

UNESP

Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá

2004



1110000560



***"Efeito da Implantação
Iônica por Imersão em
Plasmas em Filmes de
Hidrocarbonetos
Polimerizados a Plasma"***

DEBORAH CRISTINA RIBEIRO DOS SANTOS

240



unesp  **Governo do Estado de São Paulo**
Universidade Estadual Paulista

DEBORAH CRISTINA RIBEIRO DOS SANTOS

**Efeito da Implantação Iônica por Imersão em Plasmas
em Filmes de Hidrocarbonetos Polimerizados a Plasma**

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

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

Co-orientadora: Prof.^{ra} D.^{ra} Elidiane Cipriano Rangel

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA

560

560

GUARATINGUETÁ
2004

Santos, Deborah Cristina Ribeiro dos
S237e Efeito da implantação iônica por imersão em plasma em filmes de
hidrocarbonetos polimerizados a plasma / Deborah Cristina Ribeiro do
Santos . - Guaratinguetá : [s,n.], 2004
121f. : il.

Bibliografia: f.: 109-120

Inclui apêndice

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2004

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

Co-orientadora: Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel

1. Polímeros a plasma 2. Implantação iônica I. Título

CDU 533.9

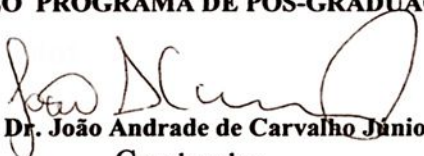
**“EFEITO DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMAS EM
FILMES DE HIDROCARBONETOS POLIMERIZADOS A PLASMA”**

DEBORAH CRISTINA RIBEIRO DOS SANTOS

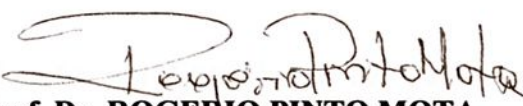
**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior
Coordenador

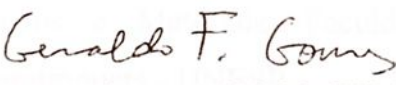
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA
Unesp-Feg


Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT
Unesp-Sorocaba


Prof. Dr. MUNEMASA MACHIDA
UNICAMP


Prof. Dr. GERALDO FRANCISCO GOMES
INPE

Julho de 2004

DADOS CURRICULARES

DEBORAH CRISTINA RIBEIRO DOS SANTOS

NASCIMENTO	12.12.1961 – Guaratinguetá – SP
FILIAÇÃO	Francisco Ribeiro dos Santos Maria Aparecida Flôr dos Santos
1980 – 1984	Curso de Graduação em Engenharia Civil Universidade de Taubaté
1989 – 1990	Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Segurança do Trabalho, nível Latusenso, na Faculdade de Engenharia, campus de Guaratinguetá - UNESP
1989 – 1992	Curso de Graduação em Licenciatura em Física Faculdade de Engenharia, campus de Guaratinguetá - UNESP
1994 – 1997	Curso de Pós-Graduação, nível de Mestrado em Física, Área de Física de Plasmas, Faculdade de Engenharia, campus de Guaratinguetá - UNESP
2001 – 2004	Curso de Pós- Graduação, nível de Doutorado em Engenharia Mecânica, Área de Projetos e Materiais, Faculdade de Engenharia, campus de Guaratinguetá - UNESP

Dedico este trabalho aos meus amigos Teixeira[†] e Patrícia[†], e em especial a minha madrinha Prof.^a Deosdete de França Silva[†], pelos exemplos de dedicação à vida e ao trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, nosso Pai e Mentor, por mais uma oportunidade de realização profissional e de contribuição para a ciência.

Aos meus pais, sempre presentes em todos os momentos de minha vida.

Aos meus orientadores Professores Rogério Pinto Mota e Elidiane Cipriano Rangel, pelas valiosas discussões e grande paciência, para a realização deste trabalho.

Aos professores Roberto Yzumi Honda e Nilson Cristino da Cruz, pela contribuição nos trabalhos experimentais, sem a qual seria difícil concluí-lo.

Aos professores Carlos Eduardo da Silva Amorim, Carlos Renato Zacharias, Maurício Antonio Algatti, Milton Eije Kayama e Rogério Hein, pelo incentivo.

Aos técnicos, Galhardo e Fátima, pela valiosa ajuda no decorrer do trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Plasmas, Faria, Wanderson, Rita, Giovana, Areta, Paula, Cristian e Marcelo Costa, pelas horas de ajuda e companhia.

Aos outros amigos, Marcelo, Elson, Flávio, Tessie, Ana Cláudia e Maria Odila, pela amizade.

Às secretárias da Pós-Graduação, Regina, Elisa e Mado, pela paciência e assistência nos momentos burocráticos do trabalho.

Às bibliotecárias pela grande solicitude nos momentos de pesquisa.

Ao amigo José Roberto Bortoletto e à Prof.^a Mônica Cotta, pertencentes à UNICAMP, por viabilizar as medidas de microscopia de força atômica em seus laboratórios.

Ao professor Mário A. B. de Moraes, do IFGW – UNICAMP, pelo empréstimo do perfilômetro e valiosas dicas sobre o trabalho.



SANTOS, D. C. R. **Efeito da Implantação Iônica por Imersão em Plasma sobre Filmes de Hidrocarbonetos Polimerizados a Plasma**. 2004. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

RESUMO

Filmes finos polimerizados a plasma têm sido promissores nas indústrias eletroeletrônicas, ótica, de biomateriais, entre outras, devido suas boas propriedades físicas e químicas. No entanto, eles podem ser limitados em função de algumas características de superfície. Este trabalho tratou da deposição de filmes finos provenientes de plasmas de rádio-frequência, em atmosferas de benzeno e acetileno, mantidas a baixa pressão. Posteriormente, estes filmes poliméricos foram implantados com íons de hélio, nitrogênio ou argônio, através da técnica de implantação iônica por imersão em plasma (IIIP). Os resultados mostraram que os filmes de benzeno polimerizados a plasma e implantados por IIIP, tiveram suas estruturas moleculares modificadas pela implantação, com aumento de ligações insaturadas. A molhabilidade aumentou, mas não se manteve estável com o envelhecimento. A transmitância ótica diminuiu mais acentuadamente para os íons de hélio. Para os filmes de acetileno polimerizados a plasma, a análise XPS revelou o aumento da concentração de oxigênio e de estados híbridos sp^3 , indicando maior nível de entrelaçamento das cadeias para todos os íons implantados. A molhabilidade destes filmes aumentou com o tempo de tratamento, porém com o envelhecimento, a molhabilidade retornou a valores próximos do polímero sem tratamento. Ainda, para estes filmes, foi verificado o aumento da dureza e da resistência à oxidação. Todos resultados fortemente dependentes das massas dos íons e do tempo da implantação.

PALAVRAS-CHAVE: polímero a plasma, IIIP, acetileno, benzeno, molhabilidade, dureza.

SANTOS, D. C. R. **Effect of the Plasma Immersion Ion Implantation on Plasma-Polymerized Hydrocarbon Films** 2004. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

ABSTRACT

Plasma-polymerized thin films have many applications in electronic, optical and biomaterial industries, among others, due to their interesting physical and chemical properties. Polymer film application, however, can be limited because of some surface characteristics. In this work, thin films were deposited from radiofrequency plasmas of benzene and acetylene at low pressure. Then, these polymeric films were implanted with helium, nitrogen or argon ions, via plasma immersion ion implantation (PIII). After the treatments, plasma-polymerized benzene films presented modifications in their molecular structures. In addition, there was a decrease in their optical transmittance and an increase in their wettability. Plasma-polymerized acetylene films also showed modifications after PIII. XPS analysis revealed an increase in the oxygen concentration and in sp^3 carbon hybridization. This fact indicates increased crosslinking of the chains for all implanted ions. It was also verified that, the wettability increased in function of the implantation time, but decreased with aging time. Furthermore, hardness and oxidation resistance of the plasma-polymerized acetylene films increased with treatment time, for all ions tested.

KEYWORDS: plasma polymer films, PIII, acetylene, benzene, wettability, hardness.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1 INTRODUÇÃO

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 POLÍMEROS A PLASMA.....	18
2.1.1 Mecanismo de polimerização a plasma.....	19
2.1.2 A deposição dos polímeros a plasma.....	23
2.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA	26
2.2.1 Interações entre íons e átomos alvo.....	27
2.2.2 Implantação iônica por imersão em plasmas - IIIP	31
2.2.3 Influência dos parâmetros sobre os efeitos da IIIP	33
2.2.4 Efeitos da implantação sobre polímeros.....	36
2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS	
2.3.1 Espectroscopia de fotoelétrons de raios – X	38
2.3.2 Indentação.....	41
2.3.3 Microscopia de força atômica	45
2.3.4 Ângulo de contato e energia de superfície.....	46
2.3.5 Espectroscopia infravermelha	49
2.3.6 Espectroscopia ultravioleta – visível	52

3 METODOLOGIA

3.1 SISTEMA EXPERIMENTAL.....	54
3.1.1 Deposição dos Filmes Poliméricos.....	56
3.1.2 IIIP dos Filmes Polimerizados a Plasma.....	58
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	
3.2.1 Medidas de espessura.....	58

3.2.2 Propriedades ópticas	59
3.2.3 Molhabilidade.....	59
3.2.4 Dureza dos filmes	60
3.2.5 Medidas de rugosidade	61
3.2.6 Estrutura molecular e composição química.....	62
3.2.7 Resistência à oxidação.....	64

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 IIIP NOS FILMES DE BENZENO POLIMERIZADOS A PLASMA (PP)

4.1.1 Molhabilidade dos filmes de benzeno PP tratados por IIIP	65
4.1.2 Envelhecimento dos filmes de benzeno PP tratados por IIIP	68
4.1.3 Estrutura molecular dos filmes de benzeno PP tratados por IIIP	70
4.1.4 Mecanismos de perda de energia dos íons durante as implantações	73
4.1.5 Propriedades ópticas dos filmes de benzeno PP tratados por IIIP	77

4.2 EFEITO DA IIIP SOBRE OS FILMES DE ACETILENO PP

4.2.1 Composição química	82
4.2.2 Molhabilidade dos filmes de acetileno PP tratados por IIIP	92
4.2.3 Envelhecimento dos filmes acetileno PP tratados por IIIP	96
4.2.4 Efeito da IIIP sobre a rugosidade dos filmes acetileno PP	98
4.2.5 Taxa de corrosão	101
4.2.6. Dureza dos filmes acetileno PP tratados por IIIP	104

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

REFERÊNCIAS.....	109
-------------------------	------------

APÊNDICE	121
-----------------------	------------



LISTAS DE FIGURAS

Figura 1	Mecanismo de crescimento por etapas rápidas	21
Figura 2	Mecanismo geral da deposição a plasma	24
Figura 3	Representação de uma possível trajetória do íon dentro de um sólido	26
Figura 4	Alcance do íon devido a deflexão da trajetória	28
Figura 5	Seção de choque de freamento nuclear e eletrônico como função de $E^{1/2}$	29
Figura 6	Implantação iônica por imersão em plasma - IIP	31
Figura 7	Evolução do plasma durante o pulso	33
Figura 8	Representação esquemática dos processos de entrelaçamento, insaturação e degradação da cadeia.....	36
Figura 9	Processo de emissão do fotoelétron	39
Figura 10	Representação esquemática da seção de indentação com os parâmetros usados no cálculo da dureza	42
Figura 11	Curva característica carga-deslocamento de materiais com deformação elasto-plástica	43
Figura 12	Esquema da ponta de prova de um microscópio de força atômica	45
Figura 13	Ângulo de contato entre a gota de um líquido e uma superfície sólida	47
Figura 14	Espalhamento da gota de um líquido sobre uma superfície sólida	47
Figura 15	Modos vibracionais simétricos e assimétricos de uma molécula	51
Figura 16	Representação da reflexão e transmissão de um feixe eletromagnético	52
Figura 17	Esquema do sistema de processos a plasma.....	54
Figura 18	Conexões das entradas laterais do reator.....	55
Figura 19	Foto do reator de processos a plasma.....	56
Figura 20	Célula evaporadora usada como recipiente para o benzeno	57
Figura 21	Degrau para medida de espessura.....	59
Figura 22	Foto do goniômetro utilizado para medidas de ângulo de contato	60
Figura 23	Representação esquemática do equipamento de indentação.....	61
Figura 24	Substratos sanduíche vidro-Al-polímero, usados na análise IV.....	63

Figura 25	Ângulos de contato θ dos filmes de benzeno PP tratados por IIIP, em função da massa dos íons usados no bombardeamento	66
Figura 26	Imagens das gotas de água sobre os filmes de benzeno PP sem tratamento e tratados por IIIP com íons de hélio, nitrogênio e argônio	67
Figura 27	Efeito temporal nos valores dos ângulos de contato dos filmes de benzeno PP tratados por IIIP, com íons de diferentes massas	68
Figura 28	Espectros IV dos filmes de benzeno PP sem tratamento e implantados com íons de hélio, nitrogênio e argônio	71
Figura 29	Perda de energia por processos eletrônicos em função da profundidade de penetração, para íons de hélio, nitrogênio e argônio, implantados em filmes de benzeno PP	74
Figura 30	Perda de energia por processos nucleares em função da profundidade de penetração, para os íons de hélio, nitrogênio e argônio, implantados em filmes de benzeno PP	75
Figura 31	Perfil de distribuição em função da profundidade de penetração, dos íons de hélio, nitrogênio e argônio implantados nos filmes de benzeno PP	76
Figura 32	Espectro UV-visível dos filmes de benzeno PP e implantados com íons de hélio, nitrogênio e argônio	77
Figura 33	Refletância especular dos filmes de benzeno PP implantados com íons de hélio, nitrogênio e argônio	78
Figura 34	Refletância difusa dos filmes de benzeno PP implantados com íons de hélio, nitrogênio e argônio	79
Figura 35	Imagens das superfícies dos filmes de benzeno polimerizados e implantados com íons de hélio (a), nitrogênio (b) e argônio (c)	80
Figura 36	Espectro survey do filme de acetileno PP sem implantação	82
Figura 37	Espectros O 1s e N 1s dos filmes de acetileno PP sem implantação ...	84
Figura 38	Espectros C 1s dos filmes de acetileno PP sem implantação ($t=0$) e implantados com íons de hélio, em t de 15, 30, 60 e 120 min	85

Figura 39	Espectros C 1s dos filmes de acetileno PP implantados com íons com nitrogênio, em t de 15, 30, 60 e 120 min	86
Figura 40	Espectros C 1s dos filmes de acetileno PP implantados com íons com argônio, em t de 15, 30, 60 e 120 min	87
Figura 41	Proporção atômica O/C em função do tempo de implantação, para os filmes de acetileno PP implantados por íons de hélio, nitrogênio e argônio	88
Figura 42	Proporção atômica N/C em função do tempo de implantação, para os filmes de acetileno PP implantados por íons de hélio, nitrogênio e argônio	89
Figura 43	Estados híbridos sp^2 (a) e sp^3 (b) dos filmes de acetileno PP tratados por IIIP com diferentes íons, em função do tempo da implantação	91
Figura 44	Ângulos de contato em função do tempo de implantação, para filmes de acetileno PP tratados com íons de hélio, nitrogênio e argônio.....	92
Figura 45	Energia de superfície em função do tempo de implantação, dos filmes de acetileno PP tratados por diferentes íons	94
Figura 46	Energia polar E_p e energia dispersiva E_D em função do tempo de implantação, dos filmes de acetileno PP implantados com íons de hélio, nitrogênio e argônio	95
Figura 47	Avaliação temporal dos ângulos de contato dos filmes de acetileno PP implantados por íons de hélio	96
Figura 48	Avaliação temporal dos ângulos de contato dos filmes de acetileno PP implantados por íons de nitrogênio	96
Figura 49	Avaliação temporal dos ângulos de contato dos filmes de acetileno PP implantados por íons de argônio	97
Figura 50	Rugosidade média R_A dos filmes de acetileno PP tratados por IIIP com íons de hélio, nitrogênio e argônio, em função do tempo da implantação iônica. Pulsos de 25 kV, 30 Hz e $1,3 \times 10^{-7}$ s.	98

- Figura 51 Rugosidade dos filmes de acetileno PP, tratados por IIIP com íons de 100
hélio, nitrogênio e argônio, em função do tempo de implantação.
Pulsos de 10 kV, 100 Hz e 2×10^{-3} s.
- Figura 52 Taxa de corrosão dos filmes de acetileno PP sem tratamento 101
($t=0$ min) e implantados com íons de hélio, nitrogênio e argônio, em
função do tempo de implantação
- Figura 53 Durezas dos filmes de acetileno PP tratados por IIIP, com íons de 104
hélio, nitrogênio e argônio, em função do tempo de implantação.....

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1	Energias de ionização (E_I) de espécies normalmente empregadas no processo de polimerização a plasma.....	20
Tabela 2	Energias de ligações moleculares.....	20
Tabela 3	Parâmetros das deposições dos filmes.....	57
Tabela 4	Parâmetros da IIIP.....	58
Tabela 5	Condições de deposição e implantação de filmes de acetileno PP para avaliação comparativa da rugosidade	62
Tabela 6	Fatores de sensibilidade atômica (FS).....	63
Tabela 7	Parâmetros do plasma etching	64
Tabela 8	Bandas de absorções dos filmes de benzeno PP	70
Tabela 9	Ligações químicas do carbono presentes nos filmes de acetileno PP	83

1 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos são largamente utilizados em muitas áreas industriais devido a suas excelentes propriedades físicas e químicas. Entre eles, os polímeros a plasma são atrativos para a tecnologia de revestimentos de superfície, sendo geralmente aplicados na indústria ótica, eletrônica e de biomateriais, entre outras (BIEDERMAN; OSADA, 1992).

Estes polímeros crescidos por processos físicos, em descargas elétricas a baixa pressão, normalmente são uniformes, livres de defeitos e aderentes a diversos substratos. Na maioria das vezes, possuem estrutura cujas cadeias são extremamente ramificadas e entrelaçadas, característica esta que os tornam materiais resistentes a ataques químicos de meios agressivos, como ácidos e básicos (YASUDA, 1985). No entanto, muitos deles são mecanicamente frágeis, o que dificulta seu uso em aplicações que requerem resistência mecânica.

Para melhorar as propriedades mecânicas destes polímeros, bem como modificar outras propriedades, tais como aquelas óticas e elétricas, alguns pesquisadores têm utilizado a implantação iônica por feixe de íons (BENÍTEZ; MARTÍNEZ; ESTEVE, 2000; RANGEL *et al.*, 2002; RANGEL; CRUZ; LEPIENSKI, 2002). Entretanto, este tipo de implantação é limitado ao sinal do feixe, de forma que o tratamento de materiais com reentrâncias ou com formas geométricas complexas, necessita de um sofisticado equipamento de rastreamento ou rotação das amostras, para tratar toda a superfície.

A implantação iônica por imersão em plasma (IIIP), desenvolvida e patenteada por Conrad e Tendys (1988), é uma técnica alternativa de implantação. Na IIIP, a amostra a ser tratada é colocada em contato com o plasma, que é usado como fonte de íons, e a implantação ocorre quando são aplicados pulsos negativos de alta tensão na amostra. Esta técnica supera as limitações da implantação convencional por feixe de íons, garantindo altas doses iônicas de maneira fácil, rápida e custo relativamente baixo. Como outros processos a plasma, as modificações induzidas pela IIIP num sólido alvo dependem dos parâmetros envolvidos. No caso, os parâmetros do plasma, tais como composição química, pressão, potência e frequência da descarga, e os parâmetros dos pulsos, tais como forma, amplitude, tempo de duração e frequência.

Outros fatores, tais como as características do alvo, temperatura da amostra e geometria do reator, também desempenham papel relevante na intensidade das alterações promovidas pelo processo.

A eficiência da IIIP tem sido demonstrada em tratamentos de materiais metálicos, semicondutores, cerâmicos e polímeros convencionais (ANDERS, 2002). Entretanto, não existe na literatura relatos sobre o efeito deste tratamento sobre as propriedades de polímeros depositados a plasma. Portanto, o objetivo deste trabalho foi investigar as modificações induzidas pela IIIP sobre tais materiais. Neste sentido, filmes finos foram depositados em atmosferas de benzeno e acetileno. Os plasmas de implantação foram provenientes dos gases hélio, nitrogênio e argônio, e o tempo da implantação variou de 15 a 120 min. Foram avaliadas as alterações na molhabilidade, envelhecimento, composição e estrutura química, rugosidade, resistência à corrosão e dureza dos filmes implantados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 POLÍMEROS A PLASMA

Os polímeros a plasma são materiais sólidos, que se depositam na forma de filmes finos ou pós, em plasmas de compostos orgânicos ativados por descarga elétrica. Apresentam estrutura amorfa e livre de defeitos, sendo que suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas e óticas podem ser controladas, bem como ser crescidos em diferentes espessuras, de alguns nanômetros a micrômetros.

O mecanismo de crescimento dos polímeros a plasma difere daquele dos polímeros obtidos numa polimerização convencional, realizada por processo químico (MOROSOFF, 1990), em que o polímero resultante apresenta uma repetição regular de unidades moleculares na sua estrutura. Na polimerização a plasma, as moléculas do monômero, que são as espécies de partida para a deposição polimérica, sofrem contínua fragmentação devido às colisões inelásticas com os elétrons livres e outros fragmentos do meio. Isto resulta em novas espécies, tais como íons positivos, íons negativos, átomos livres, moléculas no estado fundamental ou excitadas, fótons e radicais livres, todas sujeitas a constantes reações associativas ou dissociativas (YASUDA, 1985). Estas reações possibilitam diferentes recombinações sem repetição, formando materiais com estruturas amorfas, altamente ramificadas e entrelaçadas, podendo ou não conter moléculas do monômero original.

O meio plasma permite ainda que materiais poliméricos sejam depositados a partir de compostos orgânicos, mesmo que estes não sejam considerados precursores funcionais na polimerização por técnicas químicas (YASUDA, 1985). Além disto, a adsorção superficial promovida durante o processo a plasma garante uma boa adesão dos filmes aos diferentes tipos de substratos, tais como metais, semicondutores, cerâmicas e polímeros convencionais (BIEDERMAN, OSADA, 1990).

Muitas pesquisas com polímeros a plasma sugerem sua aplicação em diferentes áreas: na confecção de dispositivos eletrônicos (RANGEL *et al.*, 2000) e óticos (GUZMAN *et al.*, 1998), em biomateriais (FAVIA; D'AGOSTINO, 1998) e em camadas modificadoras de propriedades superficiais de outros materiais (BENÍTEZ; MARTÍNEZ; ESTEVE, 2000).

As propriedades dos polímeros a plasma dependem diretamente dos parâmetros envolvidos no processo a plasma, tais como: geometria do reator (tamanho, forma, tipo de eletrodos, espaçamento entre os eletrodos, etc.), condições da descarga (tensão contínua ou tensão alternada, frequência, potência, pressão, fluxo do monômero e temperatura do substrato), e estrutura química dos monômeros (hidrocarbonetos, fluorocarbonetos, compostos de silício, etc.).

Geralmente, as características de um reator de processamento a plasma são fixas, e polímeros com diferentes propriedades físicas e químicas podem ser formados a partir de um mesmo monômero, apenas variando-se os parâmetros da descarga.

2.1.1 Mecanismo de polimerização a plasma

A princípio, a polimerização a plasma ocorre devido a ionização das moléculas do monômero pelas colisões com os elétrons do meio, onde os principais fragmentos que se reorganizarão são radicais livres (YASUDA, 1985). No plasma, as moléculas dos gases e monômeros, comumente usados possuem altas energias de ligações.

Num plasma de baixa temperatura, os elétrons acelerados adquirem energias de 1 a 10 eV, valores inferiores àqueles necessários para ionizar a maioria dos átomos ou moléculas, como pode ser visto na Tabela 1.

Observando-se esta tabela, verifica-se que para ocorrer a ionização, os elétrons devem ter energia cinética acima de 10 eV, e que preferencialmente efetuem colisões frontais, para que estas resultem na transferência total da energia.

Entretanto, os elétrons com esta faixa de energia podem causar excitação ou dissociação das moléculas, pois as energias de ligações são menores que 10 eV, como mostra a Tabela 2.

Particularmente, as dissociações de moléculas de hidrocarbonetos, que liberam átomos de hidrogênio, exigem muito menos energia do que suas ionizações (YASUDA, 1985).



Tabela 1 – Energias de ionização (E_I) de espécies normalmente empregadas no processo de polimerização a plasma (BIEDERMAN; OSADA, 1992).

Átomo/molécula	E_I (eV)
He	24,6
Ne	21,6
Ar	15,8
Kr	14,0
Xe	12,1
H ₂	15,6
N ₂	15,5
O ₂	12,5
CO ₂	13,8
CH ₄	13,0
C ₂ H ₂	11,4
C ₂ H ₄	10,5
C ₃ H ₆	11,5
C ₃ H ₈	11,1
C ₆ H ₆	9,2

Tabela 2 – Energias de ligações moleculares (YASUDA, 1985).

Ligações	E (eV)
C–C	3,6
C=C	6,4 (2,7 para lig. π)
C–H	4,3
C–N	3,2
C=N	9,3
C–O	3,7
C=O	7,8
C–F	5,4
C–Cl	3,5
N–H	4,0
O–H	4,8
O–O	1,5

Estudos das reações químicas em um plasma, mostram que a dissociação e a ionização são mecanismos simultâneos, embora a dissociação ocorra com maior frequência. Bell estimou que a concentração de radicais livres, resultantes da dissociação, é cinco a seis ordens de grandeza maior que a concentração de íons (YASUDA, 1985), e que portanto, contribui como grande precursor na deposição polimérica, visto suas maiores probabilidades de recombinações.

Um mecanismo geral para a formação de polímeros a plasma foi proposto por Yasuda e Lamaze (1973), consistindo de reações de crescimento por etapas rápidas. O esquema representativo deste mecanismo de crescimento é mostrado na Figura 1.

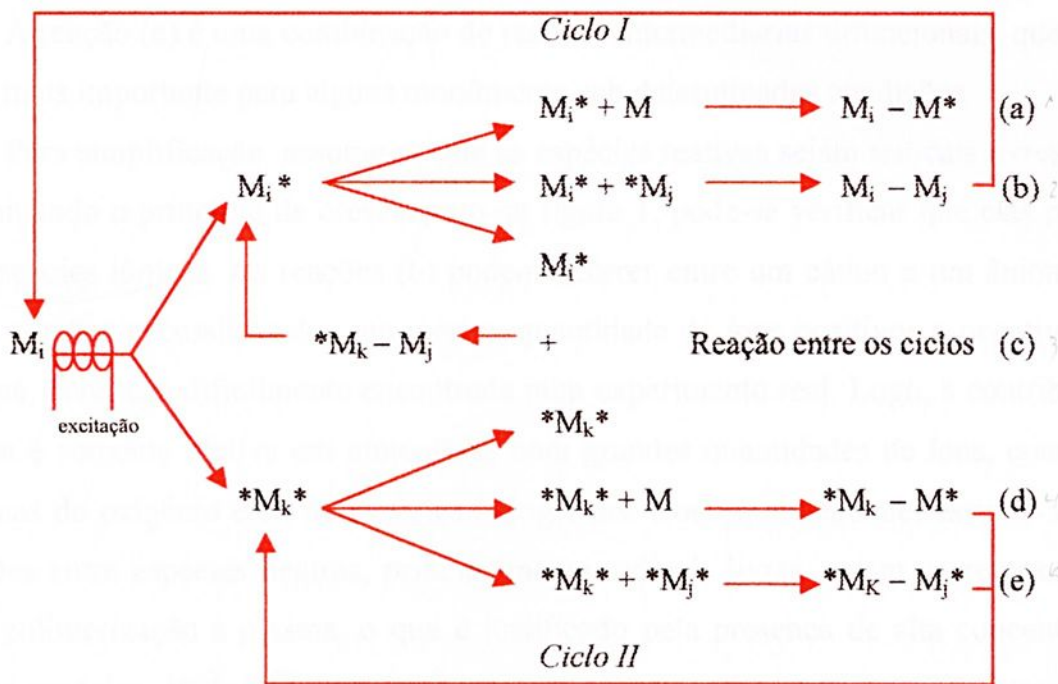


Figura 1 – Mecanismo de crescimento por etapas rápidas.

Neste mecanismo, M_x representa espécies neutras ou qualquer produto da dissociação molecular, inclusive átomos. O subscrito x (i, j ou k) indica o aumento do tamanho molecular das espécies envolvidas. Salienta-se aqui que, $i = j$ é possível, e assim $i = j = 1$ corresponde ao monômero original. M^* representa as espécies químicas que geram ligações covalentes, isto é, espécies monofuncionais, enquanto $*M^*$ representa as espécies com dois pontos reativos, isto é, difuncionais, geralmente

criadas pela abertura de uma ligação insaturada dupla.

Pela Figura 1, vê-se que o mecanismo de crescimento apresenta dois ciclos de ativação dos produtos das reações: o ciclo I referente às espécies monofuncionais e o ciclo II às espécies difuncionais ou multifuncionais.

As reações (a) e (d) são reações que ocorrem na primeira etapa de propagação, devido ao mecanismo de adição das espécies reativas monofuncionais e multifuncionais, respectivamente. Estas reações requerem uma estrutura química que permita a adição, sendo que a adição consecutiva não ocorre no vácuo.

As reações (b) e (c) são reações de terminação, que ocorrem devido ao mecanismo de recombinação das espécies, sendo (c) uma reação entre as espécies do ciclo I e aquelas do ciclo II.

A reação (e) é uma combinação de reações intermediárias difuncionais, que pode ser a mais importante para alguns monômeros sob determinadas condições.

Para simplificação, assume-se que as espécies reativas sejam radicais livres, mas examinando o princípio de crescimento na figura 1, pode-se verificar que elas podem ser espécies iônicas. As reações (b) podem ocorrer entre um cátion e um ânion, mas estas reações necessitam de uma mesma quantidade de íons positivos e negativos no plasma, condição dificilmente encontrada num experimento real. Logo, a contribuição iônica é somente efetiva em atmosferas com grandes quantidades de íons, como em plasmas de oxigênio e/ou de espécies halogêneas. Consequentemente, assume-se que reações entre espécies neutras, principalmente radicais livres, sejam as responsáveis pela polimerização a plasma, o que é justificado pela presença de alta concentração destas espécies, 10^{17} – 10^{20} spins/cm³, nos polímeros resultantes. Esta concentração de radicais livres foi determinada por espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons – **electron spin resonance** – **ESR**, que avalia a concentração de elétrons livres na amostra pela absorção da radiação de microondas, que corresponde à transição entre os níveis de energia magnéticos dos elétrons – **spins** (YASUDA, 1985).

Portanto, enquanto a ionização é necessária para criar e sustentar o plasma, a dissociação molecular é o mecanismo fundamental para a polimerização neste meio.

2.1.2 A deposição dos polímeros a plasma

Embora não haja um controle preciso das reações químicas em um plasma, assume-se que mantendo as mesmas condições do processo, o mecanismo de crescimento seja o mesmo, e o polímero resultante também. Entretanto, aumentando-se a temperatura do substrato para as mesmas condições de polimerização, a taxa de deposição dos polímeros diminui.

Para entender isto, deve-se identificar alguns processos de interação das espécies do plasma com uma superfície sólida, que pode ser o substrato, os eletrodos ou as paredes do reator.

Todas as espécies criadas num plasma podem interagir com qualquer superfície que esteja em contato com ele. A deposição ocorre quando uma partícula, ao colidir com a superfície, perde energia cinética ou reage quimicamente com ela, não retornando ao plasma.

Inicialmente, os impactos dos elétrons energéticos com o sólido quebram algumas ligações químicas superficiais, criando pontos ativos. Estes pontos tendem a capturar espécies do plasma por adsorção. As espécies adsorvidas sobre a superfície são ativadas pelos impactos eletrônicos, desencadeando reações químicas que dão início a formação do polímero. A superfície do polímero em formação também adsorve várias espécies do plasma, o que promove seu crescimento. A adsorção de moléculas do monômero na superfície polimérica em crescimento é mais provável do que a adsorção destas moléculas na superfície do substrato (BIEDERMAN; OSADA, 1992). Além disso, as partículas fisicamente adsorvidas podem se movimentar sobre a superfície através da difusão superficial, interagindo com outras espécies. Isto ocorre até que elas saiam da estrutura polimérica (desorção) ou se liguem quimicamente a ela.

À medida que o polímero cresce, os processos de adsorção, desorção e difusão superficial continuam, e surge também a difusão volumétrica, na qual os átomos reajustam suas posições dentro da estrutura. Todos estes processos são altamente influenciados pela temperatura do substrato e energia das espécies de impacto, de forma que a deposição apresenta dois processos opostos e competitivos: a formação e a remoção de material, chamados respectivamente de deposição e ablação. Por isso, Yasuda e Wang (1985) sugere o mecanismo de deposição dos polímeros a plasma,

mostrado na Figura 2.

Observa-se nesta figura que, a deposição dos polímeros pode ocorrer por polimerização induzida a plasma ou por polimerização a plasma, principalmente devido a presença dos radicais livres, embora outros mecanismos possam coexistir.

A polimerização induzida a plasma é similar a polimerização convencional, causada pelos radicais livres gerados na quebra de ligações insaturadas $C=C$ ou $C\equiv C$ de um monômero condensado sobre uma superfície exposta ao plasma, permitindo a adição de unidades moleculares repetitivas (MOROSOFF, 1990). Esta polimerização é mais frequente quando são utilizados compostos orgânicos polimerizáveis, do tipo daqueles usados em processo químico convencional.

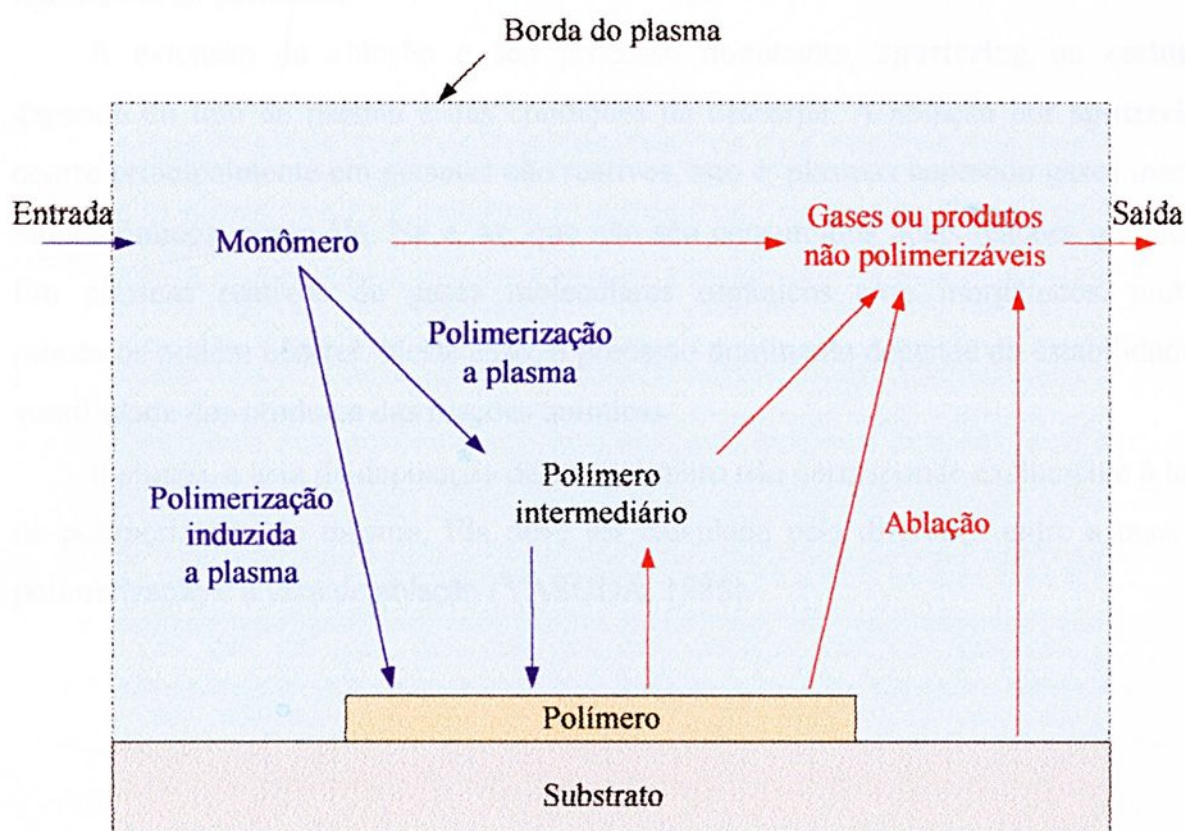


Figura 2 – Mecanismo geral da deposição a plasma (YASUDA, 1985).

Já na polimerização a plasma, as moléculas do monômero podem sofrer sucessivas dissociações pelos impactos com elétrons, criando diversas espécies químicas. Estas espécies podem se recombinar aleatoriamente sobre qualquer

superfície exposta ao plasma, formando filmes finos e/ou pó polimérico, ou em qualquer região suspensa da descarga, formando polímeros intermediários. Quando estes polímeros intermediários não se assentam sobre alguma superfície devido a ação da gravidade, eles podem ser fragmentados, retornando para o meio suspenso ou sendo retirados do reator pelo sistema de vácuo.

A ablação pode ocorrer por um processo físico ou por um processo de interações químicas no plasma, respectivamente conhecidos por **sputtering** e **etching**. No **sputtering** uma partícula é ejetada da superfície por transferência de *momentum*. No **etching** uma espécie da superfície polimérica reage quimicamente com uma espécie do plasma gerando um produto volátil, que é emitido da estrutura sólida. Este produto volátil pode ser arrastado pelo fluxo do sistema de vácuo ou ser reativado pelo plasma, retornando ao polímero.

A extensão da ablação e seu processo dominante, **sputtering** ou **etching**, depende do tipo de plasma e das condições da descarga. A ablação por **sputtering** ocorre principalmente em plasmas não reativos, isto é, plasmas contendo gases inertes monoatômicos, como He, Ne e Ar, que não são consumidos pelas reações químicas. Em plasmas reativos de gases moleculares orgânicos e/ou inorgânicos, ambos processos podem ocorrer. Neste caso, o processo dominante depende da estabilidade e volatilidade dos produtos das reações químicas.

Portanto, a taxa de deposição de um polímero não corresponde exatamente à taxa de polimerização do mesmo. Ela deve ser calculada pela diferença entre a taxa de polimerização e a taxa de ablação (YASUDA, 1985).



2.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Num processo de implantação iônica, os íons são acelerados em direção a um alvo, e conseguem penetrá-lo devido às altas energias empregadas, de alguns elétron-volts (eV) a mega-elétron-volts (MeV). A figura 3 representa esquematicamente uma possível trajetória de um íon projétil ao longo da espessura de um sólido.

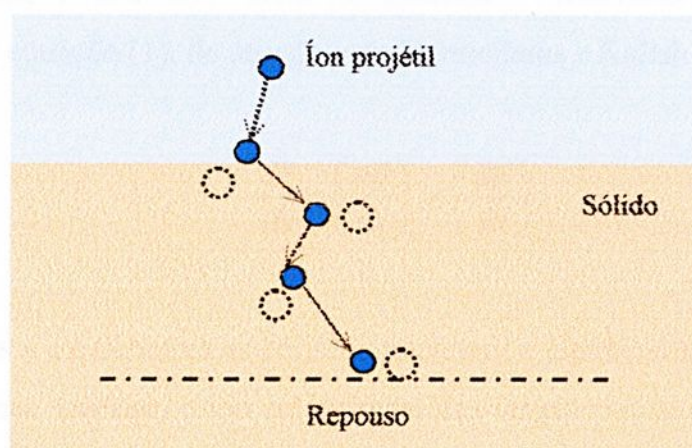


Figura 3 – Representação de uma possível trajetória do íon dentro de um sólido.

À medida que os íons penetram o alvo, eles induzem dois eventos distintos, porém simultâneos: modificações na estrutura química e modificações na composição atômica do sólido (DONG; BELL, 1999). As modificações na estrutura química ocorrem devido a transferência de energia dos íons para as espécies do alvo, e consequentemente causam mudanças em suas propriedades físicas e químicas. As modificações na composição atômica são devidas ao alojamento dos íons no interior da estrutura, isto é, dopagem. Um destes processos é predominante, de acordo com os parâmetros da implantação. Na implantação convencional, por feixe de íons, estes parâmetros são a energia, a massa e a dose dos íons. Dose ou fluência é a quantidade de íons implantados por unidade de área.

O efeito da implantação iônica sobre a estrutura química de um sólido alvo é explicado pelas interações entre os íons e os átomos deste sólido.

2.2.1 Interações entre íons e átomos alvo

À medida que o íon atravessa um sólido, ele sofre muitas colisões com os átomos da estrutura, perdendo energia cinética até parar (ZIEGLER; BIRSACK; LITTMARK, 1985). A transferência de energia linear ou perda de energia por unidade de comprimento viajado pelo íon dentro do alvo, dE/dx , geralmente é expressa em eV/nm ou keV/ μ m. Ela resulta das interações coulombianas dos íons com os núcleos – freamento nuclear, e dos íons com os elétrons – freamento eletrônico, sendo determinada pela equação (1), de acordo com Dresselhaus e Kalish (1992):

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (1)$$

onde os subscritos n e e denotam as colisões nucleares e eletrônicas, respectivamente.

No **freamento nuclear**, o íon colide repetidas vezes com os átomos da estrutura alvo, podendo transferir energia suficiente para deslocar seus núcleos de suas posições originais. Neste caso, o núcleo ou átomo deslocado, denominado átomo colisional primário pode deslocar outros átomos (átomos colisionais secundários, terciários, etc.), criando-se uma cascata de colisões atômicas. Geralmente, cada átomo deslocado sai de sua posição original e ocupa uma posição deixada por outro átomo, assim desordenando a região em torno do caminho do íon. O aumento do número de íons incidentes sobre o sólido, isto é, aumento da dose, induz a sobreposição das regiões desordenadas individualmente, formando uma camada amorfa. Este tipo de freamento ocorre através de **colisões elásticas**, causa significativa deflexão angular na trajetória do íon, como mostra a Figura 3, sendo predominante quando a massa dos íons é alta e a energia de incidência dos íons é baixa.

No **freamento eletrônico**, a energia transferida do íon incidente para a nuvem eletrônica do alvo é suficiente para excitar os elétrons ou ejetá-los da eletrosfera, ou mesmo provocar a ruptura de ligações químicas. Este processo ocorre através de **colisões inelásticas**, com mínima deflexão na trajetória do íon e praticamente sem provocar desordem na estrutura. Predomina em processos com íons de pouca massa e alta energia incidente.

Quando a energia dos íons é reduzida para algumas dezenas de eV (JOHNSON, 1982), o íon tende a parar. A distância total percorrida pelo íon dentro do alvo, da superfície até a posição de repouso, é denominada alcance R , dada pela equação (2):

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{-(dE/dx)} dE \quad (2)$$

onde E_0 é a energia inicial do íon incidente.

Devido a deflexão na trajetória do íon, a profundidade de penetração é dada pela projeção do alcance na direção de incidência do íon. Por esta razão, adota-se o termo alcance projetado R_p , para identificar a região onde o projétil foi implantado, como mostra a Figura 4.

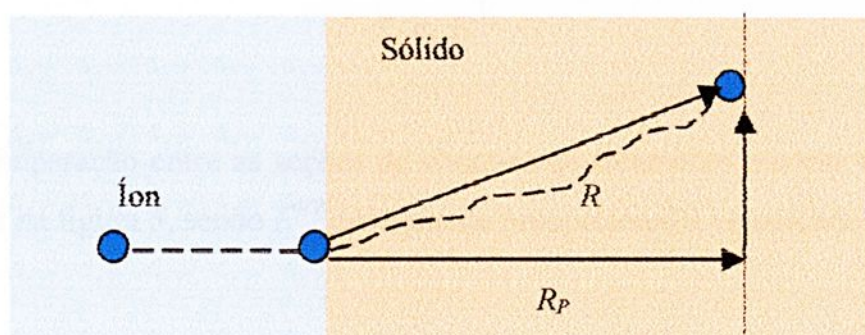


Figura 4 – Alcance do íon devido a deflexão da trajetória.

Em interações entre partículas costuma-se usar o termo seção de choque de freamento S , um parâmetro importante para determinação do alcance dos íons no sólido. Trata-se de uma transferência de energia por centro de espalhamento, que de acordo com a definição clássica (DEARNALEY *et al.*, 1973) é dada pela equação (3):

$$S = \frac{dE/dx}{N} \quad (3)$$

onde N é a densidade atômica da estrutura alvo. Sendo dE/dx dada em eV/cm e a

densidade N em átomos/cm³, a seção de choque de freamento S é dada por eVcm²/átomo.

A seção de choque para o freamento nuclear S_n é inversamente proporcional ao quadrado da energia cinética E do íon (CHU; MAYER; NICOLET, 1978), como mostra a expressão (4):

$$S_n \propto \frac{1}{(E^{1/2})^4} \quad (4)$$

A seção de choque para o freamento eletrônico S_e é proporcional à raiz quadrada da energia cinética E do íon (DEARNALEY *et al.*, 1973), como mostra a expressão (5):

$$S_e \propto E^{1/2} \quad (5)$$

Uma comparação entre as seções de choques de freamento nuclear e eletrônico pode ser vista na figura 5, sendo $E^{1/2}$ diretamente proporcional à velocidade do íon.

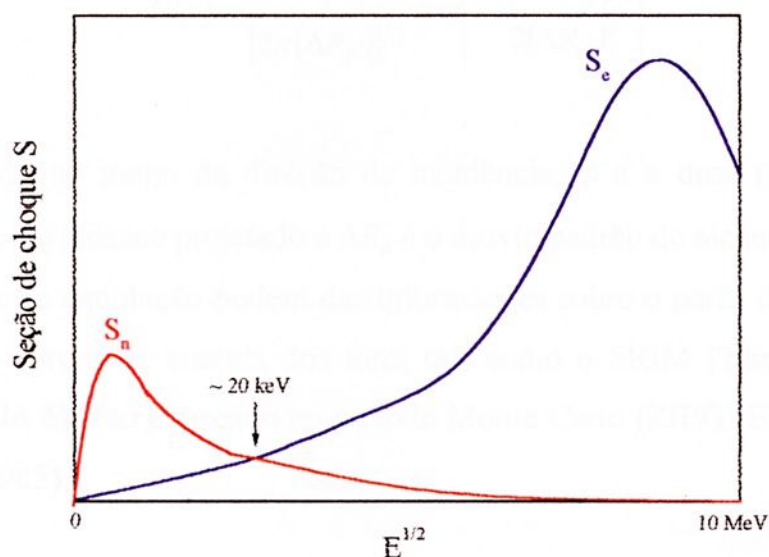


Figura 5 – Seção de choque de freamento nuclear e eletrônico como função de $E^{1/2}$.

Em altas velocidades, o íon é visto como uma carga puntual positiva, movendo-se com velocidade maior que a velocidade média dos elétrons orbitais. Nesta situação predominam as colisões inelásticas com os elétrons livres ou elétrons do alvo, causando assim o freamento eletrônico. À medida que a velocidade dos íons diminui, o freamento eletrônico diminui rapidamente, enquanto as colisões elásticas com os núcleos do átomo alvo aumentam, assim aumentando o freamento nuclear. Em baixas velocidades, os íons carregam seus próprios elétrons e tendem a se neutralizar pela captura de elétrons dos átomos com os quais colide. Assim predominam as colisões elásticas e o freamento nuclear.

A distância viajada pelos íons entre as colisões, e a energia perdida em cada uma delas, são processos aleatórios. Íons idênticos, com mesma energia e mesmo ângulo de incidência, não apresentam o mesmo alcance dentro do mesmo material alvo. Pelo contrário, existe uma grande distribuição nas profundidades dos íons. Esta distribuição de alcance dos íons é calculada por métodos estatísticos, onde a localização mais provável dos íons implantados encontra-se no alcance projetado médio R_p . Assim, o perfil da distribuição é aproximadamente da forma Gaussiana, podendo ser determinado pela equação (6) (RYSSEL; RUGE, 1986):

$$N(x) = \frac{\phi}{[2\pi(\Delta R_p)]^{1/2}} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2}\right] \quad (6)$$

onde x é medido ao longo da direção de incidência, ϕ é a dose (ou fluência) da implantação, R_p é o alcance projetado e ΔR_p é o desvio padrão do alcance projetado.

Programas de simulação podem dar informações sobre o perfil de distribuição e mecanismos de perdas de energia dos íons, tais como o SRIM (**The Stopping and Range of Ions in Matter**) baseado no método Monte Carlo (ZIEGLER; BIRSACK; LITTMARK, 1985).

2.2.2 Implantação iônica por imersão em plasma – IIIP

A implantação convencional por feixe de íons (TOWNSEND; KELLY; HARTLEY, 1976), utiliza um sistema de separação de massas e aceleração de partículas, que embora seja muito eficaz, trata-se de uma técnica limitada. Como o feixe cobre uma pequena área de toda a superfície a ser tratada, quanto maior a peça, maior o tempo de tratamento. Além disso, o tratamento não é uniforme quando a geometria da amostra possui reentrâncias.

A IIIP é um processo alternativo de implantação. Ela utiliza um plasma como fonte de íons, sendo estes íons atraídos para o alvo que é polarizado com pulsos negativos de alta tensão, de 10 a 100 kV (NASTASI; MAYER; HIRVONEN, 1996). A figura 6 ilustra este processo.

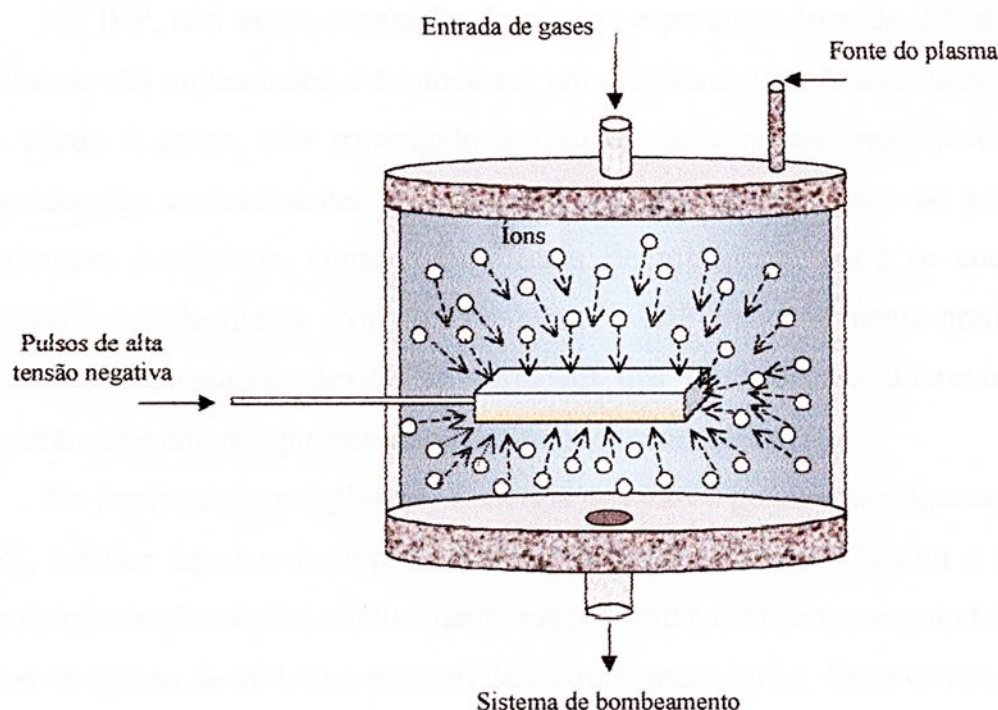


Figura 6 – Implantação iônica por imersão em plasma – IIIP

Como o plasma envolve todo o alvo, os íons acelerados pelos pulsos são implantados simultaneamente em todas as faces expostas da amostra. Assim, a IIIP não requer sistemas de varreduras (CONRAD *et al.*, 1988), como ocorre em sistemas convencionais por feixe. Isto garante uma implantação uniforme com tempo de

tratamento independente do tamanho das peças. Sendo simultâneo o tratamento de grandes áreas, a densidade de corrente dos íons pode ser mantida baixa, o que evita o superaquecimento da superfície, que geralmente ocorre nas implantações convencionais. Entretanto, no tratamento de metais, este aquecimento é útil pois favorece a difusão térmica dos íons implantados pela superfície (NASTASI; MAYER; HIRVONEN, 1996).

A IIIP é um processo livre de restrições termodinâmicas e permite taxas de implantações tão altas quanto 10^{16} íons/cm²s. Pode também fornecer altas correntes iônicas, de acordo com a potência da fonte de pulsos, com intensidades médias de até duas ordens de grandeza maiores que aquelas das implantações convencionais por feixe. Tais características tornam a IIIP um processo atraente, embora este tipo de implantação também apresente limitações.

Na IIIP, não existe separação de massas e portanto, íons de diferentes espécies químicas são implantados. Isto pode ser um problema quando a eficiência do sistema de vácuo é baixa, não garantindo a retirada de espécies indesejáveis do reator, consideradas contaminantes. Além disso, as espécies presentes no plasma sofrem ionizações sucessivas, como num plasma de nitrogênio onde se encontram íons atômicos e moleculares. Consequentemente, a IIIP frequentemente produz um largo perfil de implantação, devido às variações dos alcances das diferentes massas, e portanto dificilmente garante um processo monoenergético.

Na implantação por plasma, a energia dos íons é geralmente algumas centenas de keV, inferior àquelas da implantação por feixe de íons que chegam a alguns MeV, resultando implantações relativamente rasas. Também observa-se grande produção de raios-X (acima de 20 kV) e emissão de elétrons secundários. Estes elétrons ejetados da superfície do alvo à medida que os íons são implantados, diminuem a eficiência do processo, principalmente para o tratamento de materiais dielétricos (CHUN; NIAN, 2004).

Assim, estudos são necessários para adequar a IIIP em diferentes aplicações e desenvolver sua técnica para aplicação em larga escala.

2.2.3 Influência dos parâmetros sobre os efeitos da IIIP

Como a IIIP é um processo pulsado, o plasma evolui durante a aplicação dos pulsos ao substrato, como pode ser visto na Figura 7.

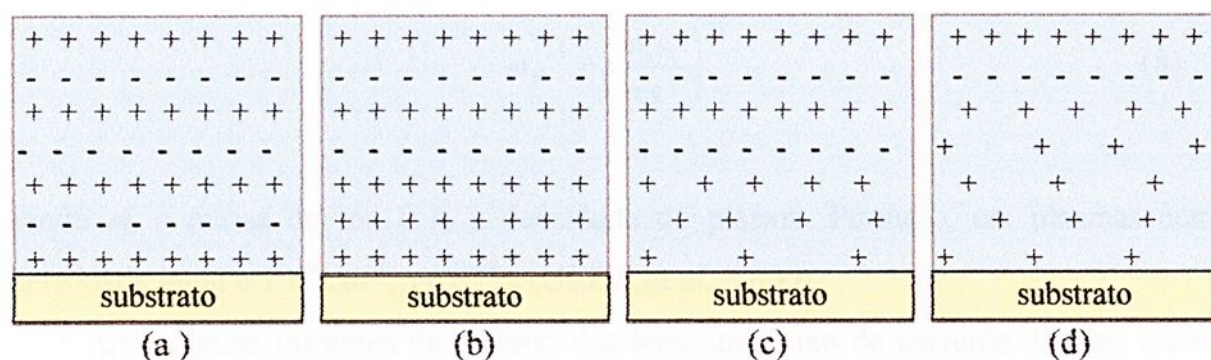


Figura 7 – Evolução do plasma durante o pulso: (a) condição inicial do plasma uniforme, (b) repulsão dos elétrons próximos ao substrato para formação da bainha de íons, (c) bainha quase estável com fluxo de íons limitado pela carga espacial da bainha, (d) bainha expandida com fluxo limitado pela carga espacial.

Alguns instantes após o pulso, tipicamente de 0,5–5 ns, os elétrons do plasma são fortemente repelidos para longe da superfície da amostra, deixando os íons positivos ao redor da mesma. Neste período, os íons permanecem parados devido sua maior inércia, formando uma zona uniforme com carga espacial positiva, chamada matriz de íons (SCHEUER *et al.*, 1990). O tempo de formação τ desta bainha é igual ao inverso da frequência do plasma, ω_p^{-1} (COEUR *et al.*, 2000), dada pela equação (7):

$$\omega_p^{-1} = \left(\frac{m_e \epsilon_0}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (7)$$

sendo m_e a massa do elétron, n_e a densidade eletrônica do plasma, e a carga do elétron e ϵ_0 a permissividade do meio. Assim, em plasmas com densidade eletrônica igual a 10^{10} cm^{-3} , $\tau \cong 10^{-10} \text{ s}$ (WOOD, 1993).

Após a formação da bainha, os íons são acelerados pelo potencial elétrico na

direção da amostra e são implantados em sua superfície. O tempo característico para os íons atravessarem a bainha é o inverso da frequência de íons do plasma ω_{pi} (GÜNZEL; BHOM, 1994), dado pela equação (8):

$$\omega_{pi}^{-1} = \left(\frac{m_i \epsilon_0}{n_i e^2} \right)^{1/2} \quad (8)$$

sendo m_i a massa do íon e n_i a densidade do plasma. Portanto, em plasmas com densidade igual a 10^{10} cm^{-3} , $\tau \cong 10^{-8} \text{ s}$ (UEDA *et al.*, 2000).

Após alguns instantes de trânsito dos íons, um fluxo de corrente de íons quase estável é estabelecido, porém limitado pela carga espacial da bainha (NASTASI, MAYER; HIRVONEN, 1996). À medida que os íons são implantados, a diminuição da densidade dos íons da bainha causa a correspondente diminuição da densidade de elétrons, de forma que a bainha se expande numa velocidade próxima a velocidade do som (BURAKOWSKI; WIERZCHON, 1999). Quando um pulso é maior que o inverso da frequência dos íons do plasma, mas suficientemente pequeno para evitar que a bainha se expanda até às paredes do reator, a energia com que os íons atingem a superfície é igual ao produto da carga do íon pelo potencial aplicado. Geralmente ela está num intervalo entre 20 e 200 keV (LAWRYNOWICZ, 1992). O pulso de voltagem é então repetido.

No intervalo entre os pulsos, a amostra fica exposta ao plasma, que pode causar ablação das camadas implantadas. Além disso, neste intervalo, os íons implantados são colocados próximos a superfície da amostra, por difusão (WOOD, 1993), o que diminui a dose de íons acumulada na superfície. Assim, para que a implantação seja eficaz, os parâmetros do pulso, tais como comprimento, frequência, tempo de subida e descida, devem ser controlados.

Os pulsos devem ser suficientemente largos para garantir a implantação, porém pulsos muito largos podem causar efeitos indesejáveis, tais como: expansão da bainha até às paredes e eletrodos, aquecimento da superfície, carregamento da amostra e produção de arcos entre os eletrodos. A frequência dos pulsos deve favorecer altas doses de implantação mas evitar a ablação, sendo geralmente na ordem de Hz a kHz.

Em pulsos de onda quadrada, cujos tempos de subida e descida são praticamente nulos, a energia dos íons é proporcional ao potencial V_0 aplicado. Neste caso, o campo elétrico E_0 na superfície do substrato, segundo a lei de Child-Langmuir, é dado pela equação (9) (SCHEUER; CHAMIN; CONRAD, 1990):

$$E_0 = \left[8 \exp(-1) \left(\frac{en_i}{\epsilon_0} \right)^2 kT_e V_0 \right]^{1/4} \quad (9)$$

onde k é a constante de Boltzman e T_e é a temperatura eletrônica do plasma. Esta equação mostra que a amplitude do campo elétrico na superfície da amostra é proporcional à raiz quadrada da densidade iônica n_i do plasma, mas depende da raiz quarta do potencial aplicado e da temperatura dos elétrons, V_0 e T_e . Isto implica que a IIIP é fortemente dependente dos parâmetros do plasma que influenciam sua densidade, isto é, potência, frequência, pressão e tipo de gás. Particularmente, plasmas de baixas pressões podem ser considerados livres de colisões, de forma que os íons têm uma incidência praticamente perpendicular à superfície. Isto resulta em espalhamento mínimo dos íons ao cruzarem a bainha, alta dose acumulada e um perfil de distribuição estreito.

De uma maneira geral, os efeitos da IIIP são tanto dependentes dos parâmetros do pulso quanto aqueles do plasma. Assim, as espécies de íons a serem implantados numa amostra dependem do tipo de gás ou vapor químico; a energia dos íons depende do potencial do pulso; e a dose de íons é controlada indiretamente pelo tempo de exposição ao plasma de imersão. Entretanto, o tipo de estrutura da amostra bem como sua temperatura influenciam os efeitos da IIIP, mesmo que os parâmetros do pulso e do plasma sejam mantidos constantes.

2.2.4 Efeitos da implantação iônica sobre polímeros

À medida que um íon penetra um material, ele dissipa sua energia, ou em outras palavras, ele deposita sua energia na estrutura do sólido, através de freamentos eletrônicos e freamentos nucleares.

Pelo freamento eletrônico, o íon deposita energia na estrutura do polímero, suficiente para desencadear processos de excitações, ionizações, vibrações e quebras de ligações. As quebras de ligações geralmente ocorrem em grupos laterais, liberando espécies químicas da estrutura, tais como H, N, O, CO, CH_x (LEWIS; LEE, 1991). Os radicais livres e ligações pendentes deixadas na estrutura a fazem se reorganizar de forma a consumi-los. Isto pode resultar em ligações de carbono insaturadas duplas (C=C) e triplas (C≡C), ou processos de entrelaçamento ou reticulação via ligações covalentes, isto quando os radicais criados estiverem em cadeias adjacentes. Estes processos de recombinação de radicais podem ser vistos na figura 8.

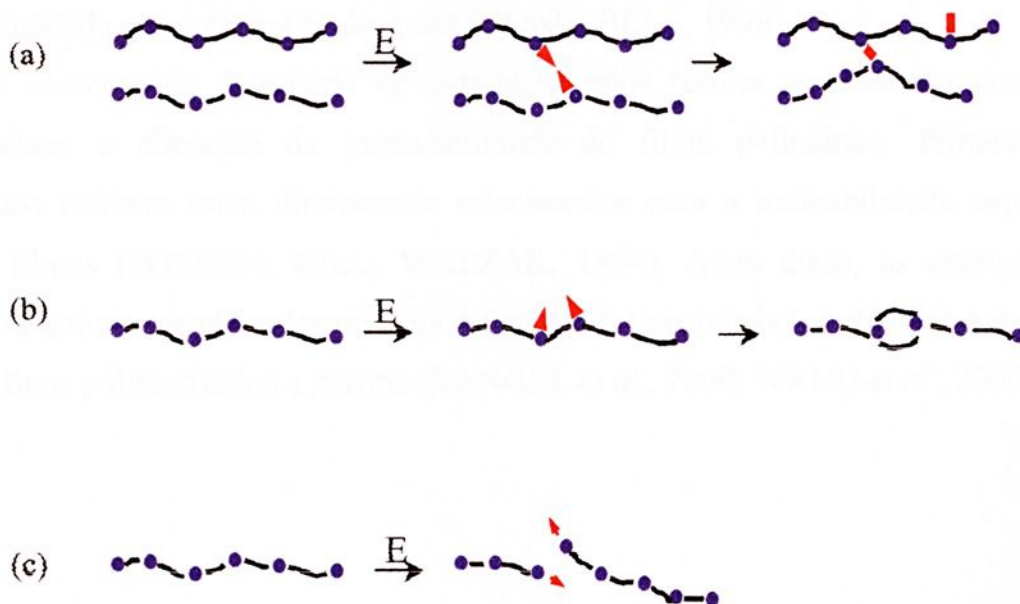


Figura 8 – Representação esquemática dos processos de entrelaçamento (a), insaturação (b) e degradação da cadeia (c).

Quando os íons sofrem freamentos nucleares, os deslocamentos dos átomos ou segmentos moleculares promovem a degradação da cadeia polimérica, esquematizada na figura 8. Isto resulta em produtos com baixo peso molecular ou mesmo produtos voláteis.

Estes três processos causam modificações irreversíveis na estrutura do polímero e consequentemente em suas propriedades superficiais (DONG; BELL, 1999). Em geral, eles ocorrem simultaneamente, sendo porém um deles predominante, de acordo com os parâmetros da implantação (dose, massa e energia dos íons) e estrutura do polímero tratado.

Acredita-se que o freamento eletrônico seja o responsável pelos processos de entrelaçamento e modificações das propriedades mecânicas superficiais (LEE *et al.*, 1993). Estes entrelaçamentos fortalecem as ligações químicas entre as cadeias poliméricas e criam pontos de ancoramentos, que retêm seus movimentos e aumentam a estabilidade dimensional da estrutura polimérica. Consequentemente, eles aumentam a rigidez mecânica e demais propriedades a ela relacionadas, como a dureza, o módulo de elasticidade e resistência ao desgaste (DONG; BELL, 1999).

O aumento da densidade de entrelaçamentos resulta no aumento dos pesos moleculares e alteração da permeabilidade do filme polimérico. Portanto, tais processos também estão diretamente relacionados com a molhabilidade superficial destes filmes (FOERCH; KILL; WALZAK, 1994). Além disso, as alterações na estrutura química também levam a modificação das propriedades elétricas e óticas de filmes finos polimerizados a plasma (RANGEL *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2000).

2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

2.3.1 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (**X-Ray Photoelectronic Spectroscopy**, XPS), também conhecida como espectroscopia eletrônica para análise química (**Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis**, ESCA), é uma poderosa técnica de caracterização de superfícies. É aplicável a qualquer tipo de material biológico, metálico, cerâmico ou polimérico, avaliando profundidades de 5 a 100 angstroms.

Desenvolvida por Kai Siegbahn, em 1960, é fundamentada no efeito fotoelétrico, consistindo no bombardeamento de um sólido com raios-X monoenergéticos e análise das energias cinéticas dos elétrons emitidos da superfície deste sólido.

Quando um material é bombardeado com fótons, os átomos ou moléculas de sua superfície ganham energia $h\nu$, e para retornarem ao estado fundamental estável, eles liberam um elétron com mesma energia do fóton absorvido. Esta energia pode ser suficiente para o elétron vencer as forças atrativas que o ligam ao átomo, sair do material e, com energia cinética, manter-se em movimento.

Pelo princípio da conservação da energia, a energia do fóton pode ser dada pela equação (10) (MOULDER et. Al., 1992):

$$h\nu = K + E + \Phi \quad (10)$$

sendo K a energia cinética do fotoelétron que sai do átomo, E a energia de ligação do elétron ao átomo, e Φ a função trabalho necessária para vencer as colisões do elétron ao sair do sólido.

Como $h\nu$ e Φ são previamente conhecidas, medindo-se K pode-se determinar a energia de ligação dos elétrons dentro dos átomos de onde saíram. Dado que esta é uma característica para cada átomo da tabela periódica, como sua identidade, a análise por XPS permite identificar e determinar a concentração dos elementos presentes na superfície.

De acordo com a intensidade da energia incidente, os fotoelétrons podem sair de

órbitas internas ou de órbitas de valência, mas em análises XPS, os fótons têm energia na faixa de 1–2 keV, suficiente para remover elétrons internos. Assim, quando um feixe de fótons incide na superfície de um material, os átomos desta superfície são ionizados liberando um elétron, geralmente de um nível de alta energia. Devido à instabilidade criada nos átomos, um processo de relaxação ocorre pela transição de um elétron de um nível de menor energia, para a lacuna deixada pelo elétron emitido. Então, a diferença de energia entre os níveis é compensada pela emissão de um fóton. Este processo é esquematizado na figura 9. Portanto, o processo de excitação e relaxação envolve dois elétrons, e por isso a técnica XPS pode somente detectar elementos com $Z > 2$, não servindo para identificação do hidrogênio.

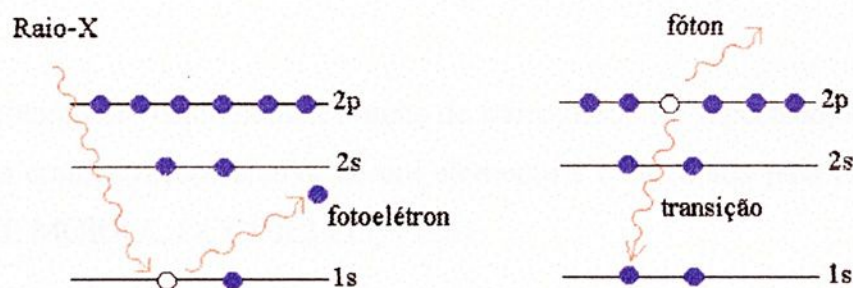


Figura 9 – Processo de emissão do fotoelétron

Um sistema de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X geralmente é constituído por uma câmara de alto vácuo, uma fonte de raios-X, um analisador de energia eletrônica, um detector de elétrons e um banco de dados. As fontes de raios-X mais usadas são de magnésio (Mg) e alumínio (Al), que emitem energias de 1253,6 e 1486,6 eV, respectivamente.

Amostras de alguns milímetros a poucos centímetros, dependendo do tipo de equipamento, são colocadas na câmara de vácuo, onde são bombardeadas. Alguns dos fotoelétrons ejetados passam por um espectrômetro de massa, e em seguida são contados por um detector. Num sistema de aquisição de dados é então plotado um espectro do número de elétrons, por unidade de tempo, em função de suas energias de ligação. O espectro **survey** mostra as fotoemissões de 0–1100 eV (larga varredura),

suficiente para identificação de todos os elementos químicos, pois a maioria dos elementos possuem picos de fotoelétrons abaixo de 1100 eV.

A análise quantitativa, que determina as concentrações relativas dos diferentes elementos presentes na superfície de uma amostra, é realizada através de um espectro de alta resolução, com menor varredura. Existem muitos métodos de análise, porém o mais preciso utiliza as áreas dos picos, que são proporcionais ao número de átomos I , e seus fatores de sensibilidade FS , que informam a taxa de geração de fotoelétrons de um determinado nível eletrônico. Assim, o número de átomos n de cada elemento é dado pela expressão (11) (GARBASSI; MORRA; OCCHIELLO, 1998):

$$n = \frac{I}{FS} \quad (11)$$

sendo FS diretamente relacionado a função de transmissão do espectrômetro utilizado.

Logo, a concentração relativa de um elemento x é calculada pela expressão (12) (GARBASSI; MORRA; OCCHIELLO, 1998):

$$\frac{n_x}{n} = \frac{I_x / FS_x}{I / FS} \quad (12)$$

Pela análise dos espectros de alta resolução de cada elemento (JACKSON; NUZZO, 1995), realizadas através de programas computacionais gráficos, pode-se então determinar os estados químicos destes elementos ou seus grupos funcionais. Para isto utiliza-se valores de energias de ligação, conhecidos e tabelados, relacionados às possíveis espécies presentes na estrutura.

2.3.2 Indentação

A indentação é uma técnica normalmente utilizada para medida de dureza de sólidos, onde uma ponta de diamante ou metal endurecido, com diferentes formas, penetra o material com cargas e tempos de contato variáveis (HUTCHINGS; SHORT; TENDYS, 1996). Nesta técnica, a dureza em unidade Pascal (Pa), é calculada pela equação (13) (LEE *et al.*, 1993):

$$H = \frac{P}{A} \quad (13)$$

sendo P a força proveniente da carga aplicada e A a área de contato projetada do indentador.

Em testes convencionais de dureza, em materiais metálicos ou cerâmicos, a área de contato é determinada visualmente após a remoção do indentador. Porém, este mesmo procedimento não pode ser aplicado em materiais poliméricos, devido a viscoelasticidade que permite a recuperação da forma inicial após a remoção da ponta do indentador. Além disso, a profundidade de penetração dos indentadores convencionais é muito grande para testes em filmes finos ou em camadas modificadas superficialmente. Nestes casos, a dureza do substrato e/ou da camada não modificada mascaram o valor da dureza da superfície analisada.

Técnicas recentes de indentação, da ordem de dezenas de nanômetros, permitem que a dureza de camadas superficiais, seja avaliada à medida que o indentador penetra o material. Nestes equipamentos, as áreas de teste são visualizadas através de um microscópio de força atômica (MFA), as cargas utilizadas são baixas e monitoradas simultaneamente com a profundidade de penetração. A partir destas informações, curvas de carga em função do deslocamento podem ser construídas, e com elas se pode avaliar não somente a dureza (H) do material, mas também a rigidez mecânica (S) e o módulo de elasticidade (E).

Oliver e Pharr (1992) descreveram um modelo usado para analisar os resultados da indentação de materiais poliméricos e calcular a dureza. Os parâmetros medidos experimentalmente necessários para aplicar o modelo são a carga do indentador P , o



deslocamento total h_T do indentador (abaixo do ponto inicial de contato), a rigidez mecânica S do contato, e a descrição geométrica precisa do indentador. Estes parâmetros podem ser visualizados na Figura 10.

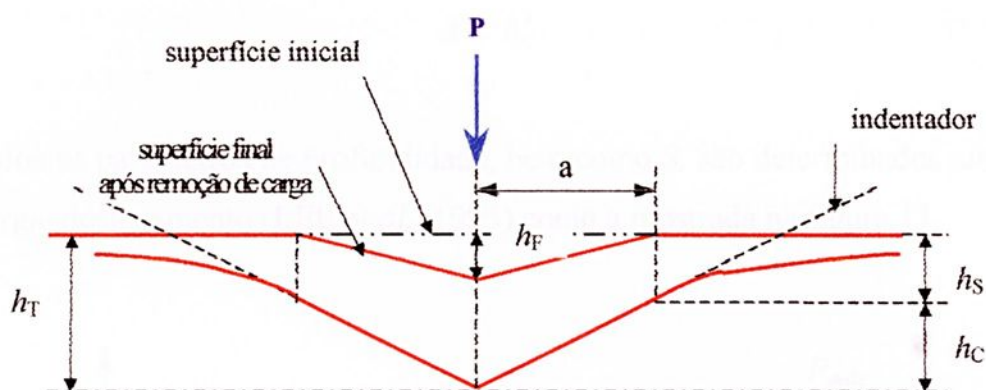


Figura 10 – Representação esquemática da seção de indentação com os parâmetros usados no cálculo de dureza (LEE *et al.*, 1993).

Na figura 10, observa-se diferentes profundidades: profundidade de deslocamento total (h_T) – a profundidade atingida pelo indentador durante a penetração; deslocamento superficial (h_S) – a profundidade atingida pela superfície ao redor do indentador que se deforma com a penetração; profundidade de contato (h_C) – a profundidade atingida pelo indentador a partir do deslocamento superficial; profundidade final (h_F) – a profundidade da marca deixada pelo indentador após sua remoção.

Num material com deformação elasto-plástica, como os polímeros, a relação entre estas profundidades é dada pelas expressões (14), (15) e (16):

$$h_T > h_C > h_F \quad (14)$$

$$h_C = h_T - h_S \quad (15)$$

sendo

$$h_S = \varepsilon \frac{P}{S} \quad (16)$$

onde ε é a constante elástica do material.

O parâmetro h_C é importante para correção da área de contato A , que se altera devido a deformação elástica, sendo a relação entre elas dada pela expressão (17).

$$A \propto h_C^2 \quad (17)$$

Todos os parâmetros de profundidade, bem como S , são determinados através da curva carga–deslocamento (LEE *et al.*, 1993) como a mostrada na figura 11.

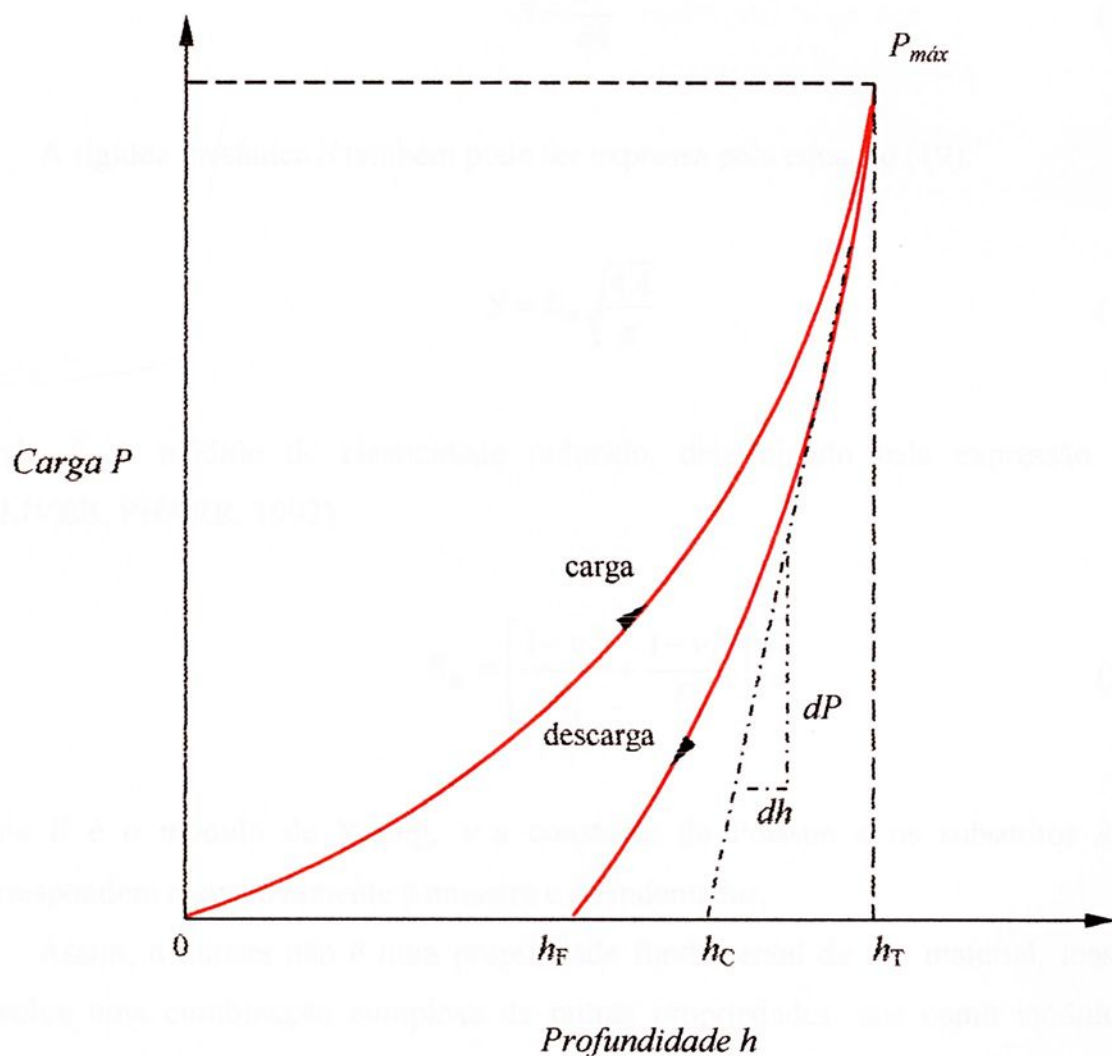


Figura 11 – Curva característica carga–deslocamento de materiais com deformação elasto-plástica.

Esta figura mostra a deformação da superfície do material durante a penetração e remoção do indentador, correspondentes respectivamente às curvas de carga e descarga. Observa-se que, à medida que o indentador penetra no sólido até uma profundidade h_T , sua carga é aumentada até um valor máximo P_m . E à medida que o indentador retrocede, sua carga é diminuída, porém a superfície de contato não recupera sua altura inicial ($h=0$).

Pelo gráfico mostrado na figura 10, a rigidez mecânica S é determinada pela inclinação da parte da curva de descarga, de forma que S é dada pela equação (18).

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (18)$$

A rigidez mecânica S também pode ser expressa pela equação (19):

$$S = E_R \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (19)$$

sendo E_R o módulo de elasticidade reduzido, determinado pela expressão (20) (OLIVER; PHARR, 1992).

$$E_R = \left[\frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right] \quad (20)$$

onde E é o módulo de Young, ν a constante de Poisson e os subscritos s e i correspondem respectivamente à amostra e ao indentador.

Assim, a dureza não é uma propriedade fundamental de um material, mas ela envolve uma combinação complexa de outras propriedades, tais como módulo de elasticidade e rigidez mecânica, que em materiais poliméricos variam com o tempo e temperatura de indentação.

Figura 12 – Diagrama de carga e descarga de um material sob a ação de uma

2.3.3 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (**Atomic Force Microscopy – AFM**) é uma das técnicas de microscopia de varredura por sonda, largamente utilizada em estudos de superfícies de materiais, inclusive filmes poliméricos. Ela permite visualizar a topografia de uma superfície, em nível atômico, através de imagens digitais em até três dimensões.

A sonda de um microscópio de força atômica tem uma ponta muito aguda, frequentemente menor que $100 \text{ \AA}$, na extremidade de uma pequena alavanca. Esta sonda é ligada a um tubo de varredura piezoelétrico que desloca a ponta de prova sobre uma área selecionada. As interações interatômicas entre a ponta de prova e a superfície da amostra causa a deflexão da alavanca, que acompanha as variações topográficas da superfície. Um feixe de laser, refletido na parte de trás da alavanca, passa por uma lente e incide sobre um fotodetetor. A incidência do feixe no fotodetetor provoca o aparecimento de uma diferença de potencial (ddp) em suas extremidades. Esta ddp depende da área iluminada pelo feixe, que por sua vez depende da altura da ponta de prova. Assim, a ddp gerada pelo fotodetetor traduz os deslocamentos da ponta durante a varredura, sendo estes deslocamentos medidos com a amplificação da ddp. Os sinais amplificados são então coletados por um computador que desenha um mapa topográfico da área de interesse. A figura 12 mostra a ponta de um microscópio de força atômica.

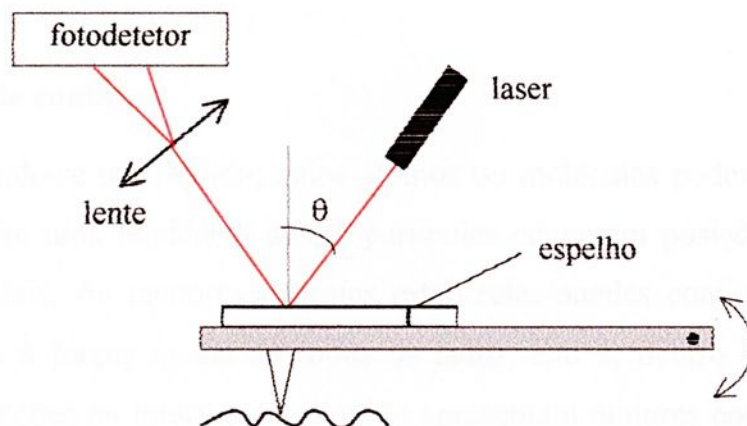


Figura 12 – Esquema da ponta de prova de um microscópio de força atômica.

O microscópio de força atômica pode operar em três modos: modo de contato, modo de não-contato e modo intermitente. No modo de contato, a alavanca da sonda é defletida pelas alterações da topografia, e sua posição é ajustada para restaurar a deflexão original da alavanca. Esta informação é usada para criar a imagem, que pode apresentar resoluções laterais de até 1 nm, ou altas resoluções até 1 μm . As deflexões laterais estão relacionadas com forças de atrito entre a sonda e a superfície. No modo de não-contato, a alavanca da sonda oscila em sua frequência de ressonância, tipicamente entre 100 e 400 kHz, com amplitude que pode variar de dez a centenas de ângstrons (TEIXEIRA, 2003). Assim, a sonda oscilante apenas toca ou contorna a superfície da amostra. O sistema monitora a posição da sonda e a amplitude vibracional para obter as informações topográficas, que podem ser precisas mesmo para superfícies frágeis, com resoluções ótimas em torno de 50 Å na lateral e menores que 1 Å de altura. No modo intermitente a sonda opera ora em contato, ora em não-contato. O contato intermitente é geralmente usado para análise de amostras que não podem ser danificadas, ou mesmo contaminadas. Além disso, ele elimina os efeitos de forças laterais entre a sonda e a superfície, o que limita o uso dos outros dois modos.

O microscópio de força atômica permite não só o mapeamento de uma superfície em escala atômica mas também a manipulação de átomos ou moléculas que estejam nessa superfície. Ele também pode realizar medidas de espessuras, bem como estudar as propriedades mecânicas da superfície, tais como atrito, rugosidade, dureza, rigidez mecânica, elasticidade e resistência ao desgaste (COEN *et al.*, 1996; VIDAURRE *et al.*, 2001).

2.3.4 Ângulo de contato

Considerando-se um líquido, cujos átomos ou moléculas podem se movimentar livremente, existe uma tendência destas partículas ocuparem posições com menores energias potenciais. As menores energias estão relacionadas com as posições que estejam sujeitas à forças iguais de todos os lados, isto é, dentro do mesmo meio. Portanto, as posições na interface do líquido apresentam maiores energias, e por isso os líquidos tendem a assumir formas com menores superfícies de contato com outro meio, isto é, forma de gotas.

Quando uma gota de líquido repousa sobre uma superfície, a interface líquido-vapor forma um ângulo finito com a superfície sólida. Este ângulo é denominado ângulo de contato θ , como mostra a figura 13.

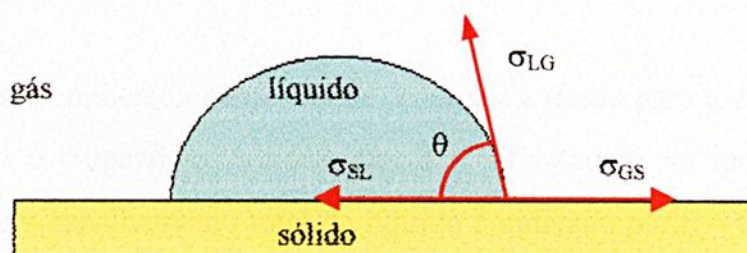


Figura 13 – Ângulo de contato entre a gota de um líquido e uma superfície sólida.

Verifica-se nesta figura que, uma gota está em repouso quando existe um equilíbrio entre as tensões interfaciais das fases sólida (S), líquida (L) e gasosa (G): σ_{SL} , σ_{LG} e σ_{GS} .

Assim, o espalhamento da gota ΔA sobre a superfície sólida, ilustrado na figura 14, pode ser calculado pela variação da energia livre da superfície (ADAMSON; GAST, 1997), dada pela equação (21):

$$\Delta G_S = (\sigma_{SL} - \sigma_{SV^0}) \Delta A + \sigma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \Delta A \quad (21)$$

onde $\Delta\theta$ é a variação do ângulo de contato.

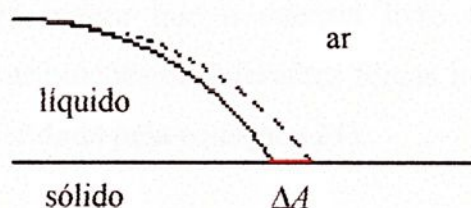


Figura 14 – Espalhamento da gota de um líquido sobre uma superfície sólida.

No equilíbrio termodinâmico, o $\lim_{\Delta A \rightarrow 0} (\Delta G_s / \Delta A) = 0$, logo a expressão (21) se simplifica, como mostra a equação (22):

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta \quad (22)$$

Esta equação é conhecida como Lei de Young e é usada para a determinação do ângulo de contato θ . Superfícies sólidas com $\theta < 90^\circ$, podem ser molhadas por um líquido, sendo que o espalhamento total do líquido é indicado por $\theta = 0^\circ$. Sólidos com $\theta > 90^\circ$ não são molháveis, sendo que as gotas do líquido tendem a se movimentar facilmente sobre a superfície, sem penetrar nos poros capilares (ADAMSON; GAST, 1997).

A tensão interfacial σ_{SV} não é a energia de superfície do sólido, σ_s , pois esta é determinada no vácuo. A diferença entre estes valores é a pressão de espalhamento π_0 devido a adsorção de vapor saturado na superfície sólida (CHERRY, 1981), sendo a relação entre elas dada pela equação (23):

$$\sigma_s = \sigma_{VS} - \pi_0 \quad (23)$$

Entretanto, para superfícies com baixa energia, tais como os polímeros, π_0 é desprezível, de forma que $\sigma_s = \sigma_{SV}$ (MA *et al.*, 2000).

As medidas dos ângulos de contato de líquidos puros, com tensões superficiais conhecidas, sobre uma determinada superfície sólida é geralmente usada para obter a energia de superfície σ do material sólido. O estudo das forças atrativas nas interfaces (OWENS; WENDT, 1969) sugere que a energia livre total numa superfície é proveniente da soma de contribuições de diferentes forças intermoleculares. Assim, a energia de superfície pode ser dada pela equação (24).

$$\sigma = \sigma_P + \sigma_D \quad (24)$$

onde P e D referem-se respectivamente às componentes polar e dispersiva (não polar).

A componente polar inclui todas as interações entre o sólido e o líquido, tais como dipolo-dipolo, dipolo induzido e ligações de hidrogênio. A componente dispersiva refere-se a dipolos instantâneos devido ao movimento dos elétrons dentro das moléculas.

Dois métodos de cálculos são usados para determinação da energia de superfície considerando estas duas componentes, o método harmônico e o geométrico (MA *et al.*, 2000), dados respectivamente pelas equações (25) e (26):

$$\sigma_{LV}(1 + \cos \theta) = \frac{4\sigma_S^D \sigma_{LV}^D}{\sigma_S^D + \sigma_{LV}^D} + \frac{4\sigma_S^P \sigma_{LV}^P}{\sigma_S^P + \sigma_{LV}^P} \quad (25)$$

$$\sigma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\sigma_S^D \sigma_{LV}^D)^{1/2} + 2(\sigma_S^P \sigma_{LV}^P)^{1/2} \quad (26)$$

Usando-se dois líquidos para a medida dos ângulos de contato, cujas componentes polar σ_{LV}^P e dispersiva σ_{LV}^D sejam conhecidas, pode-se determinar as componentes σ_S^P e σ_S^D da energia de superfície do sólido, pela solução das equações (25) e (26). Alguns pesquisadores apontam o método harmônico mais preciso para aplicação entre polímeros ou entre um polímero e um líquido (WU, 1971).

Atualmente, estas medidas são relativamente fáceis de serem obtidas através de sistemas com câmera CCD e um computador. Estes fornecem os valores de energia de superfície, calculada por ambos os métodos, imediatamente após as medidas dos ângulos de contato.

2.3.5 Espectroscopia Infravermelha

Quando uma substância é exposta a uma radiação eletromagnética, ela pode absorvê-la ou transmiti-la, dependendo da frequência do feixe incidente e da sua estrutura molecular. Se ocorrer absorção, a energia adquirida é transformada numa transição quântica, sendo que o tipo de transição determina o tipo de espectroscopia. Se a transição alterar a configuração dos elétrons de valência, a espectroscopia é de ultravioleta-visível, UV-vís. Se a transição ocorrer entre níveis de energias rotacionais,

a espectroscopia é de microondas. Se a transição for entre níveis de energias vibracionais, a espectroscopia é de infravermelho, IV.

A região do IV é uma grande parte do espectro eletromagnético, entre a região microondas e a região visível, de 200 a 12500 cm^{-1} (50 a $0,8\text{ }\mu\text{m}$), sendo que a região de 400 a 4000 cm^{-1} (25 a $2,5\text{ }\mu\text{m}$) é correspondente às frequências da maioria das vibrações moleculares dos compostos orgânicos. Por isso a IV é a técnica simples e rápida para identificação da estrutura molecular destes compostos.

Quando uma molécula orgânica absorve radiações de microondas, o espectro rotacional é formado por linhas discretas de absorção. Entretanto, a absorção de radiações IV resultam em espectros vibracionais com largas bandas de absorção. Estas bandas são formadas pela sobreposição das linhas referentes aos vários níveis de energias rotacionais existentes para cada transição vibracional.

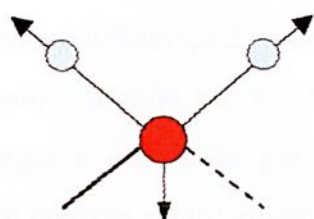
Uma molécula complexa possui vários modos de vibrações, mas por aproximação, algumas vibrações moleculares estão associadas com vibrações de bandas individuais ou grupos funcionais (vibrações localizadas). Estas vibrações podem ocorrer por deformação axial, conhecida como estiramento, ou por deformação angular, conhecida como deflexão.

Um estiramento é um movimento rítmico ao longo do eixo das ligações dos átomos, causando uma variação periódica da distância interatômica. A deflexão consiste na alteração do ângulo entre ligações com um átomo em comum, ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao grupo de átomos remanescente da molécula, porém sem movimentação dos átomos uns em relação aos outros.

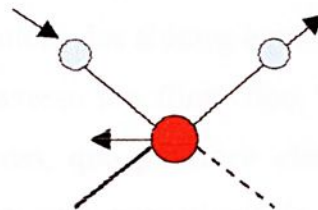
Tanto o estiramento quanto a deflexão podem ocorrer na forma simétrica ou assimétrica, sendo que a deflexão ainda pode ocorrer no plano da molécula ou fora dele. No entanto, as vibrações por deflexão consomem menores energias que aquelas por estiramento. Estes modos de vibrações são representados na figura 15.

Uma molécula somente absorve radiação IV quando a vibração dos seus átomos produz um campo elétrico oscilante de mesma frequência da radiação. Assim, uma molécula absorve um único grupo de frequências IV, cujo espectro é sua impressão digital. Estas frequências causam a modificação da distribuição dos elétrons nas ligações e portanto alteram o momento de dipolo. A frequência ou comprimento de

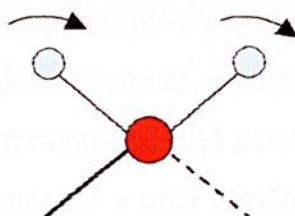
onda da absorção depende das massas relativas e geometria dos átomos, bem como das constantes de força das ligações (SILVERSTEIN; BASSLER, 1967).



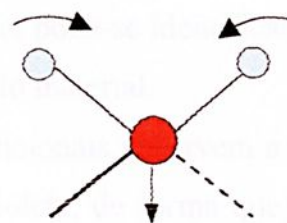
Estiramento simétrico



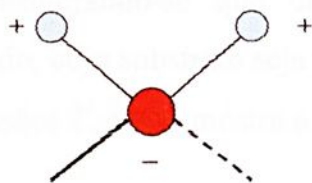
Estiramento assimétrico



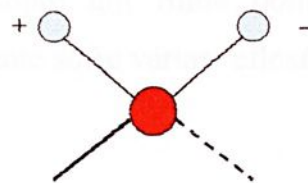
Deflexão simétrica no plano – balanço



Deflexão assimétrica no plano – tesoura



Deflexão simétrica fora do plano - leque



Deflexão assimétrica fora do plano-tesoura

Figura 15 – Modos vibracionais simétricos e assimétricos de uma molécula, onde os sinais (+) e (-) indicam o movimento perpendicular ao plano da página.

A identificação das ligações moleculares é realizada por comparação das frequências absorvidas com as frequências tabeladas em diversas literaturas (WILLIAMS; FLEMING, 1966; SCHEINMANN, 1970). Quando uma banda presente no espectro IV, não for encontrada em nenhum tipo de tabela ou **handbook**, ela deve ser calculada de acordo com os princípios básicos da mecânica quântica, envolvendo oscilações e aplicações de teoria de grupo, e cálculos computacionais.

2.3.6 Espectroscopia ultravioleta-visível

A região ultravioleta-visível, UV-vis, do espectro eletromagnético encontra-se entre 200 e 800 nm. Esta região corresponde a faixa de energia 6,2 a 1,55 eV, que é equivalente a diferença de energia entre os níveis eletrônicos dos átomos e moléculas.

Assim, quando um feixe de radiação UV-vis atravessa um filme fino, parte de sua energia é absorvida por estas transições eletrônicas, que promove elétrons de níveis de energia relativamente baixo, no estado fundamental, para níveis de energias maiores, num estado excitado. Como as moléculas apresentam configurações eletrônicas diferentes, que absorvem uma energia específica, detectando-se esta energia ou o comprimento de onda da radiação absorvida, pode-se identificar o grupo absorvedor e portanto, caracterizar a estrutura eletrônica do material.

Entretanto, grande parte das moléculas e grupos funcionais absorvem a radiação correspondente a uma região de difícil acesso do ultravioleta, de forma que eles não são percebidos por esta espectroscopia. Mas, as informações obtidas do UV-visível podem ser usadas para determinação das propriedades óticas de filmes poliméricos.

Considerando-se que um feixe UV-vis incida sobre um filme polimérico depositado, cujo substrato seja transparente, o feixe incidente sofre várias reflexões R e transmissões T , como mostra a figura 16.

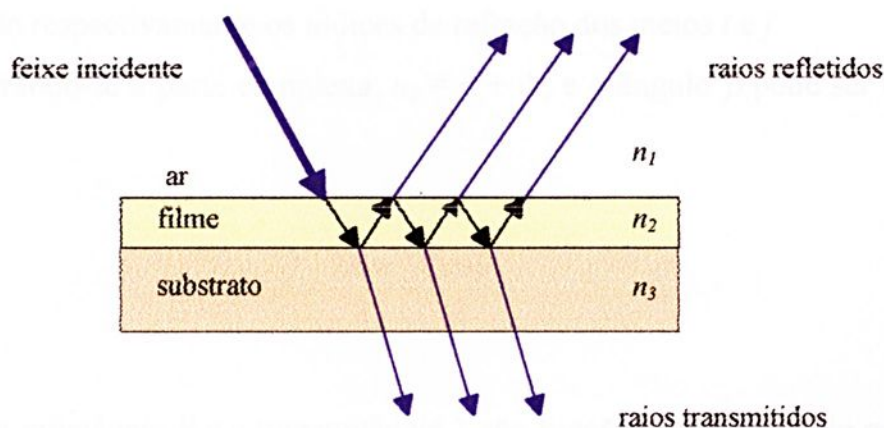


Figura 16 – Representação da reflexão e transmissão de um feixe eletromagnético.

De acordo com o eletromagnetismo estas radiações são dadas pelas expressões (27) e (28):

$$T = \frac{n_1}{n_2} \left| \frac{t_{32} t_{12} e^{i\beta}}{1 - r_{32} r_{12} e^{2i\beta}} \right|^2 \quad (27)$$

$$R = \left| \frac{r_{12} - r_{32} e^{2i\beta}}{1 - r_{12} r_{32} e^{2i\beta}} \right|^2 \quad (28)$$

onde os índices 1, 2 e 3 correspondem respectivamente ao ar, filme e substrato, r_{ij} e t_{ij} são os coeficientes de Fresnel, e β é um ângulo complexo.

Para uma incidência normal r_{ij} e t_{ij} são calculados pelas expressões (29) e (30).

$$t_{ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j} \quad (29)$$

$$r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad (30)$$

onde n_i e n_j são respectivamente os índices de refração dos meios i e j .

Considerando-se a parte complexa, $n_2 = n + ik$, e o ângulo β pode ser dado pela equação (31):

$$\beta = \frac{2\pi en}{\lambda} + \frac{2\pi ek}{\lambda} \quad (31)$$

Assim, a refletância R e a transmitância T são funções dos índices de refração do filme (n) e do substrato (n_2), do coeficiente de extinção (k), da espessura do filme (e) e do comprimento de onda da radiação (λ). Os valores de R e T , para cada λ , podem então ser obtidos de espectros experimentais, adquiridos por espectrofotômetros.

3 METODOLOGIA

Este capítulo descreve os procedimentos experimentais utilizados para deposição, implantação iônica e caracterização dos filmes poliméricos.

3.1 SISTEMA EXPERIMENTAL

Os processos de deposição e implantação iônica nos filmes foram realizados num sistema à vácuo pertencente ao Laboratório de Plasmas, UNESP de Guaratinguetá, cujo esquema pode ser visto na figura 17.

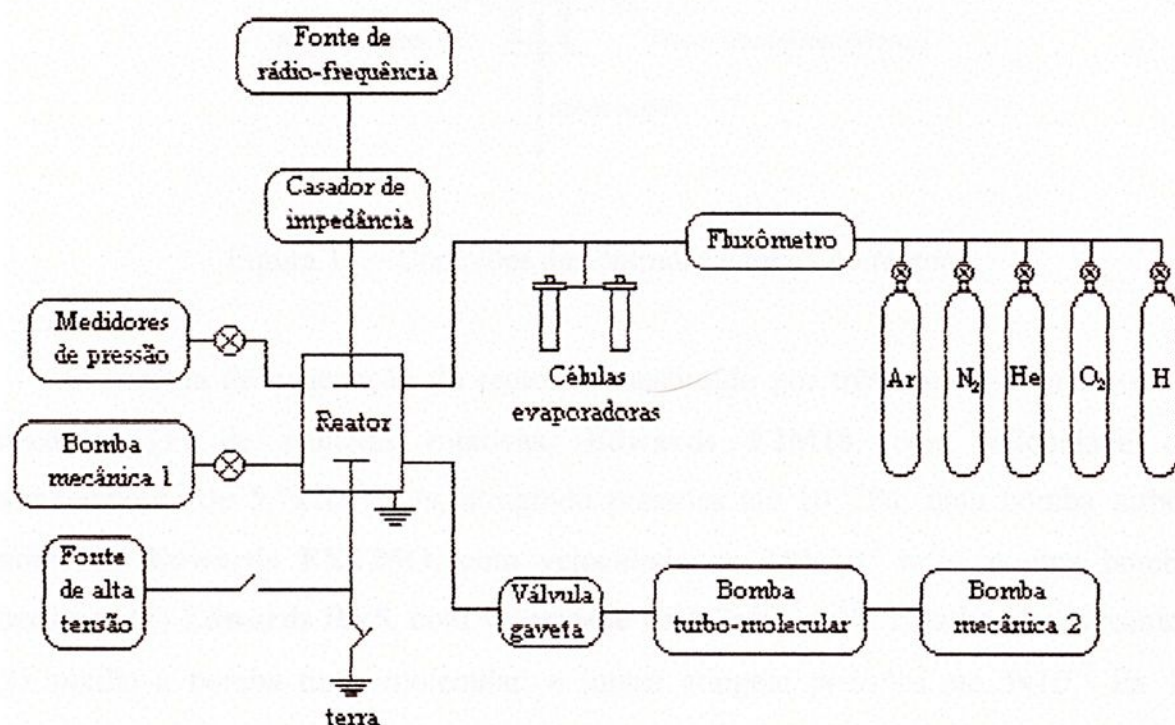


Figura 17 – Esquema do sistema de processos a plasma.

Este sistema é constituído por um reator de aço inoxidável de formato cilíndrico, medindo 210 mm de diâmetro por 240 mm de altura. Possui oito entradas distribuídas simetricamente ao seu redor, sendo quatro delas de 30 mm e as restantes de 100 mm de diâmetro, podendo ser utilizadas conforme o diagrama mostrado na figura 18.

Os eletrodos do reator são internos, circulares, planos e paralelos, também em aço inoxidável, com cerca de 90 mm de diâmetro. O espaçamento entre eles pode ser

controlado pelo ajuste da altura do eletrodo inferior, que é móvel. Este eletrodo é usado como porta-substrato. Para evitar o sobre-aquecimento durante a descarga, o eletrodo superior é refrigerado a água.

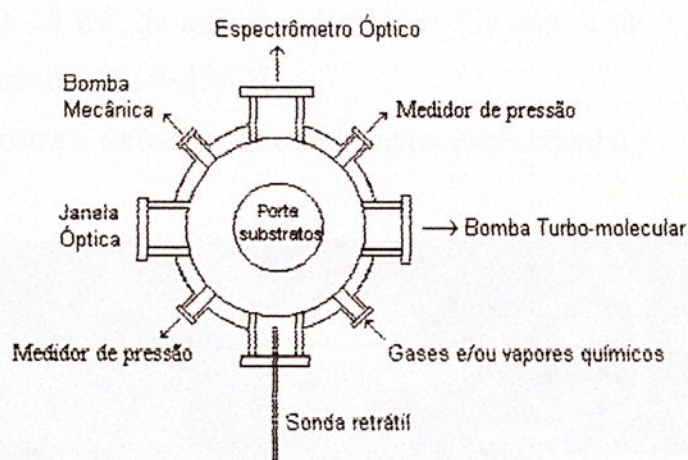


Figura 18 – Conexões das entradas laterais do reator.

O sistema de evacuação do reator é constituído por três bombas: uma bomba mecânica (1) de palhetas rotativas, **Edwards E2M18**, com velocidade de bombeamento de $5,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$, atingindo pressões até 10^{-1} Pa ; uma bomba turbo-molecular **Edwards EXT250**, com velocidade de $250 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$; e uma bomba mecânica (2) **Edwards RV5**, com velocidade de $1,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$. Esta bomba mecânica (2) auxilia a bomba turbo-molecular, e juntas atingem pressões até $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$. A bomba mecânica (1) é mantida em funcionamento, durante qualquer processamento, para retirada dos produtos voláteis gerados durante a descarga e/ou monômeros não consumidos na polimerização, assim mantendo constante a pressão de operação.

O monitoramento da pressão do sistema pode ser realizado através de um medidor de membrana capacitiva **Edwards Barocel® 658** ou um medidor **Pirani Edwards**, para pressões da atmosfera até 10^{-1} Pa , e um medidor **Penning Edwards AIM-S-NW25** para pressões de 10^{-1} – 10^{-6} Pa .

Os vapores químicos e os gases são controlados por válvulas agulhas de alta precisão, sendo os gases também monitorados por fluxômetros eletrônicos.

Os plasmas são gerados por uma fonte de rádio-frequência, **Tokyo Hy-Power RF-300**, com frequência padrão de 13,56 MHz, que opera em potências de 0–300 W. Esta fonte é acoplada ao plasma por um casador de impedância **Tokyo Hy-Power MB-300**, para redução da potência refletida pela descarga.

Os pulsos de alta tensão são gerados por uma fonte **Gari Zeiss UBI2**, que opera com potenciais de 0–25 kV, de ambas polaridades. Os pulsos são na forma de dente-de-serra e suas frequências de 0–125 Hz.

A figura 19 mostra a foto do reator do sistema experimental.

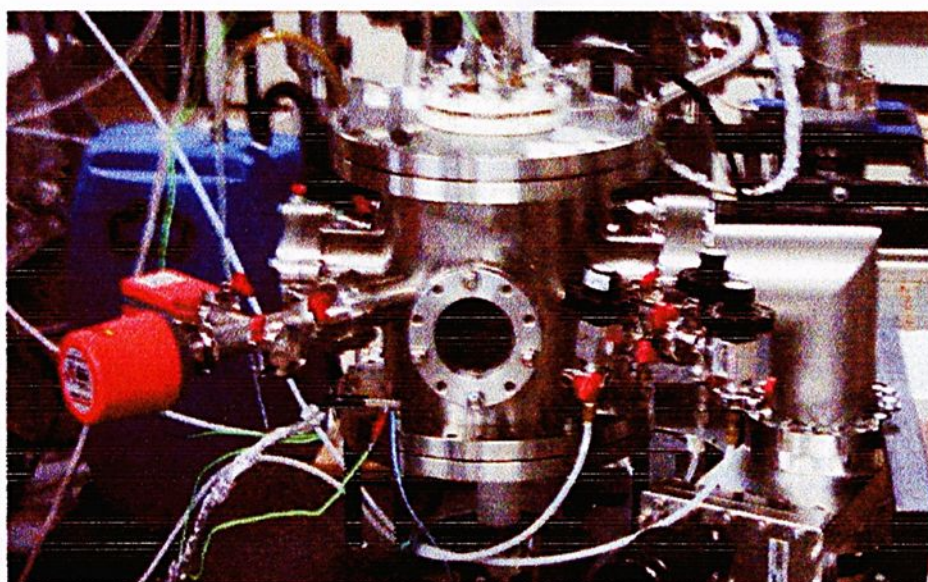
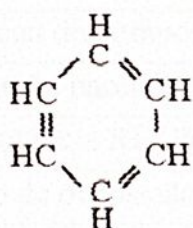


Figura 19 – Foto do reator de processos a plasma.

3.1.1 Deposição dos filmes poliméricos

Os filmes foram depositados a partir dos compostos orgânicos benzeno (C_6H_6) e acetileno (C_2H_2), com fórmulas químicas estruturais, respectivamente dadas por:



benzeno



acetileno

Como o benzeno, em CNTP, apresenta-se na forma líquida, ele foi armazenado em uma célula evaporadora de aço inoxidável, com capacidade de 100 ml, controlada por válvula agulha, como ilustra a figura 20.

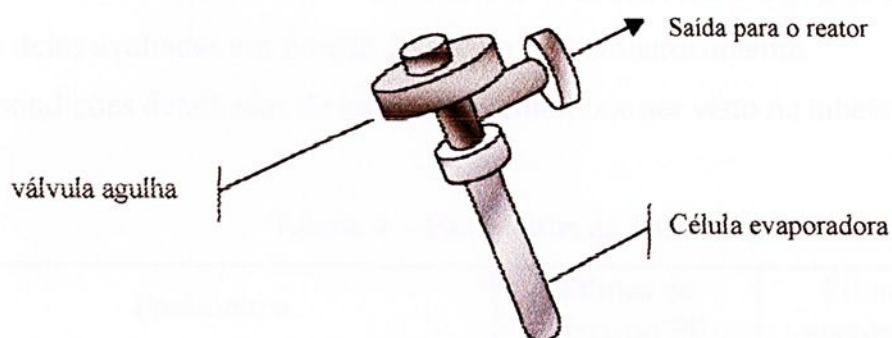


Figura 20 – Célula evaporadora usada como recipiente para o benzeno.

Aberta a válvula agulha, o gradiente de pressão entre a célula e o reator induz a evaporação do benzeno, que no estado gasoso se difunde para dentro da câmara.

Na polimerização, o argônio (Ar) foi misturado aos compostos orgânicos para auxiliar o processo de ionização. Na mistura com benzeno, usou-se 71 % de Ar, e na mistura com acetileno, a proporção de Ar foi 93 %. Ambas proporções em relação a pressão da mistura.

Durante os processos, o porta-substrato foi mantido aterrado e os parâmetros do plasma adotados em cada deposição são mostradas na tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros das deposições dos filmes.

Parâmetros	$C_6H_6 + Ar$	$C_2H_2 + Ar$
P_T – Pressão de trabalho (Pa)	1,8	12,7
P_0 – Pressão de base (Pa)	0,4	0,4
P_C – Pressão parcial do composto orgânico (Pa)	0,4	0,9
P_{Ar} – Pressão parcial de Ar (Pa)	1,0	11,4
Potência RF (W)	50	80
Tempo de deposição (min)	40	20

Obs: $P_T = P_0 + P_{mistura} = P_0 + P_C + P_{Ar}$.

3.1.2 IIIP dos filmes polimerizados a plasma

A IIIP dos filmes de benzeno polimerizados a plasma (PP) foi estudada em função de diferentes espécies iônicas, num único tempo de implantação.

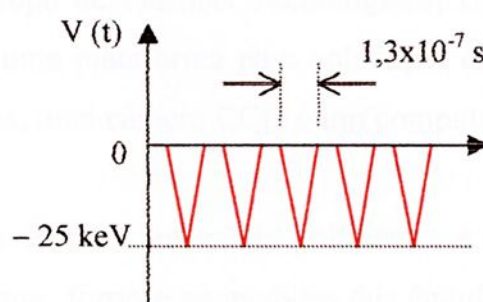
Os filmes de acetileno PP foram tratados com diferentes espécies iônicas, sendo cada uma delas avaliadas em função do tempo do bombardeamento.

As condições detalhadas de cada tratamento pode ser visto na tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros da IIIP

Parâmetros	Filmes de benzeno PP	Filmes de acetileno PP
Gases	He, N ₂ , Ar	He, N ₂ , Ar
Pressão de base (Pa)	0,4	0,4
Pressão de trabalho (Pa)	1,3	1,3
Potência RF (W)	70	70
Potencial do pulso (kV)	- 25	- 25
Frequência do pulso (Hz)	60	30
Tempo de duração do pulso (s)	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Tempo de implantação (min)	120	15, 30, 60 e 120

Neste trabalho, os pulsos da implantação tinham forma de dente-de-serra, como pode ser visto abaixo:



3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.2.1 Medidas de espessura

Para determinação das espessuras, os filmes foram depositados sobre substratos de vidro parcialmente cobertos por uma máscara, assim permitindo a formação de um degrau, como mostra a figura 21.

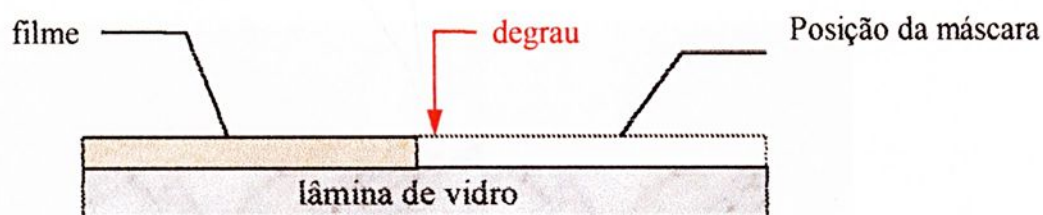


Figura 21 – Degrau para medida de espessura.

As alturas dos degraus, correspondentes as espessuras dos filmes depositados, foram medidas por um perfilômetro **Tencor Alfa-Step 200** e com um **Veeco Dektak 3**, ambos pertencentes a Universidade Estadual de Campinas.

3.2.2 Propriedades óticas

As propriedades óticas dos filmes de benzeno PP foram avaliadas a partir dos espectros de UV-visível, adquiridos num espectrômetro **HITACHI U-3501**, pertencente a UNICAMP. Estas análises foram realizadas utilizando-se lâminas de vidro **Corning** como substratos.

3.2.3 Molhabilidade

A interação dos filmes poliméricos com substâncias líquidas foram avaliadas através de medidas de ângulos de contato, realizadas num Goniômetro **Hammè-Hart 100-00**, pertencente ao Grupo de Plasmas Tecnológicos, UNESP de Sorocaba. Este sistema é constituído por uma plataforma para colocação das amostras, uma seringa para colocação dos líquidos, uma câmera CCD e um computador, como pode ser visto na figura 22.

A imagem das gotas sobre a superfície polimérica é capturada pela câmera e analisada pelo programa, que fornece as medidas dos ângulos de contato e a energia de superfície, entre outras medidas, como adesão, caráter ácido-básico, etc. Nestas análises, utilizou-se o vidro como substratos dos filmes, a água deionizada como líquido polar e o diodometano como líquido apolar. Para um resultado estatístico, cada gota foi medida 10 vezes.

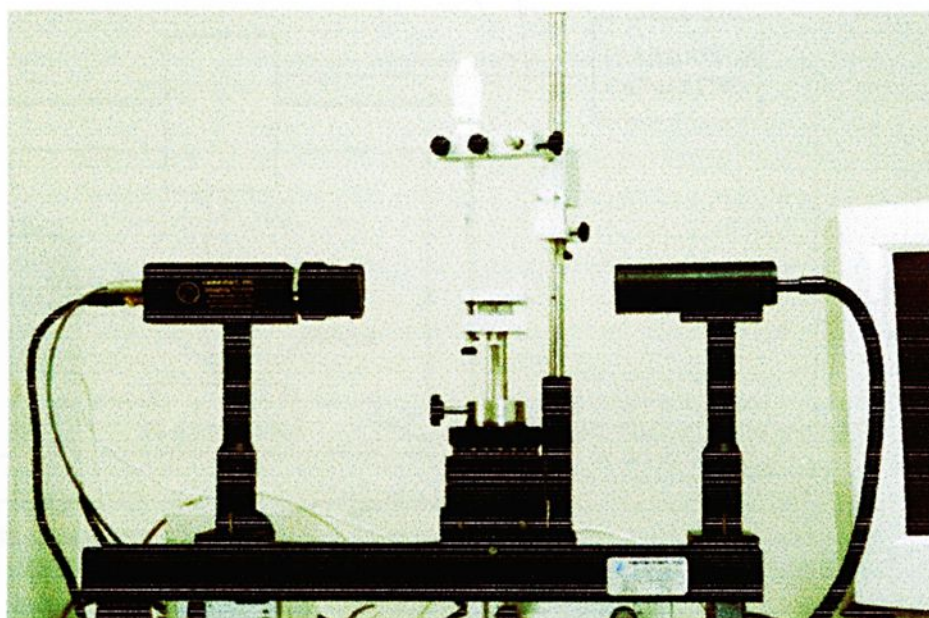


Figura 22 – Foto do goniômetro utilizado nas medidas de ângulo de contato.

3.2.4 Dureza dos filmes PP

A dureza dos filmes PP foi avaliada através de um nanoindentador **Hysitron TriboIndenter®** automatizado, pertencente ao Grupo de Plasmas Tecnológicos, UNESP de Sorocaba. Este equipamento é constituído por uma plataforma motorizada XYZ, um indentador de diamante de forma piramidal (tipo Berkovich), um transdutor e um computador para controle e aquisição de dados. A figura 23 mostra um esquema deste equipamento.

O transdutor capacitivo de três placas é utilizado como controlador e sensor do equipamento, permitindo que uma força seja aplicada eletrostaticamente enquanto o deslocamento é medido simultaneamente pela variação na capacitância. A dureza, o módulo de elasticidade e a rigidez mecânica das amostras foram avaliadas estatisticamente, sendo que cada amostra foi analisada em oito posições diferentes da superfície. Foram utilizadas lamínulas de vidro como substratos.

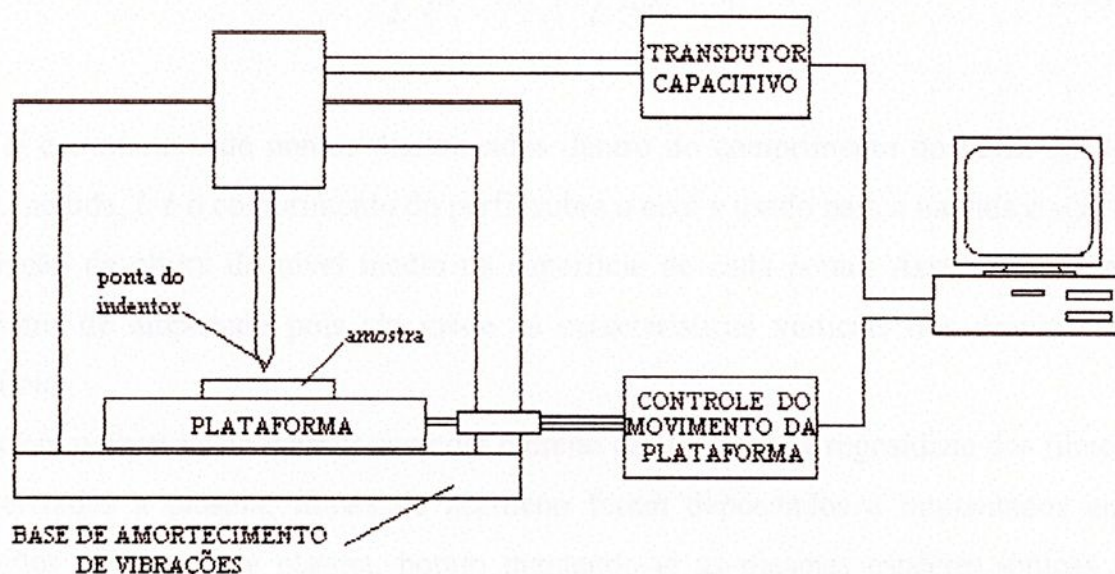


Figura 23 – Representação esquemática do equipamento de indentação

3.2.5 Medidas de rugosidade

A rugosidade dos filmes de acetileno PP foi avaliada a partir das imagens obtidas em microscópios de força atômica. Um dos microscópios é parte integrante do sistema de indentação **Hysitron**, pertencente ao Grupo de Plasmas Tecnológicos da UNESP. Neste sistema, as imagens foram realizadas no modo intermitente, com áreas de varredura de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$, em substratos de vidro. Outro microscópio usado foi **Auto Probe Park Instruments**, pertencente a UNICAMP. Neste equipamento a área de varredura foi $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, e os substratos usados foram de silício plano e polido.

Para cada amostra foram escolhidas cinco perfis, a partir dos quais a rugosidade média R_A e a rugosidade média quadrática R_{RMS} foram calculadas automaticamente pelo programa fornecido com o equipamento. A rugosidade apresentada neste trabalho é R_A , pois esta é mais comumente utilizada. Trata-se da média aritmética de todos os desvios superficiais em relação a uma linha média, sendo calculada pela expressão (32), de acordo com Larena et al. (2001):

$$R_A = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx = \frac{1}{L} \sum_{n=1}^N |y(x)| \Delta x \quad (32)$$

onde N é o número de pontos digitalizados dentro do comprimento do perfil usado para a medida, L é o comprimento do perfil sobre o eixo x usado para a medida e $y(x)$ é a variação da altura do nível médio da superfície de cada ponto. Assim, R_A é um parâmetro de amplitude pois ela mede as características verticais dos desvios da superfície.

Com o objetivo de melhor entender o efeito da IIIP sobre a rugosidade dos filmes polimerizados a plasma, filmes de acetileno foram depositados e implantados em condições diferentes de plasma, porém mantendo-se as mesmas espécies iônicas e tempos de implantação. Detalhes sobre os parâmetros utilizados são mostrados na tabela 5. Estes filmes depositados em substratos de silício, plano e polido, apresentaram espessura de aproximadamente 200 nm.

Tabela 5 - Condições de deposição e implantação de filmes de acetileno PP para avaliação comparativa da rugosidade.

Parâmetros	Deposição	Implantação
Pressão de trabalho (Pa)	9,3	5,3
Pressão de base (Pa)	1,0	1,0
Pressão parcial do composto/gás (Pa)	0,4	4,3
Pressão parcial de Ar (95 %) (Pa)	7,9	-
Potência RF (W)	100	70
Potencial do pulso (kV)	-	-10
Frequência do pulso (Hz)	-	100
Tempo de duração do pulso (s)	-	2×10^{-3}
Tempo de duração do processo (min)	90	15,30,60 e 120

3.2.6 Estrutura molecular e composição química

A estrutura molecular dos filmes de benzeno PP e dos filmes implantados foi investigada utilizando-se um espectrômetro **Jasco FTIR 410**, operado no modo absorção-reflexão (**IRRAS, InfraRed Reflection-Absorption Spectroscopy**),

pertencente ao Grupo de Plasmas Tecnológicos, UNESP de Sorocaba. Estas análises foram realizadas com os filmes depositados sobre substratos espelhados. Os substratos foram obtidos pela evaporação de alumínio sobre lâminas de vidro, dentro de um sistema à vácuo. Desta forma, as amostras analisadas foram do tipo sanduíche, como mostra a figura 24. Esta configuração permite o exame das absorções do filme depositado sem influência de absorções pelo substrato.

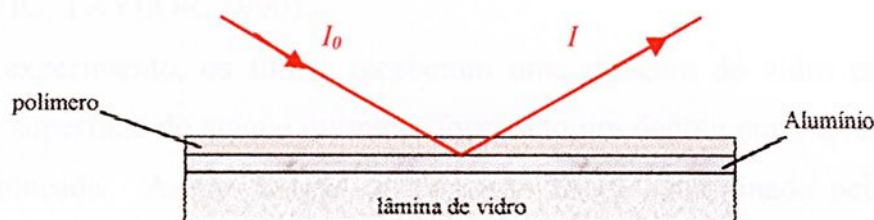


Figura 24 – Substratos sanduíche vidro–Al–polímero, usados na análise IV.

A composição química superficial dos filmes de acetileno PP e implantados foi realizada por um espectrômetro **VG Microtech**, modelo ESCA 3000, pertencente ao Laboratório de Superfícies e Interfaces, do departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. Este sistema utiliza uma fonte de radiação de Mg não monocromática, com resolução de 0,8 eV. As energias de passe para aquisição dos espectros **survey** e de alta resolução são respectivamente de 50 e 20 eV. A pressão de base para a irradiação foi de 2×10^{-8} Pa, sem pré-vácuo para remoção de possíveis contaminantes superficiais. Os fatores de sensibilidade *FS* do equipamento para as espécies estudadas neste trabalho, isto é, C, O e N, são mostrados na tabela 6.

Tabela 6 – Fatores de sensibilidade atômica (FS)

	C	O	N
<i>FS</i>	0,296	0,711	0,477

O pico C 1s, centrado em 284,6 eV, foi tomado como referência para a calibração da energia das outras espécies avaliadas. Os picos de alta resolução foram deconvoluídos em suas componentes usando um perfil Gaussiano com base linear. Para estas análises foram utilizados substratos de aço-inoxidável, com áreas de aproximadamente 1 cm^2 .

3.2.7 Resistência à oxidação

A resistência dos filmes à oxidação foi avaliada pela determinação de suas taxas de corrosão R , quando expostos a plasmas de oxigênio (O_2). Tais plasmas, ricos em oxigênio atômico, causam remoção gradativa da superfície de materiais orgânicos, devido às reações químicas entre os átomos de oxigênio e os átomos da superfície (processo **etching**), gerando produtos voláteis, tais como CO , CO_2 e H_2O (EGITTO; VUKANOVIC; TAYLOR, 1990).

Neste experimento, os filmes receberam uma máscara de vidro para proteger parte de sua superfície do ataque químico, formando um degrau entre a região coberta e a região atacada. Assim, a taxa de corrosão R foi determinada pela expressão $R = h/t$, onde h é altura do degrau e t é o tempo de exposição ao plasma.

Os plasmas **etching** foram gerados no mesmo sistema experimental das deposições e implantações, e os parâmetros utilizados são mostrados na tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros do plasma **etching**

Gás	O_2
Frequência RF (MHz)	13,56
Potência (W)	50
Pressão de base (Pa)	0,4
Pressão de trabalho (Pa)	1,3
Tempo de exposição (min)	30

Os substratos dos filmes usados para estas análises foram de vidro, pois estes não são suscetíveis ao efeito oxidativo, e portanto não interferem nos resultados. Os degraus foram medidos pelo perfilômetro **Tencor Alfa-Step 200** da UNICAMP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 IIIP NOS FILMES DE BENZENO POLIMERIZADOS A PLASMA (PP)

Filmes de benzeno PP, com espessura de $4,0\text{ }\mu\text{m}$, foram tratados por IIIP usando os gases hélio, nitrogênio e argônio, com número de massa respectivamente de 4, 14 e 40. Por serem estes números muito próximos de suas massas atômicas, considerou-se os valores do número de massa como sendo a própria massa atômica, definida em unidades atômicas (ua).

Os parâmetros da implantação foram mantidos constantes, tanto os do plasma, com pressão de 1,3 Pa e potência RF de 70 W, quanto aqueles do pulso, no formato de dente-de-serra, com potencial negativo de 25 kV, frequência de 60 Hz e tempo de duração $1,3 \times 10^{-7}$ s. Assim, a única variável foi a massa característica de cada íon, de forma que o efeito da IIIP foi avaliado em função das massas m dos íons. Os resultados relativos às modificações da molhabilidade, estrutura química e propriedades óticas dos polímeros implantados são apresentados e discutidos a seguir.

4.1.1 Molhabilidade dos filmes de benzeno PP tratados por IIIP

A figura 25 mostra os ângulos de contato θ dos filmes de benzeno polimerizados a plasma e tratados por IIIP, em função das massas dos íons. O filme sem tratamento, isto é, sem o bombardeamento dos íons de hélio, nitrogênio e argônio, corresponde à massa $m = 0$ ua.

Na figura 25, observa-se o decaimento do ângulo de contato de aproximadamente 82° para 20° , à medida que se aumenta a massa dos íons na IIIP. Isto indica o aumento da molhabilidade dos filmes, como efeito das interações dos íons com suas superfícies. Para explicar a queda nos valores do ângulo de contato, e consequentemente da molhabilidade dos filmes poliméricos tratados, salienta-se que, quando os íons interagem com a estrutura de um polímero, eles podem causar quebras de ligações, com emissão de espécies atômicas e moleculares, deixando ligações pendentes ou formando radicais livres. Quando os radicais não são consumidos por processos de entrelaçamento ou insaturação das cadeias, mas são retidos dentro da estrutura polimérica, eles podem se recombinar com oxigênio ou vapores de água da atmosfera

residual. Estas reações químicas geram grupos polares tais como C–O, C=O, O–H e O–C=O na superfície da amostra, e portanto aumentam sua molhabilidade. Efeito semelhante a este foi observado por Han et al. (1997) ao tratar polímeros convencionais com IIIP.

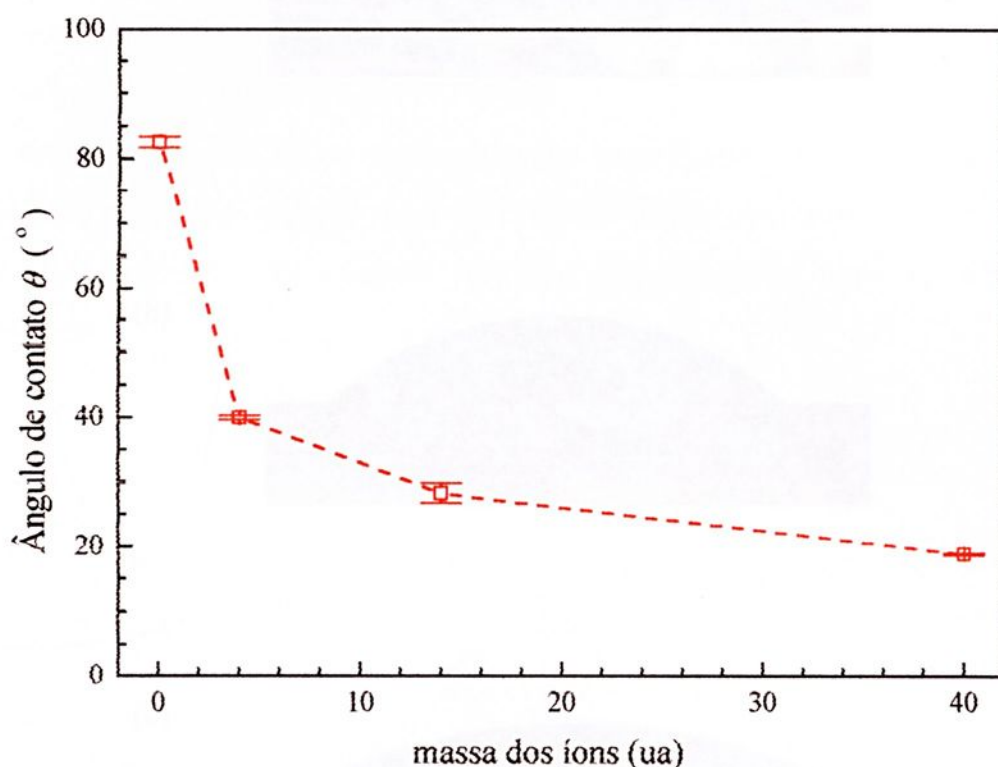


Figura 25 – Ângulos de contato θ dos filmes de benzeno PP tratados por IIIP, em função da massa dos íons usados no bombardeamento.

Assim, os íons com maiores massas devem depositar maiores energias na estrutura dos polímeros, favorecendo o aumento da quantidade de recombinações dos radicais. Logo, os filmes de benzeno polimerizados a plasma, e tratados por IIIP, tornaram-se mais hidrofílicos quanto maior a massa do íon usado no tratamento.

As imagens das gotas de água sobre os filmes de benzeno polimerizados a plasma e tratados com os íons de hélio, nitrogênio e argônio são visualizadas na figura 26.

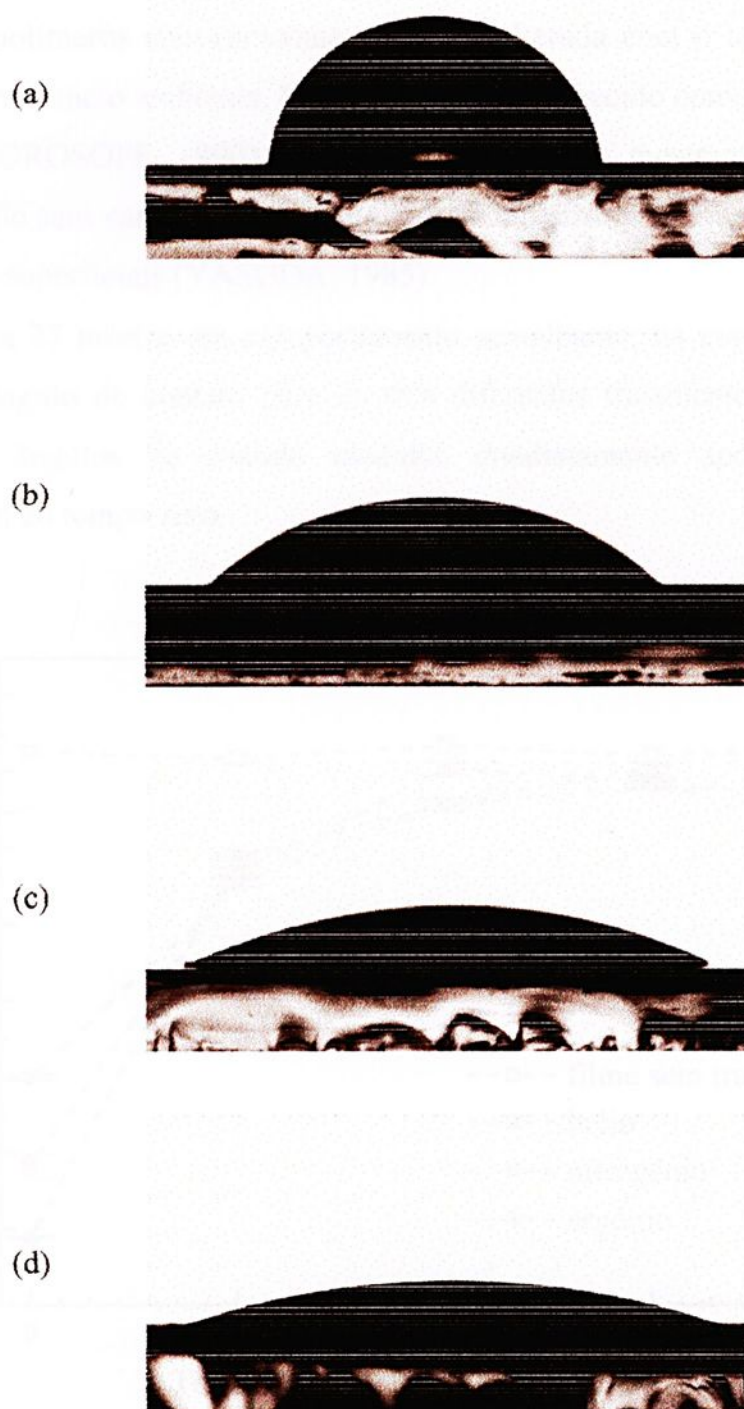


Figura 26 – Imagens das gotas de água sobre os filmes de benzeno PP sem tratamento (a), e tratados por IIIP com íons de hélio (b), nitrogênio (c) e argônio (d).

4.1.2 Envelhecimento dos filmes de benzeno PP tratados por IIIP

Geralmente, observa-se que a natureza superficial dos polímeros a plasma, e mesmo dos polímeros convencionais, pode ser alterada com o tempo, buscando um equilíbrio com o meio ambiente. Este fenômeno é conhecido como envelhecimento ou histerese (MOROSOFF, 1990). Por isso, os polímeros mostram uma tendência de recuperação de suas características iniciais, após tratamentos para modificação de suas propriedades superficiais (YASUDA, 1985).

A figura 27 mostra um comportamento semelhante, na evolução temporal dos valores do ângulo de contato para os três diferentes tratamentos. Nesta figura, os valores dos ângulos de contato medidos imediatamente após as implantações correspondem ao tempo zero.

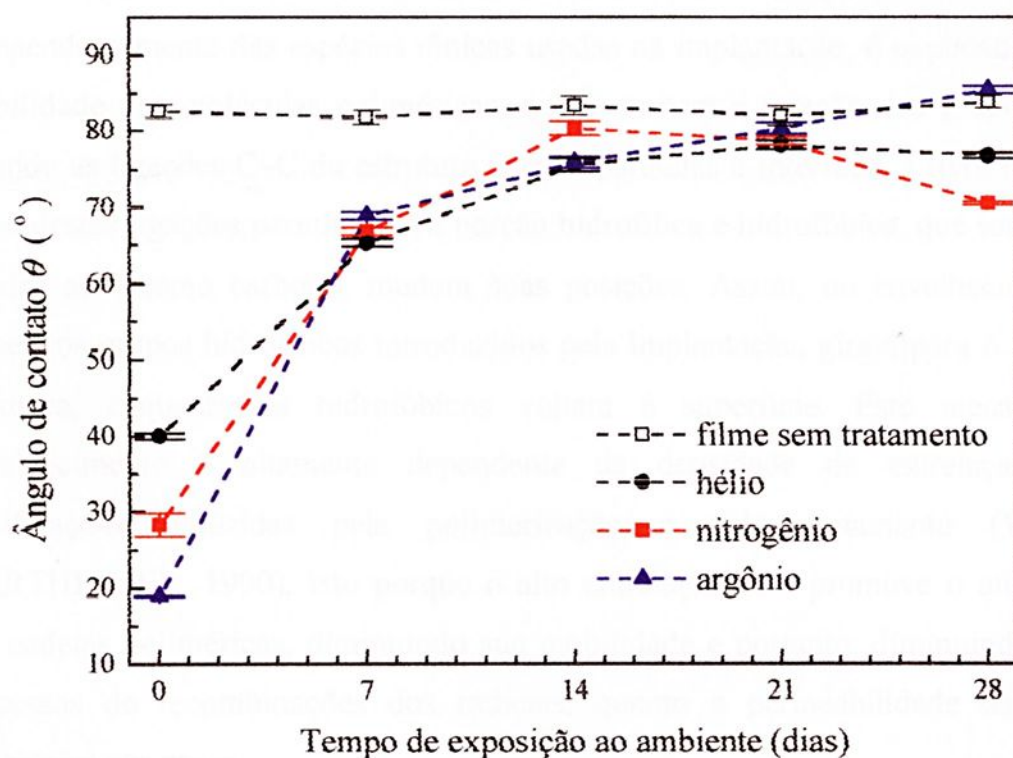


Figura 27 – Efeito temporal nos valores dos ângulos de contato dos filmes de benzeno PP tratados por IIIP, com íons de diferentes massas.

Pela figura 27 observa-se que, os valores de θ aumentaram abruptamente na primeira semana de envelhecimento, e mais lentamente até completar a terceira semana. E a partir da terceira semana, os valores do ângulo de contato se mostraram praticamente constantes, próximos a 80° , que são da mesma ordem do ângulo de contato dos filmes sem implantação iônica. Assim, o ângulo de contato de 82° dos filmes de benzeno PP, que decaiu para os valores de 19° , 28° e 40° , respectivamente após as implantações com íons de argônio, nitrogênio e hélio, voltou aos patamares de 80° , mantendo-se então constante. Logo, o tratamento por IIP não alterou o caráter hidrofílico da superfície polimérica, embora os decaimentos de θ após a implantação sejam reflexos diretos de alterações nas camadas superficiais dos polímeros (YASUDA, 1985). Isto devido a criação de radicais livres na estrutura polimérica, como foi discutido na seção 4.1.1.

A razão do aumento nos valores de θ com o tempo de envelhecimento, independentemente das espécies iônicas usadas na implantação, é explicada pela alta mobilidade das moléculas poliméricas, que permitem a rotação dos grupos polares. Quando as ligações C-C da estrutura correm paralelas à interface, a livre rotação em torno destas ligações permite que a porção hidrofílica e hidrofóbica, que sempre estão ligadas ao mesmo carbono, mudem suas posições. Assim, no envelhecimento dos filmes, os grupos hidrofílicos introduzidos pela implantação, giram para o interior da estrutura, enquanto os hidrofóbicos voltam à superfície. Este mecanismo de envelhecimento é altamente dependente da densidade de entrelaçamentos e ramificações induzidas pela polimerização e pelo tratamento (WRÓBEL; WERTHEIMER, 1990). Isto porque o alto entrelaçamento promove o ancoramento das cadeias poliméricas, diminuindo sua mobilidade e portanto, diminuindo tanto os processos de recombinações dos radicais, quanto a permeabilidade da estrutura polimérica aos gases.

O fato dos valores de θ dos filmes tratados terem retornado aos valores dos filmes sem tratamento indica que, a modificação induzida pela IIP à estrutura polimérica não foi suficiente para alterar significativamente o comportamento hidrofílico da mesma para longas exposições temporais.

4.1.3 Estrutura molecular dos filmes de benzeno PP tratados por IIIP

O espectro infravermelho do filme de benzeno PP e os espectros dos filmes tratados por IIIP, com os íons de hélio, nitrogênio e argônio, são mostrados na figura 28. Pelo espectro do filme sem tratamento, observa-se algumas bandas de absorção relacionadas ao anel aromático e algumas relacionadas a grupos alifáticos, além de grupos hidroxila e carbonila. O monômero benzeno é constituído por uma estrutura aromática envolvendo ligações simples C-H e C-C, e ligações duplas C=C (DURRANT; MOTA; DEMORAES, 1992). Quando ele é submetido ao estado de plasma, sua estrutura molecular é modificada, e suas principais bandas são mostradas na tabela 8, onde particularmente observa-se dois grupos vibracionais envolvendo ligações O-H e C=O. O oxigênio não fazia parte da estrutura do monômero benzeno, e portanto estas ligações químicas são decorrentes do próprio processo de polimerização, que induz a formação de radicais livres no polímero (DURRANT *et al.*, 1997). Uma primeira hipótese para a formação de radicais é a incorporação de oxigênio via ligações químicas durante o processo. Neste caso, o oxigênio é proveniente da atmosfera residual ou vapor d'água remanescente no reator, que sob a ação do plasma passa a contribuir junto ao meio polimerizante. A segunda hipótese é que os polímeros, constituídos por radicais livres, e portanto com ligações pendentes, tenham capturado o oxigênio e/ou vapor d'água do meio ambiente, quando foram retirados do reator.

Tabela 8 – Bandas de absorções dos filmes de benzeno PP

Número de onda (cm ⁻¹)	Modos de vibração
3700 – 3200	estiramento O-H
3100 – 3000	estiramento C-H no anel aromático
2920 – 2870	estiramento C-H em grupos alifáticos
2000 – 1650	Bandas harmônicas, combinação em grupos alifáticos e
1600 – 1585	estiramento C=C em grupos alifáticos
1500 – 1400	vibrações C=C no anel aromático
1300 – 1000	deformação C-H no anel aromático

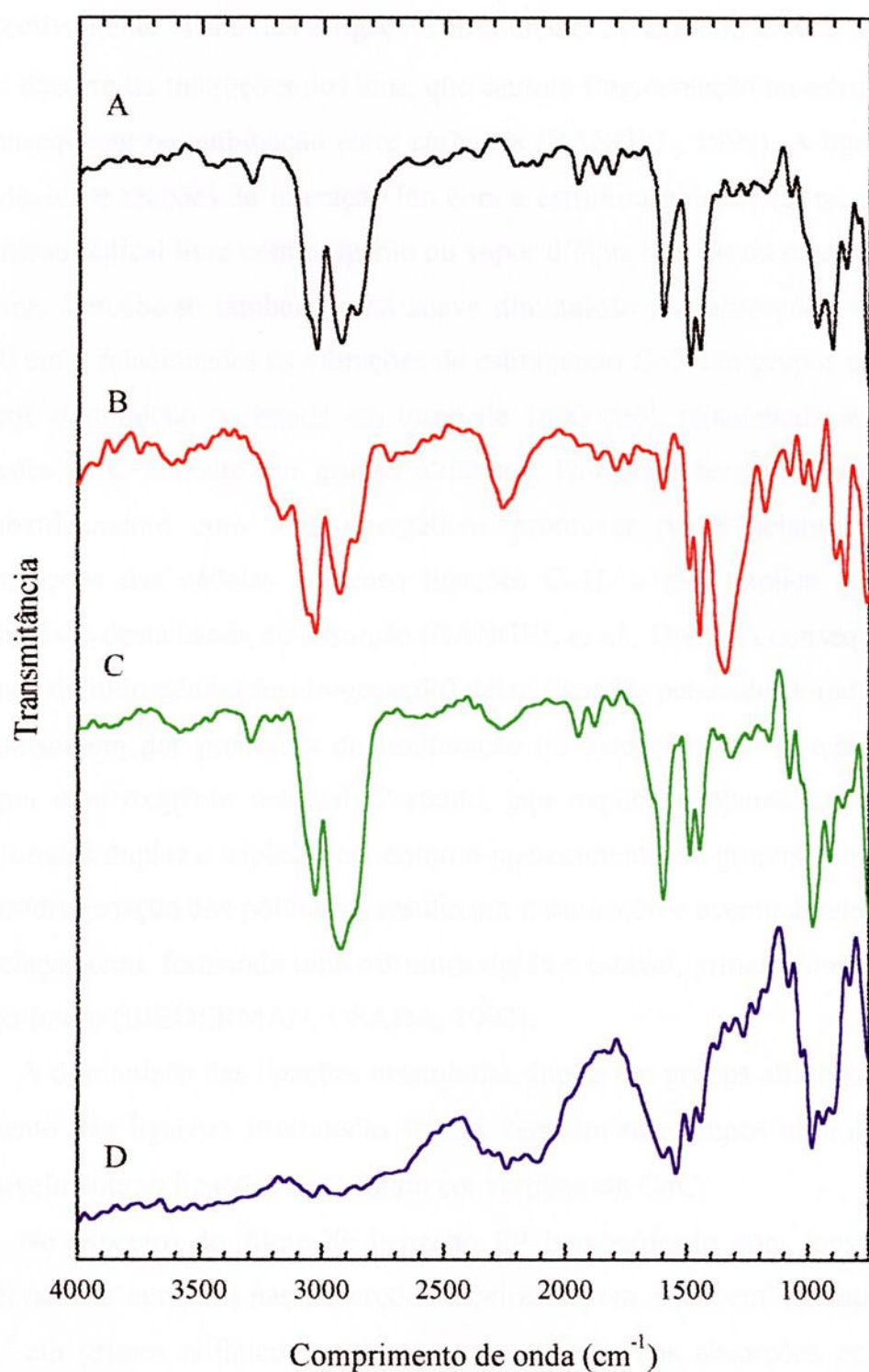


Figura 28 – Espectros IV dos filmes de benzene PP sem tratamento (A) e implantados com íons de hélio (B), nitrogênio (C) e argônio (D).

O espectro do filme de benzeno PP implantado com íons de hélio mostra a introdução de duas novas espécies químicas, localizadas em 2260 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , respectivamente atribuídas à ligações insaturadas de carbono $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$. A ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ decorre da interações dos íons, que causam fragmentação na estrutura polimérica e consequente recombinação entre carbonos (RANGEL, 1999). A ligação $\text{C}=\text{O}$ pode ser devida à reações da interação íon com a estrutura polimérica, ou ainda à simples interação radical livre com oxigênio ou vapor d'água interno ou externo ao processo a plasma. Percebe-se também, uma suave diminuição nas absorções em 2930 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} , relacionadas às vibrações de estiramento $\text{C}-\text{H}$ em grupos alifáticos, e uma grande diminuição na banda em torno de 1600 cm^{-1} , relacionada às vibrações nas ligações $\text{C}=\text{C}$ também em grupos alifáticos. Isto pode ser justificado pelo fato do bombardeamento com íons energéticos promover preferencialmente quebra nas terminações das cadeias, no caso ligações $\text{C}-\text{H}$, o que explica a diminuição da intensidade desta banda de absorção (RANGEL *et al.*, 1998). A consequente perda dos átomos de hidrogênio (desidrogenação) deixa ligações pendentes e radicais livres, que se consomem por processos de insaturação ou oxidação, isto é, reações com vapor d'água e/ou oxigênio residual. Portanto, isto explica o aparecimento das ligações insaturadas duplas e triplas, bem como o aparecimento de grupos contendo oxigênio. A desidrogenação dos polímeros resulta em insaturação e eventualmente em extensivo entrelaçamento, formando uma estrutura rígida e estável, principalmente na superfície do polímero (BIEDERMAN, OSADA, 1992).

A diminuição das ligações insaturadas duplas em grupos alifáticos, e simultâneo aumento das ligações insaturadas triplas, também nos grupos alifáticos, indica que possivelmente as ligações $\text{C}=\text{C}$ foram convertidas em $\text{C}\equiv\text{C}$.

No espectro do filme de benzeno PP bombardeado com íons de nitrogênio, observa-se o aumento nas absorções localizadas em 1600 cm^{-1} , relativa às ligações $\text{C}=\text{C}$ em grupos alifáticos, e uma menor redução nas absorções em 1500 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} , relacionadas às ligações $\text{C}=\text{C}$ em anéis aromáticos. Isto sugere que a quebra das ligações químicas converteram parte dos núcleos benzênicos em cadeias lineares. Devido à alta reatividade dos átomos de nitrogênio, presume-se a existência de grupos contendo este átomo, porém suas bandas de absorção podem estar

sobrepostas com outras espécies. Isto pode ocorrer para ligações de estiramento entre átomos de nitrogênio e oxigênio, entre 1580 e 1680 cm^{-1} , NH entre 3200 e 3400 cm^{-1} , além de estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, entre 2150 e 2240 cm^{-1} (JONAS *et al.*, 2001).

O espectro do filme de benzeno bombardeado com íons de argônio apresenta três largas bandas em torno de 2900 , 2200 , e 1500 cm^{-1} . O espaçamento periódico entre elas, de aproximadamente 700 cm^{-1} , indica a interferência ótica entre o feixe infravermelho e o filme. Este efeito pode ocorrer em filmes finos como descreve Scheinmann (1970). Neste espectro, tais interferências se sobrepõem às bandas de absorção dificultando a interpretação do espectro. Contudo, os íons de argônio provavelmente transferiram energia suficiente para quebrar e rearranjar ligações, que pela técnica infravermelha ficaram difíceis de serem observadas. Porém, é provável que tenha ocorrido maior perda de átomos de hidrogênio nesta nova estrutura. Esta hipótese é fundamentada pela caracterização UV-visível feita neste material e apresentada na seção 4.1.5.

Os efeitos induzidos pelos íons com diferentes massas podem ser entendidos considerando-se os mecanismos de interações dos íons com um sólido. Como explicado no item 2 do capítulo 2, estas interações causam freamento eletrônico e nuclear, cuja predominância depende da massa e energia dos íons, bem como do tempo de exposição aos plasmas de tratamento e tipo de estrutura polimérica a ser tratada. Estes efeitos foram simulados por programas computacionais e serão apresentados na próxima seção sobre mecanismo de perda de energia.

4.1.4 Mecanismos de perda de energia dos íons durante as implantações

O programa SRIM, **Stopping and Range of Ions in Matter**, utilizado para simulações dos mecanismos de perda de energia dos íons, em implantações convencionais com feixe, foi adotado neste trabalho para avaliar comparativamente os efeitos da IIIP com diferentes íons. Neste caso, o programa foi rodado a partir das informações sobre a composição química dos filmes de benzeno PP, isto é, átomos de C e H, da energia do bombardeamento que corresponde ao potencial do pulso aplicado, e da quantidade de íons incidentes.

A figura 29 mostra a perda de energia devida aos processos eletrônicos induzidos pelos íons de hélio, nitrogênio e argônio em função da profundidade de penetração h . Sabemos que, as interações inelásticas dos íons com elétrons, podem causar processos de ionização, excitação ou quebra de ligações. Assim, interpretaremos esta figura como a energia disponível para os processos de ionização.

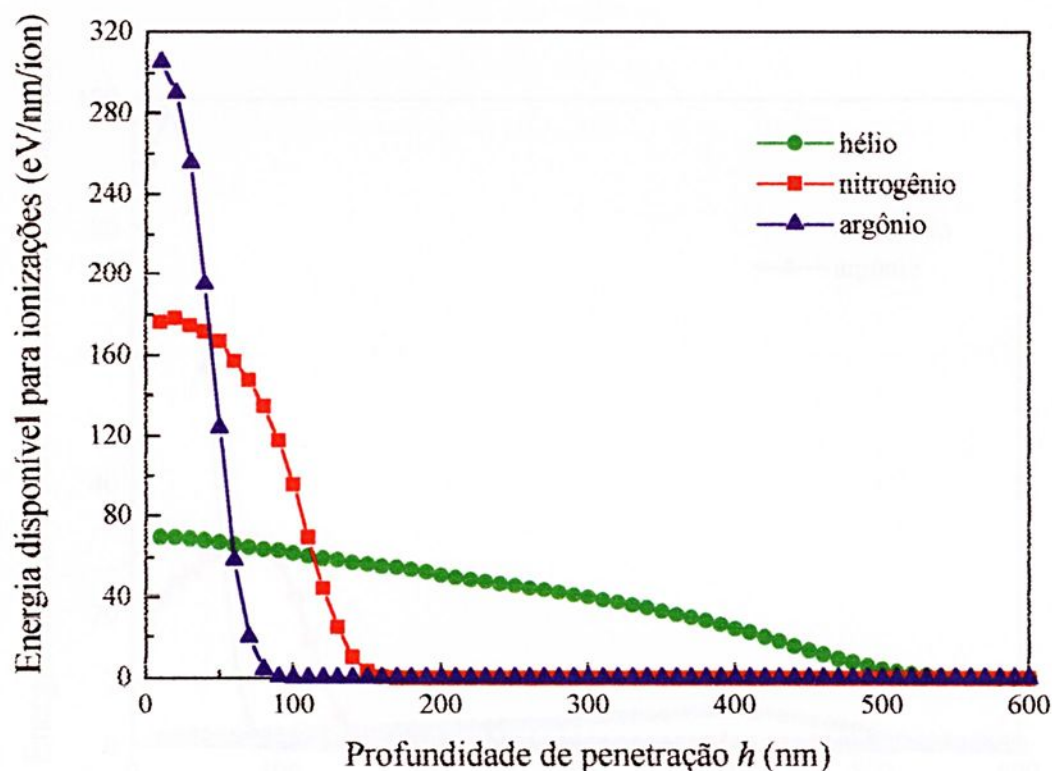


Figura 29 – Perda de energia por processos eletrônicos em função da profundidade de penetração, dos íons de hélio, nitrogênio e argônio, implantados em filmes de benzeno PP.

Nas curvas mostradas na figura 29, pode-se ver que a capacidade de ionização dos íons é dependente de suas massas, e diminui à medida que aumenta-se a profundidade de penetração. O íon de argônio, com maior massa, produz um maior grau de ionização entre os três íons, porém limita-se à região mais superficial. Os íons de nitrogênio, causam menos ionizações que argônio, porém atinge regiões mais profundas que aqueles. Os íons de hélio, apresentam o menor grau de ionização entre

os três, porém conseguem atingir regiões, no mínimo, três vezes mais profundas, que implica num maior volume da estrutura modificada.

A figura 30 mostra a perda de energia por processos nucleares em função da profundidade, para os íons anteriormente citados. Como se sabe, estes processos causam deslocamentos dos átomos, que resultam em degradação das cadeias poliméricas (RANGEL, 1999).

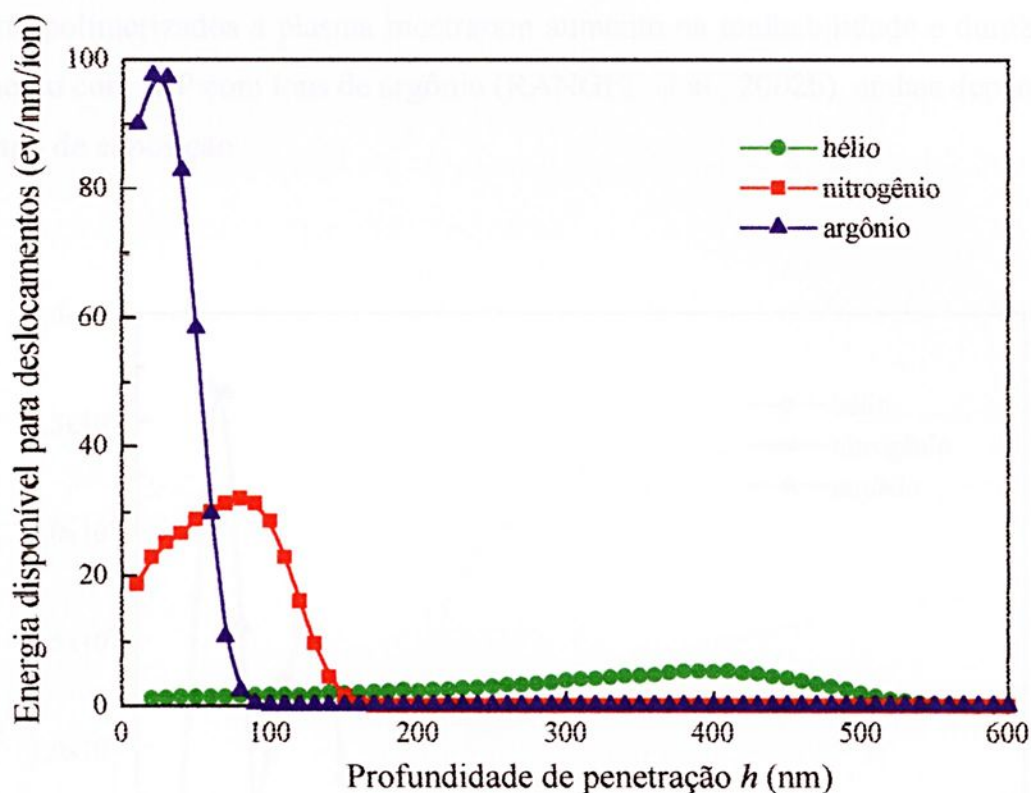


Figura 30 – Perda de energia por processos nucleares em função da profundidade de penetração, para os íons de hélio, nitrogênio e argônio, implantados em filmes de benzeno PP.

Pelos gráficos da figura 30, pode-se observar que os deslocamentos também são dependentes das massa dos íons. Os íons de hélio, com menor massa, geram menos deslocamentos atômicos que os íons de argônio e nitrogênio sobre toda a extensão dos polímeros. O pico de deslocamento para os íons de argônio ficou em tornou de 25 nm, enquanto aquele produzido pelos íons de hélio ficou em torno de 400 nm. Os íons de

nitrogênio, intermediários aos dois, atingem a máxima quantidade de deslocamentos em torno de 100 nm.

A figura 31 mostra o perfil de distribuição dos íons dentro do sólido. Pode-se ver que os íons de argônio e nitrogênio, penetraram respectivamente 2,5 % e 4 % da espessura total dos filmes, enquanto os íons de hélio penetraram cerca de 14 %. Portanto, pode-se esperar que os íons de maiores massas causem maiores modificações nas propriedades superficiais dos filmes poliméricos que os íons de hélio. Filmes de benzeno polimerizados a plasma mostraram aumento na molhabilidade e dureza após tratamento com IIP com íons de argônio (RANGEL et al., 2002b), ambas dependentes do tempo de exposição.

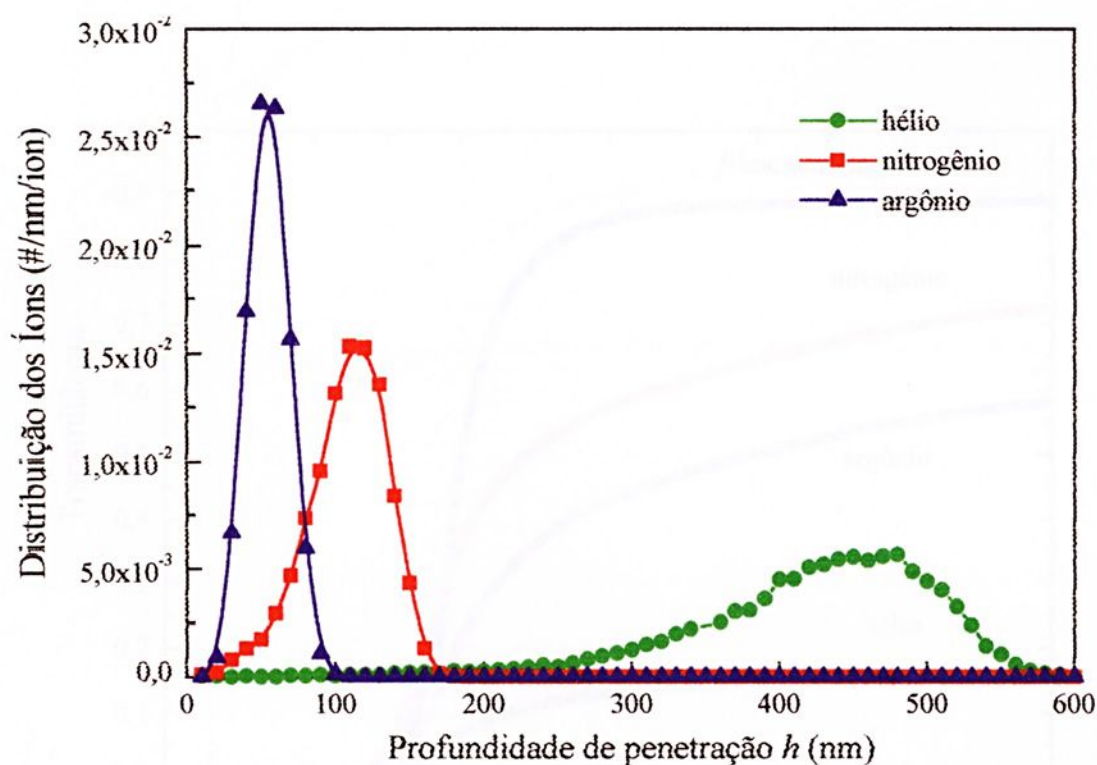


Figura 31 – Perfil de distribuição em função da profundidade de penetração, dos íons de hélio, nitrogênio e argônio implantados nos filmes de benzeno PP.

4.1.5 Propriedades óticas dos filmes de benzeno PP tratados por IIIP

Implantações iônicas sempre causam modificações nos centros de absorções dos polímeros, percebidos por análise ultravioleta visível (LEE; RAO; MANSUR, 1996; JOBANPUTRA; DURSTOCK; CLARSON, 2003). Tal efeito é acompanhado pela mudança gradual da coloração polimérica, de amarelo claro a marrom escuro, fato ocorrido também neste trabalho. Isto é explicado pela perda gradual do hidrogênio, e consequentemente enriquecimento da estrutura polimérica por carbono (HE et al., 1999). As alterações nas propriedades óticas dos filmes de benzeno PP bombardeados com íons de hélio, nitrogênio e argônio, foram avaliadas por espectroscopia UV-visível, na região de 200 a 800 nm. A figura 32 mostra a transmitância dos filmes sem tratamento e implantados pelos diferentes íons.

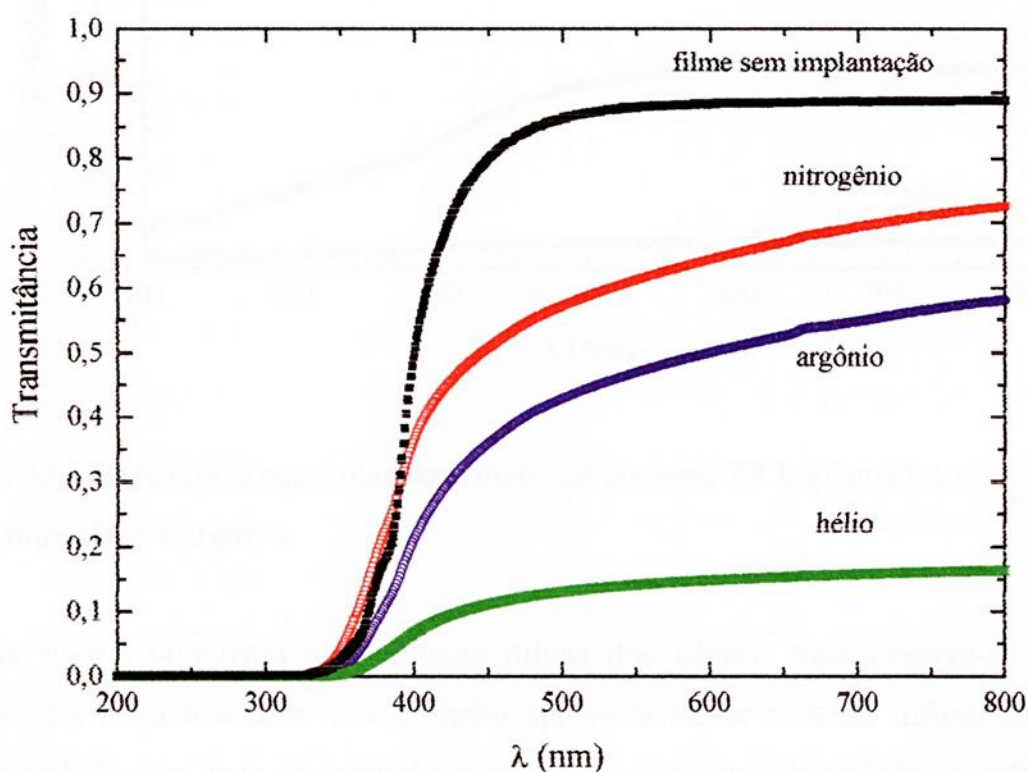


Figura 32 – Espectro UV-visível dos filmes de benzeno PP e implantados com íons de hélio, nitrogênio e argônio.

Observa-se na figura 32 que a IIIP reduziu a transmitância dos filmes de benzeno PP, sendo o grau da modificação dependente da massa do íon. A implantação com íons de nitrogênio induziu o menor efeito sobre a transmitância dos filmes, e aquela com íons de hélio, a modificação foi mais intensa. Comportamento semelhante ocorreu com a refletância especular, mostrada na figura 33.

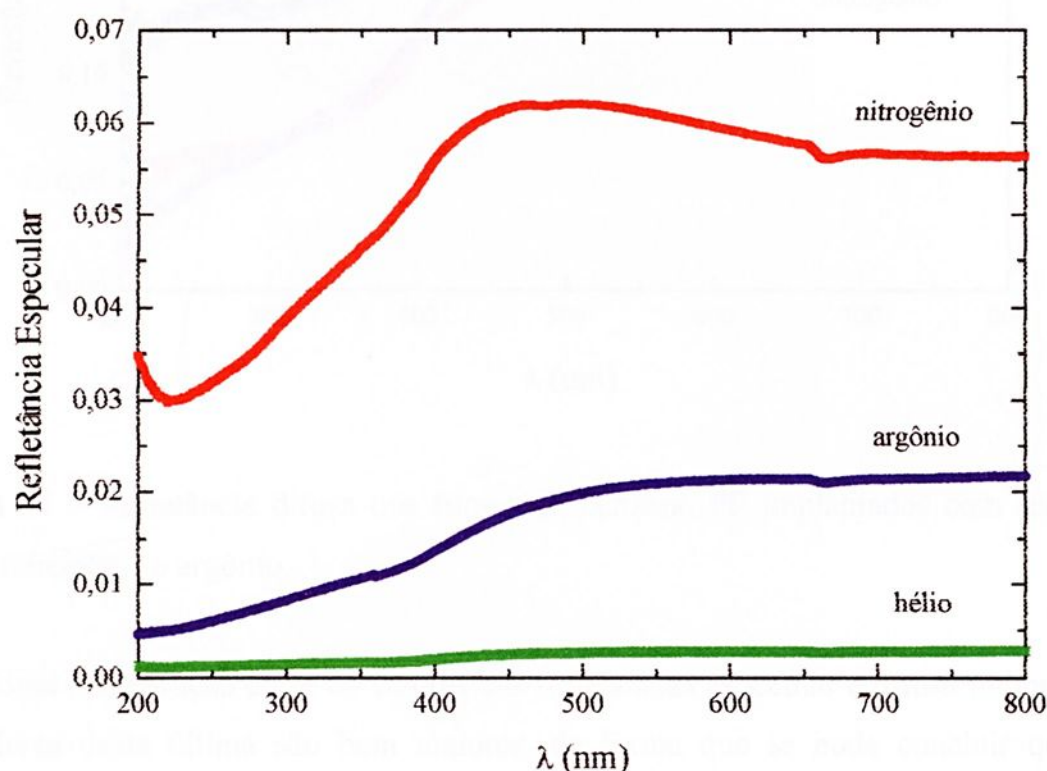


Figura 33 – Refletância especular dos filmes de benzeno PP implantados com íons de hélio, nitrogênio e argônio.

A figura 34 mostra a refletância difusa dos filmes. Nela observa-se que, a amostra bombardeada com íons de hélio apresenta maior reflexão difusa, enquanto aquela tratada com íons de nitrogênio apresenta a menor intensidade. A refletância difusa está relacionada a dispersão do feixe luminoso, e portanto com a presença de irregularidades na superfície. Isto sugere que os íons de hélio induziram maiores modificações na topografia superficial dos filmes.

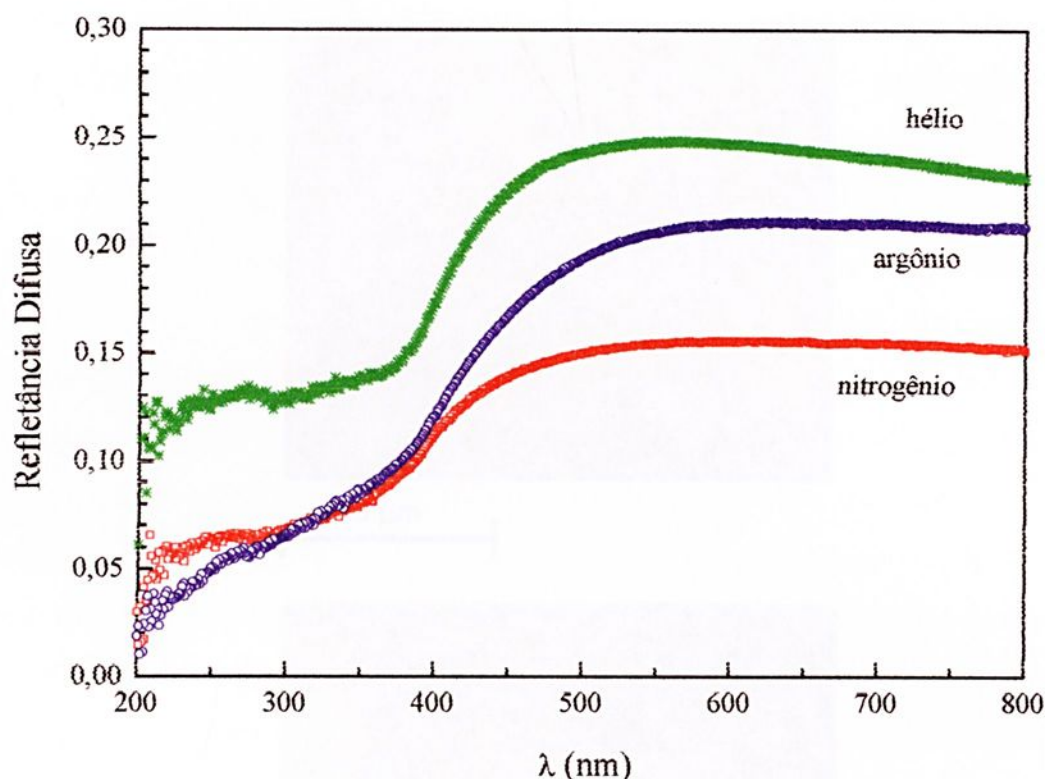


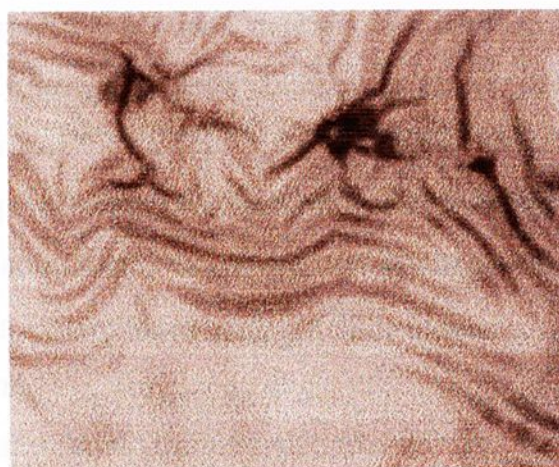
Figura 34 – Refletância difusa dos filmes de benzeno PP implantados com íons de hélio, nitrogênio e argônio.

Uma comparação entre os valores das refletâncias especular e difusa indica que, os valores desta última são bem maiores, de forma que se pode concluir que as implantações promoveram modificações nas superfícies dos filmes. Isto pode ser evidenciado por imagens adquiridas por microscopia ótica, como mostra a figura 35. Nesta figura, observa-se a presença de ondulações tipo rugas, em todas as amostras implantadas. Isto sugere que os filmes tivessem defeitos tipo descolamento ou rearranjos em algumas regiões abaixo das primeiras camadas, podendo também se estenderem até o substrato. Para explicar tal fenômeno, salienta-se que os filmes finos depositados a plasma, normalmente possuem tensões intrínsecas internas de natureza compressiva (MOTA, 1992; FLORO, 2002), que aumentam quando os filmes são submetidos ao bombardeamento com íons (BIEDERMAN, OSADA, 1990).

(a)

20 μm

(b)



(c)

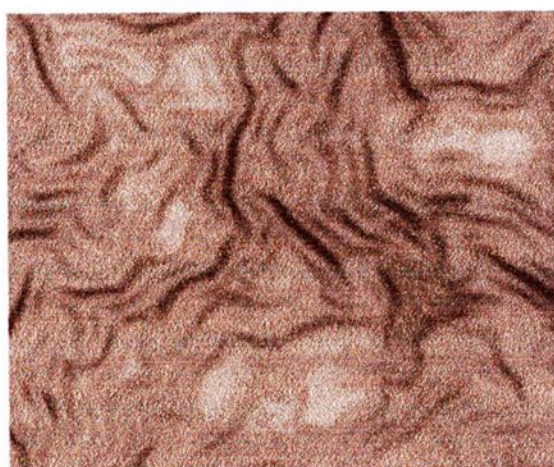


Figura 35 – Imagens das superfícies dos filmes de benzeno polimerizados e implantados com íons de hélio (a), nitrogênio (b) e argônio (c).

Como a implantação iônica também modifica a camada superficial da amostra, cerca de 15% da espessura do filme, acredita-se que um gradiente de tensão tenha ocorrido e em consequência, o enfraquecimento das ligações químicas na interface da região com defeitos com o volume remanescente do filme.

Observa-se ainda pelas imagens da figura 35 que, a concentração, bem como o comprimento das rugas dependem do tipo do íon. Isto pode ser interpretado considerando-se os mecanismos de perda de energia. Neste caso, os íons de hélio, mais leves, causam menos degradação na estrutura volumétrica, porém atingem regiões profundas, de forma que há uma menor densidade de rugas na superfície ou nas primeiras camadas do polímero implantado. Já os íons de nitrogênio e argônio, causam maiores degradações, promovendo mais defeitos nas regiões próximas à superfície. Para o caso dos íons de nitrogênio, pode ainda ocorrer reatividade química. Este fato foi observado por Eernisse e Picraut (1976) em trabalhos onde a reatividade química dos íons de nitrogênio promoveu o relaxamento das tensões internas em polímeros. Destes fatos anteriormente observados nas propriedades óticas, onde a menor transmitância ocorreu na implantação com íons de hélio, e maior refletância difusa também para estes mesmo íons, conclui-se que o efeito de escurecimento das amostras é de natureza predominantemente volumétrica e não apenas superficial.

4.2 EFEITO DA IIIP SOBRE OS FILMES DE ACETILENO PP

Filmes de acetileno PP, de aproximadamente 50 nm de espessura, foram tratados com IIIP usando íons de hélio, nitrogênio e argônio, em tempos de exposição t variando de 15 a 120 min. Estes filmes foram preparados em RF de acetileno e argônio, de 13,56 MHz e 80 W, numa pressão de 12,7 Pa (93% Ar) e tempo de deposição de 20 min. A implantação foi realizada com RF de 70 W e pressão de 1,3 Pa, sendo os pulsos negativos de 25 kV, 30 Hz e $1,3 \times 10^{-7}$ s. Os resultados quanto às modificações induzidas pelas implantações sobre a composição química, a molhabilidade, a dureza e a taxa etching, são apresentados e discutidos a seguir.

4.2.1 Composição química

A análise XPS revelou a presença dos elementos carbono (C), nitrogênio (N) e oxigênio (O) em todas as amostras. A figura 36 mostra o espectro **survey** do filme de acetileno PP antes do processo de implantação.

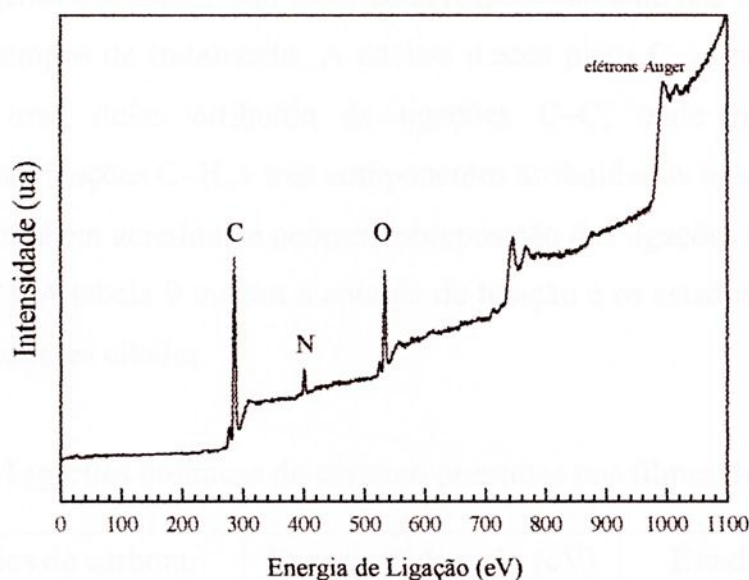


Figura 36 – Espectro **survey** do filme de acetileno PP sem implantação.

O acetileno PP, a rigor, deveria conter unicamente átomos de hidrogênio e carbono em sua estrutura. No entanto, observa-se no espectro a presença dos elementos químicos oxigênio e nitrogênio. A técnica XPS não permite avaliar a

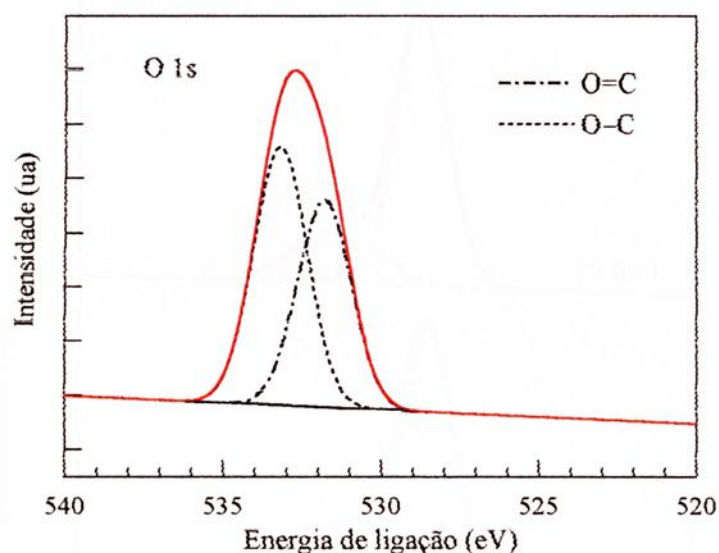
presença de átomos de hidrogênio, e por isso eles não são tratados individualmente. A presença de O e N nos filmes de acetileno PP pode ser explicada da mesma forma que o oxigênio foi justificado nos filmes de benzeno PP, quando este foi percebido nas investigações da estrutura molecular por espectroscopia infravermelha. Isto é, a incorporação de O e N nas amostras provavelmente provém da presença destes elementos na parte interna do reator, podendo eles fazerem parte do vapor d'água, ou estarem adsorvidos nas paredes, regiões internas do sistema de vácuo e/ou sujeito ao plasma. O acetileno PP também tem seu mecanismo de crescimento governado por radicais livres e parte deles, bem como outra ligação pendente, poderiam estar aptos a capturar estes elementos, mesmo quando os filmes estão fora do reator, pois estes radicais tem longo tempo de vida (YASUDA, 1985). Estas espécies químicas, presentes em hidrocarbonetos, foram observadas em processos a plasma por Mota *et al.* (1995), e também em processos de implantação iônica de materiais poliméricos por Durrant *et al.* (1999) e Borucki, Achete e Jacob (2001).

O espectro C 1s dos filmes sem implantação e daqueles implantados pelos íons de hélio, nitrogênio e argônio, são mostrados respectivamente nas figura 38, 39 e 40, para todos os tempos de tratamento. A análise destes picos C 1s resultou em quatro componentes: uma delas atribuída às ligações C–C, onde provavelmente há sobreposição das ligações C–H, e três componentes atribuídas às ligações C–O, C=O e O–C=O, onde também acredita-se ocorrer sobreposição das ligações C=N (285,8 eV) e C–N (287,0 eV). A tabela 9 mostra a energia de ligação e os estados híbridos de cada uma das componentes citadas.

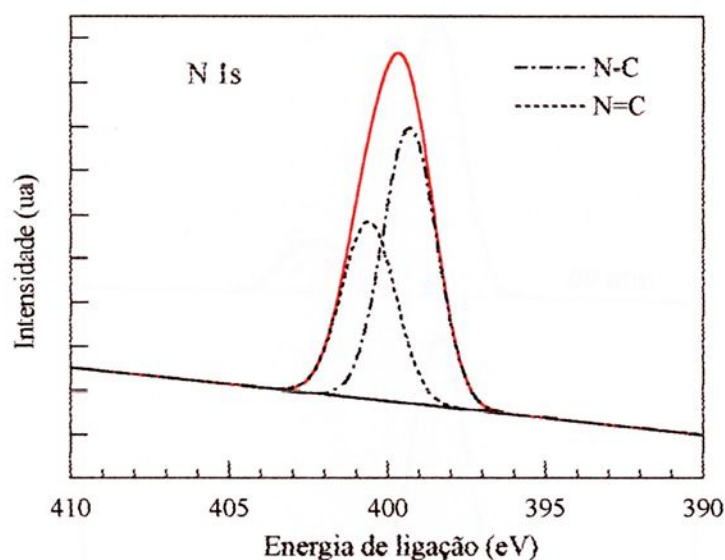
Tabela 9 – Ligações químicas do carbono presentes nos filmes de acetileno PP

Ligações de carbono	Energia de ligação (eV)	Estado híbrido
C – C	284,6	sp ²
C – O	286,1	sp ²
C = O	287,5	sp ³
O – C = O	288,9	sp ³

Os espectros de O 1s, de todas as amostras, confirmam a presença das componentes C–O (533,2 eV) e C=O (531,8 eV). Todos os espectros N 1s confirmam a presença de C–N (399,0 eV) e C=N (400,3 eV). Os espectros O 1s e N 1s dos filmes de acetileno PP sem tratamento, são mostrados na figura 37.



(a)



(b)

Figura 37 – Espectros O 1s (a) e N 1s (b) dos filmes de acetileno PP sem implantação.

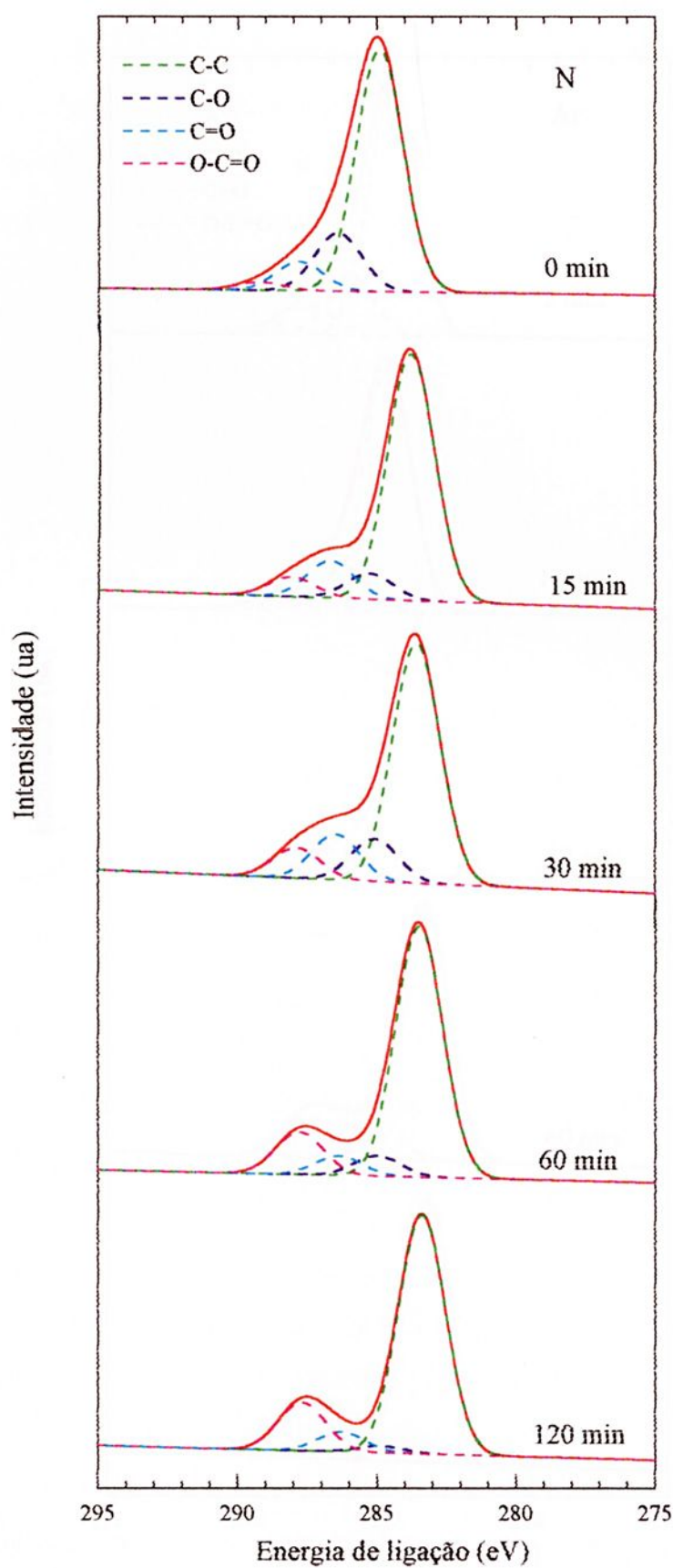


Figura 39 – Espectros C 1s dos filmes de acetileno PP sem implantação ($t=0$) e implantados com íons de nitrogênio, em t de 15, 30, 60 e 120 min.

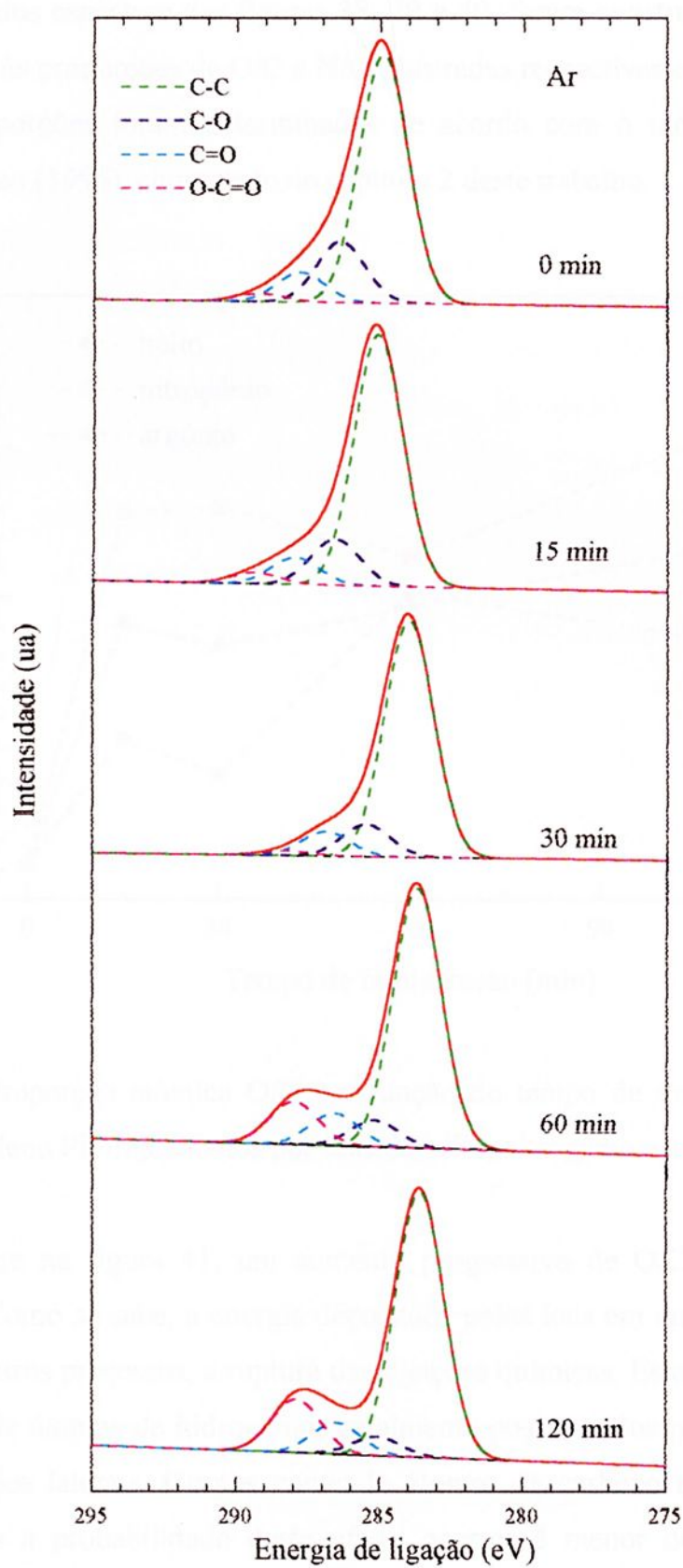


Figura 40 – Espectros C 1s dos filmes de acetileno PP sem implantação ($t=0$) e implantados com íons de argônio, em t de 15, 30, 60 e 120 min.

A partir dos espectros das figuras 38, 39 e 40, foram construídas as curvas que correspondem às proporções de O/C e N/C, ilustradas respectivamente nas figura 41 e 42. Estas proporções foram determinadas de acordo com o método proposto por Jackson e Nuzzo (1995), comentado no capítulo 2 deste trabalho.

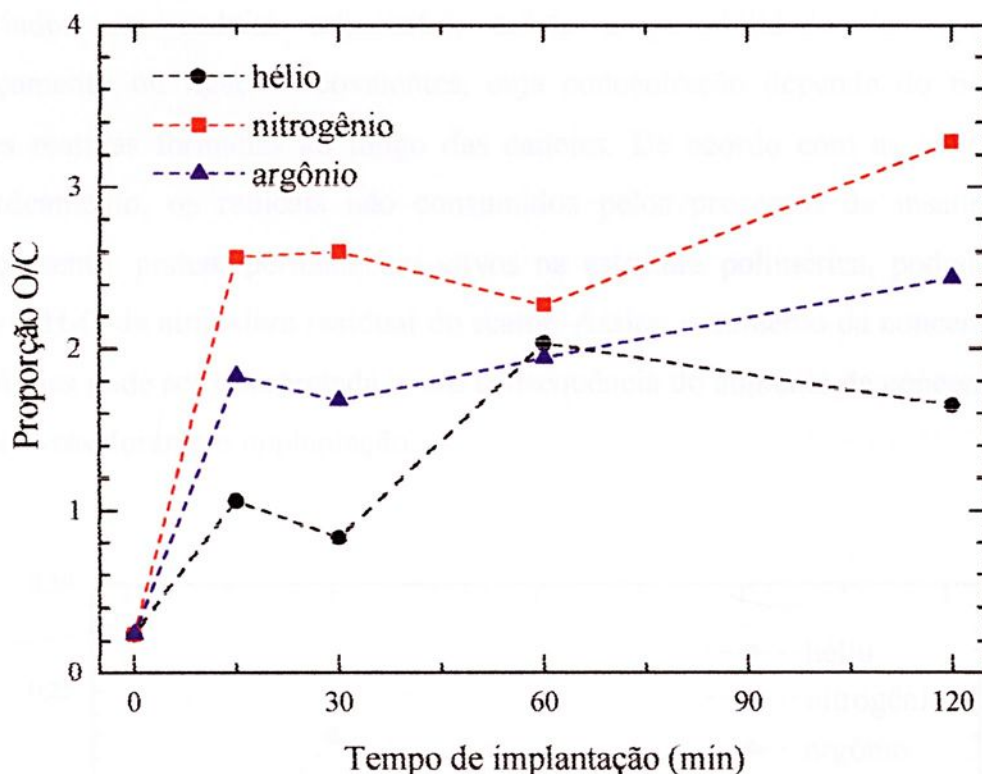


Figura 41 – Proporção atômica O/C em função do tempo de implantação, para os filmes de acetileno PP implantados por íons de hélio, nitrogênio e argônio.

Observa-se na figura 41, um aumento progressivo de O/C com o tempo de implantação. Como se sabe, a energia depositada pelos íons em materiais poliméricos causa, entre outros processos, a ruptura das ligações químicas. Estas rupturas resultam na dessorção de átomos de hidrogênio, geralmente posicionados nas terminações das cadeias e grupos laterais. Grupos contendo átomos de carbono também podem ser liberados, mas a probabilidade deste efeito ocorrer é menor do que aquela com hidrogênio. Assim, pode-se assumir que O/C cresce devido ao aumento da concentração de oxigênio nas amostras. Este aumento pode ser percebido pelo aumento das amplitudes dos picos relacionados às ligações de oxigênio nos espectros

das figura 38, 39 e 40.

A perda de hidrogênio no polímero, contribui para a criação de radicais livres na estrutura, os quais podem favorecer o surgimento de ligações insaturadas $C=C$ e $C\equiv C$. O aumento da amplitude dos picos em 288,9 eV para maiores tempos de implantação, pode estar associado ao aumento destes processos de insaturação. Quando os radicais são criados em cadeias adjacentes, existe a possibilidade de reações por entrelaçamento ou ligações covalentes, cuja concentração depende do número de espécies reativas formadas ao longo das cadeias. De acordo com as condições do bombardeamento, os radicais não consumidos pelos processos de insaturação ou entrelaçamento, podem permanecer ativos na estrutura polimérica, podendo reagir com O_2 e H_2O da atmosfera residual do reator. Assim, o aumento da concentração de O nos filmes pode ser interpretada como consequência do aumento da concentração de radicais livres durante a implantação.

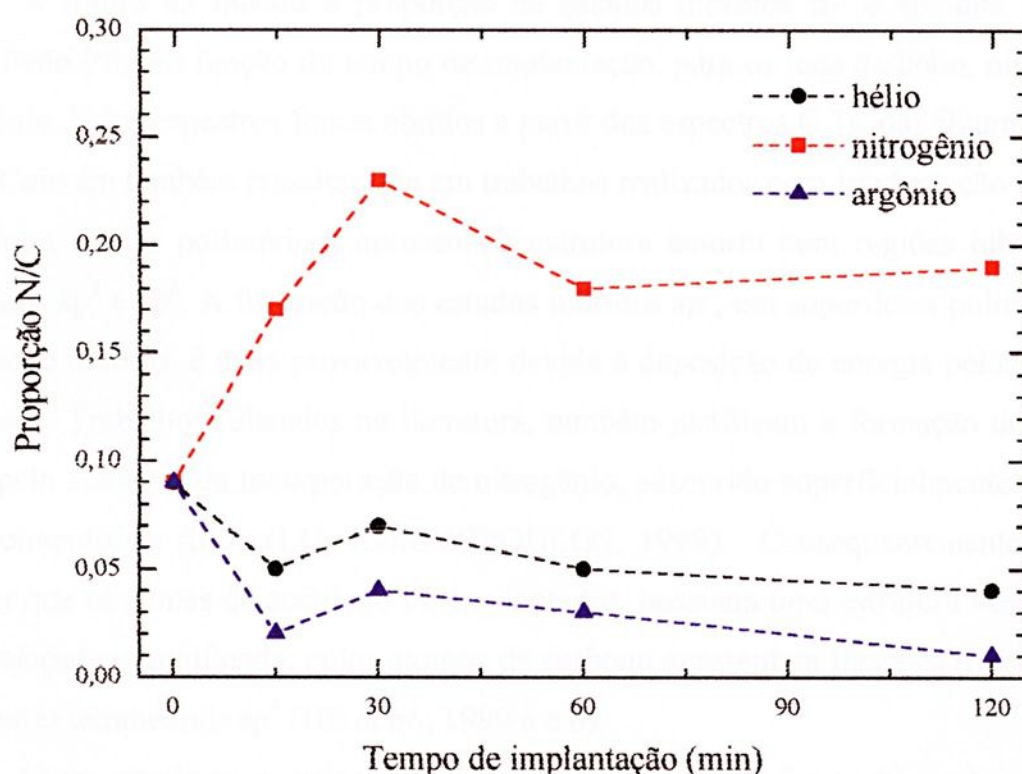


Figura 42 – Proporção atômica N/C em função do tempo de implantação, para os filmes de acetileno PP implantados por íons de hélio, nitrogênio e argônio.

A figura 41 também mostra que, o aumento de O/C é mais pronunciado para os filmes bombardeados com nitrogênio, do que para aqueles com hélio ou argônio. Este comportamento pode ser interpretado como consequência dos diferentes mecanismos de perda de energia, de acordo com a massa e mesmo com o caráter reativo das espécies iônicas. De acordo com as previsões realizadas pelo método computacional SRIM, o grau de ionização produzido pelos íons de hélio, para a mesma energia e tempo de tratamento, é muito menor que aquela causada pelos íons de nitrogênio ou argônio. Portanto a concentração de radicais livres, e consequentemente as modificações induzidas sobre as propriedades dos filmes, é menor para os íons de hélio do que para os íons de nitrogênio e argônio. Entretanto, os íons de nitrogênio implantados na superfície polimérica podem reagir com oxigênio, então aumentando mais a concentração de oxigênio na amostra. A proporção N/C do filmes, mostrada na figura 42, é pequena para todas as espécies, com valores menores que 0,4, sendo considerada contaminante em todas as amostras implantadas com íons.

A figura 43 mostra a proporção de estados híbridos sp^2 e sp^3 dos filmes de acetileno PP, em função do tempo de implantação, para os íons de hélio, nitrogênio e argônio. Estes espectros foram obtidos a partir dos espectros C 1s, das figuras 38, 39 e 40. Convém também ressaltar que em trabalhos realizados com implantação com feixe de íons, filmes poliméricos apresentam estrutura amorfa com regiões híbridas, nos estados sp^2 e sp^3 . A formação dos estados híbridos sp^3 , em superfícies poliméricas de carbono amorfo, é mais provavelmente devida à deposição de energia pelos impactos iônicos. Trabalhos relatados na literatura, também justificam a formação dos estados sp^3 pelo aumento da incorporação de nitrogênio, adsorvido superficialmente durante o crescimento do filme (LU; KOMVOPOULOS, 1999). Consequentemente, pode-se dizer que os filmes de acetileno PP implantados, possuem uma estrutura desordenada, entrelaçada e ramificada, cujos átomos de carbono apresentam ligações trigonais sp^2 e ligações tetrahedrais sp^3 (HE *et al.*, 1999 a e b).

Comparando-se os valores percentuais, mostrados na figura 43 a e b, observa-se que as maiores concentrações recaem nas espécies sp^2 e não sp^3 , indicando um favorecimento das ligações carbono-carbono tipo trigonais, que são espécies químicas de estruturas mais estáveis (JACKSON; NUZZO, 1995). Embora a concentração de

estruturas sp^2 seja predominante, esta concentração decai para amostras implantadas em maiores tempos, enquanto as espécies sp^3 aumentam. A literatura tem mostrado que o aumento percentual das espécies sp^3 favorece a “melhora” das propriedades mecânicas e tribológicas de materiais poliméricos, bem como filmes tipo diamante (SHI *et al.*, 2000; CHARITIDIS; LOGOTHETIDIS; GIOTI, 2000).

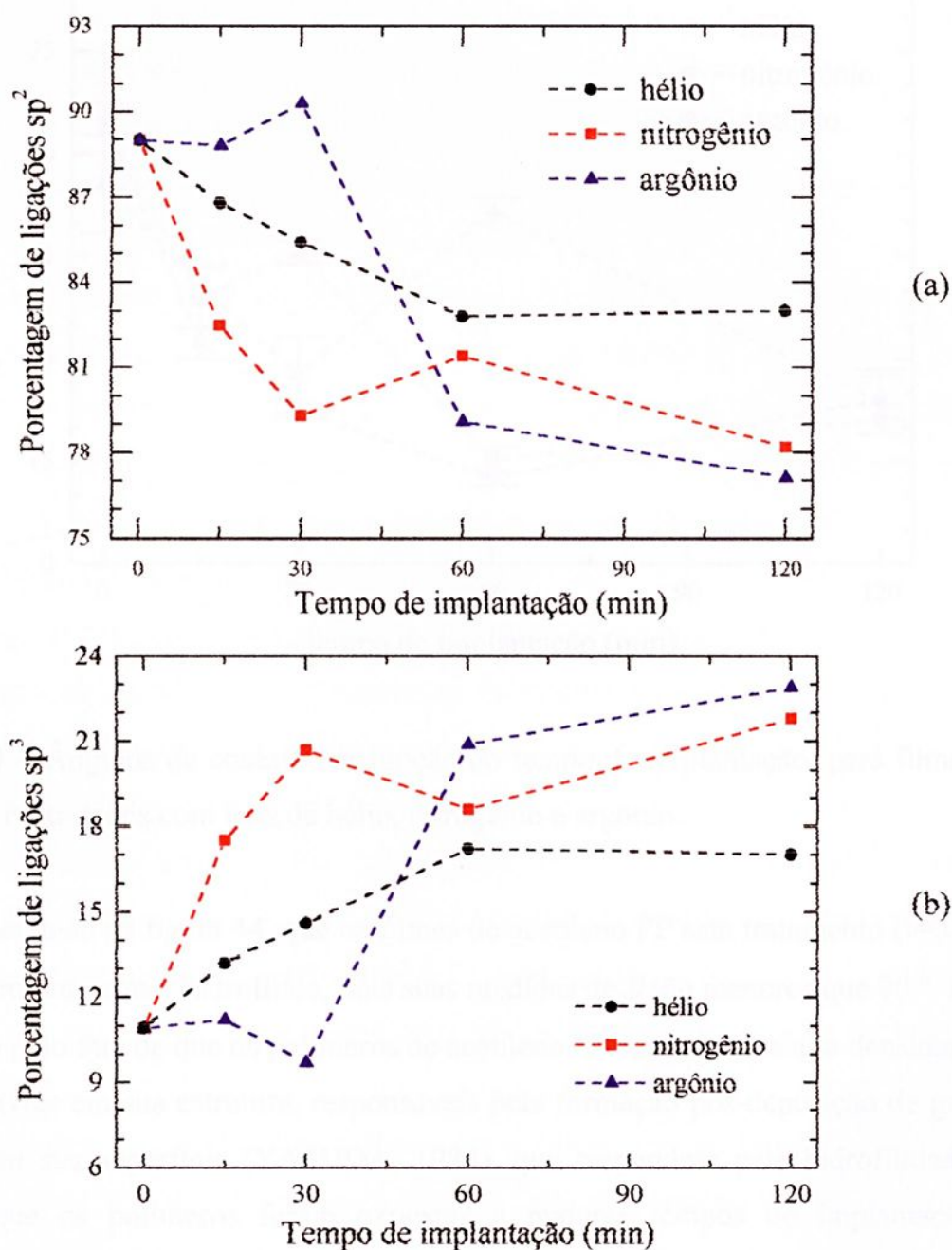


Figura 43 – Estados híbridos sp^2 (a) e sp^3 (b) dos filmes de acetileno PP tratados por IIIP com diferentes íons, em função do tempo da implantação.

4.2.2 Molhabilidade dos filmes de acetileno PP tratados por IIIP

A figura 44 mostra os valores dos ângulos de contato, medidos após as implantações dos filmes de acetileno PP com os íons de hélio, nitrogênio e argônio, em diferentes tempos de implantação.

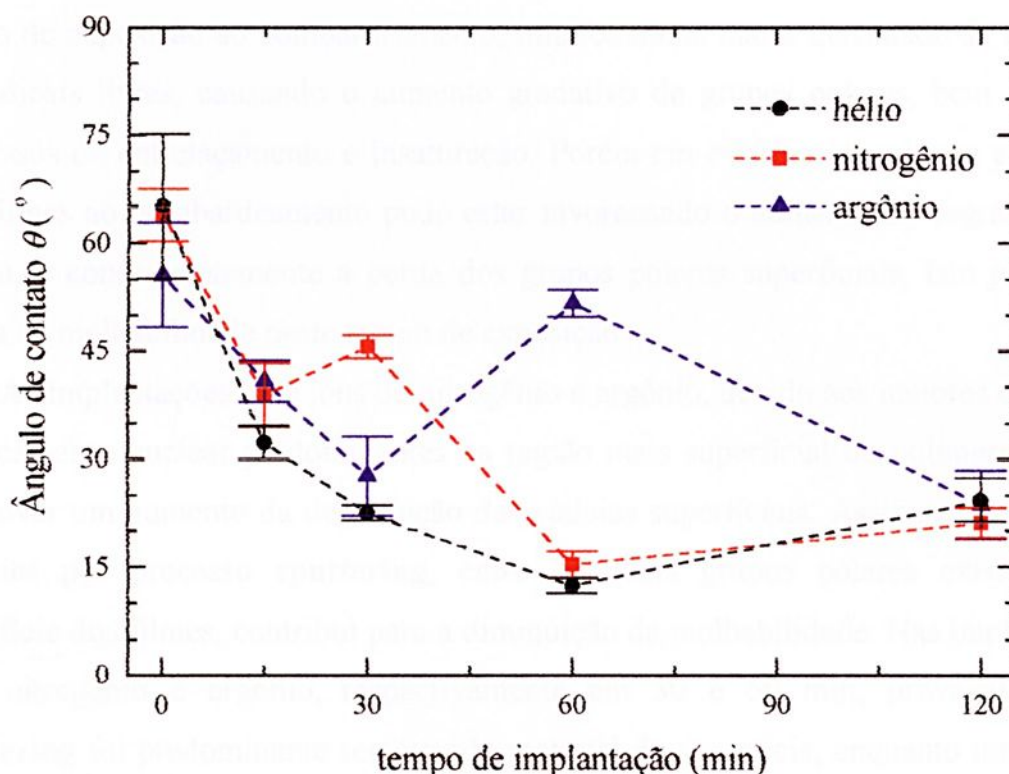


Figura 44 – Ângulos de contato em função do tempo de implantação, para filmes de acetileno PP tratados com íons de hélio, nitrogênio e argônio.

Observa-se na figura 44, que os filmes de acetileno PP sem tratamento ($t=0$ min) apresentam um caráter hidrofílico, pois suas medidas de θ são menores que 90° . Isto é explicado pelo fato de que os polímeros de acetileno PP mantêm uma alta densidade de radicais livres em sua estrutura, responsáveis pela formação pós-deposição de grupos polares em sua superfície (YASUDA, 1985), que respondem pela hidrofiliidade. À medida que os polímeros foram expostos a maiores tempos de implantação, a molhabilidade foi crescente, representando valores menores para as medidas do ângulo de contato. Este efeito foi ligeiramente mais acentuado para a implantação com íons de hélio. Isto pode ser entendido se considerarmos os diferentes mecanismos de perda de

energia. Os íons de hélio, com menores massas, causam menos deslocamentos nucleares e ionizações que os íons de nitrogênio e argônio, e portanto induzem menos quebras da cadeia e formação de radicais livres. Logo, eles podem promover a formação de novos grupos polares na superfície dos polímeros, mas preservando os grupos existentes na estrutura sem tratamento. Consequentemente, o aumento do tempo de exposição ao bombardeamento, implica numa maior densidade de formação de radicais livres, causando o aumento gradativo de grupos polares, bem como de processos de entrelaçamento e insaturação. Porém em $t=120$ min, a longa exposição dos filmes ao bombardeamento pode estar favorecendo o aumento da degradação da cadeia, e consequentemente a perda dos grupos polares superficiais. Isto justifica a queda da molhabilidade neste tempo de exposição.

As implantações com íons de nitrogênio e argônio, devido aos maiores efeitos de deslocamento nuclear predominantes na região mais superficial do polímero, podem promover um aumento da degradação das cadeias superficiais. Assim, a remoção de espécies por processo **sputtering**, entre os quais grupos polares existentes na superfície dos filmes, contribui para a diminuição da molhabilidade. Nas implantações com nitrogênio e argônio, respectivamente em 30 e 60 min, provavelmente o **sputtering** foi predominante removendo material da superfície, enquanto nos tempos mais longos de exposição recomeçam as formações dos grupos hidrofílicos nas camadas internas descobertas, e consequentemente a molhabilidade torna a aumentar, com a diminuição do ângulo de contato.

O decaimento nas medidas dos ângulos de contato está relacionado com o aumento da energia de superfície do material, devido a deposição de energia pelos íons energéticos durante o bombardeamento. A figura 45 mostra a energia de superfície dos filmes de acetileno PP implantados com diferentes íons, em função do tempo de implantação.

Observa-se no gráfico desta figura que, houve um aumento da energia de superfície dos filmes poliméricos à medida que aumentaram-se os tempos das implantações. Isto pode ser entendido considerando-se que, quanto maior o tempo de exposição dos filmes ao bombardeamento, maior a energia depositada pelos íons em sua estrutura.

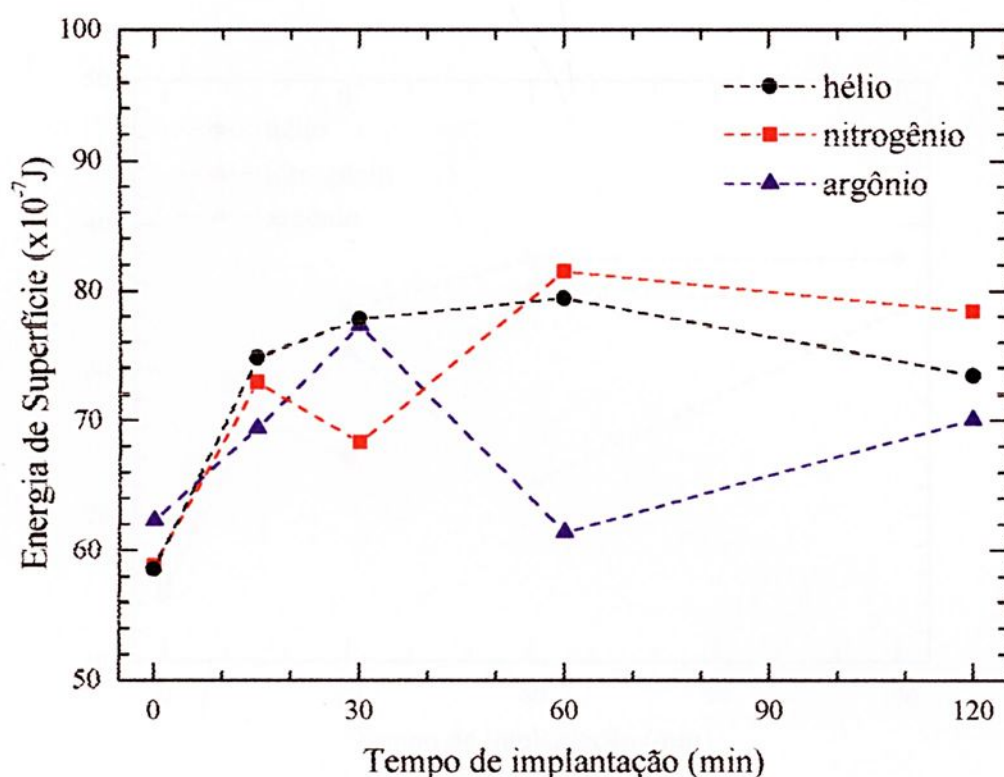
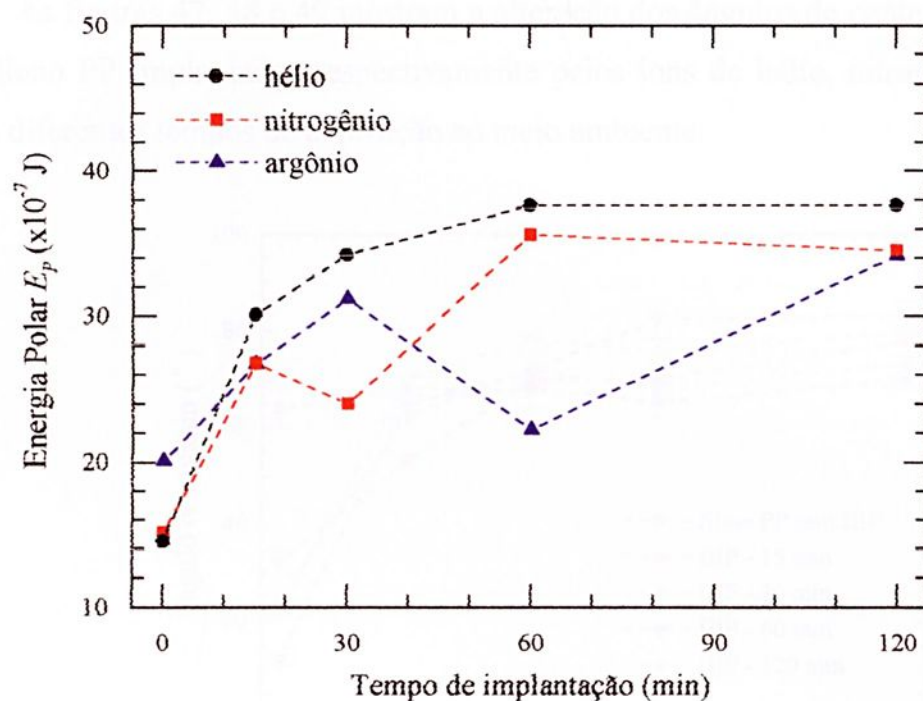
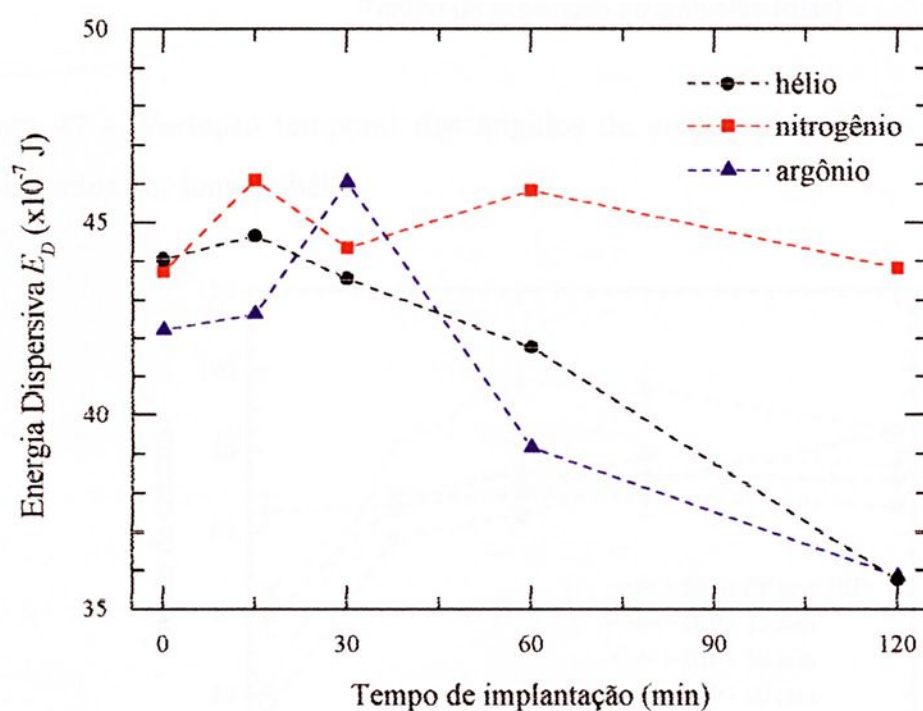


Figura 45 – Energia de superfície em função do tempo de implantação, dos filmes de acetileno PP tratados por diferentes íons.

Como mencionado no capítulo 2, a energia de superfície está relacionada com a presença de grupos polares e apolares na superfície polimérica, respectivamente através de suas duas componentes polar E_p e dispersiva E_D . A figura 46 mostra os gráficos destas duas componentes. Uma inspeção imediata nesta figura, indica que o aumento da energia de superfície foi devido à componente polar, responsável pelo caráter hidrofílico das amostras. A componente dispersiva, no entanto, aumentou levemente nos primeiros tempos de exposição a IIIP, mas mostra uma tendência ao decaimento. Este decaimento é atribuído à redução da densidade de entrelaçamentos na superfície, devido as reações de hidrólise, como comenta Biederman e Osada (1992), sugerindo esta tendência como uma característica geral dos polímeros a plasma, sendo que resultados similares foram encontrados em polímeros depositados a partir de siloxanos (WRÓBEL; WERTHEIMER, 1990).



(a)



(b)

Figura 46 – Energia polar E_p (a) e energia dispersiva E_D (b) em função do tempo de implantação, dos filmes de acetileno PP implantados com íons de hélio, nitrogênio e argônio.

4.2.3 Envelhecimento dos filmes de acetileno PP tratados por IIIP

As figuras 47, 48 e 49 mostram a alteração dos ângulos de contato dos filmes de acetileno PP implantados respectivamente pelos íons de hélio, nitrogênio e argônio, para diferentes tempos de exposição ao meio ambiente.

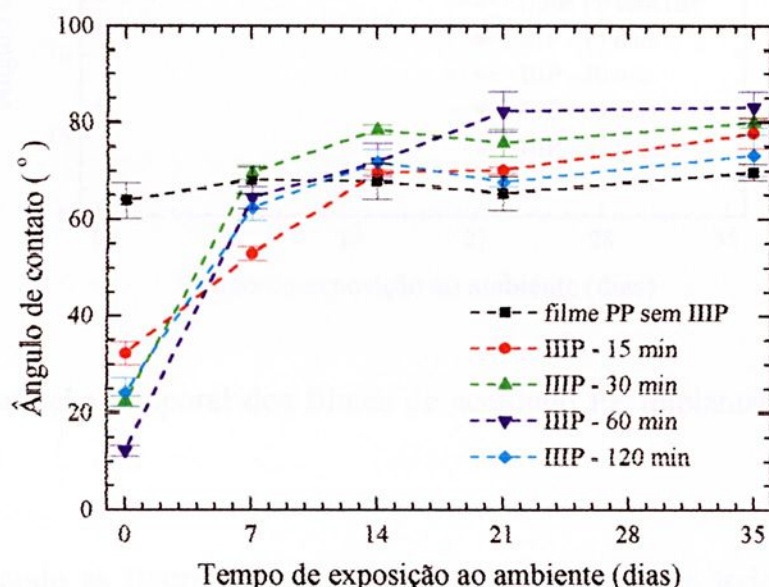


Figura 47 – Variação temporal dos ângulos de contato dos filmes de acetileno PP implantados por íons de hélio.

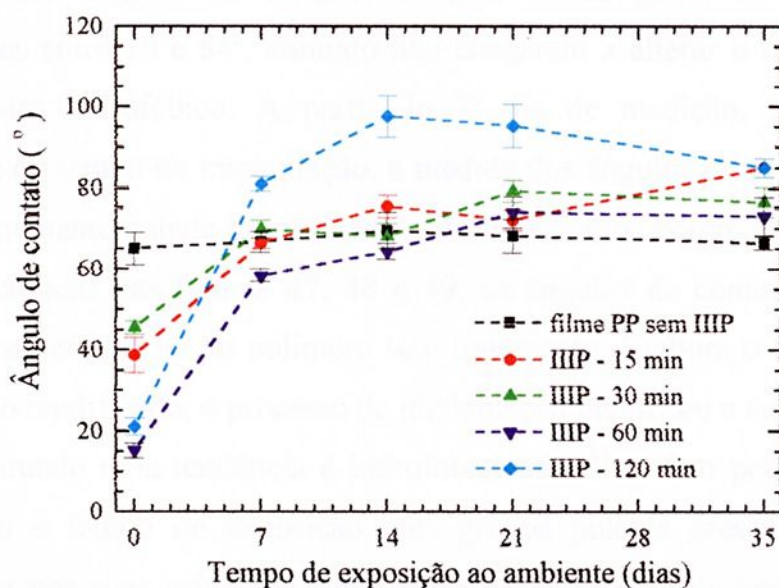


Figura 48 – Variação temporal dos ângulos de contato dos filmes de acetileno PP implantados por íons de nitrogênio.

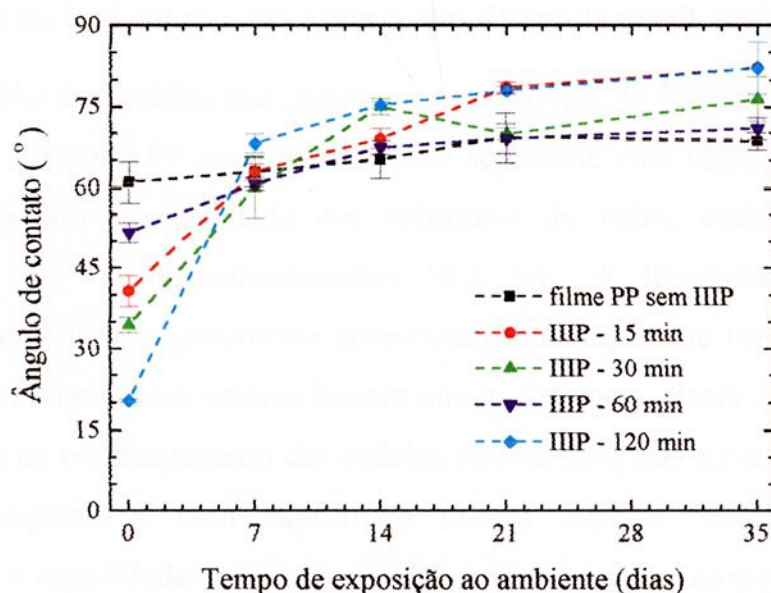


Figura 49 – Variação temporal dos filmes de acetileno PP implantados com íons de argônio.

Inspecionando as figura 47, 48 e 49, observa-se que para todos os tempos de tratamento, e para os três diferentes íons, os valores do ângulo de contato aumentaram mais rapidamente nos sete primeiros dias após a implantação, e mais lentamente até se o 35º dia, quando então mostram-se praticamente constantes. Durante este intervalo de medição dos ângulos de contato, de uma forma geral, as medidas ficaram compreendidas entre 15 e 84°, contudo não chegaram a alterar o comportamento de hidrofílico para hidrofóbico. A partir do 7º dia de medição, estatisticamente e independente do tempo de implantação, a medida dos ângulos de contatos apresentou um valor semelhante àquele do polímero sem tratamento. Porém, em quase todas as medidas observadas nas figuras 47, 48 e 49, os ângulos de contato medidos foram ligeiramente superiores ao do polímero sem tratamento. Embora o caráter hidrofílico não tenha sido modificado, o processo de implantação favoreceu a subida do ângulo de contato, mostrando uma tendência à hidrofobicidade. Este fato pode ser creditado à redução, com o tempo de exposição, dos grupos polares presentes na superfície polimérica ou nas suas primeiras camadas, em decorrência de provável rotação de grupos polares. Este efeito também foi observado na implantação iônica em filmes de benzeno PP, embora em menor nível.

4.2.4 Efeito da IIIP sobre a rugosidade dos filmes de acetileno PP

A análise topográfica dos filmes por microscopia de força atômica mostrou que os filmes de acetileno PP apresentaram uma superfície com rugosidade média R_A de 8,2 nm, enquanto a rugosidade dos substratos de vidro, onde os filmes foram depositados, era de aproximadamente 10,2 nm. A literatura diz que filmes polimerizados a plasma geralmente apresentam uma superfície lisa ou pouco rugosa, no entanto sem apresentar valores limites que qualifiquem níveis de rugosidade. Este fato é devido ao entrelaçamento das cadeias poliméricas, que tornam a estrutura mais densa e compacta, e com superfícies menos rugosas. Como qualquer outra propriedade, a rugosidade é dependente dos parâmetros da descarga, composição do filme, tipo de substrato e temperatura do substrato (COEN et al., 1996).

A figura 50 mostra as medidas de rugosidade média R_A dos filmes de acetileno PP implantados com íons acelerados por pulsos de 25 kV/30 Hz/2x10⁻⁷ s, em função do tempo de implantação.

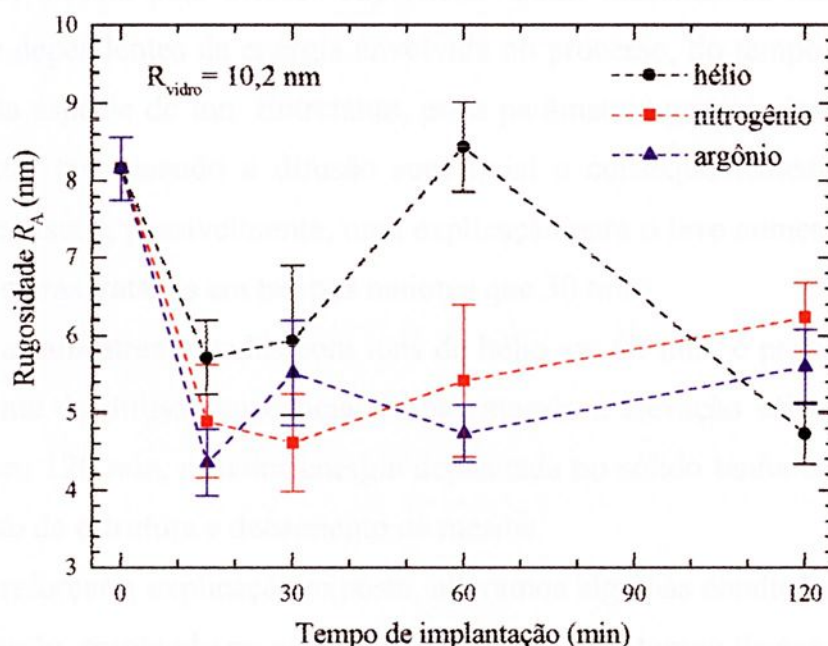


Figura 50 – Rugosidade média R_A dos filmes de acetileno PP tratados por IIIP com íons de hélio, nitrogênio e argônio, em função do tempo da implantação iônica. Pulsos de 25 kV, 30 Hz e 1,3x10⁻⁷ s.

Pela figura 50, os resultados indicam que a rugosidade superficial das amostras tende a diminuir com a implantação iônica. Isto pode ser entendido pelo fato de que os íons podem ter penetrado o material sem alterar a topografia superficial e assim, causaram alterações em regiões mais profundas, aumentando o grau de entrelaçamento e densificação da estrutura, e consequentemente tornando a superfície mais lisa.

Peng, Barber e Clyne (2001) propuseram que três fatores ocorrem simultaneamente numa superfície bombardeada: a implantação, difusão superficial dos íons e a remoção de átomos da superfície, por **sputtering ou etching**. A implantação ocorre quando o íon tem energia suficiente para penetrar o material, não alterando a morfologia superficial. A difusão superficial ocorre quando íons com energia insuficiente para causar deslocamentos atômicos, permanecem na superfície após a colisão, e provocam o aumento da rugosidade. O **sputtering** esperado em tratamentos com íons pesados, como aqueles de argônio, pode criar superfícies mais lisas, desde que as protuberâncias sejam preferencialmente removidas. O **etching** esperado de plasmas reativos, pode diminuir a rugosidade, se ele ocorrer de forma a inibir o aumento da mesma pela difusão superficial. Estes mecanismos são competitivos e fortemente dependentes da energia envolvida no processo, do tempo de exposição ao plasma e da espécie de íon. Entretanto, estes parâmetros podem elevar a temperatura do substrato, favorecendo a difusão superficial e consequentemente aumentando a rugosidade. Esta é, possivelmente, uma explicação para o leve aumento da rugosidade para as amostras tratadas em tempos maiores que 30 min.

Para as amostras tratadas com íons de hélio em 60 min, é provável que o efeito predominante da difusão superficial tenha causado a elevação súbita da rugosidade, enquanto em 120 min, a maior energia depositada no sólido tenha contribuído para a densificação da estrutura e decaimento da mesma.

Para reforçar a explicação exposta, alteramos algumas condições de deposição e de implantação, mantendo no entanto os mesmos íons e tempo de exposição a IIIP. As novas condições experimentais são mostradas na tabela 5 da seção 3.2.4, e sua diferença fundamental são os parâmetros do pulso: 10 kV, 100 Hz e 2×10^{-3} s.

Na figura 51 pode se ver a evolução da rugosidade das novas amostras tratadas por IIIP, cujos valores estão em função do tempo de implantação. Neste caso, os

filmes foram depositados em substratos de silício, cuja rugosidade média é cerca de 7 nm. A espessura destes filmes ficou em torno de 200 nm, quatro vezes superior às espessuras das amostras caracterizadas anteriormente.

Neste experimento, onde os pulsos de menor potencial são aplicados em maior frequência e maior tempo de duração, a rugosidade tende a aumentar. Este resultado indica que, possivelmente, as condições adotadas tenha favorecido o **sputtering** nas implantações com íons de Ar e a difusão superficial nas implantações com íons de He. Entretanto, a elevação da temperatura do substrato seja um importante fator para tempos de implantação maiores que 30 min.

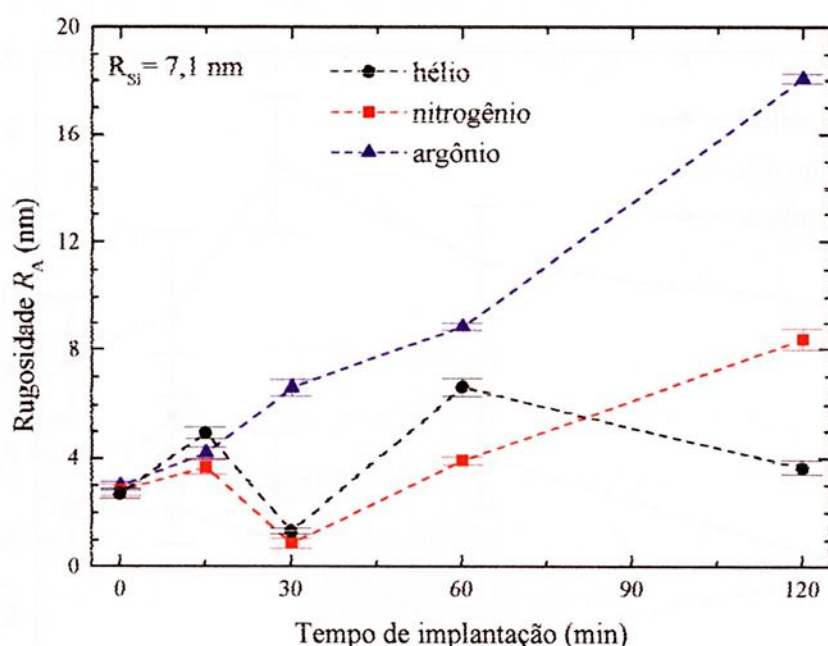


Figura 51 – Rugosidade dos filmes de acetileno PP, tratados por IIIP com íons de hélio, nitrogênio e argônio, em função do tempo de implantação. Pulsos de 10 kV, 100 Hz e 2×10^{-3} s.

De uma maneira geral, a IIIP alterou a rugosidade dos filmes de acetileno PP, sendo que para cada tipo de íon e condição do tratamento, parece haver um tempo ótimo para se obter a rugosidade desejada.

4.2.5 Taxa de corrosão

A figura 52 mostra a taxa de corrosão dos filmes de acetileno PP, tratados por IIP com íons de hélio, nitrogênio e argônio, como função do tempo de implantação. Os filmes de acetileno PP sem tratamento correspondem ao $t=0$ min.

Nesta figura observa-se que as taxas de corrosão dos filmes de acetileno PP tendem a diminuir nas amostras tratadas em maiores tempos de implantações, exceto para as implantações com íons de hélio e argônio, nos primeiros tempos de tratamento, e para implantação com íons de nitrogênio em 120 min, nas quais a taxa de corrosão aumenta.

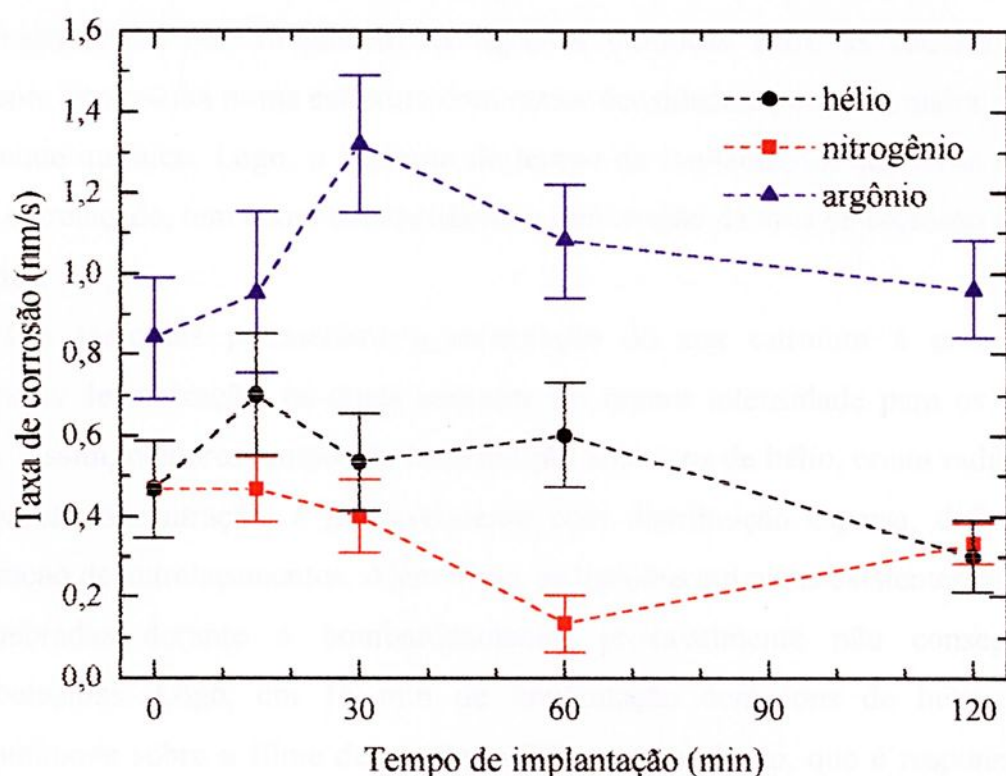


Figura 52 – Taxa de corrosão dos filmes de acetileno PP sem tratamento ($t=0$ min) e implantados com íons de hélio, nitrogênio e argônio, em função do tempo de implantação.

Em filmes poliméricos, pode-se correlacionar a corrosão com a remoção de grupos contendo carbono. Esta remoção pode ser de maior ou menor intensidade, dependendo do grau de reticulação e entrelaçamento da estrutura polimérica. Nos polímeros a plasma tem se observado que a taxa de corrosão ou remoção de espécies da estrutura polimérica, provenientes inicialmente de sua superfície, é mais acentuada em amostras com estruturas de menor grau de entrelaçamento (RANGEL, 1999). Na implantação iônica o entrelaçamento induzido sobre o material depende da energia depositada pelos íons incidentes. Na IIP esta energia é controlada de forma indireta pelo tempo de implantação. Assim, o aumento deste tempo corresponde ao aumento da energia depositada na estrutura, que promove a formação de radicais livres e ligações pendentes. As sucessivas recombinações dos radicais favorecem processos de entrelaçamentos, que fortalecem as ligações químicas entre as cadeias contendo carbono. Isto resulta numa estrutura com maior densidade e portanto, maior resistência ao ataque químico. Logo, o aumento do tempo da implantação, que torna o material mais entrelaçado, tem como consequência a diminuição da taxa de corrosão dos filmes tratados.

Em materiais poliméricos a reticulação da sua estrutura é procedente de processos de ionização, os quais ocorrem em menor intensidade para os íons mais leves. Assim, menores tempos de implantação com íons de hélio, criam radicais livres em baixa concentração, e provavelmente com distribuição esparsa, dificultando a realização de entrelaçamentos. Além disso, as ligações químicas existentes na estrutura e quebradas durante o bombardeamento, provavelmente não conseguem ser restabelecidas. Logo, em 15 min de implantação com íons de hélio, o efeito predominante sobre o filme de acetileno PP é a degradação, que é responsável pelo aumento da taxa de corrosão. Tempos mais longos de implantação com os mesmos íons, favorecem os processos de entrelaçamentos, embora estes ocorram em menor grau, comparativamente com os íons de nitrogênio e argônio.

Os íons de argônio com maiores massas, promovem um maior grau de deslocamento nuclear do que os íons de hélio e nitrogênio, como evidencia as simulações realizadas pelo programa SRIM. Assim, processos de degradação com remoção de material via **sputtering** geralmente ocorrem em tratamentos a plasma ou

implantações que utilizam estas espécies pesadas (LU; KOMVOPOULOS, 1999). Por isso, o efeito da implantação dos íons de argônio sobre os filmes, não foi efetivo para aumentar a resistência dos filmes à oxidação, sendo a degradação o processo predominante.

Os íons de nitrogênio apresentam alta reatividade química, produzem menos deslocamentos nucleares que os íons de argônio e maior grau de ionização que os íons de hélio. Estes fatores favorecem a criação de radicais livres em grande concentração e agilizam os processos de recombinação via entrelaçamentos. Assim, a resistência dos filmes aumenta com o tempo de implantação, e portanto a taxa de corrosão diminui. O aumento desta taxa em amostras tratadas em 120 min, sugere que os processos de entrelaçamentos tenham atingido a saturação. Esta saturação ocorre quando a estrutura altamente reticulada, apresenta alta densidade e rigidez mecânica, que impedem as recombinações dos radicais livres. É interessante notar que esta saturação não ocorre para bombardeamentos com hélio e argônio, como mostra a figura 52.

Comparando-se as taxas de corrosão dos filmes tratados por IIIP com os diferentes íons, sob mesmas condições de bombardeamento, pode-se concluir que as implantações com íons de nitrogênio foram mais efetivas para aumentar a resistência dos filmes à oxidação. Resultados semelhantes foram encontrados por Rangel (1999) em tratamentos de filmes de acetileno PP com implantação utilizando o feixe de íons.

Estes resultados concordam com as modificações induzidas na composição química dos filmes, que indicaram os aumentos da concentração O/C e dos estados híbridos sp^3 após os tratamentos com IIIP.

4.2.6 Dureza dos filmes de acetileno PP tratados por IIIP com diferentes íons

A figura 53 mostra a dureza dos filmes de acetileno PP tratados pelos íons de hélio, nitrogênio e argônio, como função do tempo de implantação. Estes valores de dureza foram medidos numa profundidade média de 10 nm, correspondente a 20% da espessura total dos filmes. Nesta figura, observa-se que os filmes sem tratamento, $t=0$ min, apresentavam uma dureza de aproximadamente 0,7 GPa. Após os tratamentos, os valores medidos para a dureza apresentou uma tendência de aumento para as amostras submetidas à IIIP em tempos de implantação mais prolongados, efeito este observado para os diferentes íons utilizados. Este resultado é atribuído à formação de radicais livres e ligações pendentes, que sujeitos às recombinações promovem o entrelaçamento. Este entrelaçamento ou reticulação aumenta das forças de ligações entre as cadeias, aproximando os átomos e moléculas dentro do sólido, tornando os filmes mais rígidos e compactos.

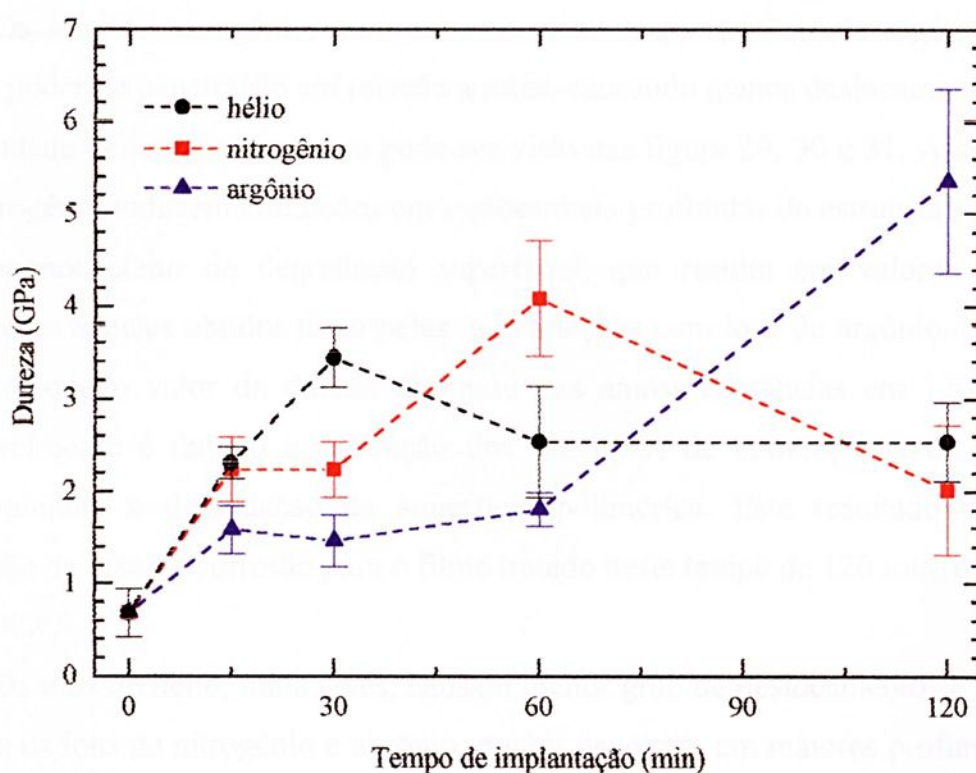


Figura 53 – Durezas dos filmes de acetileno PP tratados por IIIP, com íons de hélio, nitrogênio e argônio, em função do tempo de implantação.

Segundo Lee, Rao e Mansur (1996), ao valores de dureza obtidos pela implantação iônica convencional são dependentes da dose, energia, e espécies de íons, bem como da estrutura do material polimérico. Como se pode verificar na figura 53, os valores de durezas obtidos após a IIIP também mostram a influência do tipo de íon usado no tratamento.

De acordo com o programa SRIM, os íons de argônio, devido suas maiores massas, apresentam maior poder de ionização e de degradação da superfície nas camadas mais superficiais, como é mostrado nas figuras 29, 30 e 31. Assim, a predominância da degradação via **sputtering** sobre o entrelaçamento da cadeia polimérica possivelmente é a causa do efeito menos efetivo na alteração dos valores da dureza nos primeiros tempos de tratamento, em relação aos efeitos resultantes das IIIP com íons de He e N. Entretanto, em tempos maiores que 30 min, os valores de dureza obtidos pela IIIP com os íons de Ar tende a aumentar, indicando que provavelmente o entrelaçamento torna-se o mecanismo predominante, explicando a diminuição da taxa de corrosão dos filmes, mostrada na figura 52, a partir deste mesmo tempo.

Os íons de nitrogênio, com menores massas que os íons de argônio, têm um maior poder de penetração em relação a estes, causando menos deslocamentos e maior intensidade de ionizações, como pode ser visto nas figura 29, 30 e 31. Assim, os íons de nitrogênio induzem alterações em regiões mais profundas da estrutura polimérica e com menor efeito de degradação superficial, que resulta em valores de dureza superiores aqueles obtidos tanto pelas implantações com íons de argônio. Nota-se, no entanto, que o valor da dureza diminuiu nas amostras tratadas em 120 min. Isto provavelmente é devido a saturação dos processos de entrelaçamentos, que torna predominante a degradação da superfície polimérica. Este resultado confirma a elevação da taxa de corrosão para o filme tratado neste tempo de 120 min, discutido na seção 4.2.5.

Os íons de hélio, mais leves, causam menor grau de deslocamentos e ionizações do que os íons de nitrogênio e argônio, porém penetram em maiores profundidades, o que aumenta grandemente o número de pontos disponíveis para entrelaçamentos. Assim, o aumento do tempo da implantação resulta na maior reticulação da cadeia polimérica, e aumento dos valores de dureza. Estes valores, no entanto podem atingir a

saturação, atribuída à extinção de pontos entrelaçáveis, como ocorre a partir de 60 min.

Comparativamente, a IIIP com os íons de He foi mais efetiva para o aumento no valor de dureza dos filmes de acetileno PP em 30 minutos de tratamento; a IIIP com íons de N promoveu o melhor resultado para o tempo de 60 min; enquanto a IIIP com íons de Ar mostra um valor superior aos demais em tempos acima de 85 min, atingindo o maior valor em 120 min. Portanto pode-se concluir que o grau de modificação induzido pela IIIP sobre os valores da dureza dos filmes de acetileno PP, são fortemente dependentes do tempo das implantações e da espécie de íons usados na IIIP, indicando existir um “tempo ótimo” para o tipo de íon que promova a “melhora” da dureza e de sua taxa de desgaste. Estes resultados são semelhantes aqueles obtidos em implantações de filmes PP tratados por feixe de íons, nos trabalhos de Rangel (1999) e de Rangel, Cruz e Lepienski (2002a).

Estes efeitos são confirmados pelo aumento da concentração O/C e aumento da concentração de estados híbridos sp^3 , vistos na seção 4.2.1. Muitos trabalhos na literatura sugerem que a dureza e a resistência de materiais poliméricos são fortemente dependentes da concentração de estados híbridos sp^3 (WIENSS et al., 2001; SHI et al., 2000; JACKSON; NUZZO, 1995), e esta concentração aumentou para os filmes de acetileno PP após a IIIP realizada neste trabalho.

Assim, de uma maneira geral, as implantações realizadas por IIIP tornaram os filmes de acetileno PP mais duros, e portanto tornam estes filmes promissores para aplicações como revestimentos resistentes ao risco e/ou resistentes à oxidação.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os filmes de benzeno polimerizados a plasma, e tratados por IIIP com diferentes íons, apresentaram aumento da molhabilidade, diminuição da transmitância ótica, e aumento de ligações insaturadas alifáticas. O grau destas modificações mostrou-se dependente das espécies iônicas usadas. Isto provavelmente porque quanto maior a massa, maior poder de ionização e maior a formação de radicais livres, favorecendo portanto os processos de insaturação, entrelaçamento e criação de grupos hidrofílicos na superfície. Entretanto, a molhabilidade adquirida após o processo não foi preservada com o envelhecimento dos filmes.

Os polímeros de acetileno polimerizados a plasma e tratados por IIIP, também apresentaram modificações fortemente dependentes da espécie iônica e do tempo de implantação. Semelhantemente ao ocorrido com os filmes de benzeno PP, a molhabilidade dos filmes de acetileno PP aumentou após as implantações, mas não se manteve com a exposição ao ambiente. Entretanto, para estes filmes de acetileno, a análise elemental mostrou o aumento da concentração de oxigênio e de ligações de carbono tipo sp^3 . O aumento destas ligações sp^3 provavelmente é responsável pelo aumento da dureza dos filmes, que por sua vez aumentou suas resistências à oxidação. A análise dos resultados indicam que para cada espécie de íon parece existir um “tempo ótimo” de tratamento, de forma que os processos de entrelaçamentos são predominantes e portanto favorecem a “melhora” destas propriedades. A rugosidade destes filmes, avaliadas por microscopia de força atômica, mostrou que eles ficaram mais lisos após tratamento por IIIP. Entretanto, outros filmes de acetileno PP tratados em condições diferentes, mostraram aumento da rugosidade, e portanto os mecanismos que controlam esta propriedade devem ser estudados mais profundamente.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a IIIP é uma técnica efetiva para modificação de polímeros a plasma, sendo os polímeros aqui tratados promissores na indústria de revestimentos e materiais anti-corrosivos. Entretanto, estudos mais profundos devem ser realizados. O efeito da IIIP em função da temperatura do substrato, ou com o controle da mesma, é fundamental para dissipar algumas dúvidas ainda existentes. Outras técnicas de análise da estrutura química dos filmes também

devem ser usadas para maior entendimento dos mecanismos envolvidos na alteração de suas propriedades, como aquela relacionada com o caráter hidrofílico.

Por ser tratar de uma técnica bastante poderosa, a IIP abre um campo vasto de pesquisa científicas, onde trabalhos futuros podem ser estendidos a outras propriedades dos polímeros depositados a plasma, tais como propriedades óticas, elétricas e tribológicas.

Além do estudo das propriedades e características da fase do polímero, o campo também está aberto a investigações da própria fase do plasma de imersão. Neste sentido, a espectroscopia de massa, espectroscopia ótica e a sonda de Langmuir, seriam algumas técnicas que poderiam dar informações sobre as propriedades do plasma. Estas propriedades conhecidas e adequadamente tratadas, otimizarão o processo de implantação iônica assistida a plasma.



REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GASTO, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**, New York, John Wiley & Sons, 6th ed., 1997.
- ANDERS, A. From Plasma Immersion Ion Implantation to Deposition: a historical perspective on principles and trends. **Surface and Coatings Technology** 156, p. 3-12, 2002.
- BENÍTEZ, F.; MARTÍNEZ, E.; ESTEVE J. Improvement of hardness in plasma polymerized hexamethyldisiloxane coatings by silica-like surface modification. **Thin Solid Films** 377-378, p. 109-114, 2000.
- BIEDERMAN, H.; OSADA, Y. **Plasma Polymerization Processes**. London, Elsevier, 1992.
- BORUCKI S. V-; ACHETE C. A.; JACOB W. Hydrogen plasma treatment of poly(ethylene terephthalate) surfaces. **Surface and Coatings Technology** 138, p. 256-263, 2001.
- BURAKOWSKI, T.; WIERZCHON', T. **Surface Engineering of Metals**. Flórida, CRC Press LLC, 1999.
- CHARITIDIS, C.; LOGOTHETIDIS, S.; GIOTI, M. A comparative study of the nanoscratching behavior of amorphous carbon films grown under various deposition conditions. **Surface and Coatings Technology** 125, p. 201-206, 2000.
- CHERRY, B. W. **Polymer Surfaces**. Cambridge University Press, 1981.



CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.A. **Backscattering Spectrometry**. New York, Academic Press, p. 29, 1978.

CHUN, L. X-; NIAN, W. Y-, Secondary-electron emission Effects in Plasma Immersion Ion Implantation with Dielectric Substrates. **Chin. Phys. Lett.** (21) 2, p. 364– 366, 2004.

COEN, M. C. *et al.* AFM measurements of the topography and the roughness of ECR plasma treated polypropylene. **Applied Surface Science** 103, p. 27-34, 1996.

CONRAD, J. R. *et al.* Plasma Source Ion Implantation Technique for surface Modification of Materials. **Journal of Applied Physics** 62, p. 4591, 1987.

CONRAD, J. R. *et al.* Plasma source ion-implantation – A new, cost-effective, non-line-of-sight technique for ion-implantation of materials. **Surface and Coatings Technology** 36 (3 – 4), p. 923 – 937, 1988.

COEUR, F. L. *et al.* Ion Implantation by Plasma Immersion: interest, limitations and perspectives. **Surface and Coatings Technology** 125, p. 71-78, 2000.

DEARNALEY, G. *et al.* **Ion Implantation**. Amsterdam, North Holland Publ., 1973.

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

DRESSELHAUS, M. S.; KALISH, R. **Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials**, New York, Springer-Verlag, cap. 3, 1992.

DURRANT, S. F.; MOTA, R. P.; MORAES, M. A. B. Fluorinated polymer-films from RF plasmas containing benzene and sulfur hexafluorine. **Thin Solid Films** 220 (1-2), p. 295–302, 1992.

DURRANT, S. F. *et al.* Structural and optical properties of amorphous hydrogenated fluorinated carbon films produced by PECVD. **Thin Solid Films** 304, p. 149–156, 1997.

DURRANT, S. F. *et al.* Nitrogenation of diamond by glow discharge plasma treatment. **Thin Solid Films** 355–356, p. 184–188, 1999.

EERNISSE, E. P.; PICRAUX, S. T. Role of integrated lateral stress in surface deformation of He-implanted surfaces. **Journal of Applied Physics** v. 48, n. 1, jan, 1997.

EGITTO, F. D.; VUKANOVIC, V.; TAYLOR, G. N. Plasma Etching of Organic Compounds. In: D'AGOSTINO, R. (Ed.) **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**, 4th ed. San Diego: Academic Press Inc., 1993. cap. 5, p. 321–422.

FAVIA, P.; D'AGOSTINO, R. Plasma treatments and Plasma deposition of polymers for biomedical applications. **Surface and Coatings Technology** 98, p. 1102–1106, 1998.

FLORO, J. A. *et al.* Physical Origins of Intrinsic Stresses in Volmer–Weber Thin Films. **MRS Bulletin**, p. 19–25, 2002.

FOERCH, R.; KILL, G.; WALZAK, M. J. Plasma surface modification of polyethylene: short-term vs. long-term plasma treatment. In: STROBEL, M.; LYONS, C.; MITTAL K. L. (Eds), **Plasma surface Modification of Polymers**, p. 99 – 111, 1994.

GARBASSI, F.; MORRA, M.; OCCHIELLO, E. **Polymer Surfaces from Physics to Technology**. New York, John Wiley & Sons, 1998.

GUZMAN, L. *et al.* Polymer surface modification by ion implantation and reactive deposition of transparent films. **Surface and Coatings Technology** 103 – 104, p. 375–379, 1998.

GÜNZEL, R.; BOHM, G. 50 kV pulse-generator for plasma source ion implantation. **Journal of Vacuum Science & Technology B** 12 (2), p. 821 – 822, 1994.

HAN, S. *et al.* Polymer surface modification by plasma source ion implantation. **Surface and Coatings Technology** 93, p. 261–264, 1997.

HE, X. M. *et al.* Optical and tribological properties of diamond-like carbon films synthesized by plasma immersion ion processing. **Thin Solid Films** 355–356, p. 167–173, 1999a.

HE, X. M. *et al.* Characterization and enhanced properties of plasma immersion ion processed diamond-like carbon films. **Journal of Vacuum Science Technology A** 17(5), p. 2525–2530, 1999b.

HUTCHINGS, R.; SHORT, K. T.; TENDYS, J. Investigation of Plasma Immersion Ion Implanted surfaces by instrumented indentation. **Surface and Coatings Technology** 83, p. 243–249, 1996.

JACKSON, S. T.; NUZZO, R. G. Determining hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C 1s envelope. **Applied Surface Science** 90, p. 195–203, 1995.

JOHNSON, R. E. **Introduction to Atomic and Molecular Collisions**. New York, Plenum Press, p. 222, 1982.

JONAS, S. *et al.* Low temperature IR spectra of a-C:N:H layers. **Journal of Molecular Structure** 296, p. 101–108, 2001.

JOBANPUTRA, M. C.; DURSTOCK, M. F.; CLARSON, S. J. Investigation of plasma polymerized benzene and furan thin films for application in opto-electronic devices. **Journal of Applied Polymer Science** 87 (3), 523 – 528, 2003.

LARENA, A. *et al.* Surface roughness characterisation of multilayer polymer films for graphic arts applications. **Applied Surface Science** 174, p. 217–224, 2001.

LAWRYNOWICZ, Z. Mechanism and technology of plasma implantation. **Metallurgy, Heat Treatment, Surface Engineering**, n° 115–117, p. 50–58, 1992.

LEE, E. H.; RAO, G. R.; MANSUR, L. K. Super-hard-surfaced Polymers by High-energy Ion-beam Irradiation. **TRIP** v. 4, n. 7, p. 229–237, July, 1996.

LEE, Y. *et al.* Hardness measurements of Ar⁺ beam treated polyamide by depth sensing ultra low load indentation. **Journal of Matter Research** v. 8, n. 2, p. 377–387, Feb., 1993.

LEWIS, M. B.; LEE, E. H. Residual-gas and ion-beam analysis of ion-irradiated polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B** 61 (4), p. 457 – 465, 1991.

LU, W.; KOMVOPOULOS, K. Microstructure and nanomechanical properties of nitrogenated amorphous carbon thin films synthesized by reactive radio frequency sputtering. **Journal of Applied Physics** v. 85, n. 5, p. 2642–2651, 1999.

MA, K.-X. *et al.* Investigation of surface energy for organic light emitting polymers and indium tin oxide. **Thin Solid Films** 371, p. 140–147, 2000.

MOROSOFF, N. An Introduction to Plasma Polymerization. In: D'AGOSTINO, R. (Ed.) **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**, 4th ed. San Diego: Academic Press Inc., 1990, cap. 1, p. 1-93.

MOULDER, J. F. *et al.* **Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification**. Eden Prairie MN, Physical Electronic, 261 p, 1992.

MOTA, R. P., **Estudo do Processo de Deposição e das Propriedades Estruturais e Óticas de Filmes Poliméricos Preparados em Plasmas de C_2H_2 , $C_2H_2-SF_6$ e HMDSO**. 1992, 137 f., Tese de Doutorado em Ciências, UNICAMP.

MOTA, R. P.; SHIOSAWA, T.; DURRANT, S. F.; MORAES, M. A. B., An actnometric study of C_2H_2 plasma polymerization and film properties, **J. Vac. Sci. Technol. A** 13 (6), 1995.

NASTASI, M.; MAYER, J. W.; HIRVONEN, J. K. **Ion-Solid Interactions, Fundamentals and Applications**. Cambridge University Press, 1996.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Matter Research** 7 (6), p. 1564-1583 , 1992.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. **Journal of Applied Polymer Science** v. 13, p. 1741-1747, 1969.

PENG, X. L.; BARBER, Z. H.; CLYNE, T. W. Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques. **Surface and Coatings Technology** 138, p. 23-32, 2001.

RANGEL, E. C. *et al.* Influence of nitrogen implantation on the properties of polymer films deposited in benzene glow discharges. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 141, p. 211–215, 1998.

RANGEL, E. C. **Implantação iônica em filmes finos depositados por PECVD.** 1999. 135 f. Tese de Doutorado em Ciências, UNICAMP.

RANGEL, E. C. *et al.* Influence of Ar^+ ion irradiation on the properties of plasma polymerized acetylene films. **Surface and Coatings Technology** 127, p. 93–98, 2000.

RANGEL, E. C.; CRUZ, N. C.; LEPIENSKI, C. M., Effect of helium implantation on the properties of plasma polymer films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 191, p. 704–707, 2002.

RANGEL, E. C. *et al.* Argon ion implantation inducing modifications in the properties of benzene plasma polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 191, p. 700–703, 2002.

RYSSEL, H.; RUGE, J. **Ion Implantation.** Chichester, Wiley & Sons, p. 15, 1986.

SCHEINMANN, F. **An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds.** Oxford, Pergamon Press, v. 1, 1970.

SCHEUER, J. T.; SHAMIN, M.; CONRAD, J. R. Model of Plasma Source Ion Implantation in Planar, Cylindrical and Spherical Geometries. **Journal of Applied Physics** 67, p. 1241–X, 1990.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** New York: John Wiley & Sons, 2nd ed., 1967.

SHI, J. R.; SUN, Z.; SHI, X.; LAU, S. P.; TAY, B. K.; PELZL, J., Effect of heavy ion implantation on the properties of tetrahedral amorphous carbon film, **Thin Solid Films** 377 – 378, p. 269 – 273, 2000.

TEIXEIRA, A. P. G. **Caracterização topográfica e estrutural de filmes poliméricos provenientes de acetileno (C_2H_2) depositados a plasma sobre substratos lisos e rugosos**. 2003. 71 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

TENDYS, J. *et al.* Plasma immersion ion implantation using plasmas generated by radiofrequency techniques. **Applied Physics Letters** 53 (22), p. 2143 – 2145, 1988.

TOWNSEND, P. D.; KELLY, I. C.; HARTLEY, N. E. W. **Ion implantation sputtering and their applications**. New York, Academic Press, 1976.

UEDA, M. *et al.* Plasma immersion ion implantation using a glow discharge source with controlled plasma potential. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 161–163, p. 1064–1068, 2000.

VIDAURRE, E. F. *et al.* Surface modification of polymeric membranes by RF-plasma treatment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 175–177, p. 732–736, 2001.

WANG, J. *et al.* Amorphous carbon nitride films irradiated with argon ions. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 166–177, p. 420–425, 2000.

WIENSS, A. *et al.* Mechanical properties of D.C. magnetron-sputtered and pulsed vacuum arc deposited ultra-thin nitrogenated carbon coatings. **Diamond and Related Materials** 10, p. 1024–1029, 2001.

WILLIAMS, D. H.; FLEMING, I. **Spectroscopy Methods in Organic Chemistry**. London, MacGra-Hill Publishing Company Limited, 1st ed., 1966.

WOOD, B. P. ; Displacement Current and Multiple Pulse Effects in Plasma Source Ion Implantation. **Journal Applied Physics** **73**, p. 4770, 1993.

WRÓBEL, A. M.; WERTHEIMER, M. R. Plasma-Polymerized Organosilicones and Organometallics. D'AGOSTINO, R. (Ed.) **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**, 4th ed. San Diego: Academic Press Inc., 1990.

WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. **Journal of Polymer Science Part C – Polymer Symposium** (34), p. 19, 1971.

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

YASUDA, H.; LAMAZE, C. E. Polymerization in an electrodeless glow discharge – organic compounds without olefinic double bond. **Journal of Applied Polymer Science** **17** (5), p. 1533 – 1544, 1973.

YASUDA, H.; WANG, C. R. Plasma polymerization investigated by the substrate-temperature dependence. **Journal of Polymers Science Part A – Polymer Chemistry** **23** (1), p. 87 – 106, 1985.

ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK U. **The Stopping and Range of Ions in Solids**, New York, Pergamon Press, 1985.

Bibliografia consultada

ASM INTERNATIONAL, **ASM Handbook** v. 5: Surface Engineering, USA, 1st ed., 1994.

ALVES, O. L. **Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier: Feliz combinação de Velhos Conhecimentos de Óptica, Matemática e Informática.** In: <<http://lqes.iqm.unicamp.br>>>

AUCIELLO, O.; FLAMM, D. L. (edit.) **Plasma Diagnostics – Surface analyses and interactions.** San Diego, Academic Press Inc., 1989.

BENNETT, J. M. Review article: Recent developments in surface roughness characterization. **Measurement Science Technology** 3, p. 1119–1127, 1992.

BISMARCK, A. *et al.* Influence of fluorination on the properties of carbon fibres. **Journal of Fluorine Chemistry** 84, p. 127–134, 1997.

BLAWERT, C. *et al.* Influence of process parameters on the nitriding of steels by plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology** 103–104, p. 240–247, 1998.

BLAWERT, C. *et al.* Surface treatment of nitriding steel 34CrAlNi7: a comparison between pulsed plasma nitriding and plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology** 98, p. 1181–1186, 1998.

CHAN, C.-M. **Polymer Surface Modification and Characterisation**, Carl Hanser, Munich, 1994.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes.** New York, John Wiley & Sons, ed., 1980.

CHENG, Y. H. *et al.* Deposition of carbon nitride films by filtered cathodic vacuum arc combined with radio frequency ion beam source. **Diamond and Related Materials** 9, p. 2010–2018, 2000.

CHEUNG, N. W. Processing considerations with plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology** 156, p. 24 – 30, 2002.

DECKER, E. L. *et al.* Physics of contact angle measurement. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 156, p. 177 – 189, 1999.

ENSINGER, W.; HÖCHBAUER, T.; RAUSCHENBACH Lateral implantation homogeneity of wedge-shaped samples treated by plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology** 94–95, p. 352–355, 1997.

ENSINGER, W.; VOLZ, K. Thin film oxides as probe for monogeneity measurements of 3-dimensional objects treated by plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 166–167, p. 154–158, 2000.

FLAMM, D. L. Frequency effects in plasma etching. **Journal of Vacuum Science Technology A** 4 (3), 1986.

GERENSER, L. J. XPS studies of *in situ* plasma-modified polymer surfaces. In: STROBEL, M.; LYONS, C.; MITTAL, K. L. (Eds) **Plasma Surface Modification of Polymers**, p. 43–64, 1994.

HANLEY, L.; SINNOTT, S. B. The growth and modification of materials via ion-surface processing. **Surface Science** 500, p. 500–522, 2002.

IIDA, Y.; OKABAYASHI, H.; SUZUKI, K. Ion-Bombardment-Induced Improvement of Photoresist Mask Properties for RF Sputter-Etching. **Japanese Journal of Applied Physics** v. 16, n. 8, p. 1313–1318, 1997.

JOHNSTON, E. E.; RATNER, B. D. Surface characterization of plasma deposited organic thin films. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena** 81, p. 303–317, 1996.



LEE, E. H.; GHOSH, M. K.; MITTAL, M. K. (Eds) **Polyimidas: Fundamentals and Applications**, New York: Marcel Dekker, 1996.

MORITA, S.; HATTORI, S. Applications of Plasma Polymer. In: D'AGOSTINO, R. (Ed.) **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**, 4th ed. San Diego: Academic Press Inc., 1990. cap. 6, p. 423–461.

MONTEMOR, M. F. **Espectroscopia de Auger/XPS**. 2002, 50 f. Monografia, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

NONO, M. C. A. *et al.* Surface modification on 304 SS by plasma-immersed ion implantation to improve the adherence of a CVD diamond film. **Surface and Coatings Technology** 112, p. 295–298, 1999.

SANTOS, D. C. R. **Estudos ópticos e elétricos em plasmas de benzeno excitados por descargas de tensão contínua**. 1997. 84f. Dissertação (Mestrado em Física , área de concentração em Física de Plasmas) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

TANG, B. Y. *et al.* Methane and nitrogen plasma immersion ion implantation of titanium metal. **Surface and Coatings Technology** 103–104, p. 248–251, 1998.

UEDA, M. *et al.* Active and passive plasma spectroscopy in a plasma immersion ion implantation (PIII) experiment. **Surface and Coatings Technology** 112, p. 310–313, 1999.

ZIEGLER, J. **Particle Interactions with Matter**, disponível in: <http://www.srim.org>.



APÊNDICE

RELAÇÃO DE TRABALHOS PUBLICADOS E ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

"Optical and electrical diagnostics measurements of plasmas generated in aromatic compounds", D. C. R. Santos, F. P. Santos, R. P. Mota, R. Y. Honda, M. A. Algatti, **Surface and Coatings Technology** **94 – 95**, p. 686 – 690 , 1997.

"Argon ion implantation inducing modifications in the properties of benzene plasma polymers", E. C. Rangel, N. C. Cruz, D. C. R. Santos, M. A. Algatti, R. P. Mota, R. Y. Honda, P. A. F. Silva, M. S. Costa, M. H. Tabacniks, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** **191**, p. 700 – 703, 2002.

"Modification of Plasma Polymer Films by Ion Implantation", D. C. R. Santos, R. C. Rangel, R. P. Mota, N. C. Cruz, W. H. Schreiner, E. C. Rangel, **Materials Research** vol. 7, nº 3, 2004. (publicação prevista para 3º trimestre, ainda sem paginação).



