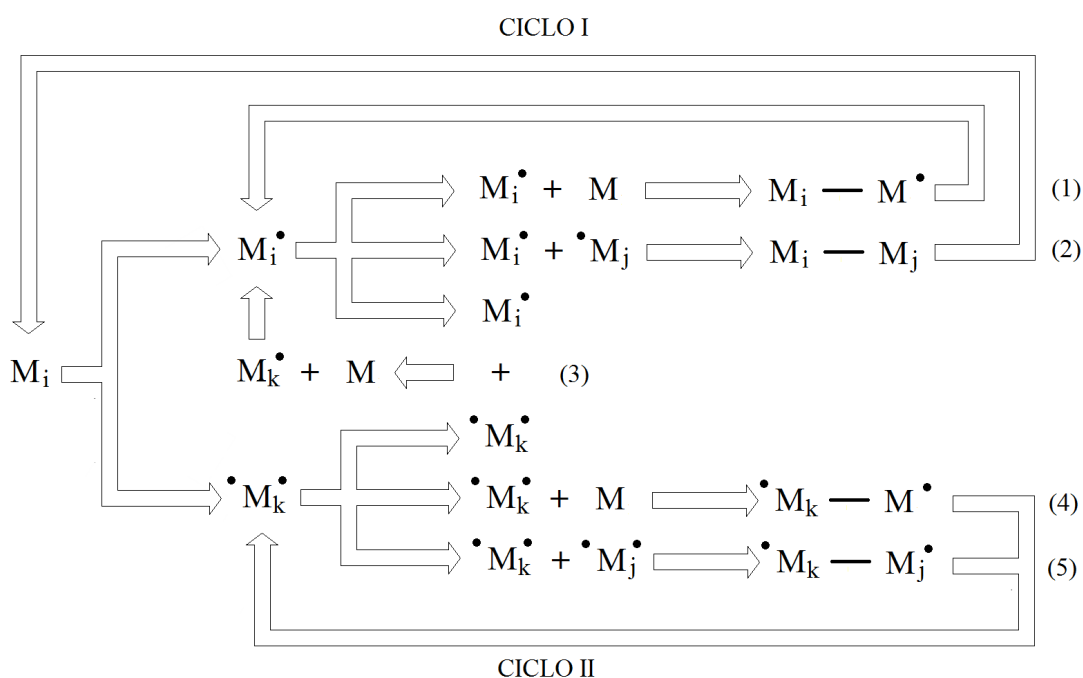
O número de reações é dependente dos parâmetros externos a descarga tais como o gás ou vapor precursor (que define o ambiente químico do plasma), pressão do tipo de excitação (contínua ou alternada) e da forma geométrica do reator (MERCHE et al., 2012).

Entre as espécies presentes no plasma, uma assume um papel muito importante no processo de polimerização: os radicais livres (D'AGOSTINO, 1990). Experiências realizadas por (SHEN & BELL; 1979) mostram que a concentração de radicais livres é de 5 a 6 ordens

de grandeza maior que a de íons e que a variação dessa espécie está relacionada ao crescimento do filme.

Para explicar a formação de polímeros a partir das reações envolvendo radicais livres Yasuda em 1985 estabeleceu o princípio de crescimento da cadeia através de várias etapas de reações rápidas mostradas na Figura 1 (SHIOSAWA,1992).

Figura 1: Esquema das reações no processo de polimerização a plasma.



Fonte: (SHIOSAWA,1992)

Na Figura 1, M representa a molécula do monômero no interior da câmara ou outro produto resultante de dissociações. As espécies que participam da reação química criam uma ligação covalente e são representadas por $M \cdot$ (espécies monofuncionais) e por $\cdot M$ (espécies difuncionais). Os índices i , j e k são indicativos da diferença de tamanho das espécies envolvidas na reação.

Na Figura 1 observa-se que o polímero formado contém duas vias em que ocorrem as etapas de formação do polímero. O ciclo I corresponde a reações de radicais livres monofuncionais e o ciclo II corresponde a radicais livres difuncionais ou multifuncionais.

As reações 1 e 4 são essencialmente as mesmas e correspondem à primeira etapa de propagação de reação pelo mecanismo de adição, isto é, uma espécie monofuncional ou difuncional reage com uma neutra resultando em uma espécie maior monofuncional (ou difuncional) respectivamente.

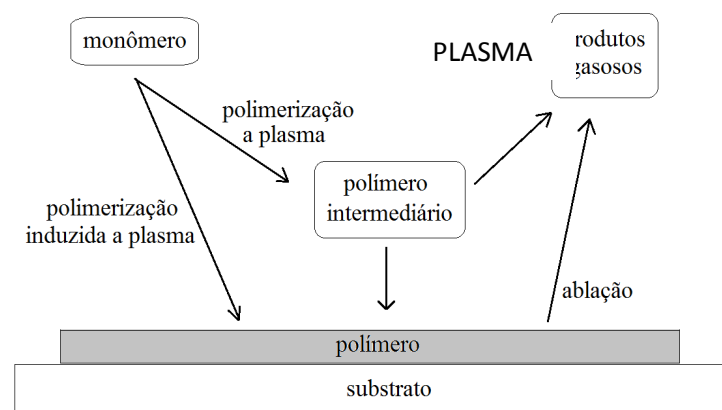
As reações 2 e 3 são um processo de terminação pelo mecanismo de recombinação. A diferença entre elas é que o reagente da última é um bifuncional. A reação 5 é uma combinação de dois bifuncionais intermediários.

As espécies ativadas $M^\bullet$ que podem reagir de acordo com 2 e 5 não necessariamente precisam ser radicais livres. As reações entre as espécies iônicas também podem ser representadas por esse mesmo esquema ($M_i^+ + M_k^- \rightarrow M_i - M_k$).

A concentração desses fragmentos no volume da descarga, onde predominantemente ocorre a polimerização, pode ser relacionada a parâmetros externos a descarga de forma a estabelecer as melhores condições de formação do filme. Entre esses parâmetros estão a potência fornecida à descarga, a temperatura do substrato, a pressão na câmara e o fluxo do monômero que por sua vez está relacionado a geometria do sistema.

Mais tarde em 1999, Yasuda complementou essa abordagem desenvolvendo o *Competition ablation-polymerization model (CAP model)* (YASUDA, 1999). Neste modelo (Figura 2), o processo de polimerização em plasmas é resultante entre dois processos que ocorrem concomitantemente: a ablação e a polimerização. A formação do filme (polimerização) ocorre por diferentes vias.

Figura 2: Mecanismo geral de polimerização em plasmas ou *CAP model*



Fonte: (MOTA, 1985; MERCHE et al, 2012; YASUDA et al., 1999).

Na **polimerização induzida por plasma** a formação de um polímero pode ocorrer a partir da união de certas unidades moleculares muito semelhantes ao monômero original, que são geradas por um baixo processo de fragmentação produzido pelo plasma, e que contêm energia que podem desencadear a polimerização semelhante ao processo convencional. Na **polimerização a plasma** o processo de fragmentação é maior resultando no surgimento de

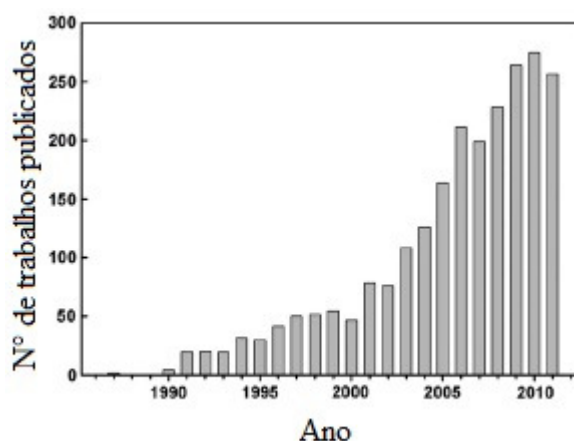
radicais livres. Essa espécie ativa se recombinará formando um polímero intermediário (MOTA, 1985) cuja estrutura molecular é diferente do monômero original. Outra característica da polimerização em plasmas está na possibilidade de liberação de subprodutos na fase gasosa (MOTA, 1985).

Além do processo de formação do polímero, o plasma permite removê-lo. A ablação é o mecanismo em que espécies ativas do plasma removem materiais depositados e/ou limpam as superfícies expostas ao plasma. Esse termo engloba dois processos: *sputtering* (físico) e *etching* (químico). O processo de *sputtering* é feito por transferência de *momentum* de espécies do plasma para átomos da superfície do material. Os íons pesados, ao colidirem com os átomos da superfície do material exposto ao plasma, transferem energia, resultando em deslocamentos, ou são ejetados para a fase gasosa. No processo de *etching* espécies reativas do plasma atuam em átomos da superfície resultando em espécies voláteis e arrastadas da câmara pelo sistema de vácuo. A espessura formada do filme é a diferença entre os processos de polimerização e ablação.

3 PLASMA A PRESSÃO AMBIENTE (PPA)

O processo de produção de ozônio, criado por Siemens em 1857 (MERCHE et al., 2012), é o primeiro exemplo de aplicação de descargas a pressão ambiente que se tem notícia. Um grande desenvolvimento sobre as pesquisas envolvendo essa descarga ocorreu na década de 90 com um crescimento constante no interesse por elas como se pode ver pelo número de trabalhos publicados levantados em uma pesquisa na base de dados ISI *web of knowledge* a partir das expressões “*atmospheric plasma*” e “*deposition coatings*” realizada por (MERCHE et al., 2012) e representada na Figura 3. Essa descarga mostra-se de grande interesse em processos de deposição de filmes assistidos a plasma uma vez que se consegue filmes sem o uso de solventes orgânicos cujo impacto ambiental é considerável, o custo é baixo, não há necessidade de uso de sistemas de bombeamento para reduzir a pressão e os substratos sobre os quais podem ser depositados filmes vão desde metais até plásticos e tecidos. Além disso, as PPA’s podem ser usadas para ativação de superfície do substrato para auxiliar na aderência de filmes.

Figura 3 Número de consultas ao ISI *web of knowledge* a partir da expressão de busca “*atmospheric plasma*” e “*deposition coatings*”.



Fonte: (MERCHE et al., 2012)

Num processo PPA um gás está parcialmente ionizado a pressão ambiente. É possível obter descargas a pressão ambiente filamentosas ou homogêneas. Esta última pode se apresentar em dois regimes: *glow* ou Townsend (ZHOU et al., 2012, PIETSCH, 2001, MERCHE et al., 2012). A descarga em regime filamentar normalmente pode resultar em filmes com uma topografia não homogênea ao contrário da produzida em descargas PPA do

tipo Townsend ou *glow*. No entanto, a descarga filamentar pode ser obtida em uma maior faixa de operação do que as PPA's do tipo Townsend ou *glow*. Ao atingir a tensão de ruptura do gás entre os eletrodos, o campo elétrico produzirá um grande número de filamentos de corrente ou microdescargas (KOGELSCHATZ, ELIASSON, EGLI, 1997). Este tipo de descarga é chamado de Descarga por Volume (*Volume Discharge*) (PIETSCH, 2001). No modo filamentar a condutividade elétrica do plasma está restrito às microdescargas.

Na presença de arcos, essas descargas estão em equilíbrio térmico, ou seja, há um maior número de colisões elásticas devido ao menor livre caminho médio que favorecem a homogeneização da temperatura entre as espécies componentes do plasma (MERCHE et al., 2012) e uma diminuição das colisões inelásticas, estas últimas as principais responsáveis pelo surgimento das espécies reativas que originarão o filme e os íons.

Para evitar a formação de arcos, uma estratégia normalmente utilizada é a aplicação de tensões pulsadas entre os eletrodos dos sistemas experimentais para limitar o tempo em que os elétrons são acelerados em uma única direção.

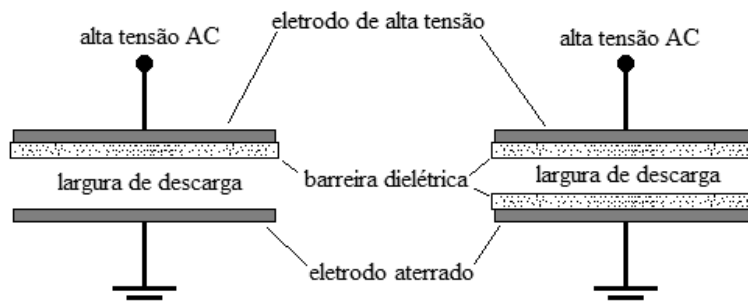
Cada filamento possui um formato cilíndrico com um raio médio de 100 μ m e espalhando-se na superfície do dielétrico (KOGELSCHATZ, ELIASSON, EGLI, 1997). A duração de cada microdescarga é igual ou menor que 100 μ s.

Cada descarga filamentar fornece elétrons com alta energia e o processo de formação da microdescarga é caracterizado pela multiplicação e aceleração desses elétrons. Os elétrons energéticos serão os responsáveis pela ionização, excitação e dissociação das espécies neutras no interior do filamento (geração de ozônio, destruição de elementos poluentes em superfícies ou espaço, tratamento de superfície, etc) (KOGELSCHATZ, ELIASSON, EGLI, 1997; ELIASSON, KOGELSCHATZ, 1991). Toda atividade ocorre no interior das microdescargas. Podemos considerar que cada filamento funciona como um reator de tamanho reduzido (KOGELSCHATZ, ELIASSON, EGLI, 1997).

As descargas a pressão atmosférica que apresentam na sua configuração a presença de dielétricos entre os eletrodos são chamadas Descargas por Barreira Dielétrica (DBD), ou descarga silenciosa (KOGELSCHATZ, 2003). A configuração mais comum para gerar a descarga é formada por duas placas metálicas planas e paralelas entre si, como ilustrado na Figura 4 (KOGELSCHATZ, ELIASSON, EGLI, 1997; KOGELSCHATZ, 2003). Materiais dielétricos mais utilizados são vidro, quartzo e placas cerâmicas que são materiais com baixa perda e alta resistência à ruptura dielétrica (KOGELSCHATZ, ELIASSON, EGLI, 1997). A inserção dos dielétricos tem por objetivo não favorecer a formação de arco por meio da acumulação de elétrons em um dos eletrodos e assim diminuir a diferença de potencial e,

portanto, o campo elétrico no qual os elétrons são acelerados. O dielétrico, no DBD, limitará a quantidade de carga e energia transportada em cada microdescarga e distribuirá todos os filamentos uniformemente sobre toda a área do eletrodo (KOGELSCHATZ, ELIASSON, EGLI, 1997).

Figura 4 Configuração de um DBD com placas paralelas.



Fonte: (KOGELSCHATZ, 2003)

A camada dielétrica permite que a descarga possa ser feita em pressões na ordem de 0,1 a 10 bar (ELIASSON, KOGELSCHATZ, 1991) como também mantém o desequilíbrio térmico entre as espécies presentes na microdescarga e assim favorece a manutenção de espécies ativas nas mesmas. Uma das principais vantagens do DBD é a operação a pressão atmosférica evitando a utilização de sistemas de formação de vácuo no interior do reator (PIETSCH, 2001).

Os processos de fragmentação nas DBD's é influenciada pela variação da frequência ou da amplitude da tensão aplicada (PIETSCH, 2001; KOGELSCHATZ, 2003; WAGNER et al, 2003). As DBD's podem operar em tensão alternada de alguns Hz a milhares de Hz. A amplitude da tensão é proporcional a quantidade de filamentos sob a área do eletrodo (PIETSCH, 2001). Ao aumentar as dimensões dos sistemas experimentais de DBD, é possível manter as mesmas características da descarga por meio de variações na amplitude da tensão utilizada para produzir a DBD afetando apenas a quantidade filamentos e não as propriedades individuais da microdescarga. Por conta disto um reator de laboratório pode ter suas dimensões aumentadas para aumentar sua capacidade e atender a uma demanda industrial sem afetar as características da microdescarga.

Os sistemas experimentais utilizados a pressão ambiente também podem ser adaptados para baixa pressão. Isso permite a utilização do DBD com um ambiente rico em gases com estados metaestáveis. A existência desses estados metaestáveis neutros permite a melhor

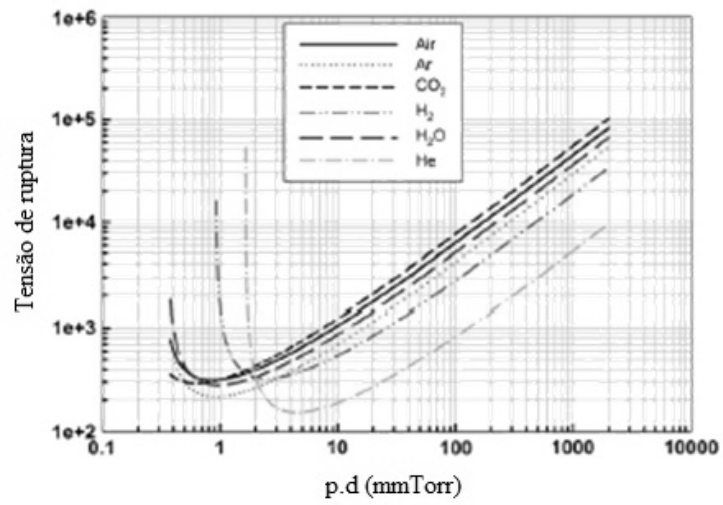
homogeneização da descarga uma vez que elementos nesse estado não são influenciados pelo campo elétrico e, portanto, podem melhor se distribuir por todo meio. Nesses estados metaestáveis neutros esses átomos não são sensíveis ao campo elétrico podendo, portanto, se deslocar livremente no plasma e só decaindo por meio de processo colisional que fará surgir mais elétrons e produzir outras espécies ativas. Por exemplo, o He é usualmente empregado para se obter descargas mais homogêneas por possuir estados metaestáveis de maiores valores com 19,82eV correspondendo ao estado 2^3S (He^*) e 20,62eV correspondendo ao estado 2^1S (He_2^*). As vias mais comuns de reação envolvendo os estados metaestáveis do hélio (He^*) são apresentadas nas equações de (6) a (9).



Outra escolha normalmente empregada é o Ar. Ele possui estados metaestáveis com 11,5eV (3P_2) e 11,7eV(3P_0) com tempos de vida menores que o He e, portanto, apresentando maior dificuldade para se obter uma descarga homogênea. Em aplicações industriais apresenta grande aplicabilidade devido ao menor custo de obtenção que o He.

Outra razão para se utilizar gases nobres é o menor valor de voltagem de ruptura, e conseqüentemente o consumo de energia, para um mesmo valor do parâmetro definido pelo produto pressão e distância entre eletrodos utilizada na descarga. O gráfico apresentado na Figura 5 relaciona a tensão de ruptura e o parâmetro definido pelo produto pressão e distância de alguns gases utilizados onde pode-se observar que menores valores são obtidos para o argônio (Ar) e o hélio (He).

Figura 5 Voltagem de ruptura em função do produto pressão e distância entre eletrodos para o ar, Ar, CO₂, H₂, H₂O e He.

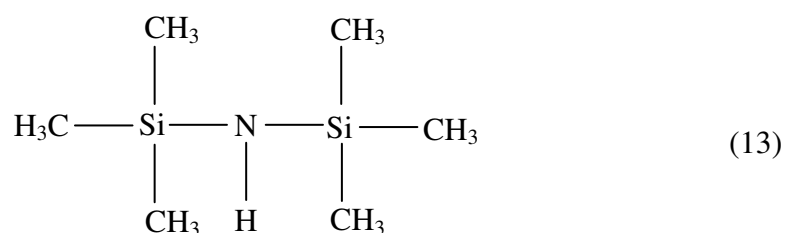


Fonte: (MERCHE et al., 2012)

4 MONÔMEROS

4.1 HEXAMETILDISILAZANO – HMDSN

O monômero HMDSN, cuja fórmula molecular é dada por $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ e apresentada na fórmula estrutural 13, possui ligações N-H, Si-N, C-H e Si-C com energias de ligação iguais à 3,4eV; 3,4eV; 4,3eV e 4,6eV respectivamente de modo que as ligações N-H e Si-N são mais facilmente rompidas do que as ligações C-H e Si-C. O HMDSN utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa Alderich com 99,9% de pureza.



4.2 ACETILENO – C_2H_2

O monômero acetileno cuja fórmula molecular é dada por C_2H_2 é apresentada na fórmula estrutural 14 e possui ligações C-H e tripla carbono com energias de ligação iguais a 3,4eV e 9,97eV, respectivamente. O C_2H_2 utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa Alderich com 99,9% de pureza.



5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 SUBSTRATOS

Foram utilizados substratos de vidro e silício para permitir realizar as medidas de topografia por microscopia de força atômica; de alumínio para estrutura molecular por espectroscopia infravermelha com Transformada de Fourier (EITF) e de vidro para molhabilidade. Todos os substratos utilizados têm formato retangular e de dimensões iguais a 1 cm x 1,5 cm.

Todos os substratos passaram por um processo de limpeza da superfície. Esse procedimento foi realizado com o uso de detergente químico seguido de álcool etílico. Em seguida os substratos foram mergulhados em acetona e expostos por 10 minutos a ultrassom. Uma nova limpeza foi feita com álcool isopropílico seguida por nova exposição ao ultrassom por 10 minutos. Finalizando o processo os substratos foram deixados em uma estufa a 80°C para secagem.

5.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Os filmes provenientes dos monômeros HMDSN e C_2H_2 foram feitos num sistema a vácuo pertencente ao laboratório de Plasmas e Aplicações da UNESP de Guaratinguetá, cujo esquema é mostrado na Figura 6 e uma fotografia do reator e seus acessórios são mostrados na Figura 7.

O plasma onde o processo de polimerização ocorre é produzido dentro de um reator de aço inoxidável de formato cilíndrico, medindo 210mm de diâmetro por 240mm de altura. Possui oito entradas simetricamente distribuídas ao seu redor, quatro com 30mm e as outras com 100 mm de diâmetro. Os eletrodos do reator, em aço inoxidável, são internos, circulares, planos e paralelos e com cerca de 90 mm de diâmetro. O sistema permite alterar o espaçamento entre eles por meio do ajuste da altura do eletrodo inferior também usado como porta-substrato. O eletrodo superior é refrigerado a água para evitar o aquecimento excessivo durante a descarga.

Figura 6 Sistema para polimerização em plasma.

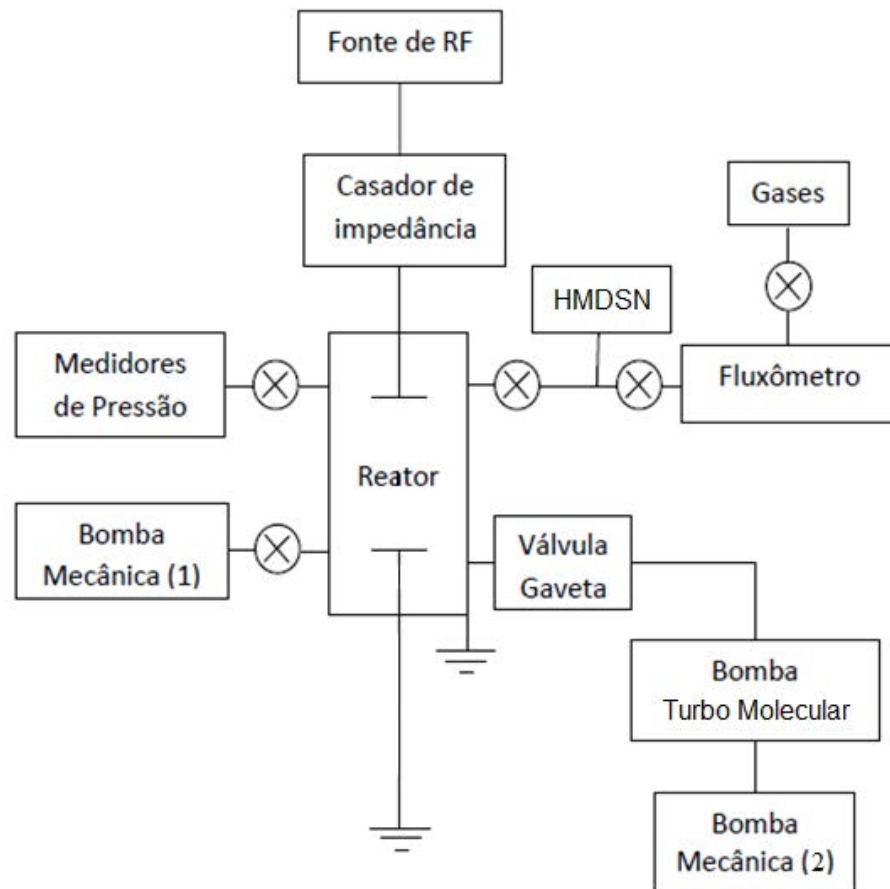


Figura 7 Foto do sistema de polimerização em plasma.



No esquema do sistema de polimerização ilustrado na figura 6, observamos que a bomba mecânica (1) de palhetas rotativas, **Edwards E2M18**, com velocidade de bombeamento de $5,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ realiza o primeiro estágio de evacuação da câmara de deposição atingindo pressões de até 10^{-1} Pa . O segundo estágio é atingido por meio da associação de uma bomba mecânica (2) **Edwards RV5**, com velocidade de $1,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ a outra bomba turbo-molecular **Edwards EXT250**, com velocidade de $250 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ de forma a atingir, na câmara de deposição, pressões de até $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ antes da introdução da mistura monômero+oxidante. A bomba mecânica (1) é mantida sempre em funcionamento, durante o processo de polimerização, para efetuar a retirada dos produtos voláteis.

A pressão interna da câmara de deposição é monitorada antes e durante todo o processo de deposição. Inicialmente, a pressão interna é baixada até a ordem de 10^{-3} Pa e monitorada por um medidor **Penning modelo Edwards AIM-S-NW25**. Em seguida o HMDSN ou o acetileno é introduzido na câmara aumentando a pressão até a ordem de 10^{-1} Pa , valor esse monitorado por um medidor **Pirani modelo Edwards Barocel® 658**.

Um gerador de rádio frequência (RF) operando em 13,56 MHz e potência nominal de 0 a 300W foi acoplado a câmara juntamente com um casador de impedância Tokyo HY-Power MB-300TM para minimizar a potência refletida.

O acetileno foi introduzido na câmara através de uma válvula tipo agulha Edwards e o fluxo foi controlado por um fluxômetro. Os filmes polimerizados a partir do acetileno foram depositados a uma pressão de 4 Pa e potência de 15W durante 15 minutos e posteriormente expostos a uma DBD produzida por uma voltagem pico-a-pico de 35 kV na frequência de 60 Hz. O tempo de tratamento variou de 1 a 5 minutos.

O monômero HMDSN foi introduzido na câmara por diferença de pressão entre o recipiente que o continha e a câmara. Os filmes polimerizados a partir do HMDSN foram feitos no mesmo reator mostrado na Figura 7 com 50W de potência e 10 Pa de pressão de operação durante 1 hora. Posteriormente foram expostos a DBD produzida por uma voltagem pico-a-pico de 35 kV na frequência de 60 Hz. O tratamento variou de 2 a 10 minutos.

5.3 DESCARGA POR BARREIRA DIELÉTRICA

O arranjo experimental usado para os tratamentos por DBD está representado na Figura 8, bem como a foto desse sistema na Figura 9.

Figura 8 Esquema experimental usado para tratamento por DBD.

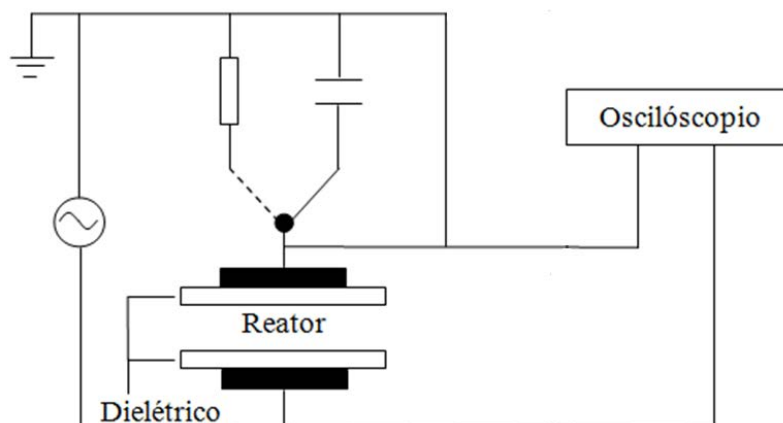
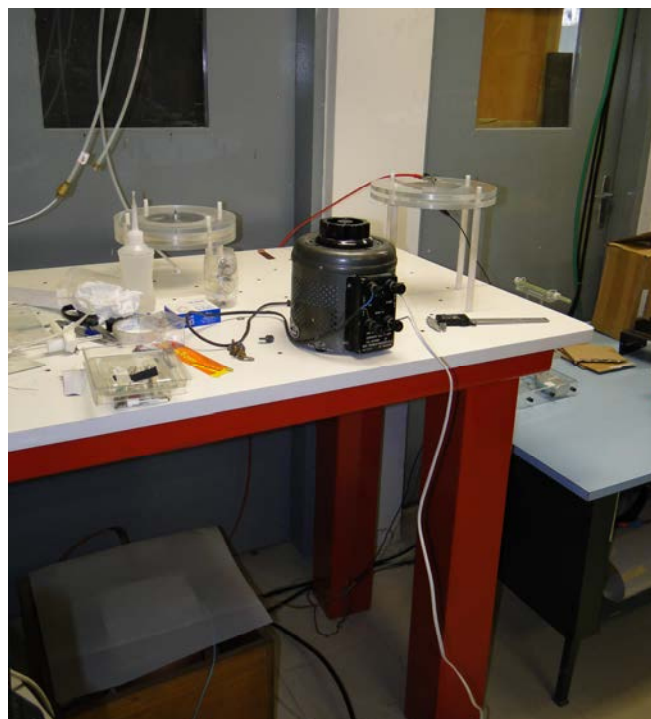


Figura 9 Foto do sistema de tratamento por DBD



O sistema de DBD utilizado apresenta geometria cilíndrica contendo dois eletrodos cobertos com um material dielétrico (vidro). Um dos eletrodos circulares foi aterrado e o outro ligado à alta tensão alternada oriunda de um transformador elevador. A corrente da descarga e a carga nos eletrodos foram monitoradas por meio da queda de tensão em um resistor e capacitor ligados em série com o reator. A forma dos sinais foi observada no osciloscópio enquanto a potência consumida é determinada usando figuras de Lissajous (V-Q) (NISHIME, 2013).

6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

6.1 MOLHABILIDADE

A molhabilidade é a medida da tendência de um líquido de aderir sobre uma superfície sólida. A capacidade de uma superfície ser molhada por um líquido pode ser determinada experimentalmente pela medição do ângulo de contato de uma gota de um líquido (água) repousada sobre a superfície (LUZ, 2008).

O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a tangente à gota do líquido e a tangente à superfície em análise no ponto de contato entre as duas fases, sendo ambas pertencentes ao mesmo plano de simetria da gota (SANTOS, 2010).

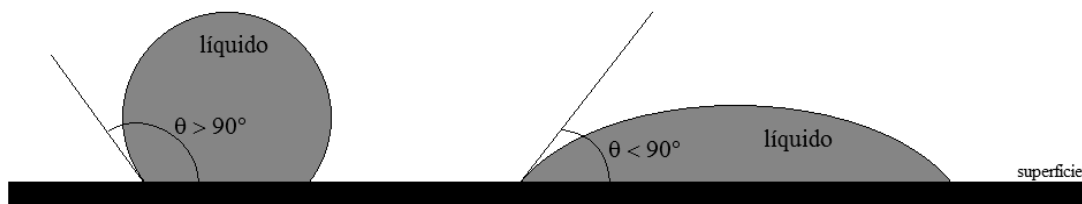
Figura 10 Ângulo de contato entre o líquido e a superfície.



Fonte (LUZ, 2008).

O ângulo de contato permite determinar o caráter hidrofílico da superfície (ângulos maiores do que 90°), ou o caráter hidrofóbico (ângulos de contato menores do que 90°) (FERNANDES, 2004) além de revelar características microscópicas como a energia de superfície e o trabalho de adesão do líquido a superfície (SANTOS, 2010).

Figura 11 Superfície hidrofóbica ($\theta > 90^\circ$) e superfície hidrofílica ($\theta < 90^\circ$)

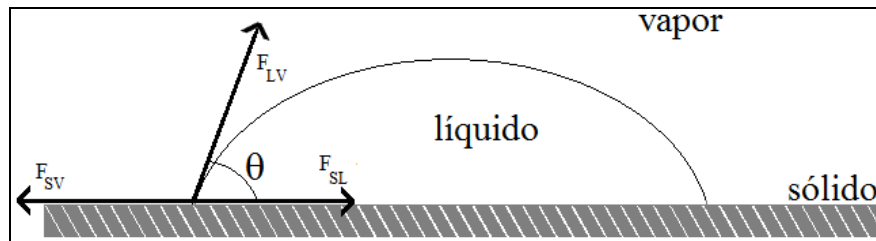


Fonte: (FERNANDES, 2004).

Todos os materiais tendem a assumir um estado que estabeleça a menor relação área superficial/volume, por exemplo, os líquidos buscam assumir a forma esférica, forma esta com a menor razão área/volume. Para um líquido, com um determinado volume, ter uma área superficial maior, trabalho deve ser executado sobre ele, portanto, maiores tensões superficiais garantirão uma maior adesão do líquido sobre a superfície.

Considere uma gota de líquido sobre uma superfície conforme a Figura 12 que representa as forças capilares atuantes no ponto de interação entre as três fases.

Figura 12 – Forças capilares atuantes nas interfaces líquido-vapor (LV), sólido-vapor (SV) e sólido-líquido (SL).



Considerando que o sistema está em equilíbrio

$$F_{SV} = F_{SL} + F_{LV} \cos \theta \quad (15)$$

e que as forças capilares são proporcionais às tensões interfaciais

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta \quad (16)$$

ou seja, o cosseno do ângulo de contato pode ser interpretado como a razão entre $\sigma_{SV} - \sigma_{SL}$ e σ_{LV} .

Portanto, quanto maior a tensão interfacial sólido-líquido, menor será o ângulo de contato e, por consequência, melhor será a adesão do líquido na superfície. Essa expressão é conhecida como equação de Young e não considera a influência de fatores tais como rugosidade e heterogeneidade da superfície, reações entre o líquido e o sólido, atmosfera do ensaio e temperatura.

A avaliação dessa propriedade foi feita por meio de medidas de ângulo de contato realizadas em um Goniômetro modelo **Rammè-Hart 300-F1** do Campus de Guaratinguetá –

UNESP. Este sistema é constituído por uma plataforma para colocação das amostras, uma seringa para colocação dos líquidos, uma câmera CCD e um computador.

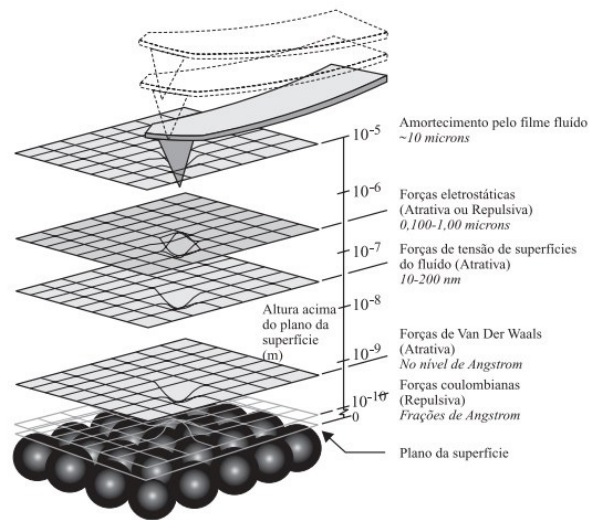
Cada filme polimérico foi caracterizado quanto a molhabilidade por meio de medidas feitas em gotas colocadas em 10 posições diferentes sobre a superfície polimérica. A imagem das gotas sobre a superfície polimérica foi capturada por uma câmera e processada digitalmente para determinar o ângulo de contato.

6.2 RUGOSIDADE E MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE

As técnicas para avaliar a rugosidade e a morfologia de uma superfície dividem-se em dois grupos: diretas ou indiretas. No segundo grupo se enquadram as técnicas de processamento digital de imagens. Dentro do primeiro grupo se encontram os interferômetros e os perfilômetros que possuem amplitudes características de nanômetros a milímetros e resolução horizontal de nanômetros, bem como os microscópios de força atômica que permitem o imageamento de uma região de área na ordem de $(\text{nm})^2$ a $(\mu\text{m})^2$ com uma amplitude vertical de nanômetro a micrômetro (OHLSSON et al., 2001).

Entre essas técnicas, a utilizada neste trabalho foi a microscopia de força atômica. Essa técnica permite obter imagens bi e tridimensionais da topografia dos filmes finos. Essas imagens são obtidas a partir de alterações na frequência, amplitude ou fase de vibração de um cantilever após a interação do mesmo com a superfície dos filmes finos por meio de forças de atração e/ou de repulsão dependendo da distância entre o cantilever e o filme fino. Um diagrama dessas forças em função da distância da superfície da amostra e da ponteira é descrita na Figura 13.

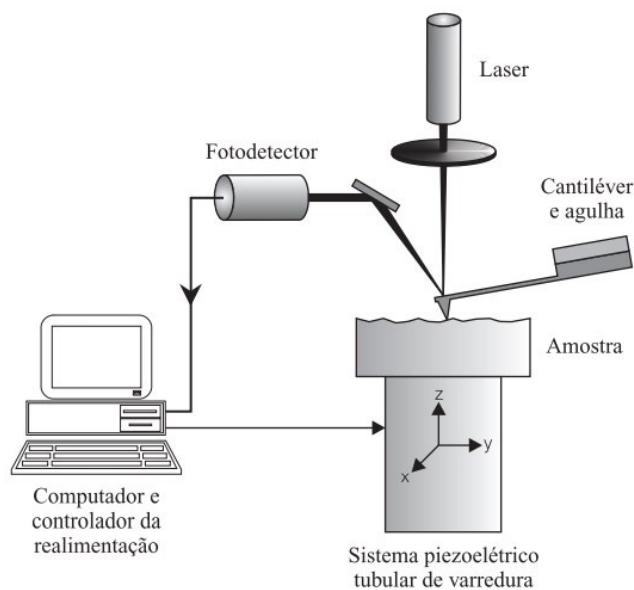
Figura 13 Diagrama de forças entre a ponteira do cantilever e a superfície de uma amostra em função da distância que os separa



Fonte (HERMANN et al., 1997)

Neste trabalho utilizou-se o modo intermitente de imageamento em que é utilizado, não concomitantemente, as forças de atração e de repulsão para realizar o imageamento da superfície. Nesse modo, durante o deslocamento contínuo do porta-amostra no plano x-y a agulha do cantilever fica bem próxima da superfície até que atinge o plano da superfície da amostra por alguns instantes dentro do período de vibração do cantilever e assim diminui falhas no imageamento devido a deslocamentos verticais do cantilever não relacionados a topografia causadas por forças de adesão devido a presença de líquidos contaminantes sobre a superfície (deslocamentos verticais). Em outros instantes, durante o período de vibração do cantilever, a agulha se afasta da superfície para diminuir as falhas nas medidas causadas por forças de atrito com a superfície (deslocamentos laterais). Durante a vibração, a deflexão do cantilever é detectada pelo fotodetector após a reflexão de um feixe de laser incidir sobre o mesmo. O sistema de realimentação desloca o porta-amostra no eixo “z” até o cantilever voltar a vibrar na frequência de ressonância novamente. O sinal obtido, a partir dessa voltagem, é utilizado para definir a altura na posição x-y em que se encontra a ponteira. Uma representação do sistema de imageamento por microscopia de força atômica é apresentado na Figura 14.

Figura 14 Diagrama de um sistema de imageamento por microscopia de força atômica



Fonte: (HERMANN et al., 1997)

Neste trabalho, a avaliação da topografia das amostras foi feita a partir de imagens obtidas em um microscópio de força atômica SPM-9600J3 da **Schimadsu** do Campus de Guaratinguetá - UNESP. Este microscópio possui na extremidade do cantilever uma ponteira feita de silício com raio de curvatura aproximado de 20 nm e um porta-amostra feito de material piezoelétrico.

O parâmetro utilizado foi a rugosidade quadrática média (root mean square) ou R_q , uma vez que a distribuição dos valores de rugosidade parece acompanhar uma distribuição normal (MAKSUMOV et al., 2004).

6.3 ESTRUTURA MOLECULAR

Todas as moléculas são formadas por átomos unidos por ligações químicas. Estes átomos se encontram em movimento vibratório contínuo e as ligações químicas podem ser representadas por molas que unem os átomos. Cada vibração poderá ser relacionada com uma banda de absorção cuja intensidade depende da quantidade desses grupos e dos seus momentos de dipolo. As vibrações moleculares podem ser classificadas em três tipos: vibrações de esticamento, de deformação e angulares. Essas vibrações ocorrem na faixa do infravermelho do espectro eletromagnético (FERNANDES, 2004). Assim a espectroscopia

infravermelha pode fornecer uma boa indicação da estrutura molecular de uma substância (BATOCKI, 2009).

Num gás rarefeito onde não há interação entre as moléculas, a absorção numa banda é linearmente proporcional à concentração deste gás. Esta relação pode ser empregada qualitativamente na análise feita ao comparar a intensidade de absorção de bandas dentro de um mesmo espectro. Este mesmo princípio pode ser também ser utilizado quantitativamente para se encontrar a concentração de determinados grupos funcionais em um filme polimerizado por plasma em cujo espectro surgem bandas de absorção (MOTA, 1992).

A densidade de ligações em uma banda de absorção é dada por

$$N = \beta I \quad (17)$$

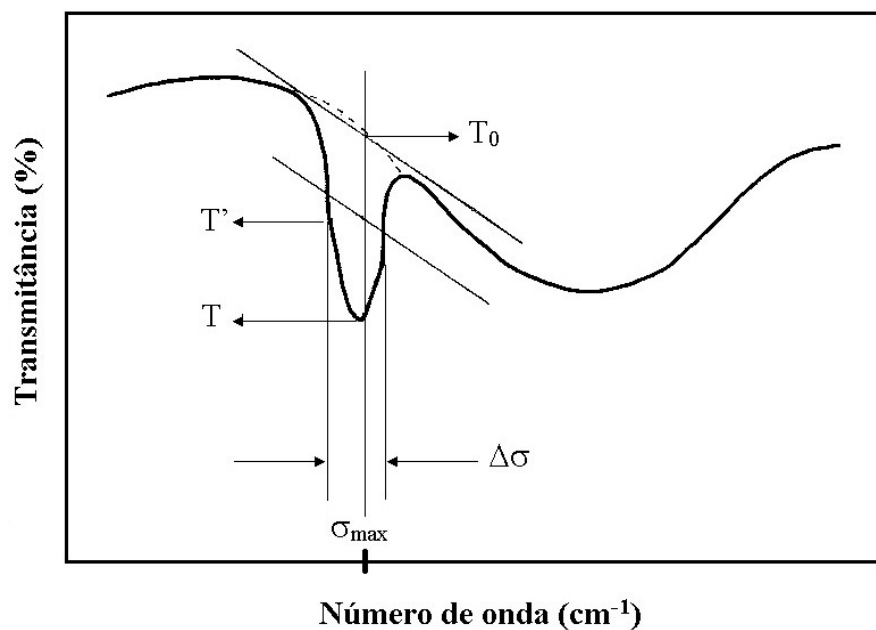
onde N é o número de ligações químicas por unidade de volume; β é uma constante de proporcionalidade dependente do tipo de ligação, composição e estrutura do material e I é a absorção integrada sobre a banda em estudo.

A absorção integrada que faz parte da equação 17 pode ser determinada, a partir de parâmetros retirados do espectro obtido, de forma aproximada através da equação 18:

$$I \approx \frac{\alpha_{\max} \Delta\sigma}{\sigma_{\max}} \quad (18)$$

onde, $\Delta\sigma$ corresponde à largura da banda a meia transmitância ($T' = (T_0 \times T)^{1/2}$) e $\sigma_{\max}$ número de onda correspondente à transmitância T_0 , como ilustrado na Figura 15. Já $\alpha_{\max}$, que corresponde ao coeficiente de absorção, é determinado por $\frac{1}{h} \ln \frac{T_0}{T}$, onde h é a espessura do filme. Vale destacar que neste trabalho não foram realizadas medidas de espessura dos filmes feitos e, portanto, também não foram estabelecidos as absorções integradas (LANFORD & RAND, 1978).

Figura 15 Representação dos parâmetros utilizados na determinação da absorção integrada de uma banda de absorção qualquer.



Fonte: (LANFORD & RAND, 1978)

Esses filmes foram investigados utilizando-se um espectrofotômetro FTIR modelo **Perkin Elmer 100** do Campus de Guaratinguetá – UNESP na faixa de 4000 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} com uma resolução de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

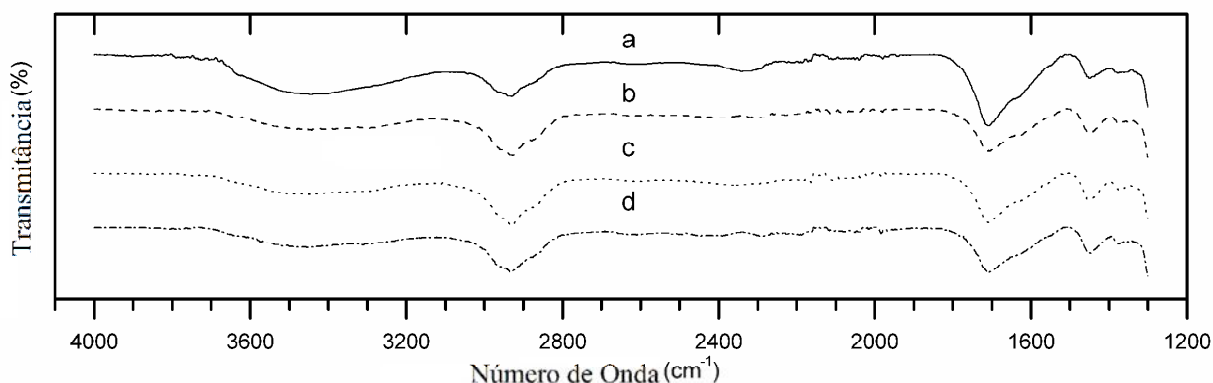
7.1 ESTRUTURA MOLECULAR

7.1.1 Filmes polimerizados em plasma e expostos a DBD – Monômero Acetileno

A Figura 16 apresenta os espectros de absorção dos filmes logo após a polimerização em plasma (a) e depois da exposição durante (b) 1 minuto, (c) 3 minutos e (d) 5 minutos a DBD. Os espectros apresentam bandas de absorção típicas de filmes feitos a partir de hidrocarbonetos com a presença de absorções em 2930 cm^{-1} características de vibrações de alongamento C-H em grupos CH_3 e CH_2 , enquanto as absorções em 1450 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} são devido à deformação angular C-H nos mesmos grupos. No entanto, em todos os espectros são observados a presença de ligações químicas envolvendo o oxigênio em 3480 cm^{-1} devido estiramento de grupos hidroxila (O-H) e em 1720 cm^{-1} devido ao estiramento de grupos carbonila (C=O). A presença dessas bandas de absorção podem ser explicadas por 3 vias. Durante a polimerização no plasma, existe a presença de oxigênio residual na câmara que participará junto com o monômero no crescimento do filme. Após a deposição, o filme pode ainda reagir com o oxigênio molecular e com vapor de água presentes no ar uma vez que a concentração de radicais CH_3 e CH_2 no filme é alta. Há ainda a terceira via, em que o oxigênio pode ser introduzido na estrutura molecular do filme durante a exposição a DBD, uma vez que essa descarga é realizada a pressão ambiente.

A presença das mesmas bandas de absorção em todos os espectros indica que a DBD não introduziu nenhum novo grupo funcional no filme. Ao acompanhar as reduções nas intensidades dos grupos carbonila e hidroxila quando comparadas a outras bandas de absorção de um mesmo espectro, pode-se observar que no espectro dos filmes após a exposição a DBD há uma redução na intensidade das bandas correspondentes aos grupos carbonila e hidroxila em relação aos outros grupos. Essa redução indica que a DBD modifica a estrutura molecular do filme.

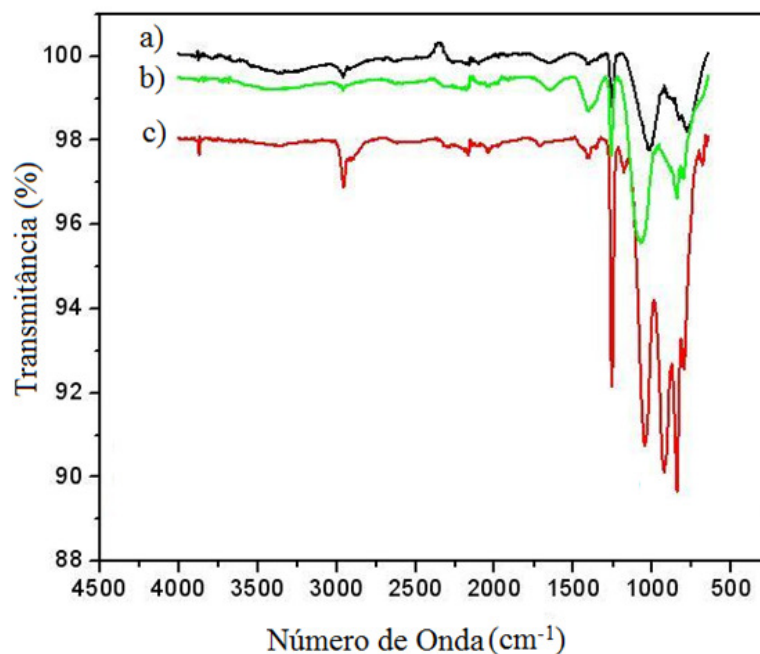
Figura 16-Espectros de FT-IR de filmes finos produzidos a partir de a) plasmas de C_2H_2 e, posteriormente, expostos a APP-DBD com ar atmosférico durante b) 1, c) 3, d) 5 minutos.



7.1.2 Filmes polimerizados em plasma e expostos a DBD – Monômero HMDSN

Os espectros FT-IR apresentados na Figura 17 do filme polimerizado a partir do hexametildisilazano apresentam os grupos funcionais O–H identificados de 3100 a 3500 cm^{-1} pelas vibrações de estiramento. As absorções em 1050 cm^{-1} ocorrem devido as vibrações angulares do grupo Si–O–Si, bem como SiCH₃ em 805 cm^{-1} . Vibrações de estiramento no grupo C–H são identificados em 2900 cm^{-1} . Além desses, há ainda entre 1200 a 900 cm^{-1} vibrações de estiramento nos grupos Si–N–Si e angulares nos grupos Si–NH–Si. Os espectros obtidos antes e depois da deposição, mesmo aquele obtido 9 semanas depois, apresentam os mesmos grupos funcionais com algumas alterações na proporção entre as intensidades apresentadas em um mesmo espectro. Outro aspecto observado é novamente a presença de grupos com átomos de oxigênio apesar do precursor não possuir tal elemento em sua estrutura original. A presença de grupos com oxigênio no filme pode já ocorrer durante o processo de deposição devido ao oxigênio residual presente na câmara de polimerização e também, logo após a deposição, devido reações pós-deposição com o oxigênio molecular e com vapor de água presentes no ar.

Figura 17 FT-IR dos filmes de hexametildisilazano: a) Espectro do filme não tratado na DBD; b) Espectro do filme após nove semanas da exposição à DBD (cinco minutos de tratamento); e c) Espectro do filme logo após cinco minutos de tratamento na DBD.



7.2 TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO FILME

7.2.1 Filmes polimerizados em plasma e expostos a DBD – Monômero Acetileno

A superfície resultante desse tratamento pode ser vista nas imagens obtidas por microscopia de força atômica (MFA) das Figuras 18 a 23. Essas imagens representam uma região típica entre aquelas obtidas em regiões diferentes de uma mesma amostra. Inicialmente, observa-se que filme depositado preenche parcialmente as depressões presentes na superfície do substrato, tornando a distribuição de relevo mais homogênea. À medida que se aumenta o tempo de exposição à DBD, há uma tendência do filme passar a apresentar uma distribuição mais heterogênea da rugosidade, sem, no entanto, haver perfurações.

Figura 18 Superfície do substrato antes da exposição à DBD.

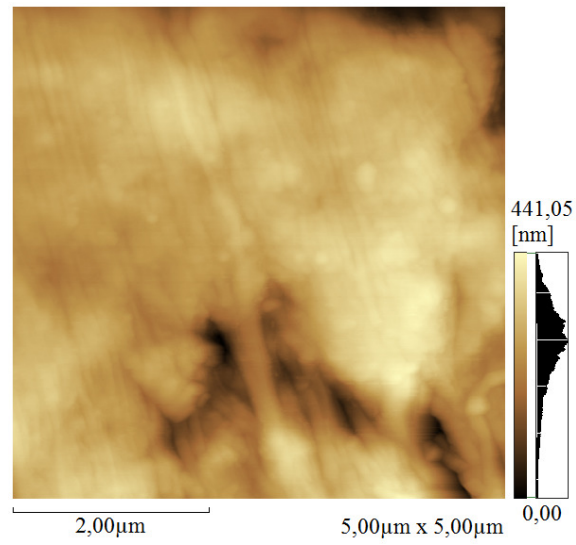


Figura 19 Superfície do filme polimerizado a partir do acetileno após exposição durante 1 minuto à DBD de 15W a 4Pa

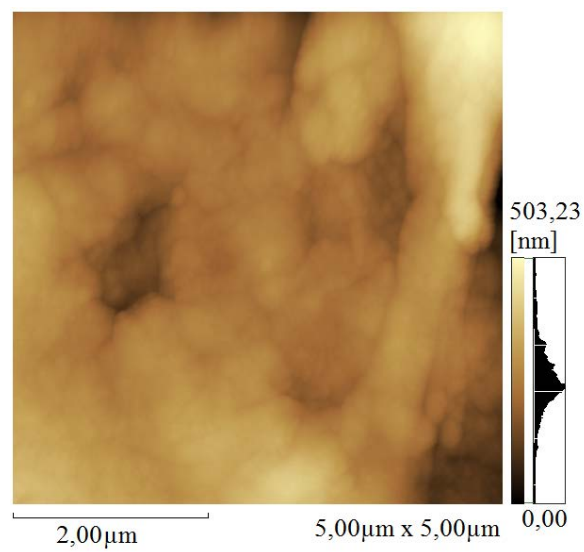


Figura 20 Superfície do filme polimerizado a partir do acetileno após exposição durante 2 minutos à DBD de 15W a 4Pa

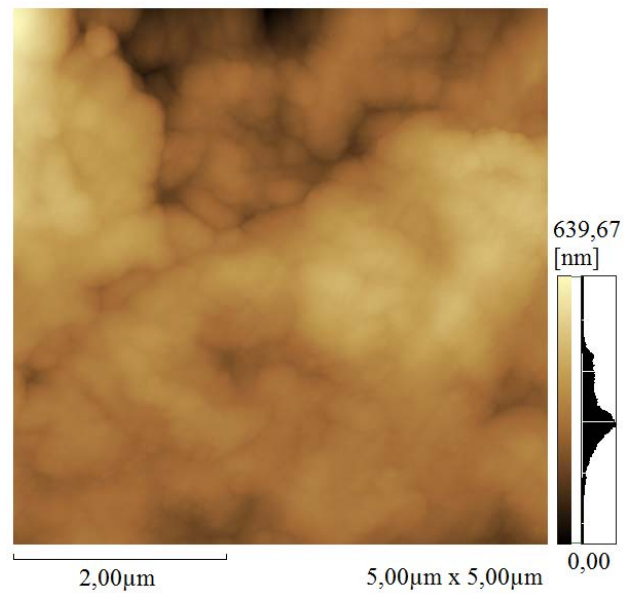


Figura 21 Superfície do filme polimerizado a partir do acetileno após exposição durante 3 minutos à DBD de 15W a 4Pa

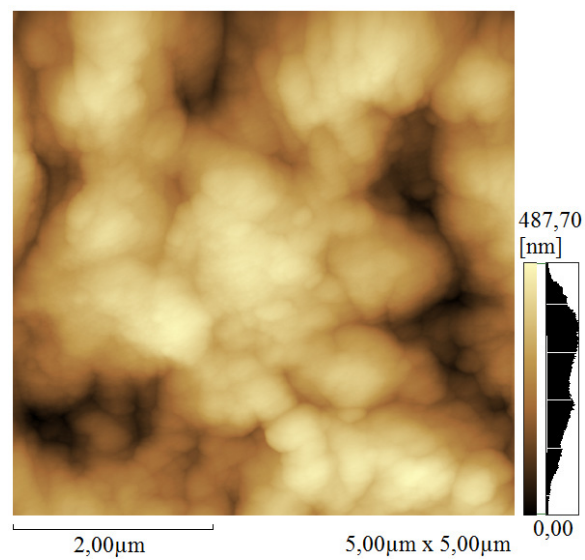


Figura 22 Superfície do filme polimerizado a partir do acetileno após exposição durante 4 minutos à DBD de 15W a 4Pa

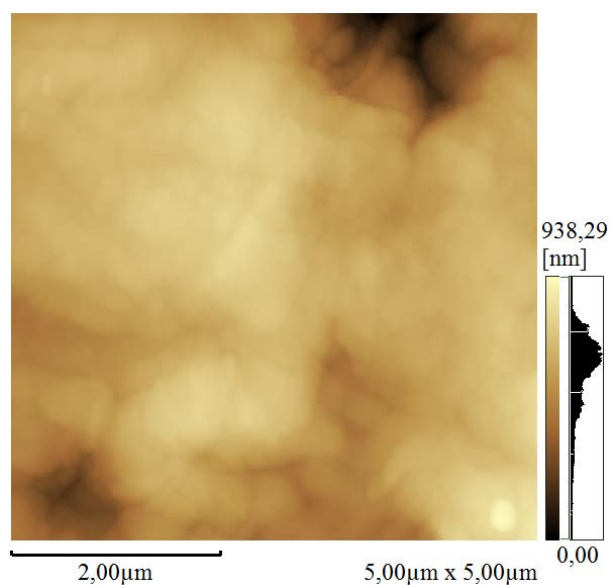
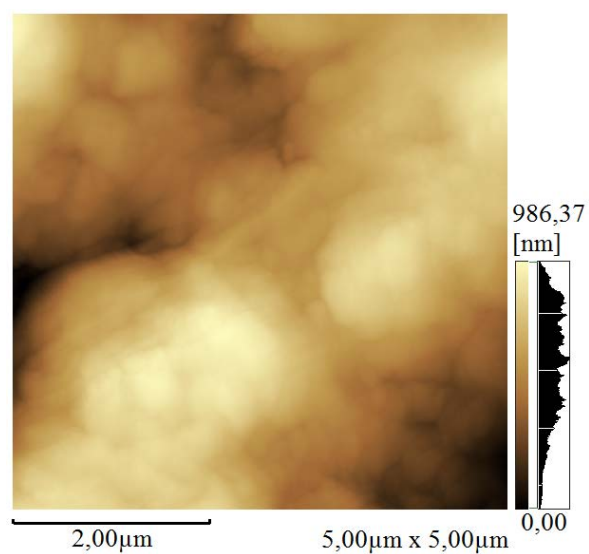


Figura 23 Superfície do filme polimerizado a partir do acetileno após exposição durante 5 minutos à DBD de 15W a 4Pa

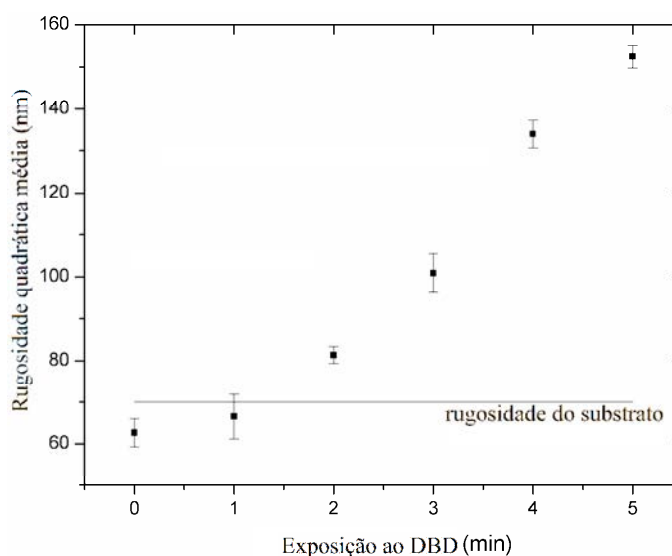


A Figura 24 apresenta os valores de rugosidade média quadrática dos filmes polimerizados a partir do acetileno antes e após a exposição à DBD, valores médios obtidos a partir do imageamento da superfície pelo MFA.

Inicialmente, o substrato apresenta uma rugosidade quadrática média igual a 70 nm. Após a polimerização dos filmes sobre o substrato, a rugosidade média reduziu para 64 nm. O

filme preenche parcialmente as depressões presentes na superfície fazendo com que a distribuição do relevo fique mais homogênea como pode ser visto ao comparar as Figuras 18 e 19. A medida que o tempo de exposição do filme à DBD aumenta maiores são os valores de rugosidade média apresentados pela superfície e mais heterogênea se torna a distribuição do relevo, como pode ser visto nas Figuras 20 a 23. Essa heterogeneidade indica que o processo de ablação promovido pela DBD não é uniforme por toda a superfície.

Figura 24 Rugosidade média dos filmes polimerizados a partir do acetileno em função da exposição à DBD.



7.2.2 Filmes polimerizados em plasma e expostos a DBD – Monômero HMDSN

As microscopias por força atômica mostradas nas Figuras 25 a 30 ilustram as topografias típicas apresentadas pelas superfícies do filme (antes e depois do tratamento) e do substrato. Logo após ser depositado, o filme polimerizado a partir do HMDSN preenche parcialmente algumas depressões presentes na topografia do substrato tornando a distribuição de relevo mais homogênea como pode ser visto na Figura 26. Após a exposição à DBD, a topografia tende a apresentar uma distribuição de relevo mais heterogênea conforme se apresenta nas Figuras 27 a 30. Aparentemente, o resultado da ação do DBD sobre a superfície do filme polimerizado a partir do HMDSN também não ocorre da mesma maneira em toda a superfície do filme, tal qual no caso do C_2H_2 .

Figura 25 Topografia típica do substrato de vidro sobre o qual ainda não foi depositado o filme polimerizado a partir do HMDSN.

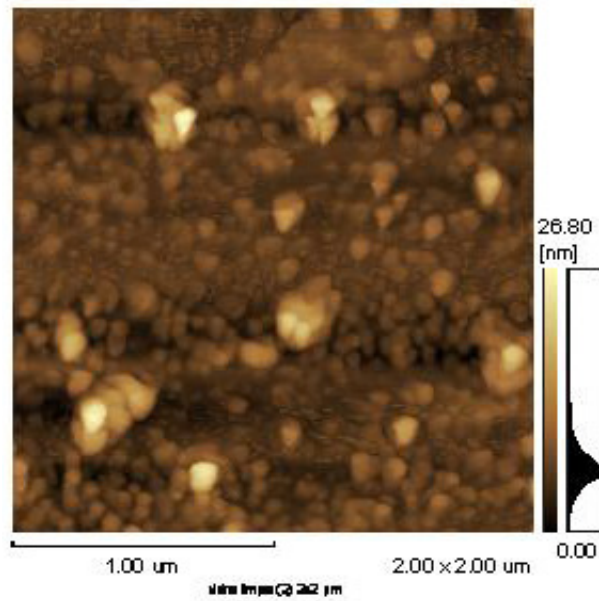


Figura 26 Topografia típica do filme polimerizado a partir do HMDSN não tratado na DBD.

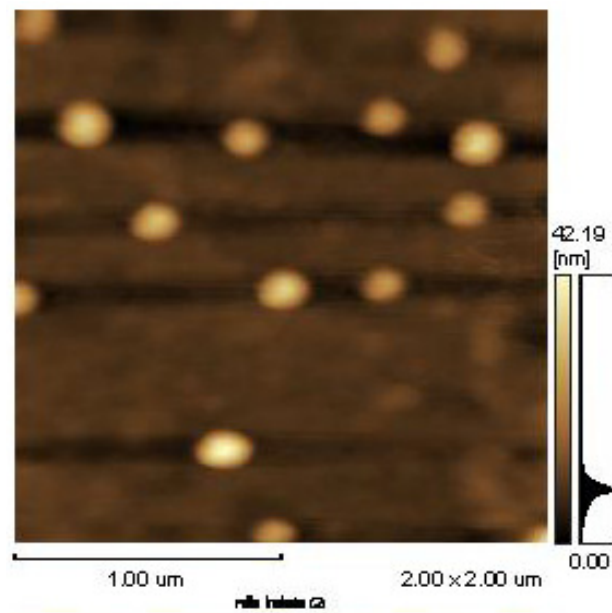


Figura 27 Topografia típica do filme polimerizado a partir do HMDSN após ser exposto durante 2 minutos a DBD

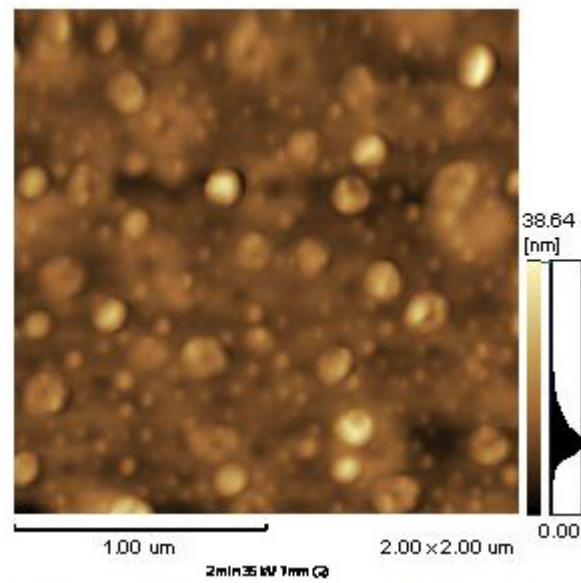


Figura 28 Topografia típica do filme polimerizado a partir do HMDSN após ser exposto durante 5 minutos a DBD

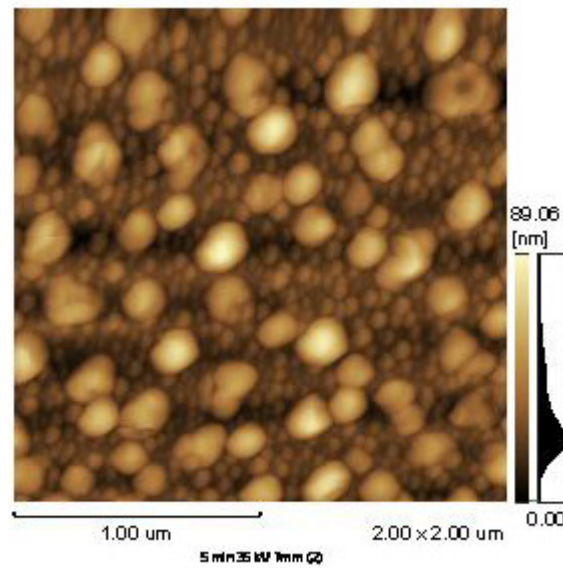


Figura 29 Topografia típica do filme polimerizado a partir do HMDSN após ser exposto durante 7,5 minutos a DBD

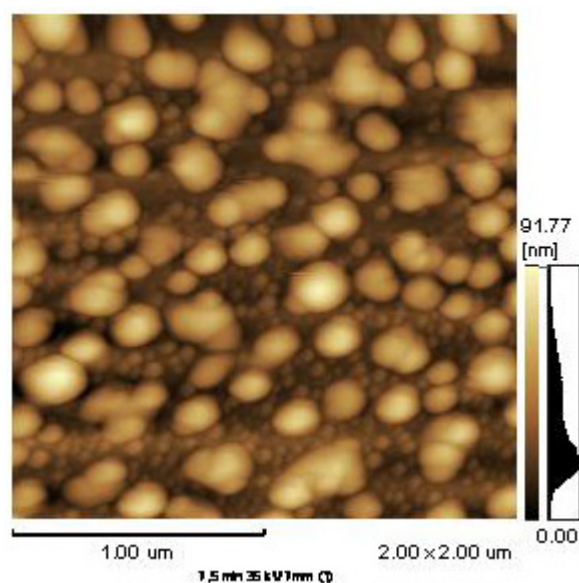
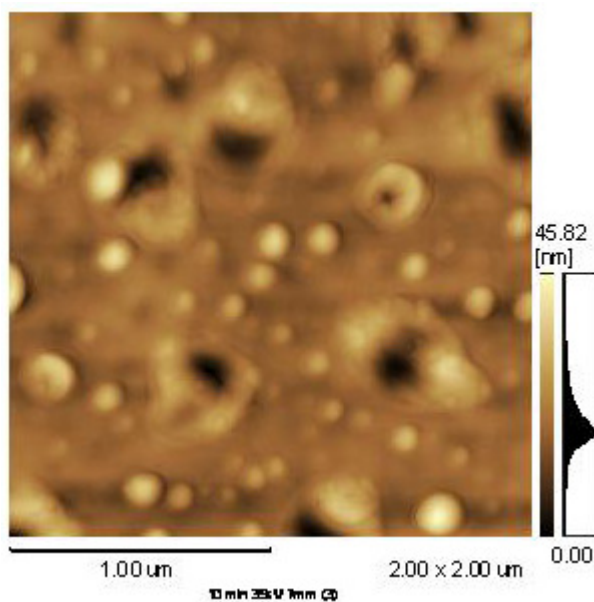


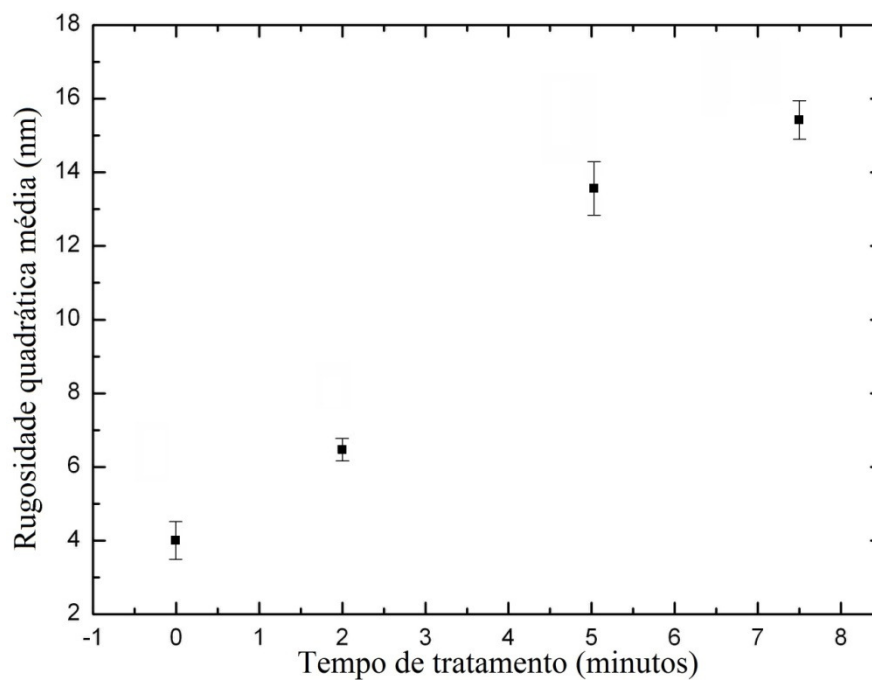
Figura 30 Topografia típica do filme polimerizado a partir do HMDSN após ser exposto durante 10 minutos a DBD



O parâmetro rugosidade média quadrática (Figura 31) descritivo das superfícies foi estabelecido a partir da média de 05 microscopias em que cada uma imageava uma diferente área de $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ de uma mesma amostra. O filme apresentou um aumento na rugosidade

média quadrática à medida que o tempo de exposição aumenta chegando a perfurar o filme quando exposto durante 10 minutos, conforme pode ser visto na Figura 30.

Figura 31 Rugosidade quadrática média dos filmes de HMDSN em função da exposição a DBD.

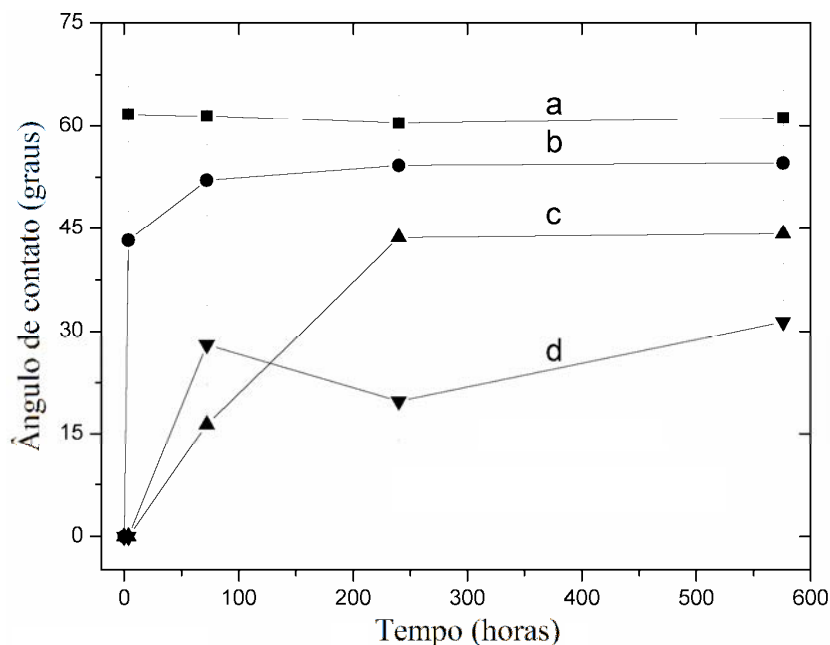


7.3 MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO

7.3.1 Filmes polimerizados em plasma e expostos a DBD – Monômero Acetileno

A Figura 32 mostra a variação do ângulo de contato do filme polimerizado a partir do acetileno em função do tempo após a realização do tratamento a DBD.

Figura 32 Ângulos de contato dos filmes polimerizados a partir do acetileno e expostos ao ambiente após o tratamento ao DBD. Os filmes foram produzidos a 15 W e 4 Pa. (A curva a) corresponde ao filme sem tratamento e as curvas b), c) e d) aos filmes tratados, respectivamente, a 1, 3 e 5 minutos.



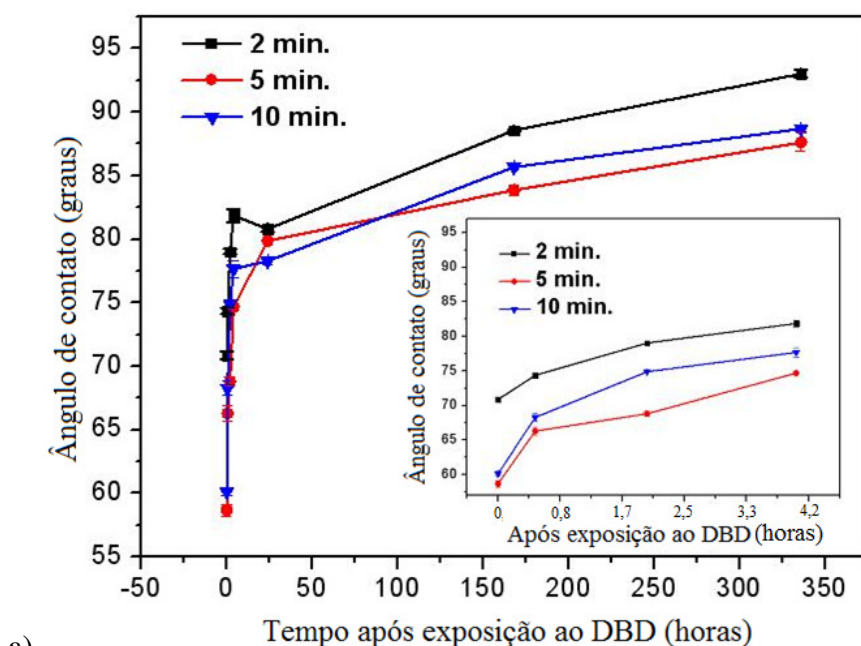
Os filmes polimerizados a partir do acetileno apresentam antes da exposição a DBD uma superfície hidrofílica (ângulo menor que 90°) com valores de ângulo de contato em torno de 60° . Após o tratamento por DBD, inicialmente há uma grande redução nos valores de ângulo de contato, independente do tempo de exposição. Os íons originados nos filamentos da DBD ao atingirem o filme provocam a quebra de ligações químicas mais fracas com hidrogênio resultando em ligações em aberto na superfície. Esses radicais reagem com o oxigênio presente na DBD introduzindo no filme grupos polares até atingir uma saturação que fará com que o ângulo não diminua mais. Além disso, foi também observado um carregamento eletrostático no filme que favoreceu essa redução.

Após a DBD, os filmes ficaram expostos ao ambiente e com o passar do tempo as cadeias poliméricas se rearranjam diminuindo a concentração dos grupos polares na superfície com consequente aumento do ângulo de contato. No entanto, o rearranjo das cadeias não é suficiente para diminuir os grupos polares até ao valor que a superfície possuía antes do DBD. O resultado final é ainda uma superfície hidrofílica, mas com um valor de ângulo de contato menor do que antes do tratamento. Esse valor é menor quanto maior o tempo de exposição do filme ao DBD.

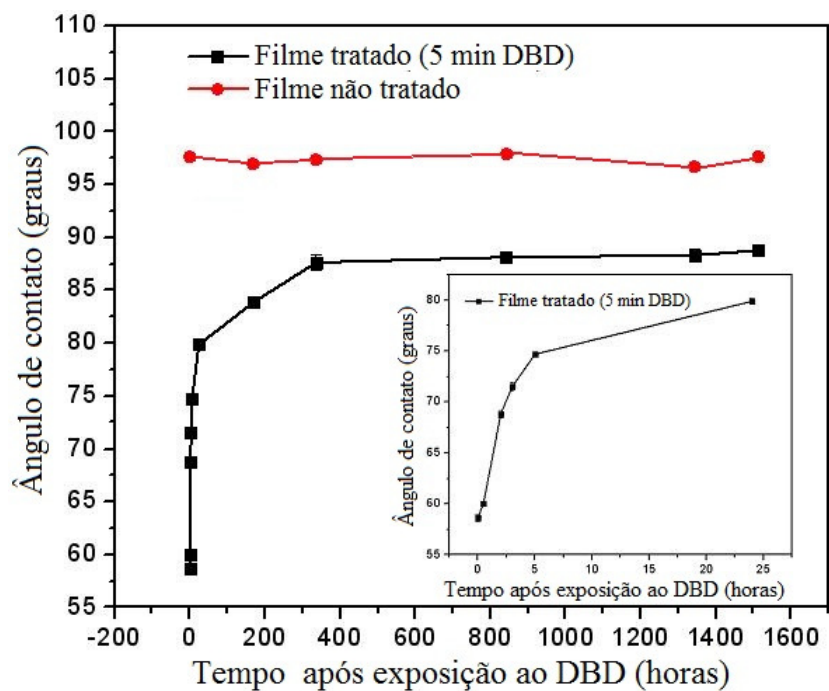
7.3.2 Filmes polimerizados em plasma e expostos a DBD – Monômero HMDSN

As Figuras 33 a) e b) relacionam o ângulo de contato dos filmes obtidos a partir do HMDSN em função do tempo após exposição a DBD.

Figura 33 Ângulos de contato dos filmes após a exposição ao DBD durante a) 2, 5 e 10 minutos e em destaque b) durante 5 minutos.



a)



b)

A alteração das espécies funcionais presentes na superfície do filme parece ser o fator determinante para definir a molhabilidade da superfície, como pode ser visto pela diminuição do ângulo de contato logo após a exposição à DBD, para qualquer tempo de exposição. Por exemplo, o aparecimento de bandas em torno de 1050 cm^{-1} no FTIR indica a presença de ligações Si–O–Si que pode ser atribuída às reações durante a polimerização a partir do HMDSN com o oxigênio residual na câmara. Além disso, o DBD também introduz esses grupos durante o tratamento por meio de reações de oxidação e hidrólise entre grupos SiH reativos e radicais livres presos na estrutura com oxigênio e moléculas de água através da rede polimérica tal como em (MUNDO et al., 2005).

Nos gráficos da Figura 34, procurou-se detalhar o comportamento quanto ao ângulo de contato nos primeiros instantes para mostrar que a variação desses parâmetros não é tão acentuada quanto parece ser no gráfico com um intervalo maior de tempo. Antes do tratamento por DBD o filme polimerizado a partir do HMDSN apresenta um ângulo de contato em torno de 97° , característico de uma superfície hidrofóbica. Logo após a exposição à DBD, todos os filmes tem uma redução nos seus valores de ângulo de contato e essa redução é maior para maiores tempos de exposição. Os filmes, então, foram deixados expostos ao ambiente e gradativamente os ângulos de contato foram aumentando devido ao rearranjo das cadeias poliméricas que resulta em uma diminuição dos grupos polares na superfície. O aumento do ângulo ocorre até valores próximos de 90° nos três casos apresentados até 350 horas de exposição ao meio ambiente (aproximadamente quinze dias). A superfície das amostras tratadas por dois minutos na DBD voltaram a ser hidrofóbicas após os quinze dias de exposição ao meio ambiente. A superfície das amostras tratadas em cinco e dez minutos no DBD, no décimo quinto dia apresentava características hidrofílicas com valores próximos, porém, menores do que 90° . Medidas de ângulo de contato foram feitas em períodos maiores do que 350 horas para as amostras tratadas em cinco minutos na DBD. Neste tratamento, o valor final do ângulo de contato após 1.600 horas de exposição ao meio ambiente indica que a superfície do filme manteve as características hidrofílicas visto que o valor do ângulo de contato manteve-se inferior a 90° .

8 CONCLUSÕES

A DBD não introduz novas ligações na estrutura dos filmes, porém altera a proporção dos grupos funcionais presentes nos filmes visto que as intensidades dos picos dos grupos com oxigênio relativas a outros grupos, dentro de um mesmo espectro, diminuíram. Não foram feitas medidas da espessura dos filmes antes e após o tratamento para determinar quantitativamente a redução dos grupos. Portanto, não podemos falar na comparação entre espectros diferentes.

A ação da DBD sobre a topografia dos filmes resulta em uma distribuição de relevo mais heterogênea aumentando com o tempo de exposição consequentemente a rugosidade média das amostras aumenta.

Para os filmes provenientes do acetileno, a DBD acentuou o caráter hidrofílico das amostras tratadas. Isso foi maior com o aumento do tempo de exposição.

Para os filmes provenientes do HMDSN a DBD reduziu o valor do ângulo de contato das amostras tratadas, no entanto, dependendo do tempo de exposição ao DBD, a superfície poderá apresentar características hidrofóbicas ou hidrofílicas visto que o valor final do ângulo de contato estava em torno de 90° .

Com o tempo, o ângulo de contato dos filmes dos dois grupos aumentou até permanecer constante, mas não foi suficiente para retornar ao valor médio obtido antes do tratamento.

9 PERSPECTIVAS

Realizar medidas de espessura dos filmes com o objetivo de determinar a absorção integrada das bandas presentes nos espectro de infravermelho dos filmes e assim definir quantitativamente a proporção das ligações químicas;

Definir quantitativamente os elementos químicos presentes nas amostras por meio da espectroscopia de fotoelétrons (XPS).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BATOCKI, R. G. S., **Implantação iônica por imersão em plasma – IIP- de argônio, nitrogênio e hélio em hexametildissilazano polimerizado a plasma**. 2009. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

BENEDIKT, J. **Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas**. J.Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010).

BOSCHER, N.D.; CHOQUET, P.; DUDAY, D.; VERDIER, S. **Influence of cyclic organosilicon precursors on the corrosion of aluminum coated sheet by atmospheric pressure dielectric barrier discharge**. Surface & Coatings Technology 205 (2011) 5350-5357.

BOSCHER, N.D.; CHOQUET, P.; DUDAY, D.; VERDIER, S. **Advantages of pulsed electrical excitation mode on the corrosion performance of organosilicon thin films deposited on aluminium foil by atmospheric pressure dielectric barrier discharge**. Plasma Process. Polym., 2010, 7, 163-171.

BOGAERTS, Annemie; NEYTS, Erik; GIJBELS, Renaat; VAN DER MULLEN, Joost. **Gas discharge plasmas and their applications: Review**. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 57, p. 609-658, 2002.

BLEECKER, K.; BOGAERTS, A.; GOEDHEER, W. **Detailed modeling of hydrocarbon nanoparticle nucleation in acetylene discharges** Physical Review E 73, 2006.

CHEN, KO-SHAO; CHANG, SHU-JU; HSU, SHENG-HSIANG; LIN, HONG-RU; CHEN, SU-CHEN. **The glow and no glow zone effect on surface wettability modified in O₂ ou hexamethyldisilazane cold plasma treatment**. Desalination 233, 227-231, 2008.

D'AGOSTINO, R.. **Plasma deposition, treatment, and etching of polymers**. United States of America, Academic Press Inc., 1990.

D'AGOSTINO, R.. Plasma Technology for Industrial Applications. **Processamento de Materiais a Plasma**. Curso. Guaratinguetá. 2013.

D'AGOSTINO, R.; FAVIA, P.; FRACASSI, F., LAMENDOLA R. Plasma Deposition of Polymer Films. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 11, n. 2, p. 3-18, 1992. Disponível em: <<http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/issue/view/39/showToc>>. Acesso em 01 abr. 2013.

DEBRABANDERE, D.; EYNDE, X.V. and RENEIRS, F. **Effects of hydrogen addition in nitrogen atmospheric pressure plasma on its optical and electrical properties and silicon-based deposits compositions**, 11th European Conference on High-Technology Plasma Processes (HTTP 11), Journal of Physics: Conference Series 275 (2011).

EIB, N.K.; MITTAL, K.L.; FRIEDRICH, A. **Wettability Studies of Plasma-Polymerized Hexmethyldisilazane**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 25, 2435-2438 (1980).

ELIASSON, B.; KOGELSCHATZ, U. **Modeling and Applications of Silent Discharge Plasmas**. IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 19, n. 2. 1991.

FERNANDES, R. S. **Caracterização Estrutural e Propriedades Óticas e Mecânicas do Diglime Polimerizado a Plasma**. 2004. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

FRACASSI, F.; d'AGOSTINO, R.; FAVIA, P.; SAMBECK, M van **Thin film deposition in glow discharges fed with hexamethyldisilazane-oxygen mixtures**. Plasma Sources Sci. Technol. 2 (1993), 106-111.

GIL, Elly; PARK, Jae Beom; OH, Jong Sik; JHON, Myung S.; YEOM, Geun Young. **Ion Bombardment during the Deposition of SiO_x by AC-Bias in a Remote-Type Atmospheric Pressure Plasma System.** Journal of The Electrochemical Society, 158 (3) G58-G62 (2011).

HERMANN, P.S.P.; SILVA, M.A.P.; BERNARDES, R.; JOB, A.E.; COLNAGOL, L.A.; FROMMER, J. E.; MATTOSOL, L.H.C. **Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros.** Polímeros: Ciência e Tecnologia - Out/Dez – 51-61, 1997.

KAYAMA, M.E.; SANTOS, A.L.; KODAIRA, F.V.P.; KOSTOV, K.G.; ALGATTI, M.A.; HONDA, R.Y.; MOTA, R.P.; SILVA, R.A.B.; SIQUEIRA, M.B.; CAMPOS, K.A. **Hexamethyldisilazane plasma thin film treated by atmospheric dielectric barrier discharge.** 12th European Plasma Conference, 2012.

KOGELSCHATZ, U.; ELIASSON, B.; EGLI, W. **Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications.** Supplément au Journal de Physique III d'octobre. 1997

KOGELSCHATZ, U. **Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications.** Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol. 23, n. 1, 2003.

LANFORD, W.A ., RAND, M.J., **The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride.** Journal of Applied Physics, vol. 49, 2473 (1978).

LIEBERMAN, M. A. **A Mini-Course on the Principles of Plasma Discharges.** 2003. Disponível em:

<http://people.physics.anu.edu.au/~jnh112/AIIM/c17/Plasma_discharge_fundamentals.pdf>.

Acesso em: 01 abr. 2013.

MAKSUMOV, A.; VIDU, R.; PALAZOGLU, A. and STROEVE, P., **Enhanced feature analysis using wavelets for scanning probe microscopy images of surfaces.** Journal of Colloid and Interface Science vol. 272, n. 2, 365-377. 2004.

MERCHE, Delphine; VANDENCASTEELE, Nicolas; RENIERS, François **Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review**, Thin Solid Films, 520, p. 4219-4236, 2012.

MOTA, R. P.. **Síntese e Estudo de Filmes Finos de Acetileno Polimerizados por Descarga Luminescente.** 1985. 57 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1985.

MOTA, R.P. **Estudo do processo de deposição e das propriedades estruturais e ópticas de filmes poliméricos preparados em plasmas de C_2H_2 , $C_2H_2-SF_6$ e hexametildisiloxano.** 1992. 137 f. Tese de doutorado – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 1992.

MUNDO, Rosa Di; d'AGOSTINO, Ricardo; FRACASSI, Francesco; PALUMBO, Fabio. **A Novel Organosilicon Source for Low Temperature Plasma Deposition of Silicon Nitride-Like Thin Films.** Plasma Process and Polym. 2005, 612-617.

NISHIME, T.M.C. **Aplicação da descarga por barreira dielétrica (DBD) em diferentes frequências no tratamento de polipropileno**, Trabalho de Graduação FEG-UNESP Câmpus de Guaratinguetá 2013.

PIETSCH, G. J. **Peculiarities of Dielectric Barrier Discharges.** Contributions to Plasma Physics, vol 41, p 620-628. 2001

SHEN, M.; BELL, A.T. **A Review of recent advances in plasma polymerization.** American Chemical Society, p 1-32, 1979.

SHIOSAWA, T. **Tensão mecânica residual em filmes de polímeros depositados em plasma de acetileno.** 1992. 78 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

SCHMIDT-SZALOWSKI, K; RZANEK-BOROCH, Z.; SENTEK, J.; RYMUZA, Z.; KUSZNIEREWICZ, Z.; MISIAK, M. **Thin Films Deposition from Hexamethyldisiloxane and Hexamethyldisilazane under Dielectric-Barrier Discharge (DBD) Conditions.** Plasmas and Polymers, December 2000, Volume 5, Issue 3-4, pp 173-190

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

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

YANG, SHIH-HSIEN; LIU, CHI-HUNG; SU, CHUN-HSIEN; CHEN, HUI. **Atmospheric-pressure plasma deposition of SiO_x films for super-hydrophobic application.** Thin Solids Films, p. 5284-5287, 2009.

ZHOU, L.; LV, G.H.; PANG, H.; ZHANG, G.P.; YANG, S.Z. **Comparing deposition of organic and inorganic siloxane films by the atmospheric pressure glow discharge.** Surface & Coatings Technology 206 (2012) 2552-2557.

WAGNER, H.-E.; BRANDENBURG, R.; KOZLOV, K. V.; SONNENFELD, A.; MICHEL, P.; BEHNKE, J. F. **The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment.** Vacuum, v. 71, p. 417-436, 2003.