

Regiane Godoy de Santana Batocki

**IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA – IIP- DE
ARGÔNIO, NITROGÊNIO E HÉLIO EM HEXAMETILDISSILAZANO
POLIMERIZADO A PLASMA**

Tese apresentada ao programa de Pós- Graduação da
Universidade Estadual Paulista, Campus de
Guaratinguetá, para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota.

Co-orientação: Prof^a Dra. Deborah Cristina Ribeiro
Santos.

GUARATINGUETÁ

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

B334i	<p>Batocki, Regiane Godoy de Santana Implantação iônica por imersão em plasma - IIIP - de argônio, nitrogênio e hélio em hexametildissilazano polimerizado a plasma. / Regiane Godoy de Santana Batocki – Guaratinguetá : [s.n], 2009. 116f. : il. Bibliografia: f. 106-115</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2009. Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota Co-orientadora: Prof^ª Dr^ª Deborah Cristina Ribeiro Santos</p>
1. Implantação iônica 2. Plasma (gases ionizados) I. Título	
CDU 533.9	



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

REGIANE GODOY DE SANTANA BATOCKI

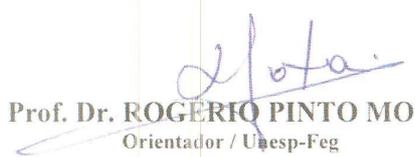
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


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


Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA
Unesp-Feg


Prof. Dr. ÉLSON DE CAMPOS
Unesp-Feg


Prof. Dr. EMERSON FERREIRA DE LUCENA
E.E.Aer.


Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO
Unesp-Sorocaba

dezembro de 2009

DADOS CURRICULARES**REGIANE GODOY DE SANTANA BATOCKI**

NASCIMENTO 21.07.1970 - ÁGUAS DE LINDÓIA/ SP

FILIAÇÃO Reginaldo Nunes de Santana
Ana Maria Godoy Nunes

1989/1993 Curso de Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química de Lorena – USP

1994/1996 Curso de Pós- Graduação, nível de Mestrado em Física, Área de Física de Plasmas, Faculdade de Engenharia, campus de Guaratinguetá – UNESP

2002/2002 Curso de Graduação em Licenciatura em Química
Faculdade Oswaldo Cruz

2005/2009 Curso de Pós- Graduação, nível de Doutorado em Engenharia Mecânica, Área de Materiais, Faculdade de Engenharia, campus de Guaratinguetá - UNESP

DEDICATÓRIA

À minha mãe querida, sempre presente.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus por tudo, pois sem Ele nada seria possível.

Ao Prof. Dr. Rogério Pinto Mota pela orientação, paciência, confiança e por todo conhecimento transmitido.

À Prof^a Dra. Deborah Cristina Ribeiro dos Santos pela ajuda, pela amizade e pelas esclarecedoras discussões.

Ao Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda e ao Sr. José Benedito Galhardo pela pronta ajuda com os equipamentos do laboratório.

Aos Profs. Drs. Milton Eiji Kayama, Konstantin Georgiev Kostov e Mauricio Antônio Algatti pelo apoio do Grupo de Plasmas e Aplicações/ FEG – UNESP a este projeto.

Aos Profs. Drs. Nilson Cristino da Cruz e Elidiane Cipriano Rangel (UNESP – Sorocaba) pelas medidas de dureza e módulo elástico.

Ao Prof. Dr. Mário Antônio Bica de Moraes (IFGW – INICAMP) pelas medidas óticas e perfilométricas.

Ao Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente (UFSCar) pela análise XPS.

Ao Prof. Paulo Mutsuki (INPE - São José dos Campos) e à Rita Cipriano Rangel (UNESP – Sorocaba) pelas análises infravermelha e perfilométricas.

Ao pessoal da secretária da Pós-Graduação da FEG pela atenção e prontidão.

Ao Thiago José Nicoletti pela ajuda na parte experimental e coleta das amostras.

Ao Alessandro Ribeiro dos Santos no auxílio das medidas de ângulo de contato.

As amigas Nazir e Ivanira pela amizade e solidariedade no auxílio na caracterização das propriedades estruturais.

A Prof^a Suely Monteiro pela correção e leitura desse trabalho.

A vice-diretora do Colégio Fênix Regina Célia Guatura pela compreensão e flexibilidade no horário de trabalho.

Ao meu esposo Ivan pelo seu amor, seu companheirismo e paciência.

Aos meus filhos Nicolas e Derek por aceitarem a minha ausência sem muita cobrança.

A FAPESP e FUNDUNESP pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a finalização desse trabalho: muito obrigada!

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

RESUMO

Filmes finos polimerizados a plasma apresentam várias aplicações nas indústrias óticas, elétrica, mecânica de alimentos, de biomateriais entre outras, devido suas interessantes propriedades químicas e físicas. No entanto, as aplicações para os filmes finos podem ser limitadas em função de algumas de suas características mecânicas e de superfície. Neste trabalho, filmes finos poliméricos foram depositados por radiofrequência a partir de plasmas de hexametildissilazano mantido a baixa pressão. Posteriormente, foram implantados íons de argônio, hélio e nitrogênio nestes filmes através da implantação iônica por imersão a plasma (IIP). Após os tratamentos, os filmes finos provenientes da polimerização a plasma do hexametildissilazano apresentaram modificações em suas estruturas moleculares e composição química através das análises infravermelha e XPS. O XPS revelou um aumento nas concentrações de oxigênio e decréscimo de carbono e nitrogênio. Este fato indica aumento no nível e entrelaçamento, ramificação e reticulação das cadeias poliméricas para todos os íons implantados. Verificou-se também que a IIP promoveu mudanças na molhabilidade com variações nos ângulos de contato de 100° para 10° ; alterações nos índices de refração entre 1,65 a 2,10; modificações na dureza e módulo elástico de 0,8 a 3,3 GPa e 6,0 a 52,0 GPa respectivamente, assim como redução na taxa etching de 34,0 para 20,0 $\text{Å}/\text{min}$.

PALAVRAS-CHAVE: filmes finos polimerizados a plasma, propriedades mecânicas e óticas, molhabilidade, *etching*, hexametildissilazano, implantação iônica por imersão a plasma.

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

ABSTRACT

Plasma polymerized thin films have many applications in optical, electrical, mechanical, food, biomaterial industries among others, due to their interesting chemical and physical properties. Polymer thin films applications, however, can be limited because of some mechanical and surface characteristics. In this work, thin polymer films were deposited from radiofrequency plasmas of hexamethyldisilazane at low pressure. Then, these films were implanted with argon, helium and nitrogen ion, by plasma immersion ion implantation (PIII). After the treatments, plasma polymerized hexamethyldisilazane thin films presented modifications in their molecular structure and chemical composition by infrared and XPS analysis. XPS revealed an increase in the oxygen, decrease in nitrogen and carbon concentrations. This fact indicates increased crosslinking of the polymeric chains of all implanted ions. It was also verified that a PIII caused modification in wettability, changing the contact angles from 100° to 10° . Modifications were also observed in the refractive index from 1,65 to 2,10; in hardness and in the elastic modulus from 0,8 a 3,3 GPa and 6,0 to 52,0 GPa respectively. The study showed a decrease in etching rate from 34,0 to 20,0 $\text{Å}/\text{min}$.

KEYWORDS: plasma thin polymer films, mechanical and optical properties, wettability, etching, hexamethyldisilazane, plasma immersion ion implantation.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1 INTRODUÇÃO	14
2 POLIMERIZAÇÃO A PLASMA E IMPLANTAÇÃO IÔNICA	16
2.1 POLIMERIZAÇÃO A PLASMA	16
2.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA - IIP	22
2.2.1 IMPLANTAÇÃO IÔNICA - II	22
2.2.2 TRANSFERÊNCIA DOS ÍONS PARA OS ÁTOMOS ALVO	24
2.2.3 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (IIP)	28
2.2.4 CONSEQUÊNCIAS DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA SOBRE POLÍMEROS	32
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS NESTE TRABALHO	34
3.1 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA	34
3.1.1 CARACTERÍSTICAS DE UM ESPECTRO DE IV	36
3.1.2 DENSIDADE DE LIGAÇÕES	37
3.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOÉLETRONS DE RAIOS-X	40
3.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	43
3.4 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE	45
3.5 INDENTAÇÃO MECÂNICA	52
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	56
4.1 O SISTEMA DE DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA	56
4.2 PARÂMETROS OPERACIONAIS	60
4.3 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS	61
4.3.1 ESTRUTURA MOLECULAR E COMPOSIÇÃO QUÍMICA	61
4.3.2 MEDIDA DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO	63
4.3.3 MEDIDA DE ESPESSURA	63
4.3.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS	65
4.3.5 CORROSÃO POR <i>ETCHING</i>	67

4.3.6 ESTUDO DA MOLHABILIDADE.....	67
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.1 ESTRUTURAS MOLECULARES E COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DOS POLIMEROS OBTIDOS DO HMDSN SEM E COM A IIP	69
5.1.1 ESTRUTURA MOLECULAR.....	69
5.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	77
5.2 PROPRIEDADES ÓTICAS - INDICE DE REFRAÇÃO	88
5.3 AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DO PPHMDSN TRATADOS POR IIP – MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO.....	91
5.4 ESPESSURA E CORROSÃO POR ETCHING	95
5.5 DUREZA E MÓDULO ELÁSTICO.....	100
6 CONCLUSÕES.....	104
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
APÊNDICE	116

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Diagrama esquemático das reações de crescimento na polimerização a plasma (YASUDA; LAMAZE, 1973)	18
FIGURA 2 – Mecanismo geral de polimerização a plasma (YASUDA; HSU, 1978) .	20
FIGURA 3 – Componentes nuclear e eletrônica da perda de energia de uma partícula carregada cruzando o alvo, em função da energia ou velocidade do íon	26
FIGURA 4 – Alcance da trajetória do íon	27
FIGURA 5 – Representação esquemática de um sistema usado para IIP	29
FIGURA 6 – Modos de processos de entrelaçamento, insaturação e degradação da cadeia.....	33
FIGURA 7 – Deformação de esticamento	35
FIGURA 8 – Modos vibracionais simétricos e assimétricos de uma molécula, onde os sinais (+) e (-) indicam o movimento perpendicular ao plano da página	36
FIGURA 9 – Representação dos parâmetros para o cálculo aproximado da absorção integrada.....	38
FIGURA 10 – Representação esquemática do processo de emissão fotoelétron	41
FIGURA 11 – Espectro de XPS típico	42
FIGURA 12 – Transmitância em função do número de onda (MOTA, 1992)	44
FIGURA 13 – Ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície sólida, onde γ_s é a energia de superfície do sólido e γ_{LV} a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor e γ_{SL} é a energia da interface sólido-líquido	46
FIGURA 14 – Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material	48
FIGURA 15 – Interação gota-superfície	49
FIGURA 16 – Projeção da geometria da ponta do indentador	53
FIGURA 17 – Perfil da superfície do material na indentação	53
FIGURA 18 – Representação esquemática da curva P x h de ensaio de dureza.....	54
FIGURA 19 – Efeitos dos fenômenos <i>pile up</i> (a) e <i>sink in</i> (b) sobre o perfil da penetração em um ensaio de indentação	55
FIGURA 20 –Esquema do sistema de deposição polimérica	57

FIGURA 21 – Fotografia do reator de aço inox.....	58
FIGURA 22 – Sistema mostrando a fonte de tensão responsável pela implantação iônica	59
FIGURA 23 – Fotografia do espectrofotômetro FTRI Jasco 410	62
FIGURA 24 – Perfilômetro utilizado para medidas de espessura dos filmes poliméricos com e sem implantação iônica	64
FIGURA 25 – Degrau formado na amostra, permitindo medir sua espessura.....	64
FIGURA 26 – Em a) antes do ataque <i>etching</i> , b) h_2 é a espessura corroída no polímero após o ataque <i>etching</i>	65
FIGURA 27 – Fotografia do sistema <i>Triboindenter</i>	66
FIGURA 28 – Sistema utilizado para medição de molhabilidade dos filmes	68
FIGURA 29 – Espectros infravermelhos do HMDSN líquido e do PPHMDSN	73
FIGURA 30 – Espectros infravermelhos do PPHMDSN tratados por IIP de argônio, em função do tempo de implantação iônica	74
FIGURA 31 – Espectros infravermelhos do PPHMDSN tratados por IIP de hélio, em função do tempo de implantação iônica	75
FIGURA 32 – Espectros infravermelhos do PPHMDSN tratados por IIP de nitrogênio, em função do tempo de implantação iônica	76
FIGURA 33 – Espectros survey do PPHMDSN sem implantação iônica	78
FIGURA 34 – Concentrações das espécies C-C, C-H em função do tempo de implantação por IIP	82
FIGURA 35 – Concentrações das espécies C-O em função do tempo de implantação por IIP	83
FIGURA 36 – Concentrações das espécies C=O em função do tempo de implantação por IIP	84
FIGURA 37 – Concentração de nitrogênio total no PPHMDSN antes e após implantação iônica	85
FIGURA 38 – Concentração do carbono total no PPHMDSN antes e após implantação iônica	86
FIGURA 39 – Concentração de oxigênio total no PPHMDSN antes e após implantação iônica	87

FIGURA 40 – Índice de refração no PPHMDSN tratado por IIIP de argônio	88
FIGURA 41 – Índice de refração no PPHMDSN tratado por IIIP de nitrogênio ...	89
FIGURA 42 – Índice de refração no PPHMDSN tratado por IIIP de hélio	89
FIGURA 43 – Ângulo de contato do PPHMDSN em função da exposição no ambiente, tratados por IIIP de nitrogênio	92
FIGURA 44 – Ângulo de contato do PPHMDSN em função da exposição no ambiente, tratados por IIIP de hélio	93
FIGURA 45 – Ângulo de contato do PPHMDSN em função da exposição no ambiente, tratados por IIIP de argônio	93
FIGURA 46 – Espessuras do PPHMDSN tratado por IIIP de nitrogênio em função do tempo de tratamento por plasma de oxigênio	96
FIGURA 47 – Espessuras do PPHMDSN tratado por IIIP de hélio em função do tempo de tratamento por plasma de oxigênio	96
FIGURA 48 – Espessuras do PPHMDSN tratado por IIIP de argônio em função do tempo de tratamento por plasma de oxigênio	97
FIGURA 49 – Taxa de corrosão por oxigênio do PPHMDSN em função do tempo de implantação iônica	99
FIGURA 50 – Comportamento da dureza em função do tempo IIIP para o PPHMDSN implantado por íons de argônio ou nitrogênio	101
FIGURA 51 – Comportamento do módulo elástico em função do tempo IIIP para o PPHMDSN implantado por íons de argônio ou hélio	102

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Parâmetros utilizados nas deposições.....	60
TABELA 2 – Parâmetros utilizados nas implantações	61
TABELA 3 – Parâmetros operacionais do plasma <i>etching</i>	61
TABELA 4 – Posições das absorções infravermelhas e suas denominações	70
TABELA 5 – Energias de ligação e as razões iônicas	80
TABELA 6 – Concentração (porcentagem atômica)	81

1 - INTRODUÇÃO

Polimerização a plasma é um método utilizado para sintetizar filmes finos micro ou nano estruturados (YASUDA,1985; INAGAKI, 1996). Ele permite a síntese de materiais sólidos na forma granular ou pelicular, provenientes de descargas elétricas em gases ou vapores que contenham carbono em suas estruturas químicas (TENG, 2002). A polimerização a plasma ocorre fora do equilíbrio termodinâmico e, portanto, durante o processo de síntese, várias temperaturas eletrônicas, iônicas e outras estão presentes, diferenciando o mecanismo de polimerização e, conseqüentemente, a estrutura molecular e composição química do produto final polimérico, se comparado a um polímero oriundo de um processo químico convencional, mantido em uma única temperatura e decorrente do mesmo tipo de gás, vapor ou líquido que originou o polímero a plasma (YASUDA, 1985; GOULD, 1960). O mecanismo de polimerização a plasma induz à formação de filmes finos poliméricos cujas cadeias tendem a ser muito entrelaçadas, ramificadas e assim com alto grau de reticulação proveniente dos vários tipos de impactos energéticos emergentes do processo polimerizante. A alta reticulação destes materiais faz com que os mesmos sejam resistentes a ataques químicos convencionais de ácidos e bases fortes, tendendo a não serem solúveis nestes ambientes (YASUDA, 1985). Tais características têm sido muito importantes para qualificar aplicações tecnológicas relevantes para esta classe de filmes finos poliméricos nas indústrias de revestimentos, optoeletrônica, elétrica, de alimentos, biomédica, entre outras (BIEDERMAN, 1992; COEN, 1996).

Em muitos dos casos, os polímeros a plasma podem ser mecanicamente moles e até mesmo frágeis, o que pode comprometer suas utilizações em alguns tipos de dispositivos de natureza eletro-eletrônica e mecânica (BIEDERMAN, 2004; CHOUKOUROV, 2006). Para alterar essa característica, tais polímeros são então submetidos a tratamentos por implantações iônicas através de feixe de íons altamente energéticos, bem localizados e repetitivos por meio da técnica de implantação iônica

desenvolvida na década de 80 (CONRAD, 1987) que implanta íons de elementos químicos reativos ou não, em materiais poliméricos, vítreos, cerâmicos e metálicos.

Em se tratando de submeter polímeros a plasma ao feixe iônico, não apenas suas superfícies ou primeiras camadas são atingidas, mas há probabilidade do feixe varrer toda a espessura do filme e alterar drasticamente sua estrutura e composição, até mesmo causar a degradação do mesmo. Os primeiros experimentos com o feixe iônico eram localizados e não interagem ao longo de toda a superfície. Esse tipo de implantação, em grandes superfícies, é altamente dispendiosa, devido a necessidade de rotacionar e/ou transladar o material ou o implantador durante a implantação, principalmente se for em ambiente mantido a baixa pressão.

No fim dos anos 80, foi desenvolvida a técnica de implantação iônica por imersão em plasma – IIP (ANDERS, 2000) que utiliza o próprio plasma como fonte de íons e dentro dele se coloca o material no qual se deseja implantá-los. A IIP permite que toda a superfície desejável do material a ser implantado seja exposta a ela, e tal técnica tem se mostrado bastante eficiente no tratamento de metais, cerâmicas e polímeros convencionais (ANDERS, 2000; KUMAR, 2002; LI MING, 2007; TAN, 2004). A partir de 2000, a técnica IIP começou a ser usada em filmes finos polimerizados a plasma pelo Grupo de Plasmas da FEG – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (RANGEL, 2005; SANTOS; et al., 2004) apresentando excelentes resultados. Considerando que o emprego da IIP no tratamento de polímeros a plasma é bastante recente, trata-se, portanto de um campo de pesquisa científico – tecnológico muito interessante e fértil. Assim, o objetivo desse trabalho foi investigar as modificações induzidas pela IIP sobre filmes finos polimerizados a plasma depositados a partir do monômero hexametildissilazano (HMDSN). Os plasmas de implantação foram provenientes dos gases argônio, hélio e nitrogênio, e o tempo de implantação variou de 15 a 60 minutos. Foram investigadas as alterações na estrutura molecular e composição química, na molhabilidade e envelhecimento, no índice de refração dos polímeros, na dureza e módulo elástico e na corrosão por “etching”.

2 - POLIMERIZAÇÃO À PLASMA E IMPLANTAÇÃO IÔNICA

2.1 – POLIMERIZAÇÃO À PLASMA

Harkins (HARKINS, 1933) relata que entre o fim do século XIX e início do século XX foi observado a formação de materiais sólidos não condutores próximos a metais nos quais ocorria descarga elétrica. Estes materiais sólidos tinham sua origem nas descargas elétricas que atuavam em gases/vapores orgânicos; contudo nenhuma atenção a mais foi dada à formação destes sólidos. Em 1935 conforme relatos de Biederman e Osada (BIEDERMAN, 1992) se verificou a presença de pós e películas formadas por descargas elétricas em condutores, em cuja região havia vapores orgânicos. Nestes casos também, a formação desses sólidos não despertou interesse, e eles foram classificados como indesejados.

Algumas décadas adiante, entre os anos de 1970 e 1980 (YASUDA, 1973; YASUDA, 1978), maior interesse foi dado à investigação da formação de sólidos a partir de descargas elétricas em gases/vapores orgânicos para se obter materiais na forma de pó ou película que poderiam despertar interesse tecnológico, principalmente como elementos dielétricos.

Até então, gases e vapores orgânicos, bem como organometálicos, podiam facilmente ser transformados em sólidos, utilizando-se métodos químicos convencionais, tais como o uso de catalisadores (BELL, 1977; GOULD, 1960) que eram responsáveis pela formação de polímeros. O termo *polímero* é de origem grega da função *poli* mais *mero*, no qual *poli* está associado a muitos e *mero* a unidades repetitivas. Portanto, um polímero sintetizado pelo método químico convencional apresenta uma estrutura com milhares ou mais unidades repetidas na forma de macromoléculas, constituindo cadeias ordenadas que servem de base para a formação do sólido. O termo *mero* também está relacionado ao material orgânico que serve como base para formar o polímero; ele é conhecido como monômero. Assim, o

polímero feito por técnica de polimerização convencional, por exemplo, utilizando o acetileno como monômero, resulta no polímero conhecido por *poliacetileno*, cuja estrutura molecular revelada por espectroscopia infravermelha é muito ordenada. Em qualquer que seja o método ou técnica de polimerização por meio químico, as energias envolvidas são muito baixas, da ordem de décimos ou centésimos de elétron volts.

Por outro lado, os materiais sólidos obtidos por descargas elétricas em gases/vapores orgânicos, quando tiveram suas estruturas investigadas por espectroscopia infravermelha e outras técnicas, não apresentavam cadeias longas de macromoléculas, mesmo usando o acetileno como monômero. As estruturas moleculares foram muito ramificadas e entrelaçadas. Portanto, um mesmo monômero não reproduziu um mesmo tipo de polímero químico convencional ao se usar descarga elétrica e não um catalisador (YASUDA, 1977).

Ao mesmo tempo esse processo apresentava repetibilidade ao se manter os mesmos parâmetros de descarga. As reuniões de 1970, 1974 e 1978 da *American Chemical Society* por fim reconheceram este método de deposição de materiais orgânicos, embora o classificassem como “exótico” (BIEDERMAN, 2004). Daí a polimerização por descarga elétrica em meio orgânico, conhecida por polimerização a plasma.

Na polimerização a plasma, quando um monômero orgânico é mantido a baixa pressão, e naquele ambiente é estabelecido o estado de plasma, seja por tensão contínua ou alternada, um conjunto complexo de reações ocorre no interior do reator que contém o monômero.

Estas reações ocorrem inicialmente devido aos elétrons livres gerados na descarga produzirem espécies excitadas que posteriormente sofrerão mecanismos de fragmentação. Como resultado das colisões iniciais, é criado no ambiente de plasma radiação visível, radiação ultravioleta, fragmentos moleculares neutros, fragmentos moleculares ativos, elétrons livres e entre os fragmentos/ moleculares, particularmente radicais livres (YASUDA, 1985).

Os radicais livres em grande quantidade no plasma constituem a principal fonte originária dos polímeros, pois os mesmos se recombinaem de maneira a constituírem moléculas maiores, formando cadeias tanto na fase em suspensão do plasma, quanto ao

contato das mesmas com qualquer superfície no interior do reator, de modo que o material seja formado como pó ou filme fino.

Embora o mecanismo de polimerização a plasma seja bastante complexo e ainda pouco entendido, as reações descritas na figura 1 formam uma primeira hipótese para explicar o crescimento do polímero.

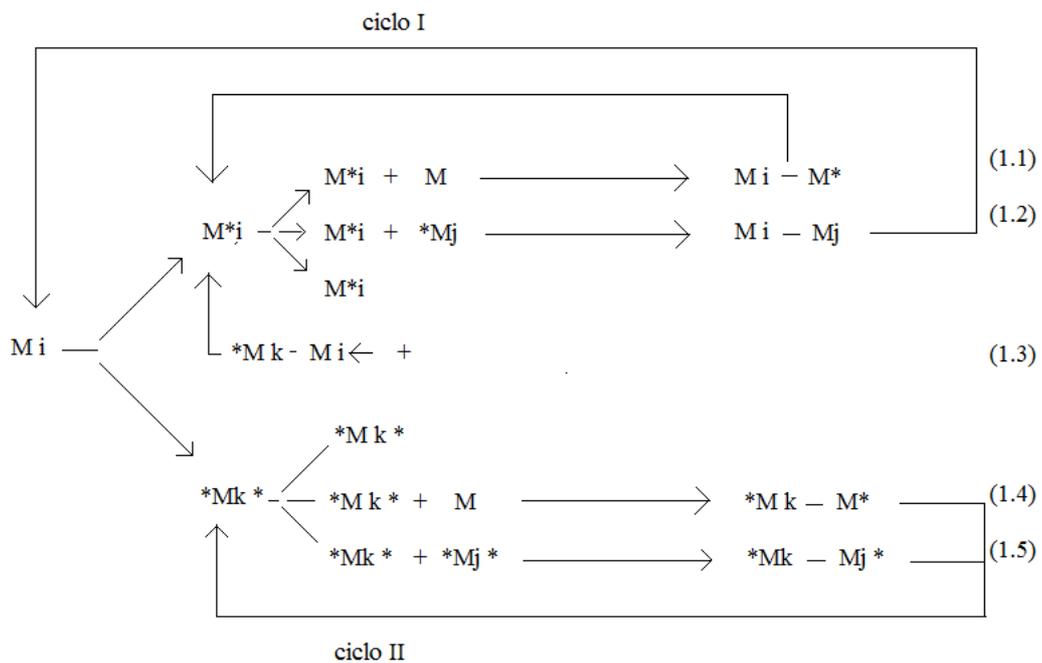


Figura 1 – Diagrama esquemático das reações de crescimento na polimerização a plasma (YASUDA, 1973).

Na figura 1, observa-se que a polimerização na fase gasosa do plasma possui duas vias em que ocorrem as etapas de reações de crescimento. O ciclo I corresponde a repetidas ativações dos produtos de reações de espécies monofuncionais ativadas, e o ciclo II corresponde às espécies difuncionais ou multifuncionais tais como *CH_2^* e *CF_2^* observadas em plasmas de compostos orgânicos (SMOLINSKY, 1976).

As reações 1.1 e 1.2 são essencialmente as mesmas e correspondem à primeira etapa de propagação de reação pelo mecanismo de adição, isto é, uma espécie monofuncional ou difuncional reage com uma neutra, resultando em uma espécie maior monofuncional (ou difuncional) respectivamente.

As reações 1.2 e 1.3 são um processo de terminação pelo mecanismo de recombinação. A diferença entre elas é que o reagente da última é bifuncional. A reação 1.5 é uma combinação de dois bifuncionais intermediários.

As espécies ativadas M^* , que podem reagir de acordo com 1.2 a 1.5, não necessariamente precisam ser radicais livres. As reações entre as espécies iônicas também podem ser representadas por esse mesmo esquema ($M^*_i + M^-_k \rightarrow M_i - M_k$).

No mecanismo de polimerização a plasma, Yasuda e Lamaze (YASUDA, 1973) propuseram uma cinética que envolve dois caminhos. Um deles, conhecido como “polimerização induzida pelo plasma”, e o outro chamado de “estado de polimerização”.

A polimerização induzida pelo plasma é semelhante à polimerização convencional por meios químicos. Nela, as espécies reativas formadas pela quebra de ligações insaturadas de uma molécula precursora se recombinaem, gerando macromoléculas, promovendo adição de repetidas unidades moleculares e, ao contato com alguma superfície exposta ao plasma, forma-se o polímero. Por esse caminho, a estrutura do composto precursor após a primeira quebra é preservada na formação polimérica. Este caminho é possível, porém é pouco provável que o material polimérico final seja resultado dele, visto que as espécies oriundas do plasma, em particular os elétrons livres com energia cinética maior que as desejadas para formar um polímero por via química convencional, interagem com o próprio material em fase de formação durante o caminho da polimerização induzida pelo plasma, de modo a promover novas fragmentações neste processo, tendendo a prejudicá-lo.

O estado de polimerização a plasma, também conhecido por polimerização atômica, consiste no fato do monômero sofrer inúmeras fragmentações e um posterior rearranjo estrutural entre átomos/ moléculas na fase intermediária e então formar o material polimérico, segundo reações apresentadas na figura 1. Por este caminho, a alta taxa de fragmentação molecular gera uma alta concentração de espécies precursoras, cujas reações de terminação das cadeias prevalecem sobre as reações de propagação como as que ocorrem em polímeros crescidos por vias químicas.

Num mecanismo de formação polimérica por via química, o polímero só deixa de crescer quando é inserido no processo um inibidor; então as reações em cadeia são paralisadas. Já na formação do material de natureza polimérica, usando o plasma, o mecanismo de polimerização cessa subitamente quando a fonte de tensão contínua ou alternada, geradora de descarga, é desligada.

Na polimerização a plasma, além dos caminhos da polimerização induzida pelo plasma e do estado de polimerização a plasma, ocorrem também os efeitos provenientes de ablação. O mecanismo geral que envolve a polimerização a plasma está ilustrado na figura 2.

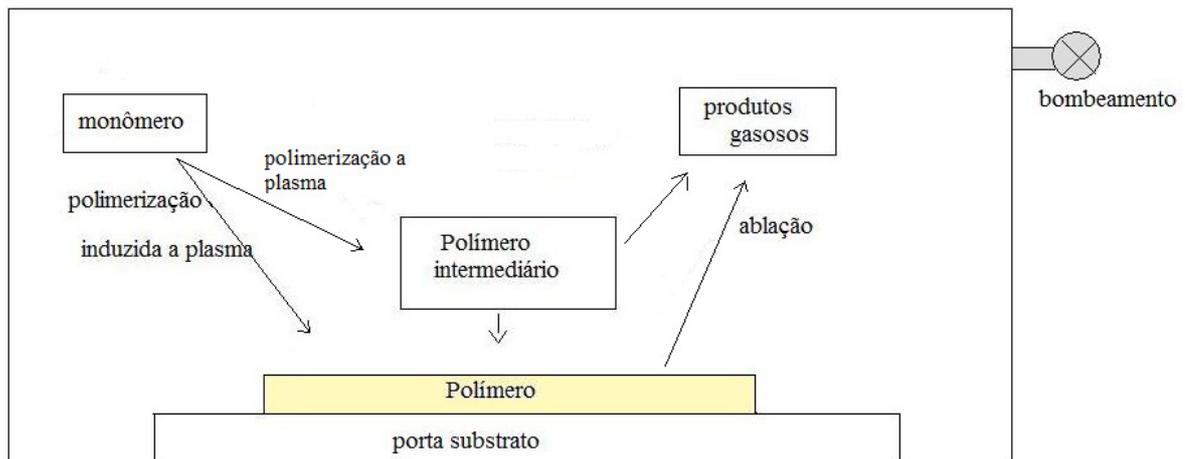


Figura 2 – Mecanismo geral de polimerização a plasma (YASUDA, 1977).

A ablação é um mecanismo gerado pelo próprio plasma, que contribui para diminuir a taxa de deposição de um material polimérico. Ela age diretamente sobre o polímero em formação ou já formado. O efeito ablativo pode ser de duas naturezas principais, o “sputtering” e o “etching”. No caso de “sputtering”, partículas ionizadas do plasma interagem com o polímero, transferindo *momentum* para ele e, em consequência, arrancando partes do mesmo, que podem ser novamente fragmentadas e recombinadas, ou então expelidas do reator, mediante o sistema de bombeamento do reator. Já o “etching” atua no polímero de modo a que espécies reativas do plasma,

colidindo com o polímero, façam reações químicas com o mesmo e dele retirem partes que também podem retornar ao plasma, ou serem eliminadas pelo sistema de bombeamento. Assim, a taxa com que o polímero é crescido resulta da competição entre os mecanismos de polimerização e ablação.

A polimerização a plasma é cessada, como dito anteriormente, quando se interrompe a fonte geradora do plasma. Logo, os parâmetros externos e internos ao plasma são determinantes na polimerização.

Os parâmetros externos são: a forma de excitação do plasma por tensão contínua ou variável. Em sendo variável a frequência pode ser de alguns hertz, até frequências de micro-ondas. São comuns sistemas alimentados por tensão variável operando na região de radiofrequência, e por convenção internacional, de modo a não interferir nas frequências de comunicação foi escolhida 13,56 MHz como frequência padrão. A excitação do plasma pode ser via interna ao reator ou externa ao mesmo; isto quer dizer que, por via interna, o plasma é gerado através de eletrodos internos ao reator; e por via externa, os eletrodos estão dispostos externamente ao sistema.

A pressão e o fluxo do monômero, também parâmetros externos, são determinantes na polimerização. Ainda que a forma geométrica do reator e algum aquecimento interno ao mesmo também influenciam no estado de polimerização. Isto é relevante, pois dependendo da geometria do reator, os eletrodos podem ser dispostos em regiões que favorecem mais ou menos o bombeamento do mesmo, alterando o estado de plasma em função da condutância do monômero no reator. Alterando o estado de plasma, altera-se imediatamente o estado de polimerização. Contudo, por serem parâmetros externos, eles podem ser repetitivamente controlados.

Os parâmetros internos ao plasma são principalmente as energias cinéticas das espécies nele geradas, as temperaturas e densidades eletrônicas e iônicas, bem como o seu potencial. Estes parâmetros dependem diretamente dos parâmetros externos ao plasma e, portanto, estão sujeitos a controle, porém necessitam de meios ou técnicas de caracterização bastante rigorosas, tais como espectroscopias óticas, de massa e medidas eletro/eletrônicas por sondas.

Como um plasma gerado a partir de monômeros orgânicos reproduz várias e diferentes espécies em seu interior, ele está fora do equilíbrio termodinâmico, o que

afeta fortemente o estado de polimerização, contribuindo para que o polímero feito a plasma apresente estruturas moleculares bem diferentes daquelas dos polímeros feitos por via químicas convencionais, pois no estado de plasma podem ocorrer diversas temperaturas de espécies internas, simultaneamente, durante a polimerização, o que não ocorre em processos convencionais.

2.2 – IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA– IIIP

2.2.1- Implantação Iônica – II

A implantação iônica, também chamada de bombardeamento iônico, consiste na formação de íons, que são acelerados por um campo eletrostático e implantados no alvo com uma distribuição de energia que variando de centenas de eV a MeV.

Ionizações, excitações, rupturas de ligações químicas, deslocamentos de núcleos de suas posições originais e emissão de espécies atômicas e moleculares são produzidas devido a exposição do material a energia originada das colisões entre os íons e os átomos alvos.

O processo de implantação iônica permite também a introdução de diferentes espécies iônicas em vários tipos de substratos, tais como metais, polímeros, semicondutores, isolantes e cerâmicas. Os íons injetados distribuem-se em profundidade em função da energia do íon, do ângulo de incidência e da composição do substrato utilizado (FOERSTER, 1994; WILBUR, 1996). De acordo com Foerster (FOERSTER, 1994), a distribuição do alcance dos íons é uma gaussiana, cujas flutuações estatísticas, principalmente decorrentes do processo de perda de energia dos íons incidentes, determinam a forma e a largura desta distribuição – função da energia e das massas envolvidas.

A implantação iônica também pode ocasionar a formação de precipitados ou soluções sólidas, os quais podem atuar como barreiras ao movimento de discordâncias (WILBUR, 1996).

Essas mudanças microestruturais próximas às superfícies podem resultar em uma melhoria das propriedades tribológicas do sólido. Isto se torna de fundamental importância no setor produtivo, visto que se pode aumentar o tempo de vida de componentes ou ferramentas, reduzindo gastos das empresas com manutenção de equipamentos (FENSKE, 1992).

Todos esses processos causam alterações estruturais no material, sendo o grau dessas modificações fortemente dependente dos parâmetros de implantação que incluem a energia cinética dos íons, a dose de bombardeamento (representada pelo número de íons implantados por unidade de área do material), corrente de feixe, espécie iônica utilizada como projétil, temperatura da amostra durante o bombardeamento, etc.

As principais características da implantação iônica são:

- Não provocam mudanças significativas nas dimensões das amostras.
- O processo é seco, limpo e permite a obtenção de perfis de implantação desejados, através do ajuste da energia dos íons.
- Permite controlar a distribuição de profundidade dos íons implantados.
- As propriedades superficiais podem ser alteradas seletivamente sem que haja modificação do volume restante do material.
- Não há contaminação da amostra, visto que o vácuo utilizado é da ordem de 10^{-5} Torr.
- Implantações consecutivas com diferentes íons e com diferentes energias podem ser realizadas em um mesmo alvo.
- Como a dose – quantidade de íons implantados por unidade de área – é calculada pela integração da corrente de íons, há controle do número de partículas implantadas, tornando o processo reprodutivo e com alto grau de confiabilidade;
- Alto custo de um implantador iônico e de seu dimensionamento em larga escala.

2.2.2 – Transferência de energia dos íons para os átomos alvo.

À medida que o íon atravessa um sólido, inúmeras colisões com os átomos da estrutura ocorrem, perdendo energia até o íon parar (ZIGLER, 1978). O freamento ocorre devido a transferência de energia de íons para elétrons e núcleos do alvo, através de colisões. A perda de energia de um íon atravessando um material é classificada da seguinte forma :

- Colisões inelásticas entre íons e elétrons – *freamento eletrônico*.
- Colisões elásticas entre íons e elétrons.
- Colisões inelásticas entre íons e núcleos.
- Colisões elásticas entre íons e núcleos – *freamento nuclear*.

Na faixa de energia de interesse para o processo de implantação iônica, (keV a MeV), as colisões elásticas com elétrons e inelásticas com núcleos desempenham um papel muito pequeno quando comparadas ao freamento nuclear e eletrônico.

O freamento nuclear ocorre por colisões elásticas entre os íons implantados e os átomos do material alvo como um todo. Já as colisões inelásticas são provenientes de excitações, ionizações e quebra de ligações, determinando o freamento eletrônico e provocando alterações na trajetória dos íons incidentes e, em casos extremos, podem causar o seu retroespalhamento. Se a quantidade de energia transferida aos átomos do substrato for muito alta, eles são deslocados de suas posições originais e iniciam um processo de colisão em cascata.

A colisão primária ocorre após a colisão dos íons incidentes com os átomos do alvo. Estes então espalham os átomos vizinhos, causando uma colisão secundária e assim sucessivamente, levando à colisão em cascata que progride enquanto houver energia suficiente para deslocar os átomos (FENSKE, 1992). O aumento de íons incidentes, que sofrem este tipo de freamento, causa uma desordem na estrutura química, criando camadas amorfas. O freamento nuclear é predominante em implantações com íons de grandes massas e baixas energias.

A perda de energia por unidade de comprimento percorrido pelo íon no interior do sólido (CHU, 1978) é dada pela equação (1):

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta E / \Delta X \equiv dE/dx \quad (1)$$

sendo ΔX é a distância percorrida pelo íon no meio do material, e ΔE é a variação de energia ao longo de ΔX . De acordo com Dresselhaus e Kalish (DRESSELHAUS, 1992) dE/dx resulta das interações coulombianas dos íons com os núcleos – freamento nuclear, e dos íons com os elétrons – freamento eletrônico, sendo determinada pela equação (2).

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (2)$$

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

O comportamento destes componentes em função da energia, ou correspondentemente da velocidade do íon, é mostrada na figura 3:

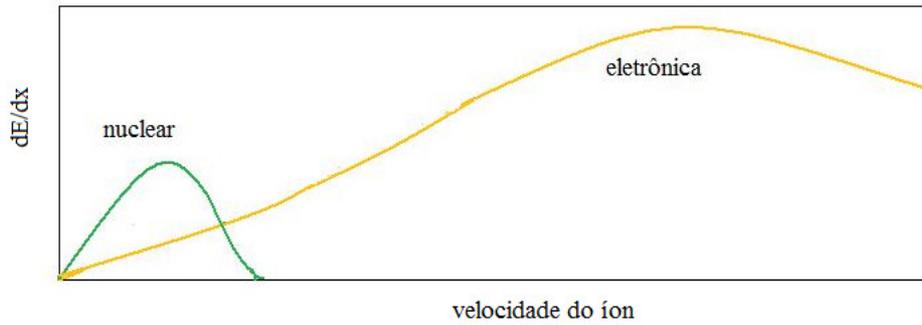


Figura 3 – Componentes nuclear $(dE/dx)_n$ e eletrônica $(dE/dx)_e$ da perda de energia de uma partícula carregada cruzando o alvo, em função da velocidade do íon (DEARNALEY, 1973).

Ambas as componentes passam por um máximo aumento da velocidade do íon (NELSON, 1968). O freamento nuclear é mais importante na desaceleração de íons com energias menores, enquanto o freamento eletrônico predomina para íons com energias maiores. Este comportamento está relacionado com as seções de choque de freamento eletrônico e nuclear. De acordo com definições clássicas (DEARNALEY, 1973; NELSON, 1968), a seção de choque de freamento eletrônico é proporcional à raiz quadrada da energia do íon:

$$S_e \propto E^{1/2} \quad (3)$$

Dessa maneira, a seção de choque de freamento nuclear é inversamente proporcional ao quadrado da energia do íon incidente (CHU, 1978):

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

Quando a energia dos íons é reduzida para algumas dezenas de eV, o íon tende a parar, e a distância total percorrida pelo íon dentro do alvo, da superfície até a posição de repouso, é denominada alcance R (JOHNSON, 1982), dada pela equação (5):

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{\left(\frac{dE}{dx}\right)} dE \quad (5)$$

sendo E_0 é a energia inicial do íon incidente.

A profundidade de penetração de um íon é a projeção do alcance (R_p) na direção de incidência do íon, como mostra a figura 4.

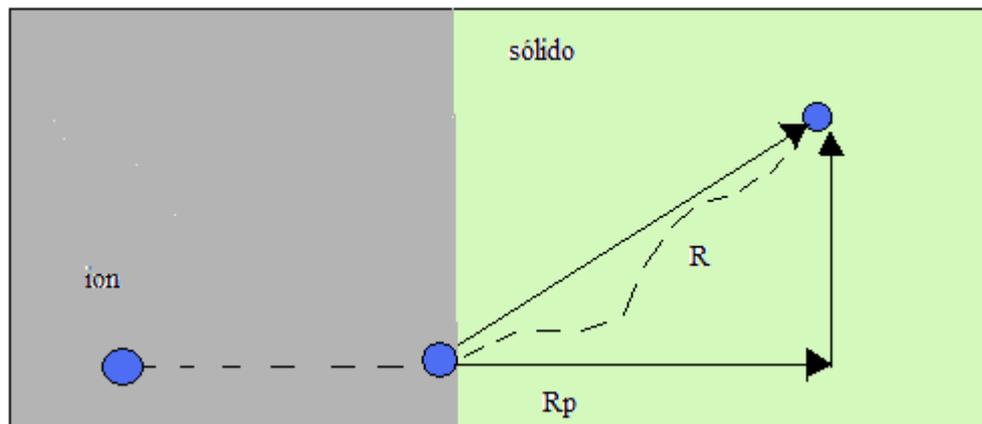


Figura 4 – Alcance da trajetória do íon (DEARNALEY, 1973).

Um parâmetro importante para a determinação do alcance dos íons no sólido é a transferência de energia por centro de espalhamento, denominada seção de choque de freamento S , (DEARNALEY, 1973) que é dada pela equação (6):

$$S = \frac{dE/dx}{N} \quad (6)$$

onde N é a densidade atômica da estrutura alvo. Sendo a unidade de dE/dx em eV/cm, e a unidade da densidade em átomos/cm³, a unidade da seção de choque de freamento S é dada por (eVcm²)/átomo.

De acordo com Dearnaley (DEARNALEY, 1973), em altas velocidades, o íon é visto como uma carga puntual positiva e se move com uma velocidade maior que a velocidade média dos elétrons orbitais, predominando as colisões inelásticas com os elétrons livres ou elétrons do alvo, causando o freamento eletrônico. À medida que a velocidade dos íons diminui, o freamento eletrônico também diminui, porém as colisões elásticas com os núcleos do átomo alvo aumentam, 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 colidem. Dessa forma, prevalecem as colisões elásticas e o freamento nuclear.

2.2.3. Implantação Iônica por Imersão em plasma (IIP).

A implantação iônica por imersão em plasma é um método de tratamento superficial de materiais, que tem sido utilizado desde meados da década de noventa, com o objetivo de melhorar as propriedades das superfícies de peças com geometria complexa (ZENG, 2001; RICHTER, 2000; UEDA, 2000). Além de ser um processo limpo e seco, ele não gera nenhum tipo de resíduo tóxico (SILVA, 2006). Dependendo dos parâmetros utilizados, a IIP fornece taxas de implantação tão altas quanto 10¹⁶ íons/cm²s. Esta característica torna processos como nitretação e oxidação de superfícies por plasma perfeitamente factíveis.

A técnica consiste basicamente em gerar um plasma em uma câmara de vácuo com os íons que se quer implantar. Esses íons são acelerados em direção à peça

polarizada por uma fonte de pulsos negativos de alta tensão (ANDERS, 2005). Assim, os íons positivos do plasma são atraídos e implantados no sólido.

Na figura 5 mostra-se uma representação esquemática da implantação iônica por imersão em plasma.

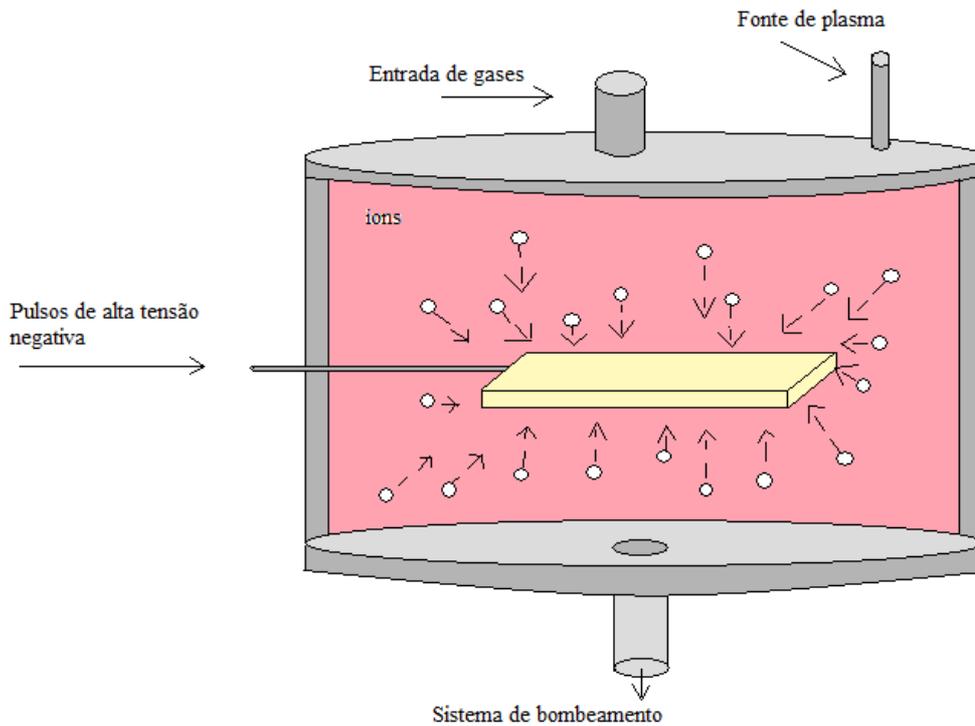


Figura 5 - Representação esquemática de um sistema usado para IIIP.

Quando o potencial é aplicado ao alvo, os íons são implantados simultaneamente em todas as superfícies expostas ao plasma, de modo que objetos tridimensionais e com reentrâncias podem ser implantados sem necessidade de um sistema de rotação. Além disso, o tempo de implantação é independente do tamanho da amostra.

A implantação iônica por imersão em plasma é um processo que apresenta baixo custo, quando comparado à implantação por feixe de íons e fácil de operar, pois basta inserir a peça no interior do reator e controlar os parâmetros do plasma, sendo o equipamento utilizado na IIIP compatível com outros equipamentos de plasma como aqueles utilizados para “sputtering”, “etching” e deposição, acrescidos de uma fonte de alta tensão.

A implantação iônica por imersão em plasma é um processo pulsado, no qual o plasma sofre modificações durante a aplicação dos pulsos ao substrato. No início, a condição do plasma é uniforme, depois ocorre uma repulsão dos elétrons próximos ao substrato, formando uma bainha de íons.

Nos primeiros instantes em que o pulso é aplicado, valores entre 0,5 e 5 ns, os elétrons do plasma são repelidos, deixando na bainha uma matriz de íons positivos. Dessa forma, os íons permanecem parados devido a sua maior inércia, formando uma zona uniforme com carga espacial positiva, chamada matriz de íons (SCHEUER, 1990). O tempo de formação τ desta bainha é igual ao inverso da frequência eletrônica do plasma, ω_p^{-1} (COEN, 1996), 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. Dessa maneira, são produzidos plasmas com densidade eletrônica igual a 10^{10} cm^{-3} , $\tau \approx 10^{-10} \text{ s}$ (WOOD, 1993).

Com a formação da bainha de íons, estes são acelerados pelo potencial elétrico em direção da amostra e implantados na superfície da mesma. O tempo que os íons gastam para atravessar a bainha é o inverso da frequência de íons do plasma ω_{pi} (GÜNZEL, 1994) mostrada 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 de íons do plasma. Em plasmas com densidade igual a 10^{10} cm^{-3} , $\tau \approx 10^{-8} \text{ s}$ (UEDA, 2000).

Gerado o plasma, o fluxo de corrente de íons fica praticamente estável, porém limitado pela carga espacial da bainha (BURAKOWSKI, 1999). Ocorre uma diminuição da densidade dos íons da bainha e dos elétrons, à medida que ocorre a implantação. 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 as paredes do reator, a energia com que os íons atingem a superfície é igual ao produto da carga do íon pelo potencial aplicado, no intervalo de 20 a 200 keV (LAWRYNOWICZ, 1992).

É importante ressaltar que, durante o intervalo do pulso, a amostra fica exposta ao plasma, podendo sofrer algum tipo de corrosão com os íons implantados; assim, para que a técnica não seja comprometida, os parâmetros do pulso, tais como frequência, tempo de subida e descida devem ser controlados.

O pulso aplicado na amostra precisa ser suficientemente largo para que a implantação seja eficaz. Todavia, pulsos muito largos podem produzir efeitos indesejáveis como o carregamento da superfície, aquecimento da amostra, produção de arcos e a expansão excessiva da bainha, alcançando as paredes do reator ou a bainha de alvos vizinhos. Então, é importante que os tempos de subida e descida dos pulsos sejam curtos comparados com suas larguras.

A taxa de repetição ou frequência dos pulsos também tem caráter decisivo nas propriedades do material irradiado. Durante o tempo “desligado” dos pulsos, o material fica exposto ao plasma, e isso pode acarretar uma remoção das camadas já implantadas – ablação. Por isso a importância de se escolher bem a frequência, para minimizar os efeitos da ablação.

Em pulsos de onda quadrada, cujos tempos de subida e descida são praticamente nulos, a energia dos íons é proporcional ao potencial ϕ_u aplicado. Neste caso, a densidade de corrente J , segundo a lei de Child-Langmuir (SCHEUER, 1990; HULL, 1929), é dada pela equação (9):

$$J = \frac{4}{9} \left(\frac{2e}{m_i} \right)^{1/2} \frac{|\phi_u|^{3/2}}{4\pi d^2} \quad (9)$$

sendo e , a carga eletrônica, m_i a massa dos íons e d a largura da bainha de Debye.

A implantação iônica por imersão em plasma é fortemente dependente dos parâmetros do plasma que influenciam sua densidade: potência, frequência, pressão e tipo de gás.

Os efeitos da IIP podem ser dependentes dos parâmetros do pulso, como do plasma. As espécies de íons a serem implantados numa amostra dependem do tipo de gás ou vapor químico, e a energia dos íons depende do potencial do pulso, sendo a dose de íons controlada indiretamente pelo tempo de exposição ao plasma de imersão. Todavia, os tipos de estrutura química da amostra bem como sua temperatura no reator influenciam os efeitos da IIP, mesmo que os parâmetros do pulso e do plasma sejam mantidos constantes.

2.2.4 – Consequências da Implantação Iônica sobre Polímeros.

Na presença de um implantador, o polímero sofre mudanças na sua estrutura, visto que à medida que um íon penetra no material, ele dissipa sua energia através de freamentos eletrônicos e nucleares.

Pelo freamento eletrônico, o íon deposita energia na estrutura do polímero, desencadeando processos de excitações, ionizações, vibrações e quebras de ligações químicas. Essas quebras de ligações geralmente ocorrem em grupos laterais, liberando espécies químicas da estrutura do polímero, como por exemplo: H, N, O, CO, CH_x (GÜNZEL, 1994). Esses radicais livres acabam por se reorganizar, resultando em ligações de carbono insaturadas duplas ou triplas, processos e entrelaçamentos ou até mesmo reticulações via ligações covalentes, isto é, quando os radicais criados estiverem em cadeias adjacentes, representados na figura 6:

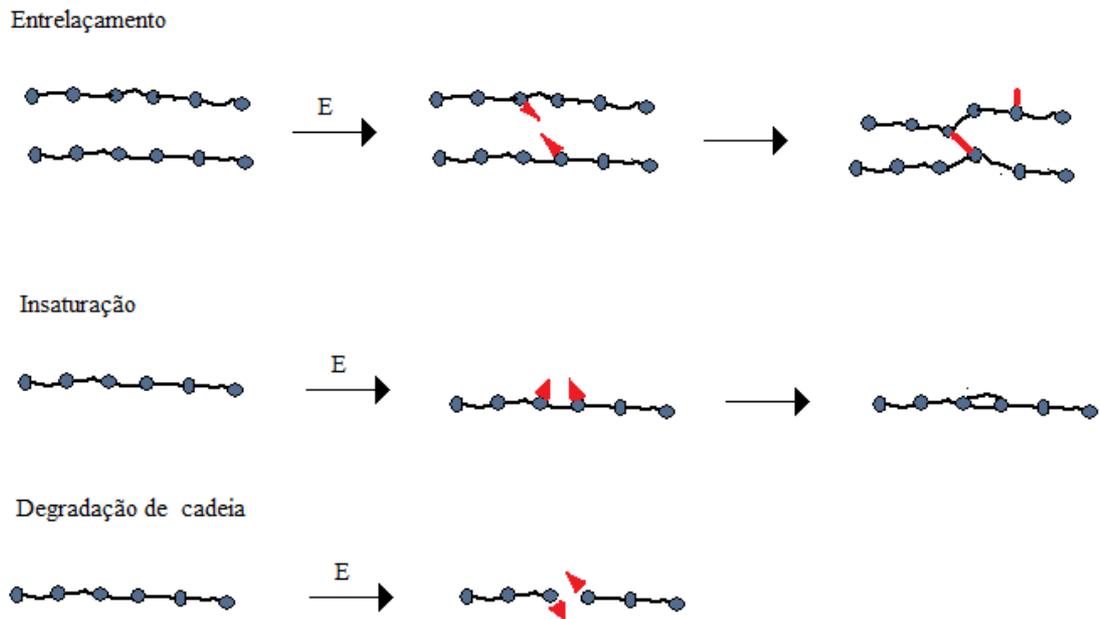


Figura 6 – Modos de processos de entrelaçamento, insaturação e degradação da cadeia (LEWIS, 1991).

Quando ocorre o freamento eletrônico, os deslocamentos dos átomos ou segmentos moleculares podem promover a degradação da cadeia polimérica, representada na figura 6. Isto resulta em produtos com baixos pesos moleculares ou mesmo produtos voláteis. Alguns estudos mostram que o freamento eletrônico é responsável pelos processos de entrelaçamento da estrutura das cadeias poliméricas. Ele fortalece as ligações químicas entre as mesmas e gera pontos de ancoramentos, que retêm seus movimentos e aumenta a estabilidade dimensional da estrutura polimérica, tendo como consequência o aumento da rigidez mecânica e demais propriedades a ela relacionadas, como dureza, módulo de elasticidade e resistência ao desgaste. O aumento dos pesos moleculares também acarreta modificações da permeabilidade do filme formado e de suas propriedades elétricas e óticas (SANTOS, 2004).

3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS NESTE TRABALHO

3.1 – ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA.

A espectroscopia infravermelha é uma técnica de diagnóstico amplamente utilizada para caracterização de sólidos, líquidos e gases (VANDERMASS, 1970; WILLIANS, 1995). É um processo instrumental de medição baseado nas propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética numa região específica do espectro eletromagnético. A parte do espectro percebida pelo olho humano (região visível) está compreendida entre comprimentos de onda de 380 nm e 780 nm e, acima desse limite, até cerca de 50.000 nm (faixa entre as regiões do visível e das micro-ondas), a radiação é chamada infravermelha.

A espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) objetiva determinar os grupos funcionais de uma dada molécula. Todas as moléculas são formadas por átomos unidos por ligações químicas, e estes átomos encontram-se em movimento vibratório contínuo. Essas ligações químicas podem ser representadas conforme seu movimento de vibração, que por sua vez está relacionado com uma banda de absorção cuja intensidade depende do grupo absorvente e de seu movimento de dipolo.

Cada grupo absorve uma frequência característica de radiação na região do infravermelho. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido (CAMPBELL, 1991; SILVERSTEIN, 1974).

Cada grupo funcional vibra com uma frequência bem definida, e vibrações que geram mudanças no momento de dipolo da molécula, como resultado das variações na distribuição dos elétrons na ligação, podem ser estimuladas com a radiação infravermelha.

É a detecção da energia absorvida que constitui a espectroscopia de infravermelho, ou seja, essa técnica consiste em comparar a energia absorvida com aquelas correspondentes às das ligações químicas, as vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula – chamados nesse caso de níveis vibracionais.

As vibrações moleculares associadas com vibrações de ligações individuais ou de grupos funcionais podem ocorrer de duas maneiras:

- Vibrações de deformação axial, também chamada de deformação por esticamento ou *stretching*.
- Vibrações de deformação angular ou *bending*.

A vibração de deformação axial ou estiramento (esticamento) está relacionada ao movimento de alongação do eixo da ligação. Este movimento vibracional provoca uma constante alteração na distância interatômica e pode ocorrer de forma simétrica ou assimétrica, como ilustra a figura 7.

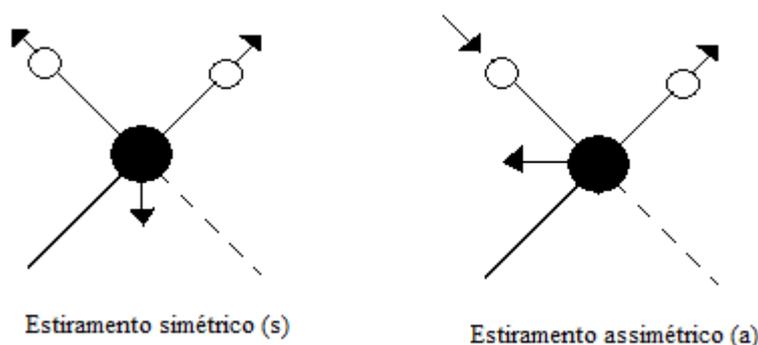


Figura 7 – Deformação de estiramento.

A deformação angular ocorre através da variação de ângulos de ligação entre átomos ou de um conjunto de átomos co-relacionados a um plano estacionário e também de forma simétrica ou assimétrica, como ilustra-se na figura 8.

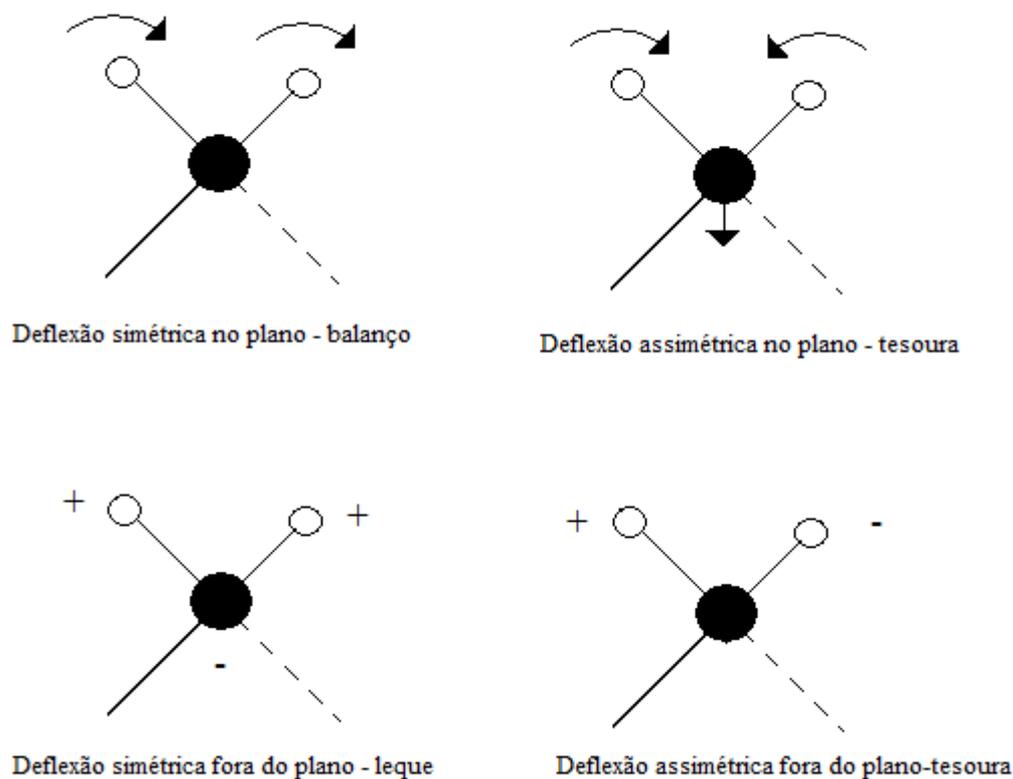


Figura 8 – Modos vibracionais simétricos e assimétricos de uma molécula, onde os sinais (+) e (-) indicam o movimento perpendicular ao plano da página.

3.1.1 – Características de um Espectro de IV

A frequência e a intensidade de absorção são duas das mais importantes características de um espectro infravermelho, pois a primeira possibilita a identificação do grupo funcional envolvido, e a segunda permite a determinação da densidade dos grupos funcionais contidos na amostra (PAVIA, 1979).

A intensidade de uma absorção depende de dois fatores: da variação do momento de dipolo e do número de grupos funcionais absorventes. Em espectroscopia ótica, a intensidade de absorção é expressa em transmitância, T , podendo ser obtida em termos de absorbância ou refletância. A transmitância é definida como a razão entre a

intensidade de luz incidente na amostra, I_0 , e a intensidade transmitida através da amostra, I :

$$T = \frac{I_0}{I} \quad (10)$$

Dessa forma, um espectro infravermelho de um composto ou material com estrutura desconhecida pode ser caracterizado simplesmente comparando-se as bandas de absorção com padrões já estabelecidos na literatura ou processando cálculos de acordo com os princípios básicos da mecânica quântica, envolvendo oscilações e aplicações de teoria de grupo, além de cálculos computacionais (YASUDA, 1985; GORDON, 1972).

3.1.2- Densidade de Ligações

Em um gás rarefeito onde não há interação entre as moléculas, a absorção numa banda é linearmente proporcional à concentração deste gás, a densidade de ligações N nesta banda de absorção poderá ser calculada (MOTA, 1992), a partir da equação (11):

$$N = \beta \int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (11)$$

sendo β a constante de proporcionalidade, que depende do número de ligações, composição e estrutura da amostra; ω é a frequência do fóton e α a constante de absorção determinada na banda correspondente.

$$\int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = I = \text{absorção integrada sobre a banda em estudo.}$$

A integral da equação (11) pode ser aproximada para a equação (12) (LANFORD; RAND, 1988):

$$I = \int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \approx \frac{\alpha_{\text{máx.}} \Delta\sigma}{\Delta\sigma_{\text{máx.}}} \quad (12)$$

sendo I a absorção integrada (densidade de ligação), $\alpha_{\text{máx.}}$ o coeficiente de absorção; $\Delta\sigma$ corresponde à largura da banda e $\sigma_{\text{máx.}}$ é o número de onda correspondente à transmitância T_0 .

Assim, calculando a área integrada numa banda de absorção é possível inferir sobre a densidade de ligação de alguma espécie representada nesta banda.

O cálculo da absorção integrada pode ser ilustrado através dos parâmetros correspondentes à transmitância e o número de onda, representados na figura 9:

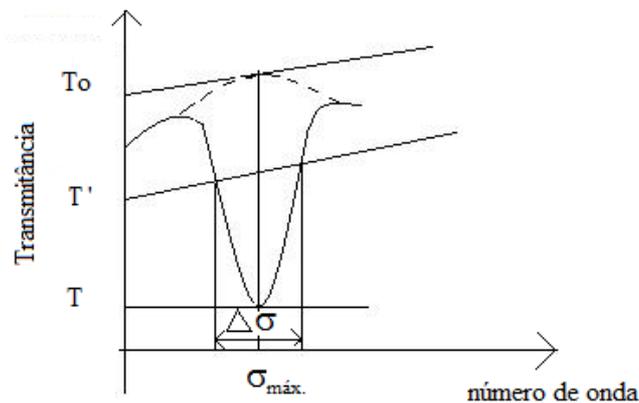


Figura 9 – Representação dos parâmetros para o cálculo aproximado da absorção integrada.

A equação (12) permite, como feito por Lanford e Rand (LANFORD, 1988) calcular a densidade das ligações, seguindo o procedimento:

- Traçar uma linha tracejada segundo o comportamento natural da banda em estudo, isto é, como se ela tivesse sido absorvida.
- Do ponto de transmitância mínima T , até a linha tracejada, traça-se uma paralela ao eixo da transmitância. A intersecção entre essa linha e a tangente à linha tracejada é definida como a transmitância máxima T_0 . De acordo com a figura 9.
- O prolongamento da paralela ao eixo da transmitância até o eixo do número de onda permite a definição de $\sigma_{\text{máx.}}$ no ponto de intersecção.
- A partir da tangente ao ponto T_0 , traça-se uma paralela passando por T' , o qual é definido por:

$$T' = (T.T_0)^{1/2} \quad (13)$$

- Os dois pontos de intersecção desta paralela com a banda de absorção definem a largura da banda - $\Delta\sigma$.
- Encontrados os valores de T e T_0 e sabendo a espessura, h , do filme determina-se o coeficiente de absorção $\alpha_{\text{máx.}}$ através da expressão:

$$\alpha_{\text{máx.}} = \frac{1}{h} \ln \frac{T_0}{T} \quad (14)$$

Definidos os valores de $\alpha_{\text{máx.}}$ e $\Delta\sigma$ emprega-se a equação (12) para calcular a absorção integrada.

3.2 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIO-X.

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), também chamada de ESCA (Spectroscopy for Chemical Analysis), é uma técnica usada no estudo de estruturas eletrônicas de materiais e também no estudo de suas propriedades, sejam gases, líquidos ou sólidos. A técnica envolve detectar e medir a energia cinética de fotoelétron que tenha sido ejetado por um processo de foto-excitação, de um átomo de interesse na amostra.

O princípio físico da técnica XPS é baseado 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 a 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 o movimento.

Pelo princípio da conservação da energia, a energia do fóton pode ser dada pela equação (15) (MOULEDER, 1992).

$$h\nu = K + E + \Phi \quad (15)$$

sendo K a energia cinética do fotoelétron que sai do átomo, E a energia de ligação do elétron ao átomo, e Φ é a função-trabalho necessária para vencer as colisões do elétron ao sair do sólido (VANDERMASS, 1970). Como $h\nu$ e Φ são 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. 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 menor de energia, para a lacuna deixada pelo elétron emitido. Então, a diferença de energia entre os níveis é compensada pela emissão de um fóton, com mostra a figura 10.

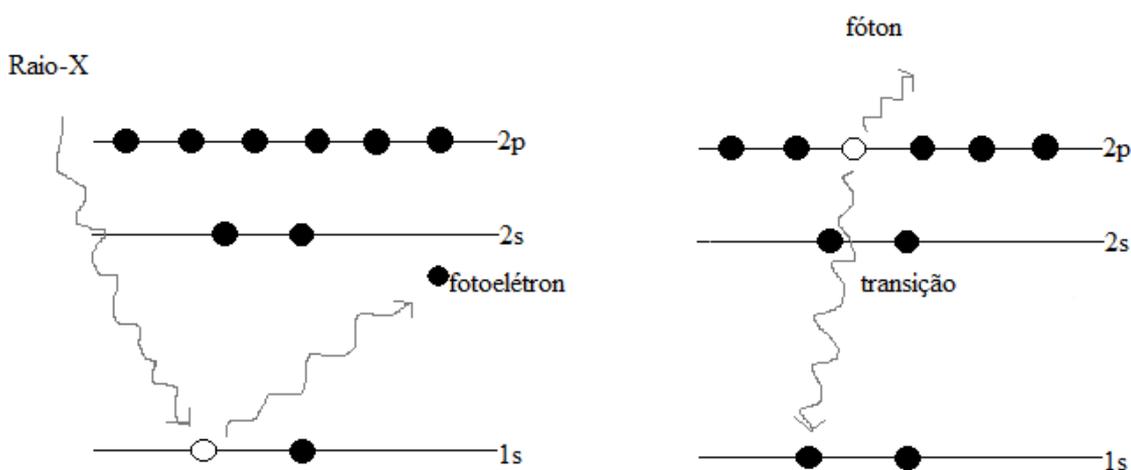


Figura 10 – Representação esquemática do processo de emissão de fotoelétron.

Um espectro XPS serve como base para a determinação da composição da amostra. Tipicamente ele engloba uma faixa que corresponde a energias de ligação de 0 a 1250 eV. Cada elemento na tabela periódica tem um ou mais níveis de energia que irão resultar no aparecimento de picos nesta região. Os espectros XPS fornecem não apenas informações qualitativas sobre os átomos presentes em um composto, mas também a proporção entre esses átomos. A área sob a curva de um pico associado a um dado elemento é proporcional à quantidade desta espécie na amostra.

Especificamente, a técnica XPS consiste em excitar a amostra usando raios-X. A espectroscopia de elétrons é uma ferramenta importante; a razão para isto é que: (a) elétrons têm seu livre caminho médio inelástico de poucos Å, que dependem da energia cinética que possuem, (b) elétrons são facilmente focados, e suas energias podem variar (controladas) pela aplicação de campos elétricos; (c) elétrons são facilmente detectados e contados; (d) a amostra permanece inalterada após a medida experimental (SIERVO, 1998; FADLEY, 1978).

Um espectro de XPS é essencialmente uma distribuição do número de elétrons emitidos por intervalos de tempo versus sua energia. Esta distribuição possui intensidades fortemente diferenciadas, chamadas picos, identificando os estados eletrônicos aos quais os elétrons pertencem através de suas energias. Um espectro XPS survey típico está mostrado na figura 11 (NASCENTE, 2005).

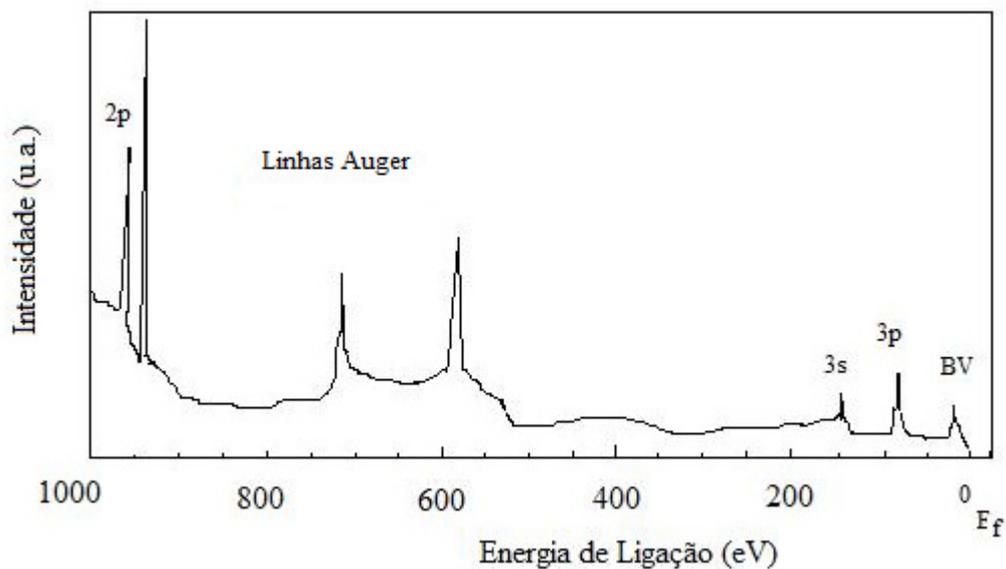


Figura 11 – Espectro XPS típico (NASCENTE, 2005).

Um mesmo estado eletrônico, em diferentes elementos, tem diferentes energias, isto leva cada elemento a ter um espectro característico. Um espectro XPS pode prover informações fundamentais para estudos de estrutura eletrônica, tanto de moléculas como de sólidos, através de análise dos picos dos níveis de caroço. Em

outro caso, simplesmente fornecer informações que auxiliem outros estudos, como caracterização de materiais pela simples identificação de picos.

3.3 – ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

O índice de refração n , o coeficiente de extinção K , a espessura h , o coeficiente de absorção α e outros valores óticos de filmes normalmente são encontrados a partir de medidas de transmitância, refletância e absorbância da luz, interagindo num conjunto filme fino depositado sobre substrato transparente à radiação ultravioleta visível (UVV). Esta radiação UVV que interage com o conjunto filme/substrato apresenta energia entre 6,2 e 1,55 eV, equivalente a comprimentos de onda de 200 a 800nm na região do espectro eletromagnético. A radiação, ao interagir com o filme e o substrato, promove reflexões múltiplas, coerentes no filme e reflexões múltiplas, incoerentes no substrato (MOTA, 1992).

Desta forma, quando a radiação UVV atravessa um filme, uma parte considerável de sua energia é absorvida por transições eletrônicas que promovem elétrons de níveis energéticos baixos, como o nível fundamental, para níveis de energia mais altas, num estado excitado. Como cada molécula possui uma configuração eletrônica característica, é possível a detecção de sua energia ou do comprimento de onda da radiação onde houve a absorção, e com isto identificar o grupo absorvedor e assim caracterizar a estrutura eletrônica do filme. Pode ocorrer, no entanto, que em alguns tipos de amostras, suas estruturas eletrônicas só são complementares ao ultravioleta visível, pois tais amostras se mostram transparentes à radiação UVV o que dificulta a investigação de suas estruturas eletrônicas e, em decorrência disso, suas constantes óticas.

Inicialmente a espessura e o índice de refração do filme são determinados na região I do espectro de transmissão do conjunto filme/substrato, onde a modulação de

interferência é pronunciada. Observa-se também que a espessura do filme pode ser determinada por técnica perfilométrica e comparada com o valor retirado da figura 12.

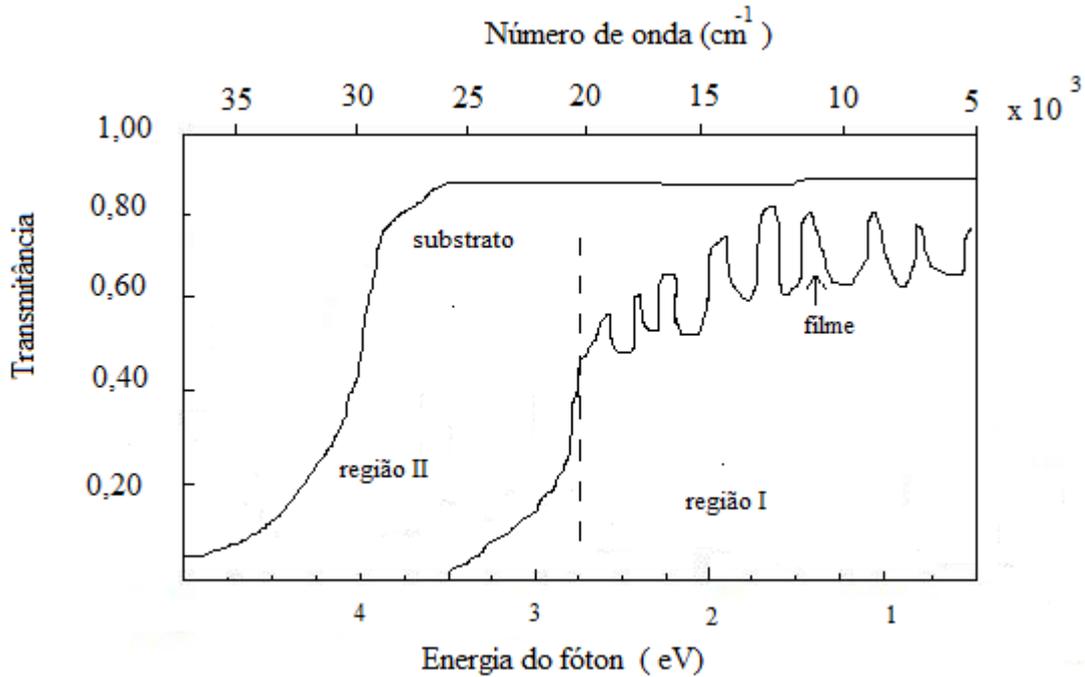


Figura 12 – Transmittância em função do número de onda (MOTA, 1992).

O cálculo do índice de refração é feito a partir das equações:

$$n = \left\{ \frac{B + \left[B^2 - 4(T_{ext}^0)^2 n_s^2 \right]^{1/2}}{2T_{ext}^0} \right\} \quad (16)$$

$$4\pi(nh)_m v_m = m\pi \quad (17)$$

$$m = \frac{v_m}{v_{m+1} - v_m} \quad (18)$$

sendo:

$$B = [4n_s - T_{\text{ext}}^0(n_s^2 + 1)];$$

T_{ext}^0 = transmitância nos extremos de interferência;

n_s = índice de refração do substrato;

$(nh)_m$ = espessura ótica no extremo de ordem m ;

m = ordem de interferência, número inteiro;

h = espessura do filme;

v_m = número de onda no extremo.

3.4 – ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Medidas de ângulo de contato são comumente usadas para a avaliação quantitativa da molhabilidade de uma superfície.

A molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio termodinâmico entre um sistema de três interfaces: sólido, líquido e vapor. Assim, para se estudar a molhabilidade de uma superfície, coloca-se uma gota sobre a mesma e determina-se o ângulo de contato θ , que é definido como ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme esquematizado na Figura 13.

A molhabilidade depende essencialmente da estrutura química da superfície e da sua rugosidade. Desta forma, o ângulo de contato pode ser útil como medida de

limpeza de superfícies ou para identificar se um tratamento químico foi executado com sucesso.



Figura 13 - Ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície sólida, onde γ_S é a energia de superfície do sólido e γ_{LV} a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor e γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido.

O valor γ_S , como apresentado, é a energia de superfície do sólido apenas quando este se encontra no vácuo. A diferença é denominada pressão de espalhamento π_e .

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (19)$$

onde γ_{SV} é a energia de superfície do sólido em equilíbrio com um vapor. Todavia, é assumido que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros, é desprezível. Com isto, $\gamma_{SV} = \gamma_S$, representa a energia de superfície do sólido em uma atmosfera qualquer.

O ângulo de contato também permite definir uma superfície com regiões hidrofílica ou hidrofóbica. Normalmente, moléculas de compostos químicos são constituídas por duas regiões de características bem diferentes: uma parte é polar, constituída por um dipolo ou um grupo carregado (parte hidrofílica), ou outra não polar que pode ser uma cadeia hidrocarbônica alifática ou aromática (parte hidrofóbica). A parte hidrofóbica interage fracamente com as moléculas de água quando em solução aquosa, enquanto o grupo polar ou parte hidrofílica interage

fortemente com as moléculas de água via interações dipolo-dipolo ou íon-dipolo. Esta forte interação é que tornam estas moléculas solúveis em água. Contudo, para evitar o contato entropicamente desfavorecido entre a água e a parte hidrofóbica da molécula, esta é pressionada para fora da água por uma ação cooperativa de forças de dispersão e ligações de hidrogênio entre as moléculas de água. O grupo hidrofóbico é associado com superfícies hidrofóbicas, por exemplo, partículas sólidas, gotas de óleo, igualmente com o grupo hidrofílico, permanecendo em contato com a água. Isto leva ao acúmulo destas moléculas (isto é, sua adsorção) na interface (água-ar). Devido a esta característica, essas substâncias são chamadas de agentes de superfície ativa, uma vez que diminuem a tensão superficial (ou interfacial), ao se adsorverem na superfície ou interface (LIMA, 1987).

O conceito de energia de superfície pode ser compreendido, usando-se um líquido como exemplo. Átomos e moléculas de um líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial, ou seja, uma posição onde as forças (atrativas e repulsivas) que agem em todas as direções estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido, como mostra a figura 14, por isso as superfícies são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina ***energia de superfície ou tensão interfacial***.

De acordo com o *princípio de menor energia*, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esta razão, por exemplo, que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume com a menor área superficial.

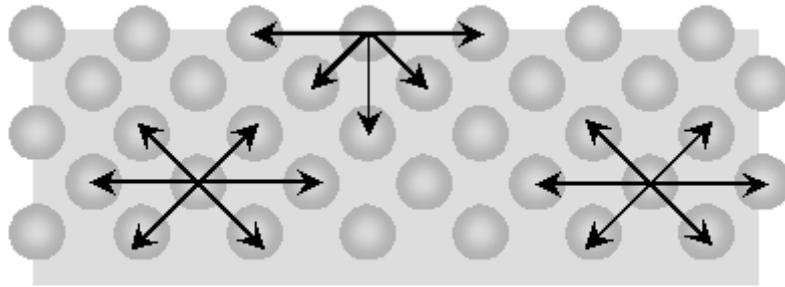


Figura 14 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.

Considerando que a gota da Figura 14 esteja em equilíbrio, tem-se:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (20)$$

ou,

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (21)$$

que é conhecida como equação de Young (CANTIN, 2006).

O ângulo de contato é então dado por:

$$\theta = \cos^{-1} \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (22)$$

As características de molhamento de uma superfície dependem do sólido, do líquido e do ar (umidade). A figura 15 ilustra o comportamento de uma superfície que apresenta alta molhabilidade ($\Theta \approx 0^\circ$), molhabilidade parcial ($0 < \Theta < 90^\circ$) e nenhuma molhabilidade ($\Theta = 90^\circ$). Ela é classificada como hidrofílica para valores de ângulo de contato menores que 90° , e hidrofóbica para valores superiores a 90° .

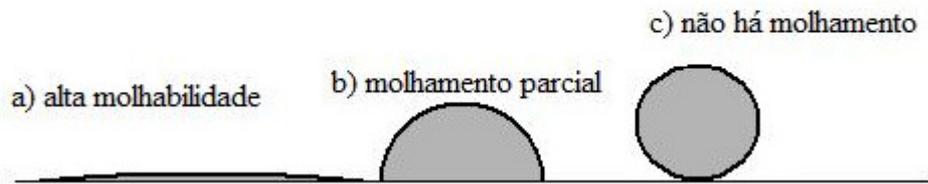


Figura 15 – Interação gota-superfície

Os mesmos parâmetros desta equação aparecem na equação de Dupré (K-X MA, 2000) para o trabalho de adesão, W_a , entre o sólido e o líquido, que é o negativo da energia de adesão Gibbs (RABOCKAI, 1979):

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (23)$$

Assim, combinando-se (21) e (23) obtém-se a equação de Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (24)$$

Esta última equação é mais útil que a equação de Dupré pois relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão, o ângulo de contato, θ e a tensão superficial do líquido γ_{LV} .

Quando $\theta = 0^\circ$, $\cos \theta = 1$ e então:

$$W_a = 2\gamma_{LV} \quad (25)$$

A quantidade $2\gamma_{LV}$, ou seja, o dobro da tensão superficial, é denominada trabalho de coesão do líquido (SELL, 1966). Portanto, ângulo de contato igual a zero se observa quando o trabalho de adesão líquido - sólido iguala, ou supera, o trabalho de coesão do líquido. Assim, o líquido se espalha pela a superfície sólida quando as forças de atração líquido – sólido igualam ou superam as forças de atração líquido – líquido. Por outro lado, quando $\theta = 180^\circ$, tem-se $\cos \theta = -1$, e o trabalho de adesão líquido – sólido é zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases.

Fowkes (FOWKES,1964) propôs que a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições de interações dispersivas (γ^d) e não – dispersivas, também chamadas de polares, γ^p :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (26)$$

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

$$W_a = 2 (\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (27)$$

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

$$\gamma_{LV}(1+\cos \theta) = 2 (\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (28)$$

Esta equação 28 fornece um método para estimar o valor de γ_s^d e não da energia total γ_s , a partir de uma única medida do ângulo de contato, onde apenas forças dispersivas atuem no líquido, como é o caso de hidrocarbonetos líquidos, por exemplo.

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

$$W_a = 2 (\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2 (\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (29)$$

que, combinada com (28) fornece:

$$\gamma_{LV}(1+\cos \theta) = 2 (\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2 (\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (30)$$

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

A equação (30) é conhecida como aproximação da média geométrica e fornece uma maneira de estimar a energia de superfície de um sólido. Usando dois líquidos com γ_{LV}^d e γ_{LV}^p conhecidos, com a medida do ângulo de contato pode-se facilmente determinar γ_s^d e γ_s^p , resolvendo-se a equação (31).

Baseada em média harmônica e adição de forças, Wu (WU, 1971) propôs a seguinte equação:

$$\gamma_{LV}(1+\cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{LV}^p} \quad (31)$$

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

3.5 - INDENTAÇÃO MECÂNICA

A indentação é uma técnica capaz de determinar propriedades mecânicas de materiais espessos ou de filmes finos. Por meio dela é possível medir a dureza, o módulo de elasticidade, a tensão residual, o limite de escoamento e o coeficiente de encruamento de um material (OLIVER, 1992; SURESH, 1998).

Na indentação aplica-se uma carga P determinada a um penetrador com geometria conhecida, atuando sobre o material que se deseja estudar e, em consequência, obtém-se a profundidade de penetração h . Na maioria das vezes a ponta do indentador é de um material duro como diamante e apresenta forma piramidal, como mostrada na figura 16.

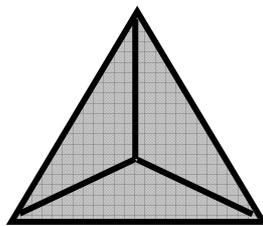


Figura 16 – Projeção da geometria da ponta do indentador.

Ao ser aplicada a carga P , dada em unidade de força, na penetração h , no material surge formação de uma área de contato projetada, de tal forma que a razão P/A define a dureza H do material, dada em Pascal (Pa) no sistema internacional de unidades.

Como resultado do ensaio, a figura 17 ilustra o perfil da superfície do material indentado.

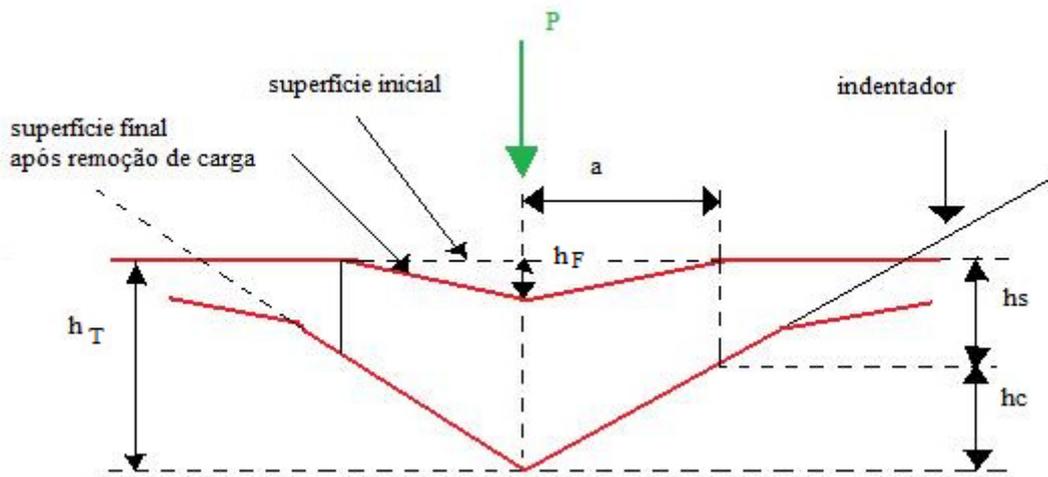


Figura 17 - Perfil da superfície do material na indentação (LEE, et al., 1993).

Na figura 17, são mostradas profundidades diferentes em decorrência da carga indetada. Nela, h_T é a profundidade que corresponde ao deslocamento total, h_s é o deslocamento superficial, h_c representa a profundidade de contato e h_F a profundidade correspondente à marca do indetador, após ele ser removido do material.

Ao se remover a carga P do indetador, o material tende a retornar à sua forma original; todavia, muitas vezes ele é impedido de fazê-lo, devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de carga.

Entretanto, devido à relaxação das tensões elásticas no material, pode ocorrer um certo grau de recuperação. A análise desta recuperação elástica após retirada da carga fornece uma estimativa do módulo de elasticidade do material. Este ensaio é representado pela figura 18.

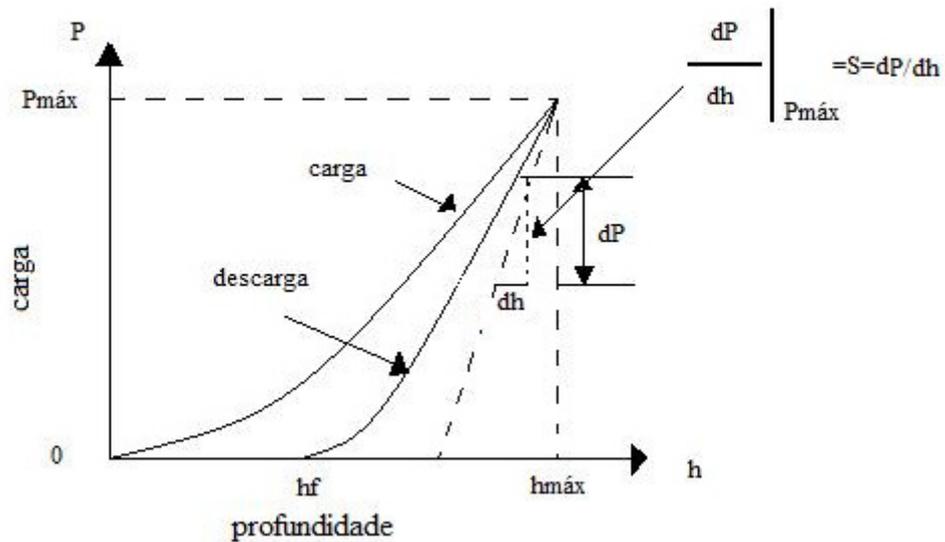


Figura 18 – Representação esquemática da curva P x h de ensaio de dureza.

Desta curva P x h as propriedades mecânicas do material são avaliadas, sendo possível analisar os parâmetros de descarregamento e determinar o módulo de elasticidade E e a rigidez de contato S. O módulo de elasticidade determina o grau de recuperação do material, após a remoção da carga (DOENER, 1986).

Na figura 18, $P_{máx}$ é a máxima força de ensaio aplicada, $h_{máx}$ é a profundidade máxima de indentação, hf é a profundidade final (profundidade de indentação após o descarregamento), hc é a profundidade de contato entre o penetrador e amostra,

$S = \frac{dP}{dh}$ é a rigidez de contato. Os parâmetros $P_{máx}$, $h_{máx}$, hf são obtidos analiticamente.

Uma exigência do método é que o material não apresente o fenômeno *pile-up* que consiste de um empilhamento do material na borda da indentação, durante a aplicação da força no ensaio de indentação (GIANNAKOPOULUS, 1999) conforme mostra a figura 19. Outro fenômeno que pode ocorrer é o *sink-in* que é caracterizado por um afundamento do material ao longo do penetrador durante o ensaio de indentação.

Os fenômenos *sink-in* e *pile-up* afetam a área de contato que resultam respectivamente em uma subestimação ou superestimação da área de contato em função da profundidade da indentação, conforme a figura 19. A área de contato é o

principal parâmetro para calcular a dureza e módulo de elasticidade dos resultados provenientes do ensaio de indentação (OLIVER, 1992).

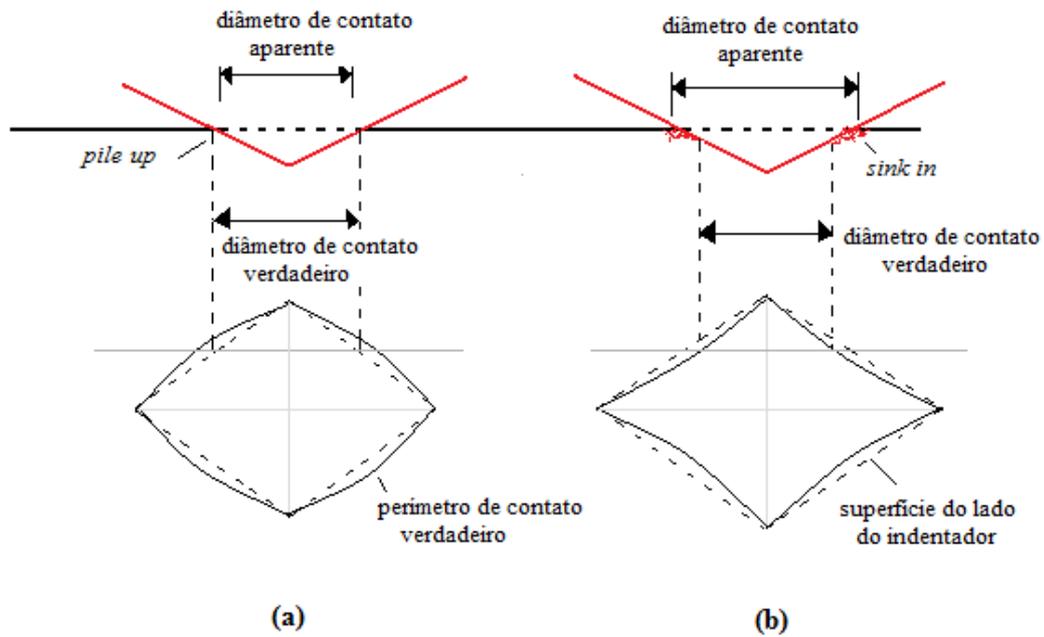


Figura 19 – Efeitos dos fenômenos *pile up* (a) e *sink in* (b) sobre o perfil da penetração em um ensaio de indentação (GIANNAKOPOULUS, 1999).

Um fator importante é que toda teoria para os cálculos de área de contato, módulo de elasticidade e dureza na indentação é que estes são baseados na teoria do contato elástico, na qual o fenômeno *sink in* sempre acontece. Desta forma, quando o fenômeno *sink in* ocorre, a área de contato, que é o parâmetro principal para o cálculo das demais propriedades do material, é fortemente subestimada, e a metodologia proposta por Oliver e Pharr (OLIVER, 1992) torna-se ineficaz (HAY, 2000).

4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais empregados para a deposição polimérica, a implantação iônica por imersão a plasma nos polímeros e os métodos de caracterização dos filmes finos poliméricos submetidos e não ao processo de implantação .

4.1 – O SISTEMA DE DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO A PLASMA.

Tanto a deposição polimérica a plasma, assim como a implantação de íons nos polímeros realizou-se no mesmo reator, alterando apenas a parte da alimentação eletro/eletrônica responsável pela excitação do plasma. O sistema pertence ao Laboratório de Plasmas e Aplicações da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá-UNESP.

Para a deposição polimérica, o sistema utilizado está esquematizado na figura 20. Este sistema é constituído de um reator de aço inox, de fonte de excitação por rádio-frequência, de um conjunto de bombas para evacuação, de controladores e injetores de gases/ vapores e medidores de pressão.

O reator de aço inoxidável apresenta formato cilíndrico com 21,0 cm de diâmetro e 24,0 cm de altura. Ele possui entradas que permitem a evacuação do mesmo, a injeção de gases e vapores, a excitação do plasma, o controle de pressão, bem como janelas óticas. Uma visão do reator está mostrada na imagem fotográfica da figura 21.

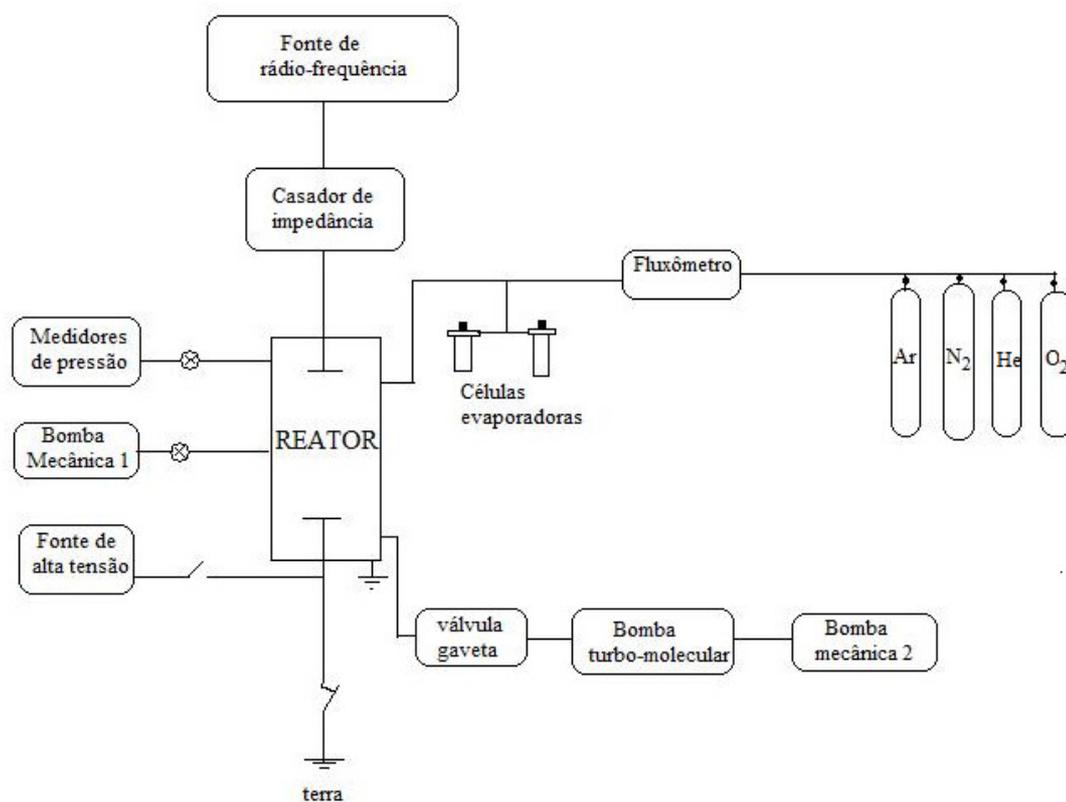


Figura 20 – Esquema do sistema de deposição polimérica.

O plasma no interior do reator é excitado por rádio-frequência através de eletrodos circulares planos e paralelos, todos eles de aço inox, medindo 10,0 cm de diâmetro. O eletrodo superior é fixo, e o inferior é móvel, o que permite um ajuste no espaçamento entre eles. O eletrodo inferior é aterrado e usado como porta amostras. O eletrodo superior é refrigerado a água, com a finalidade de evitar superaquecimento do mesmo, em decorrência da alimentação elétrica. Na deposição polimérica a plasma, uma fonte de radio-frequência *Tokyo Hy-Power RF-300*, com frequência padrão 13,56 MHz está conectada ao eletrodo superior. A fonte opera entre as potências de 0 a 300 Watts. Ela é acoplada ao reator através de um casador de impedâncias *Tokyo Hy-Power MB-300* que permite casar e reduzir a potência refletida pela descarga. A evacuação do reator é feita por duas bombas mecânicas de palhetas rotativas, *Edwards E2M18* com velocidades de bombeio de $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ e *Edwards RV5* com bombeio de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$. Elas podem evacuar o reator de modo a atingir pressão da

ordem de 10^{-1} Pa. A bomba *E2M18* está conectada diretamente ao reator, e a bomba *RV5* auxilia uma bomba turbo-molecular *Edwards EXT250* com velocidade de bombeio de $250 \cdot 10^{-3}$ m³/s ligada direto à câmara de aço inox, atingindo pressões próximas de $5 \cdot 10^{-5}$ Pa.



Figura 21 - Fotografia do reator de aço inox.

A bomba mecânica *E2M18* é mantida ligada durante todo o processo de deposição e/ou implantação iônica, e o par, bombas turbo e mecânica *RV5*, promove a limpeza e a evacuação inicial do reator e tubulações.

Os vapores orgânicos e os gases, ao serem admitidos no reator, são controlados por válvulas agulhas de alta precisão *Edwards LV10K*, e seus fluxos monitorados por fluxômetros eletrônicos *Edwards*. No caso particular de vapores orgânicos, ele é mantido em célula de aço inox de 20 cm³ e admitido no reator por diferença de pressão. Conhecidos a velocidade de bombeio, a geometria e o volume do reator,

pressões pré-estabelecidas e intervalos de tempo determinados, é possível se estabelecer e mensurar o fluxo do vapor orgânico dentro do reator. As pressões no sistema são monitoradas por medidores de membrana capacitiva *Edwards Barocel 650* e medidores *Penning Edwards AIM-S-NW25*.

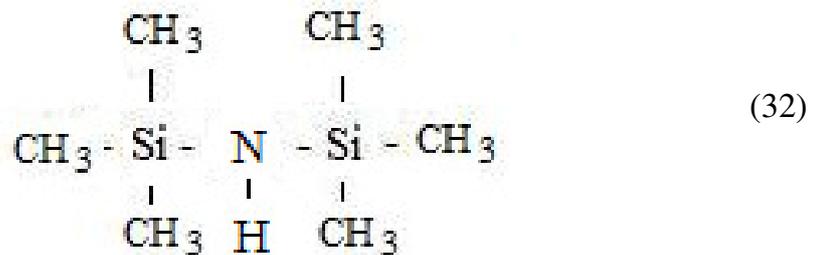
Em se tratando da implantação iônica por imersão em plasma, todo o processo é feito no sistema anteriormente descrito. Neste caso, o polímero já depositado colocado no porta-substrato é bombardeado por íons de argônio, nitrogênio ou hélio, separadamente, que alimentam o plasma excitado pelo gerador de rádio-frequência e são acelerados em direção aos polímeros por intermédio de uma fonte de alta tensão *Carl Zeiss UB12* que opera com pulsos de alta tensão com potenciais de 0 a 25 kV de polaridades positivas e negativas. Os pulsos têm formato regular e suas frequências podem variar de 0 a 125 Hz. Ao lado esquerdo da fotografia mostrada na figura 22, pode ser vista a fonte de tensão responsável pela implantação iônica.



Figura 22 – Sistema mostrando a fonte de tensão responsável pela implantação iônica.

4.2 – PARÂMETROS OPERACIONAIS.

Os filmes finos poliméricos foram depositados a plasma a partir do monômero líquido hexametildissilazano – HMDSN, fornecido pela Aldrich, com 99,99% de pureza e fórmula química estrutural dada por:



Os gases argônio, nitrogênio e hélio serviram como fontes de íons e todos foram fornecidos pela White Martins apresentando pureza de 99,99%.

As tabelas 1, 2 e 3 mostram os parâmetros operacionais utilizados respectivamente, na polimerização do HMDSN a plasma, nas implantações dos íons de argônio ou nitrogênio ou hélio nos polímeros e no processo de corrosão por “etching”.

Estes valores utilizados permitiram uma espessura inicial para os polímeros, próxima de 300nm e ainda, uma boa adesão aos substratos, pois não foi verificado descolamento dos mesmos com relação aos substratos empregados, nem mesmo qualquer tipo de trinca.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados nas deposições.

Pressão de base	0,67 Pa
Pressão de trabalho	5,33 Pa
Potência RF	50W
Tempo de deposição	30 min
Monômero	HMDSN

Tabela 2– Parâmetros utilizados nas implantações

Pressão de base	0,67 Pa
Pressão de argônio	5,33 Pa
Pressão de nitrogênio	5,33 Pa
Pressão de hélio	5,33 Pa
Potência RF	50W
Tensão	25 kV
Frequência do pulso	100 Hz
Tempo de implantação	15, 30, 45 e 60 min

Tabela 3 – Parâmetros operacionais do plasma *etching*

Gás	O ₂
Pressão de base	0,67 Pa
Pressão de operação	5,33 Pa
Potência RF	50 W
Tempo de exposição ao plasma de oxigênio	30 min

4.3 – CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS.

4.3.1 – Estrutura molecular e composição química.

A investigação das estruturas moleculares dos filmes poliméricos com e sem implantações iônicas foi feita utilizando dois espectrofotômetros *Jasco FTIR 410*, operando no modo absorção-reflexão. Um pertencente ao grupo de Plasmas Tecnológicos do Campus da UNESP em Sorocaba e o outro ao INPE - SJC. Para esta

análise foram utilizados substratos de lâminas de vidro medindo 2,5 x 1,5 x 0,1 cm, recobertos por um filme fino de alumínio e também substratos de KBr, principalmente para a determinação da estrutura molecular do HMDSN líquido. Na figura 23 tem-se a fotografia do equipamento de um dos espectrofotômetros FTIR utilizados.

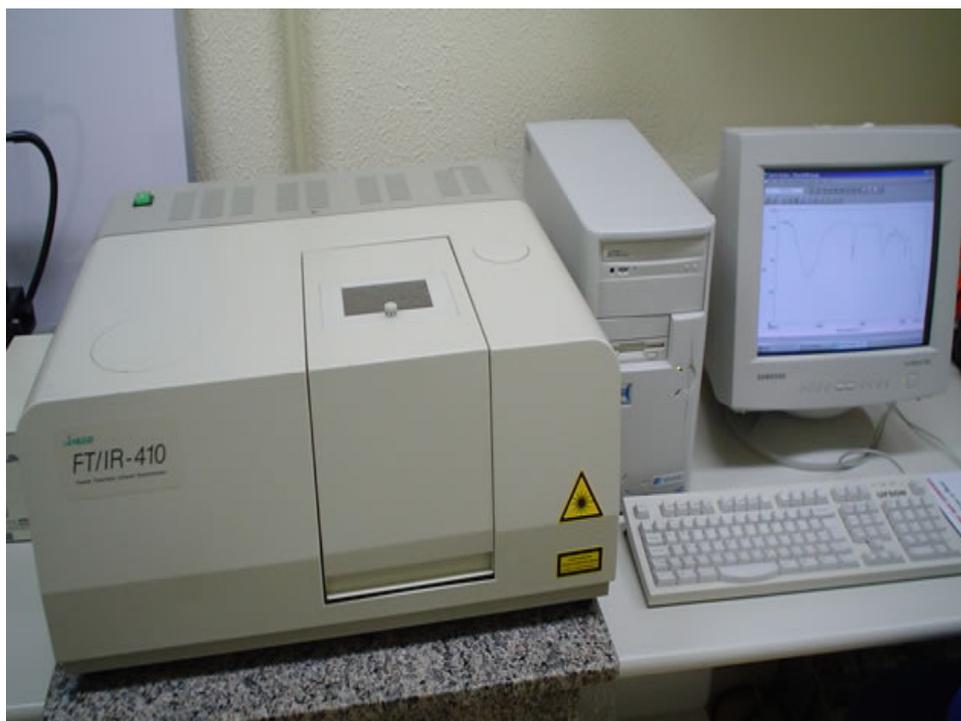


Figura 23 – Fotografia do espectrofotômetro *FTIR Jasco 410*, do Laboratório de Plasmas Tecnológicos – UNESP – Sorocaba,

A composição química dos filmes poliméricos com e sem íons implantados foi feita pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, empregando-se um espectromicroscópio de superfícies *Kratos XSAM* do Centro de Caracterizações e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos. A análise foi realizada em ambiente de ultra-alto vácuo, empregando-se a radiação $K\alpha$ do magnésio como fonte excitadora, com energia de 1253,6 eV e potência de 30 W, com voltagem de 6kV e corrente de emissão de $5 \cdot 10^{-3}$ A. O ajuste dos picos foi feito através de programa fornecido pelo fabricante do equipamento. Foi usado o valor 284,8 eV para C 1s de C-C e/ou C-H como referência de energia de

ligação. Nesta análise, foram utilizados substratos de lâminas de vidro medindo 2,0 x 2,0 x 0,1 cm sobre os quais foram depositados os filmes poliméricos com e sem íons implantados.

4.3.2 – Medida de índice de refração

Para esta investigação, os filmes finos poliméricos com e sem implantação iônica foram depositados sobre substratos de lâminas de vidro *Corning* planas e polidas, assim como lâminas de quartzo também planas e polidas, ambas medindo 2,5x 1,5 x 0,1 cm. Os índices de refração foram avaliados a partir de espectros ultravioleta-visível, adquiridos de um espectrofotômetro *HITACHI U-3501* pertencente ao Instituto de Física da UNICAMP.

4.3.3 – Medidas de espessura

As espessuras das amostras foram medidas em um perfilômetro *Tencor Alfa-Step 500* pertencente ao Instituto de Pesquisas Espaciais – INPE, São José dos Campos, cuja fotografia está mostrada na figura 24.



Figura 24 – Perfilômetro utilizado para medidas de espessuras dos filmes poliméricos com e sem implantação iônica.

Para se determinar as espessuras, os filmes foram depositados sobre substratos de lâminas de vidro medindo 2,5 x 1,0 x 0,1 cm, parcialmente cobertas por uma máscara, a qual permite a formação de um degrau, como ilustra a figura 25.

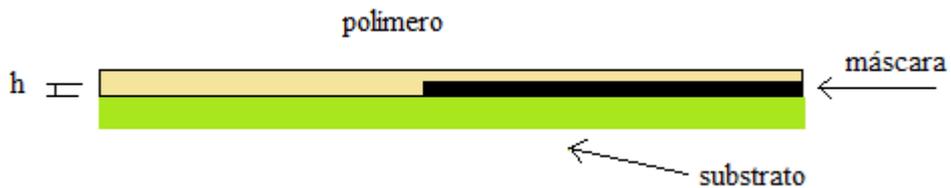


Figura 25 – Degrau formado na amostra, permitindo medir sua espessura.

As medidas das alturas dos degraus, quando as máscaras são removidas dos substratos após receberem a deposição dos filmes, permitem determinar a espessura dos filmes.

Esse mesmo procedimento é usado para o estudo da corrosão por “etching”, no qual foram colocadas máscaras sobre os polímeros depositados sobre vidro e removidas após o ataque “etching” como mostra a figura 26.

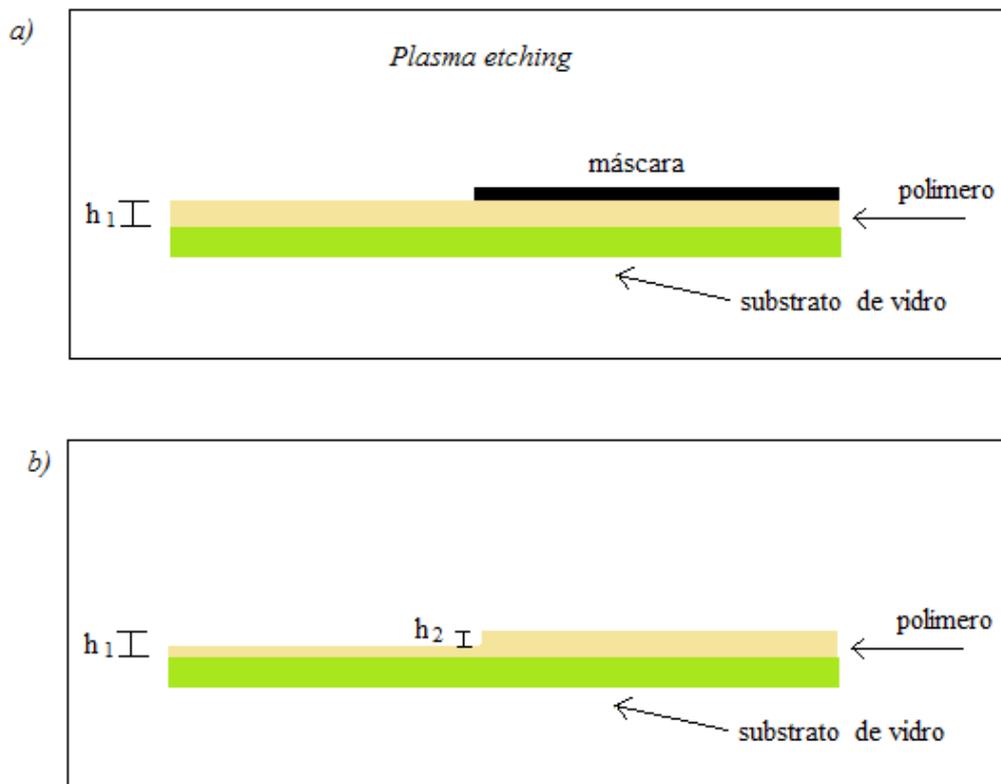


Figura 26 – Em a) antes do ataque “etching”, b) h_2 é a espessura corroída no polímero após o ataque “etching”.

4.3.4 – Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes poliméricos tratados e não tratados por IIP foram investigados por processos de indentação mecânica que resultaram no estudo da dureza e módulo de elasticidade. A investigação da dureza e do módulo de

elasticidade foi feita através de um sistema nanoindentador *Hysitron Triboindenter* automatizado, alocado no grupo de Plasmas Tecnológicos do Campus da UNESP em Sorocaba. Este sistema é composto por uma plataforma móvel XYZ, um indentador de diamante com ponta piramidal, um transdutor e um sistema microscópico. A aquisição dos dados e controle do equipamento é feita por um computador. Na figura 27 mostra-se a fotografia do sistema *Hysitron Triboindenter*.



Figura 27 – Fotografia do sistema *Hysitron Triboindenter*.

Nesse sistema, o transdutor capacitivo de três placas é usado como controlador e sensor do equipamento, permitindo que uma força seja aplicada eletrostaticamente, enquanto o deslocamento é medido simultaneamente pela variação na capacitância. As propriedades mecânicas das amostras foram avaliadas por meio estatístico com medições em oito posições diferentes para cada filme fino avaliado. Para estas medidas, os substratos foram lâminas de silício planas e polidas, medindo 1,0 x 1,0 x 0,05 cm.

4.3.5 – Corrosão por *etching*

Os filmes finos com e sem implantação foram submetidos a um plasma em ambiente reativo de oxigênio, no mesmo reator onde eles foram depositados e tratados por IIP. O plasma rico em oxigênio atômico provoca reações químicas entre os átomos de oxigênio e as superfícies das amostras, promovendo remoções gradativas de materiais das superfícies dos filmes reduzindo suas espessuras.

Para esta investigação, os filmes foram recobertos parcialmente com máscaras de lâminas de vidro, protegendo parte de sua superfície e deixando parte restante exposta ao plasma. O ataque químico forma um degrau no filme, ao ser removida a máscara. A medida da altura ou espessura do degrau foi feita por perfilometria. Logo, a taxa de corrosão R pode ser determinada através do coeficiente espessura corroída em função do tempo de exposição ao plasma.

4.3.6 – Estudo da Molhabilidade

Foi utilizado um goniômetro *Hammé-Hart 300*, do grupo de Plasmas e Aplicações da FEG/UNESP, para estudar a interação das superfícies dos filmes finos poliméricos com substância líquida tipo água deionizada, e assim permitir avaliar seu caráter molhável por meio de medidas de ângulo de contato. O sistema de medição é composto por uma plataforma para colocação da amostra, uma seringa calibrada para colocação do líquido, um computador e uma câmera CCD. Na figura 28 mostra-se a fotografia deste sistema.

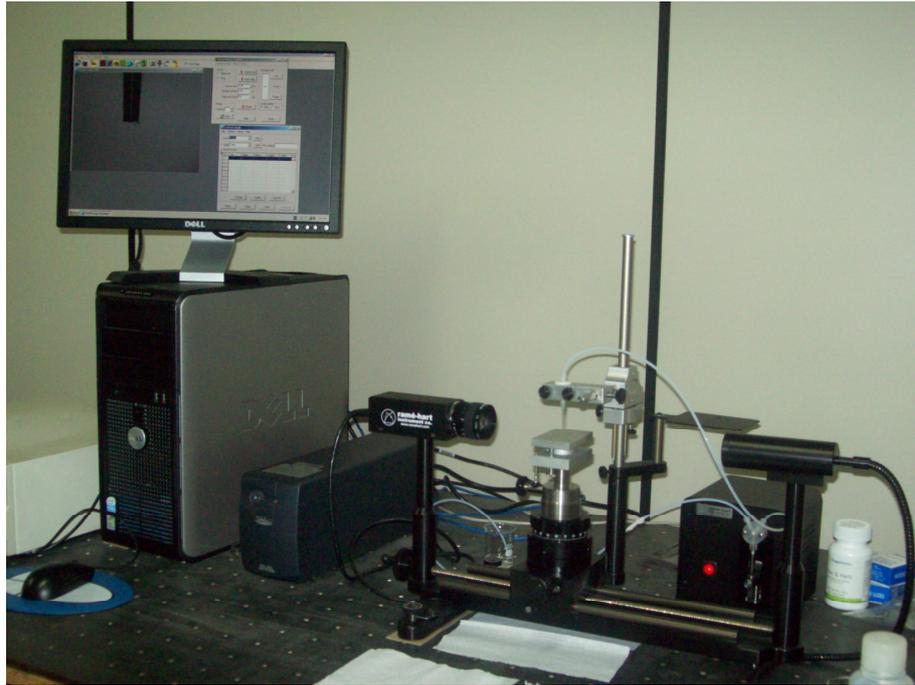


Figura 28 – Sistema utilizado para medição da molhabilidade dos filmes.

As imagens das gotas sobre as superfícies dos filmes finos poliméricos tratados e não tratados por IIP são capturados pela câmera e analisadas pelo programa fornecido pelo fabricante do equipamento. Para avaliar as medidas dos ângulos de contato, elas foram realizadas 20 vezes em cada amostra de modo a se obter uma precisão na avaliação estatística.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - ESTRUTURAS MOLECULARES E COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DOS POLÍMEROS OBTIDOS DO HMDSN SEM E COM A IIP.

5.1.1 – Estrutura Molecular

O estudo da estrutura molecular dos polímeros foi feito por meio da espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier utilizando a técnica de reflexão, sendo os polímeros depositados em lâminas de vidro recobertas por filme fino de alumínio, evaporado termicamente. A estrutura molecular do monômero hexametildissilazano (HMDSN) foi investigada pela mesma técnica. No entanto, o HMDSN estava no estado líquido e inserido numa célula de brometo de potássio - KBr.

A figura 29 mostra respectivamente as estruturas moleculares do monômero (HMDSN líquido) e do filme fino polimérico obtido da polimerização a plasma do HMDSN denominado PPHMDSN. Todos os polímeros obtidos via plasma do HMDSN apresentaram espessura em torno de 2950 Å, antes de serem submetidos ao processo IIP.

Neste caso particular, o espectro infravermelho do PPHMDSN, foi feito pela técnica de absorção, tão logo o polímero foi retirado do reator e transportado até o espectrofotômetro em câmara de vácuo especial. Em todos os outros casos de investigação das estruturas moleculares, os filmes foram mantidos em reservatórios de vidro na pressão ambiente, e suas estruturas analisadas por reflexão.

A tabela 4 (SCHEINMANN, 1970) apresenta as posições das absorções e suas respectivas denominações tanto para o monômero HMDSN quanto para um filme típico PPHMDSN.

Tabela 4 – Posições das absorções infravermelhas e suas denominações:

(v) - estiramento, (ρ) - balanço, (δ) - deformação, (ω) – leque, (a) – assimétrico e (s) – simétrico.

Material	Absorção (cm ⁻¹)	Denominação
Monômero HMDSN	3381	v (N-H)
	2956	v _a (C-H) em Si-CH ₃
	2898	v _s (C-H) em CH ₃
	1400	δ _a (C-H) em Si-CH ₃
	1254	δ _s (C-H) em Si-CH ₃
	1182	δ (N-H)
	934	v _a (Si-N-Si)
	851, 842	ρ(CH ₃) em Si-(CH ₃) ₃
	755 - 618	v(Si-C)
Filme PPHMDSN	3400	v(O-H)
	3370	v(N-H)
	2956	v _a (C-H) em CH ₃
	2928	v _a (C-H) em CH ₂
	2902	v _s (C-H) em CH ₃
	2856	v _s (C-H) em CH ₂
	2125	v(Si-H)
	1705	v(C=O); (C=C)
	1600	v(C=N)
	1430	δ _a (CH ₂) em Si-CH ₂ -CH ₂ -Si
	1400	δ _a (CH ₃)
	1350	δ _a (CH ₂) em Si-CH ₂ -Si
	1254	δ _s (CH ₃) em Si-CH ₃
	1180	δ (N-H)
	1100-1000	v _a (Si-O-Si); v _a (Si-O-C)
	1030	ω(CH ₂) em Si-(CH ₂) _n - Si
	920-900	v _a (Si-N-Si)
840	ρ(CH ₃) em Si-(CH ₃) _n , n=2,3	
792	ρ(CH ₃) em Si-(CH ₃) _n , n=1,2	
900-500	v(Si- C)	

Na figura 29 são comparados os espectros moleculares do monômero HMDSN e do filme PPHMDSN. Do monômero foram identificadas as bandas de absorção envolvendo Si-CH₃, Si-N-Si e N-H presentes na estrutura química do HMDSN, mostrada na fórmula estrutural, conforme expressão 32 da Metodologia Experimental. Conforme apresentado na figura 29 e na tabela 4, há uma ligeira alteração nas posições das bandas de absorções características do monômero e aquelas encontradas no PPHMDSN. Além disto, o PPHMDSN contém outras absorções não presentes no monômero, tais como:

- Absorções Si-CH₂-Si ou Si-CH₂-CH₂-Si (2928, 1430, 1350, 1030, 790 cm⁻¹) e Si-H (2125 cm⁻¹);
- Absorções O-H (3400 cm⁻¹), C=O (1705 cm⁻¹) e Si-O-Si (1100-1000 cm⁻¹) .

Para explicar as diferenças entre as estruturas moleculares do HMDSN e do PPHMDSN deve se levar em consideração que o mecanismo de polimerização a plasma é extremamente complexo. Nele as moléculas do HMDSN sofrem intensa fragmentação e, em decorrência geram espécies ativas que irão se recombinar e propiciar a formação de polímeros. As diferentes absorções contidas no espectro infravermelho do PPHMDSN, listadas na tabela 4, indicam que o filme polimérico apresenta uma estrutura bem mais complexa, envolvendo um número maior e mais diversificado de ligações químicas ao ser comparado com a estrutura do monômero HMDSN. O espectro indica também a presença de átomos de oxigênio na estrutura química do PPHMDSN que estão ausentes no espectro infravermelho do HMDSN e em sua fórmula estrutural química. A presença de oxigênio no PPHMDSN através das ligações O-H (3400 cm⁻¹), C=O (1705 cm⁻¹) e Si-O-Si (1100-1000 cm⁻¹) pode ser creditada a duas vias. A primeira delas, dentro do reator e durante o próprio processo de polimerização. Por esta via, oxigênio residual e/ou vapor d'água adsorvido nas paredes e regiões internas do reator, juntamente com o monômero HMDSN, participam em conjunto do processo de polimerização, gerando recombinações entre átomos de oxigênio com átomo de carbono, hidrogênio e silício, vindo a participar da estrutura do PPHMDSN.

A segunda via ocorre quando o PPHMDSN é retirado do reator. Nela existe a probabilidade de oxigênio do meio ambiente se ligar quimicamente ao PPHMDSN,

pois, como foi discutido no mecanismo de polimerização, um polímero a plasma é formado principalmente por recombinações entre radicais livres (YASUDA, 1985). Estes radicais podem ser de curta ou longa duração, internos ou externos à superfície polimérica e assim favorecendo a ligação dos mesmos com átomos de oxigênio.

As figuras 30, 31 e 32 mostram, respectivamente, as estruturas moleculares do PPHMDSN modificadas pela implantação de íons de argônio, hélio e nitrogênio através do processo IIP, com tempos de implantações que variaram de 15 a 60 minutos.

As denominações para os modos vibracionais presentes nos espectros infravermelhos destas figuras são aqueles descritos para o PPHMDSN da tabela 4. As figuras 30 e 31 não apresentaram nenhum modo vibracional entre argônio ou hélio ligado a qualquer espécie química do polímero, fato justificado pela ausência de reatividade química destes elementos. Na figura 32, os grupos funcionais do PPHMDSN também foram mantidos os mesmos, salientando que a implantação de íons de nitrogênio por IIP no PPHMDSN não gerou nenhum tipo de ligação nova no polímero.

Por outro lado, a IIP de argônio, hélio e nitrogênio promoveu modificações estruturais no polímero, uma vez que foram observadas mudanças nas intensidades relativas de vários tipos de ligações químicas presentes no mesmo. O aumento do tempo de implantação de 15 a 60 minutos na IIP também foi determinante para modificar as intensidades relativas das ligações químicas sem, no entanto, gerar novas ligações.

As modificações na estrutura molecular do PPHMDSN em função de mudanças nas intensidades relativas dentro de uma mesma banda de absorção ou bandas diferentes, podem ser atribuídas a três efeitos concomitantes decorrentes do processo de implantação iônica que são: quebra nas cadeias, insaturação e ramificação/entrelaçamento provenientes do impacto de íons energéticos com o material alvo que é o polímero (HONDA, 2008).

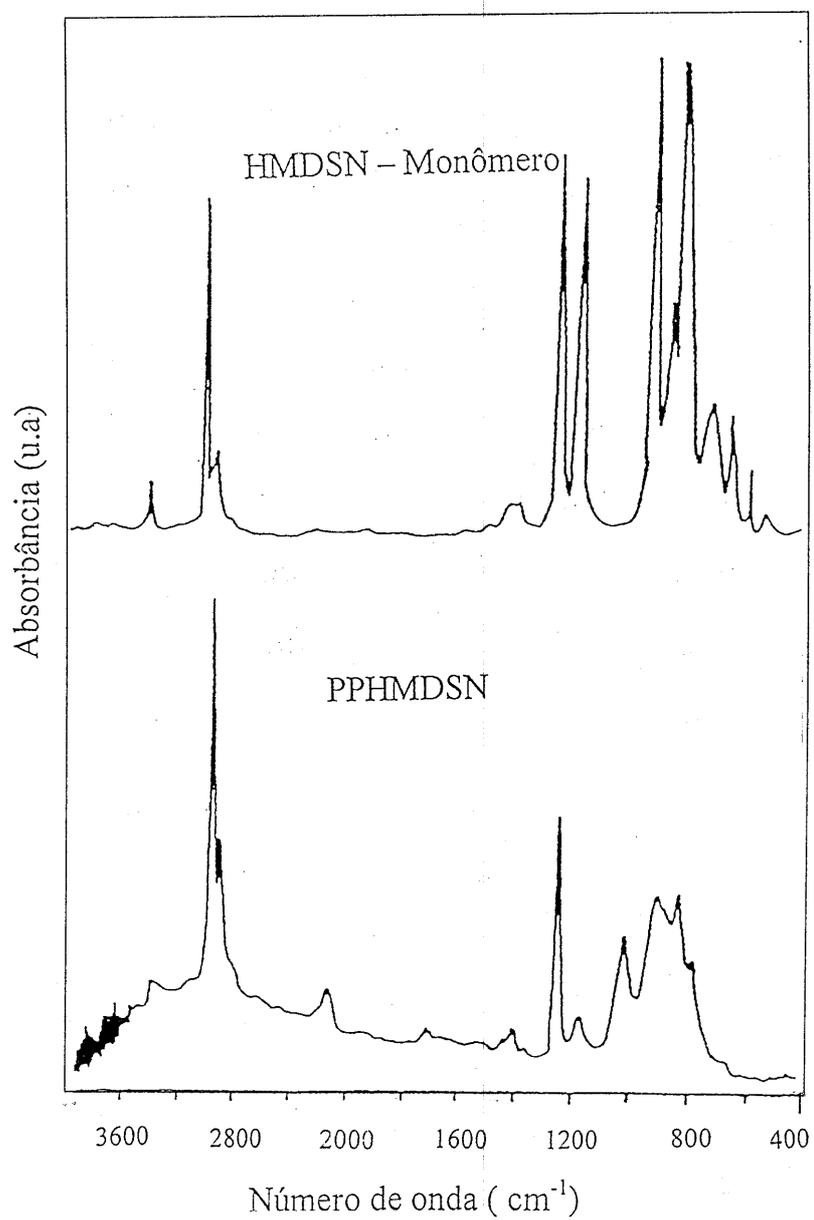


Figura 29 – Espectros infravermelhos do HMDSN líquido e do PPHMDSN obtidos neste trabalho.

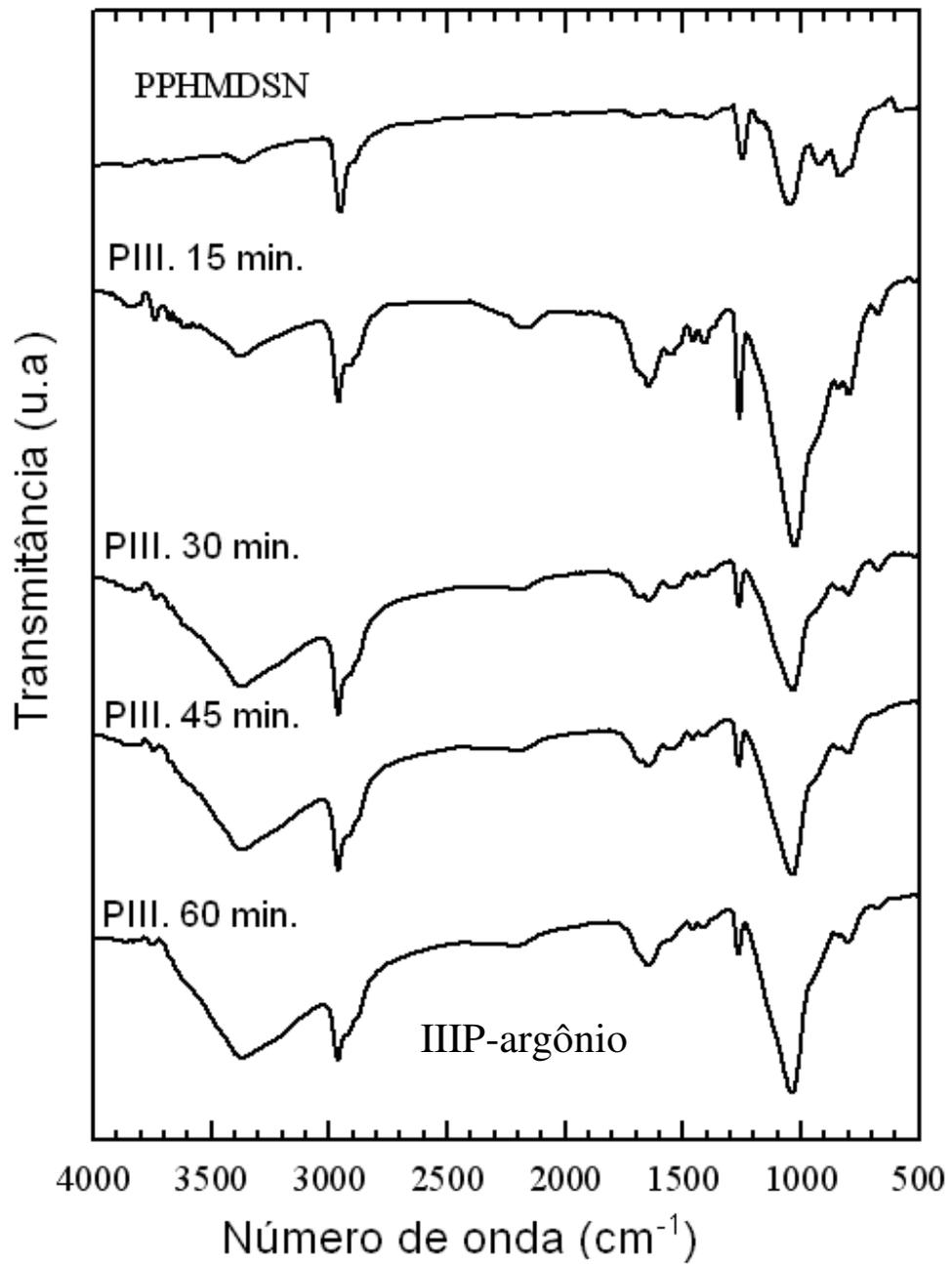


Figura 30 – Espectros infravermelhos do PPHMDSN tratados por IIP de argônio, em função do tempo de implantação iônica.

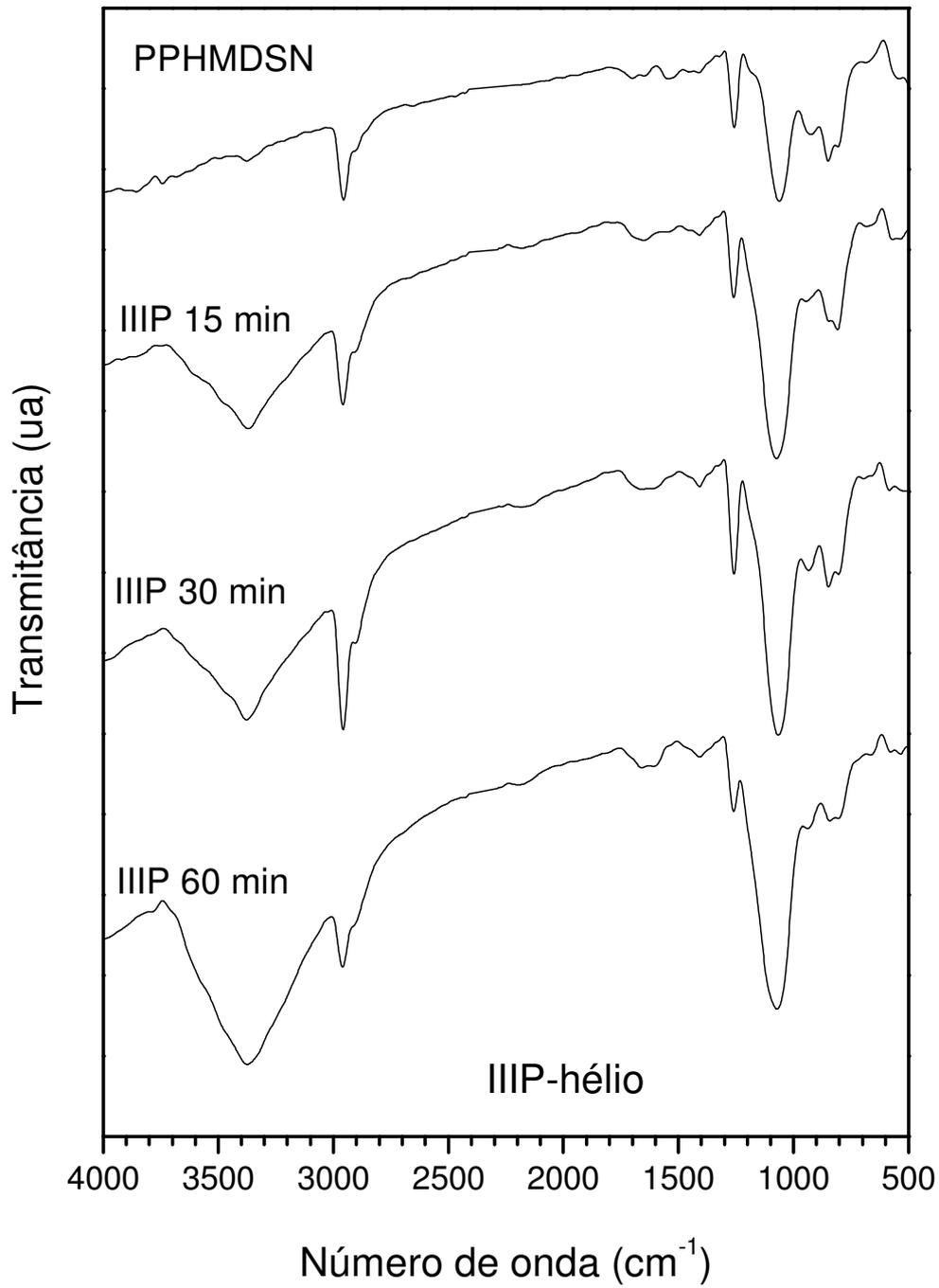


Figura 31 – Espectros infravermelhos do PPHMDSN tratados por IIIIP de hélio, em função do tempo de implantação iônica.

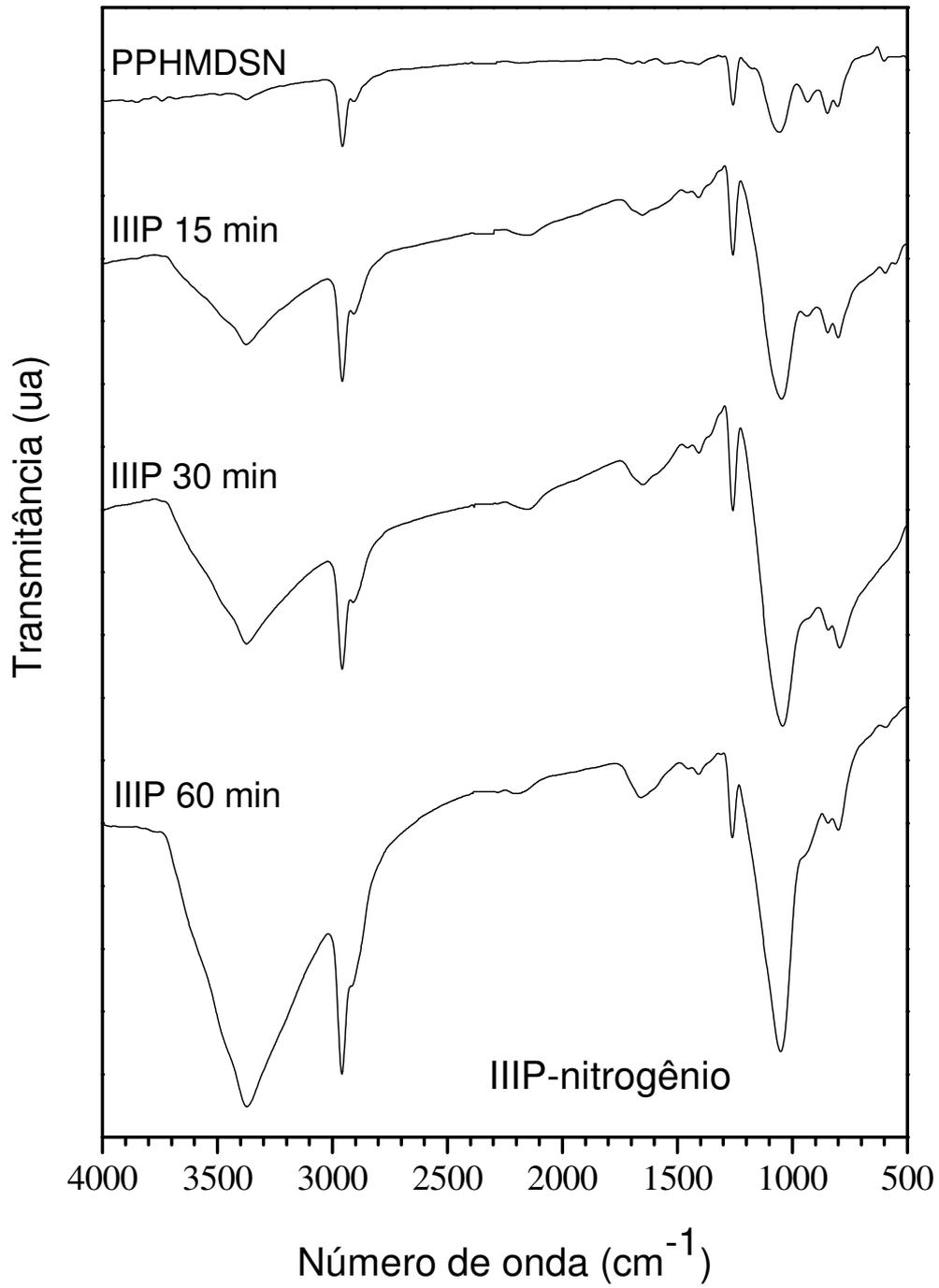


Figura 32 – Espectros infravermelhos do PPHMDSN tratados por IIP de nitrogênio, em função do tempo de implantação iônica.

Em materiais poliméricos contendo ligações com átomos de hidrogênio, elas são preferencialmente atacadas, e átomos de hidrogênio perdidos, pois muitos deles estão em estado de terminação de cadeias. Além disso, suas energias de ligações com qualquer outro elemento da cadeia são mais fracas, comparadas a outras espécies químicas ligadas (MOTA, 1992). Estas perdas ou reduções de hidrogênio no PPHMDSN induz o surgimento de ligações pendentes no mesmo. Estas ligações pendentes podem se recombinar através de processos de insaturação tais como duplas ligações entre átomos de carbono ou entre átomos de carbono e outras espécies presentes na estrutura polimérica. As ligações do tipo C=C, C=O e C=N em torno de 1650 cm^{-1} se sobrepõem dificultando a separação das mesmas. O entrelaçamento e a ramificação das cadeias via IIP pode ocorrer também em função de ligações pendentes, geradas pela implantação iônica. Neste caso pode haver decréscimo de mobilidade entre as cadeias. Estes fatores tendem a aumentar a densidade dos filmes PPHMDSN, tornando suas estruturas mais compactas e coesas enquanto suas espessuras diminuem com o aumento do tempo de implantação iônica por IIP, como será mostrado adiante.

5.1.2 – Composição Química

As composições químicas dos filmes PPHMDSN reveladas por espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (XPS) mostraram a presença de carbono, nitrogênio, silício e oxigênio nas amostras tratadas e não tratadas por IIP. O hidrogênio isoladamente não apareceu nos espectros XPS, pelo fato desta técnica não poder revelar este elemento químico presente no PPHMDSN que pode ser observado anteriormente através de suas ligações químicas com outros elementos via espectroscopia infravermelha.

A figura 33 mostra um espectro survey típico do PPHMDSN antes do processo de implantação iônica, onde o carbono 1s se encontra entre 284,8 a 288,9 eV, o oxigênio entre 503,9 a 534,6 eV, o nitrogênio de 397,8 a 402,7 eV e o silício de 102,2 a 103,6 eV.

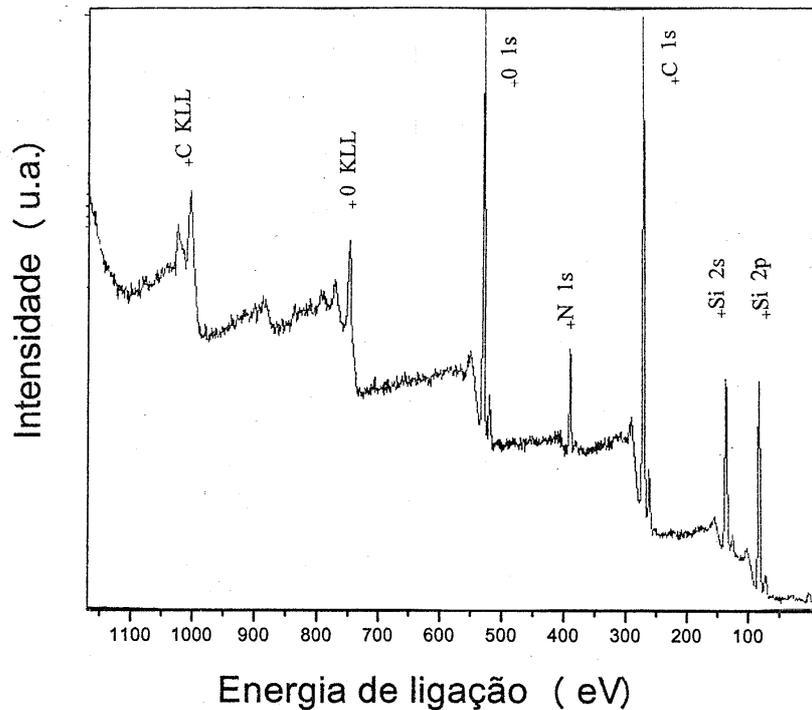


Figura 33 – Espectro survey do PPHMDSN sem implantação iônica.

Ressalta-se inicialmente, neste espectro, a presença marcante do elemento químico oxigênio, que não faz parte da estrutura molecular química do monômero HMDSN, mas se encontra no PPHMDSN. Este elemento se mostrou ligado a carbono, silício, hidrogênio e nitrogênio, conforme discutido na espectroscopia infravermelha. Assim, a investigação por XPS complementa a análise infravermelha. O oxigênio nela observado e presente no polímero é proveniente do próprio ambiente do plasma, como espécie residual ou aderida ao reator na forma atômica/molecular ou como vapor d'água, que faz parte do processo de polimerização juntamente com o monômero como foi discutido na espectroscopia infravermelha. Ainda, como já abordado, o

oxigênio pode ter sido incorporado ao polímero ao contato do mesmo com o ambiente, pós-polimerização.

Para os filmes PPHMDSN implantados por IIP de hélio, nitrogênio e argônio, os espectros XPS survey apresentaram os mesmos elementos químicos da estrutura do PPHMDSN sem implantação. Contudo, com intensidades e proporções diferentes, dependendo do tempo de implantação iônica e do tipo de íon implantado.

A tabela 5 apresenta um resumo das energias de ligação dos principais picos fotoelétricos, no qual as percentagens entre parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico e a tabela 6, os valores das concentrações em percentagem atômica.

O pico C 1s foi decomposto em duas componentes para o filme implantado a plasma de nitrogênio por 60 minutos. O componente com maior intensidade, na faixa de 284,8 eV a 289 eV, corresponde a ligações C-C e C-H; os componentes a aproximadamente 286,5 e na faixa de 288 a 289 eV correspondem, respectivamente, a C-O e C=O. As ligações: C-C correspondem a um estado híbrido sp^2 , C-O a sp^2 e C=O a sp^3 (BRIGGS, 1990).

O pico O 1s foi decomposto em três componentes, exceto para o filme sem implantação. O componente mais intenso, a aproximadamente 532,5 eV, corresponde a SiO_2 e/ou C-O; o componente a aproximadamente 531 eV está associado a C-O, e o componente a mais alta energia de ligação, a O-H.

O pico N 1s foi decomposto em uma componente, para o filme sem implantação, em dois e ou três componentes, para os filmes que sofreram implantação a plasma. O componente a aproximadamente 398 eV pode estar associado a Si-N; o componente a aproximadamente 400 eV corresponde a C-N, e o componente a maior energia de ligação, provavelmente a N-O (WATTS, 2003).

O pico Si 2p foi decomposto em duas componentes apenas para o filme sem implantação, com o componente a menor energia de ligação correspondendo a Si-N e/ou Si-C e o componente a maior energia de ligação, a SiO_2 . Os filmes com implantação a plasma apresentaram apenas o componente relativo a SiO_2 .

Tabela 5 – Energias de ligação (em eV) e as razões iônicas.

Amostra	Energia de Ligação (eV)			
	C 1s	O 1s	N 1s	Si 2p
Sem implantação	284,89 (95%)	532,4 (94%)	398,4	102,2 (90%)
	286,5 (5%)	533,9 (6%)		103,6 (10%)
Implantação He, 15 min.	284,8 (75%)	531,4 (8%)	398,4 (25%)	103,4
	286,5 (19%)	532,5 (84%)	400,2 (75%)	
	288,3 (6%)	533,7 (8%)		
Implantação He, 30 min.	284,8 (79%)	531,0 (7%)	398,7 (37%)	103,4
	286,7 (15%)	532,5 (87%)	400,3 (52%)	
	288,6 (6%)	533,9 (6%)	402,5 (11%)	
Implantação He, 45 min.	284,8 (78%)	530,9 (7%)	398,8 (36%)	103,4
	286,6 (14%)	532,5 (87%)	400,4 (49%)	
	288,9 (8%)	534,0 (6%)	402,7 (15%)	
Implantação He, 60 min.	283,2 (4%)	530,9 (9%)	399,5 (72%)	103,3
	284,8 (75%)	532,5 (87%)	402,2 (28%)	
	286,6 (16%)	534,1 (4%)		
	288,8 (5%)			
Implantação N ₂ , 15 min.	284,8 (79%)	531,1 (8%)	398,9 (28%)	103,4
	286,6 (14%)	532,6 (85%)	400,5 (59%)	
	288,4 (7%)	533,9 (7%)	402,3 (14%)	
Implantação N ₂ , 30 min.	284,8 (76%)	531,1 (10%)	398,4 (32%)	103,3
	286,6 (17%)	532,5 (85%)	400,1 (68%)	
	288,6 (7%)	534,0 (5%)		
Implantação N ₂ , 45 min.	284,8 (85%)	530,9 (9%)	398,2 (20%)	103,4
	286,7 (12%)	532,5 (87%)	400,3 (80%)	
	288,8 (3%)	533,9 (4%)		
Implantação N ₂ , 60 min.	282,9 (4%)	530,8 (9%)	398,8 (25%)	103,3
	284,8 (71%)	532,4 (83%)	400,2 (52%)	
	286,5 (16%)	533,6 (8%)	402,1 (23%)	
	288,4 (7%) / 290,2 (2%)			
Implantação Ar, 30 min.	284,8 (80%)	530,9 (10%)	398,6 (16%)	103,3
	286,5 (14%)	532,4 (79%)	400,1 (69%)	
	288,5 (6%)	533,6 (11%)	402,4 (15%)	
Implantação Ar, 45 min.	284,8 (79%)	530,7 (14%)	397,8 (13%)	103,2
	286,7 (13%)	532,3 (82%)	399,9 (70%)	
	288,8 (8%)	533,8 (4%)	401,8 (17%)	
Implantação Ar, 60 min.	284,8 (81%)	530,8 (16%)	398,9 (17%)	103,2
	286,5 (14%)	532,3 (80%)	400,2 (55%)	
	288,7 (5%)	534,0 (4%)	402,0 (28%)	

Tabela 6 – Concentração (em porcentagem atômica)

Amostra	Concentração (% atômica)			
	C	O	N	Si
Sem implantação	54,13	19,23	6,35	20,31
Impl. He 15 min.	15,23	61,83	2,08	20,86
Impl. He 30 min.	12,35	63,53	1,57	22,54
Impl. He 45 min.	12,32	63,75	1,03	22,89
Impl. He 60 min.	12,00	64,50	0,94	22,56
Impl. N ₂ 15 min.	20,43	57,55	1,47	20,56
Impl. N ₂ 30 min.	15,63	61,66	1,07	21,65
Impl. N ₂ 45 min.	15,43	60,38	1,02	23,17
Impl. N ₂ 60 min.	12,65	63,93	1,05	22,38
Impl. Ar 30 min.	20,99	57,31	1,13	20,57
Impl. Ar 45 min.	20,15	58,76	1,15	19,95
Impl. Ar 60 min.	23,11	56,70	1,33	18,85

As figuras 34, 35 e 36 são provenientes das proporções do carbono C, 1s da tabela 5. A figura 34 mostra o comportamento das concentrações das espécies C-C e C-H em função do tempo de implantação iônica por IIP, lembrando que elas se sobrepõem na mesma região de energia. Para todos os três tipos de íons implantados, observou-se uma queda na concentração das espécies C-C e/ou C-H para maiores tempos de implantação. A ligação C-C não pertence à estrutura molecular do monômero HMDSN, mas está presente no PPHMDSN. Contudo, tanto C-C como C-H, ligações tipo sp^2 se encontram no PPHMDSN como mostrou a espectroscopia infravermelha. A ligação C-H é normalmente ligação tipo terminal, ou seja, ela encerra uma cadeia ou parte de uma cadeia. Assim, a redução na concentração das ligações carbono-hidrogênio em função do aumento do tempo de implantação iônica induz a uma redução de hidrogênio nos polímeros.

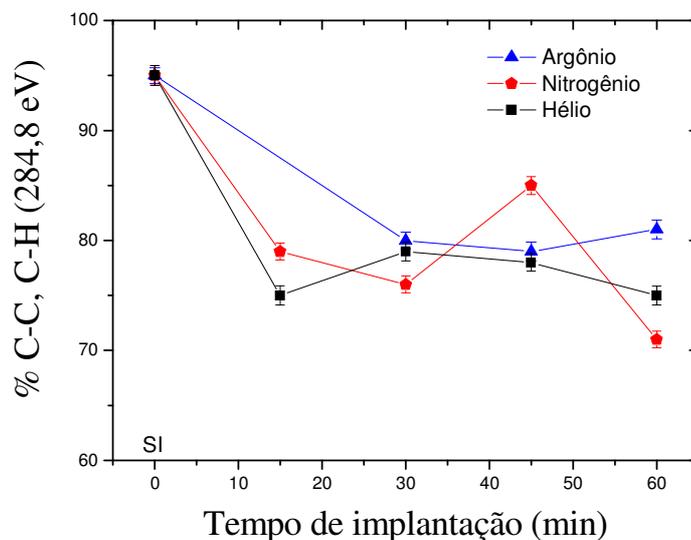


Figura 34 – Concentrações das espécies C-C, C-H em função do tempo de implantação por IIP.

Os impactos dos íons com a superfície polimérica ou no interior dela promovem fragmentações moleculares e/ou atômicas liberando hidrogênio mais facilmente que outro tipo de átomo, pois sua energia de ligação é mais fraca. O polímero a plasma, como já foi discutido é formado principalmente por radicais livres (YASUDA, 1985), logo o impacto dos íons por IIP no PPHMDSN transfere energia para o mesmo, aumentando seu número de radicais livres e favorecendo reações de reagrupamentos entre eles, contribuindo para que as cadeias poliméricas se ramifiquem e entrelacem em maior proporção, ramificando e reticulando o PPHMDSN. Efeito semelhante a este também foi observado por Santos (SANTOS; et al., 2004) ao implantar íons de nitrogênio, argônio e hélio por IIP, na matriz de filmes finos vindos da polimerização a plasma de acetileno.

A figura 35 mostra o aumento das concentrações C-O no PPHMDSN quando o tempo de IIP é aumentado entre 0 e 15 minutos; após este valor elas são pouco afetadas. Aqui, deve-se considerar também o fato da existência dos radicais livres nos polímeros.

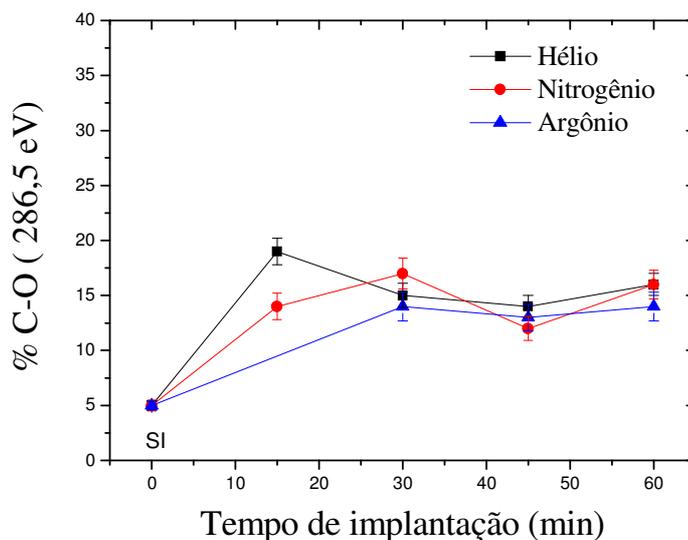


Figura 35 – Concentrações da espécie C-O em função do tempo de IIP.

O impacto energético entre os íons a serem implantados e a matriz do PPHMDSN ao liberar hidrogênio, favorece que estas ligações se tornem pendentes e capturem oxigênio no próprio ato do processo de implantação dentro do reator, ou ainda, o impacto deixa ligações pendentes no PPHMDSN que irão se recombinar quando estes polímeros estiverem expostos ao meio ambiente. Valores aproximadamente constantes de C-O nos polímeros após 15 minutos de implantação podem estar associados a saturações nas ligações pendentes.

Na figura 36, quando se comparam valores de concentração C=O no PPHMDSN, suas proporções flutuam em torno de uma média entre 3 a 8% para tempos de IIP de 15 a 60 minutos, para os três diferentes íons. A análise XPS não apresentou valores para o PPHMDSN sem implantação (SI), ou melhor, sem implantação, na energia de 288,8 eV para a deconvolução do C 1s. Assumindo a baixa presença de C=O no PPHMDSN sem tratamento, conforme ponto SI próximo de zero na figura 36, o comportamento em função do tempo de IIP para C=O no PPHMDSN é crescente, gerando ligações insaturadas tipo sp^3 com a captura de oxigênio por parte das ligações

pendentes, o que contribuiu para um aumento de reticulações da estrutura do PPHMDSN pós implantação iônica.

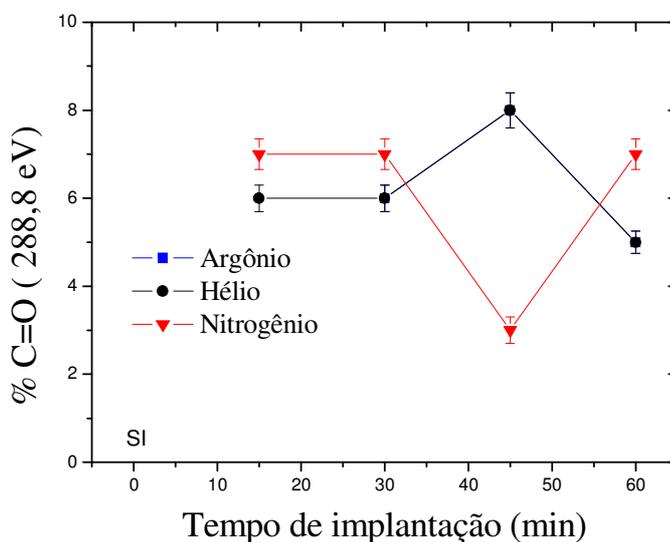


Figura 36 – Concentrações da espécie C=O em função do tempo de IIP.

Da tabela 6 foram construídas as figuras 37, 38 e 39 que correspondem respectivamente às concentrações relativas totais dos elementos nitrogênio, carbono e oxigênio presentes no PPHMDSN antes e após implantação iônica. Ressalva-se que tanto os átomos de nitrogênio, os de carbono bem como os de oxigênio podem estar presentes nos polímeros em diferentes estados de energia de ligação. Isto implica que o nitrogênio, por exemplo, pode ligar-se a silício, a hidrogênio, a carbono, etc. O carbono pode estar ligado a hidrogênio, a silício, a oxigênio, a outro carbono, etc. Observa-se nas figuras 37, 38 e 39 que as concentrações relativas totais do nitrogênio, carbono e oxigênio ligados, foram fortemente influenciadas até os 15 primeiros minutos de tempo de IIP e se mantiveram estáveis a partir deste tempo.

Na implantação utilizando íons de argônio a estabilização mostrada nos gráficos foi em torno de 30 minutos, pois não foram feitas análises XPS para implantações de

amostras a 15 minutos. Logo, as principais modificações estruturais e composicionais devem ter ocorrido nas primeiras camadas das estruturas poliméricas e com menor intensidade nas camadas mais profundas do PPHMDSN, salienta-se que todos os polímeros para iniciar a IIP partiram da mesma espessura.

A concentração de nitrogênio total nas amostras é pequena, como pode ser visto na tabela 6 e ela se reduz ainda mais, mediante o efeito IIP, mesmo utilizando o próprio nitrogênio como íon de bombardeio. A figura 37 mostra esta tendência de queda. Desta forma, o nitrogênio que é liberado do PPHMDSN pode ter sido consumido pelo plasma IIP na forma atômica ou reagrupando quimicamente via “etching” com outra espécie do polímero durante a IIP e deixando o reator pelo sistema de vácuo.

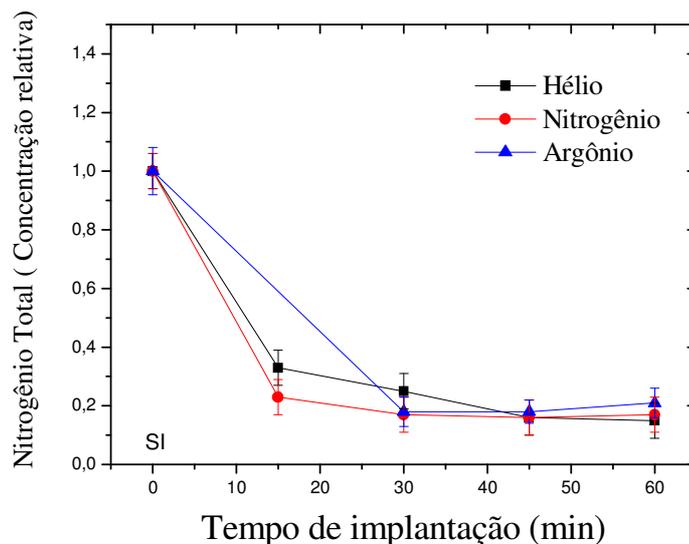


Figura 37 – Concentração de nitrogênio total no PPHMDSN antes e após implantação iônica.

A figura 38 mostra perda da concentração de carbono total no PPHMDSN após ele ter sido submetido ao processo IIP de nitrogênio, hélio ou argônio. As razões para esta perda são semelhantes às apresentadas para a perda do nitrogênio evidenciada na figura 37. Os íons ao colidirem com o PPHMDSN durante a IIP, depositam energia na

matriz polimérica propiciando entre outros fatores a liberação de carbono das mesmas, que não voltam a fazer parte da estrutura polimérica. Parte considerável do carbono foi expelido pelo sistema de vácuo na forma atômica ou molecular, ao reagir com algum outro elemento tipo oxigênio, formando CO_2 , por exemplo, e se tornando volátil.

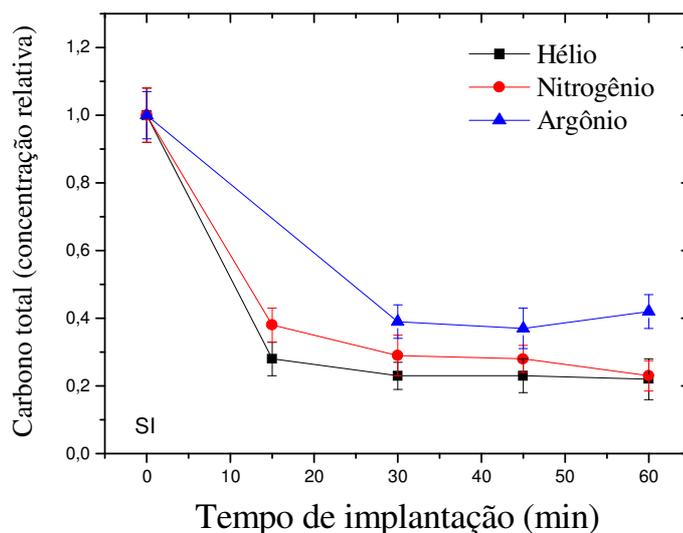


Figura 38 – Concentração do carbono total no PPHMDSN antes e após implantação iônica.

Enquanto nitrogênio e carbono tiveram suas concentrações relativas diminuídas pelo processo IIP, a concentração de oxigênio foi aumentada no PPHMDSN como mostra a figura 39. Observa-se nesta figura um abrupto crescimento na concentração de oxigênio no PPHMDSN até os primeiros 15 minutos de implantação, com íons de hélio e nitrogênio e mesmo tipo de comportamento até 30 minutos para íons de argônio. Ressalta-se novamente que não foi feita análise XPS para o PPHMDSN implantado a 15 minutos com argônio. A partir destes tempos de implantação a concentração relativa total de carbono no PPHMDSN quase não foi afetada. Reforça-se como discutido anteriormente, que as camadas mais externas do polímero são mais fortemente afetadas pelo processo IIP e a partir de certo tempo de interação a energia

dos íons colidentes é drasticamente diminuída. Ao ser diminuída, sua interação com a matriz polimérica provoca pouca alteração composicional ou estrutural na mesma.

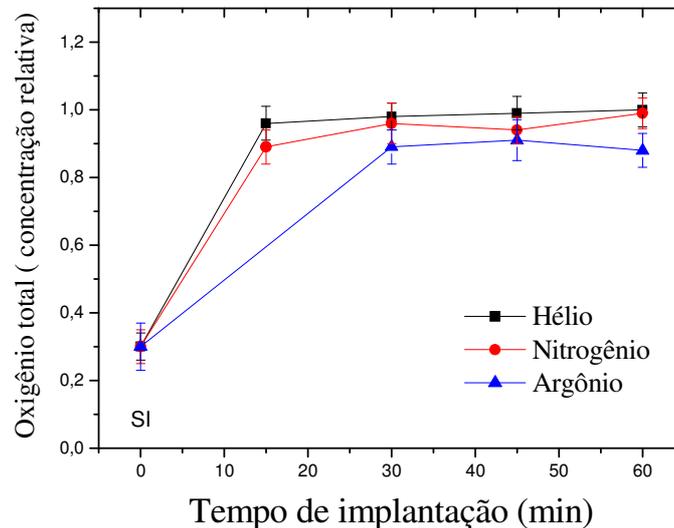


Figura 39 – Concentração do oxigênio total no PPHMDSN antes e após implantação iônica.

Como se sabe, (SANTOS; et al., 2004) a energia depositada pelos íons em materiais poliméricos causa, entre outros processos, a quebra de ligações químicas. Estas quebras resultam na liberação de átomos de hidrogênio, normalmente posicionados nas terminações das cadeias e grupos laterais. Grupos contendo átomos de carbono, nitrogênio e silício também podem ser liberados, porém com probabilidades menores de ocorrer por estarem mais fortemente ligados que os átomos de hidrogênio. Assim podem ocorrer vários tipos de ligações pendentes no PPHMDSN que favorecerem ligações entre elas e o oxigênio durante o processo IIP ou fora dele, quando as amostras são colocadas em contato com o ambiente. Daí a captura de oxigênio pelo PPHMDSN e sua crescente concentração relativa quando submetidos ao processo IIP.

5.2 – PROPRIEDADES ÓTICAS – ÍNDICE DE REFRAÇÃO

As figuras 40, 41 e 42 mostram respectivamente o comportamento do índice de refração em função do tempo de implantação por IIP de argônio, nitrogênio e hélio no PPHMDSN.

No início deste trabalho de pesquisa, a fonte de implantação iônica operava na tensão de 30 kV negativos e frequência de pulso de 100 Hz. A partir dela foram implantados íons de argônio ao PPHMDSN. Como parte dos primeiros resultados, foi investigado o índice de refração em função do tempo de implantação por IIP destes íons, cujo resultado consta da figura 40.

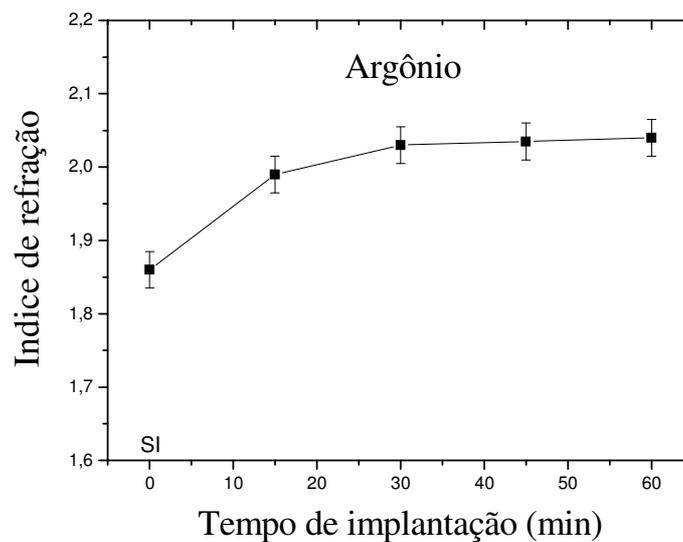


Figura 40 - Índice de refração no PPHMDSN tratado por IIP de argônio.

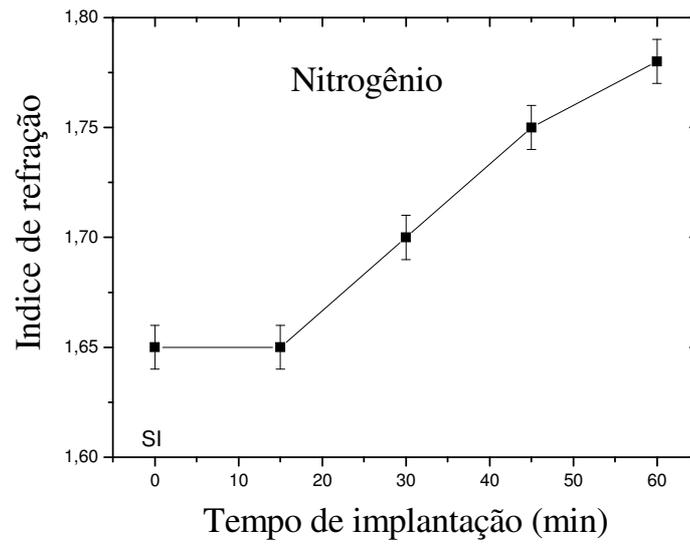


Figura 41 - Índice de refração no PPHMDSN tratado por IIP de nitrogênio.

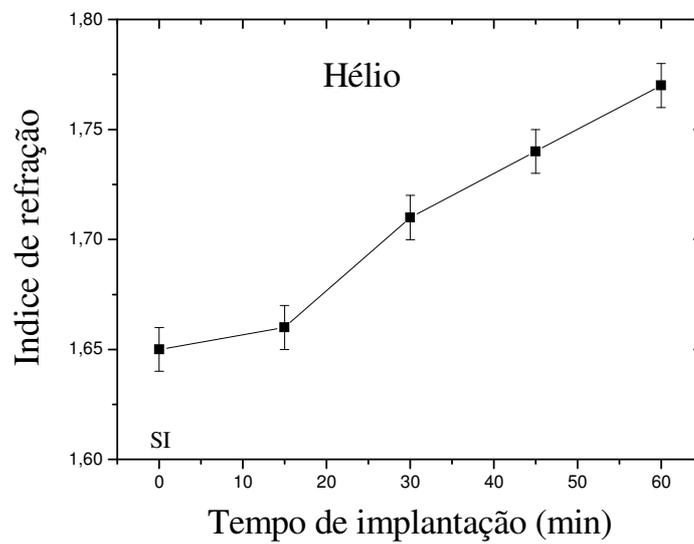


Figura 42 - Índice de refração no PPHMDSN tratado por IIP de hélio.

A investigação do índice de refração nas amostras PPHMDSN alteradas por IIP de argônio foram feitas no espectrofotômetro ultravioleta-visível do Departamento de Física da Faculdade de Ciências - UNESP – Bauru, no início deste trabalho, a fonte implantadora, operou em 30 kV negativos e 120 Hz de frequência de pulso. Esta fonte passou por problemas técnicos e foi operada durante a maior parte do trabalho a 25 kV negativos e 100 Hz de frequência de pulso. Em decorrência do problema foi necessário recalibrar os medidores de pressão do sistema de deposição e implantação iônica. Contudo, os resultados para o índice de refração foram aproveitados e novas medidas não foram realizadas para o comportamento do índice de refração com a fonte operando em conformidade com os parâmetros operacionais apresentados na Metodologia Experimental. Os índices de refração para o PPHMDSN com e sem exposição a IIP de nitrogênio e hélio foram medidos com o espectrofotômetro da UNICAMP, apresentado na Metodologia Experimental. Assim, ficam justificados valores de índice de refração mais elevados para o PPHMDSN sem tratamento e tratado com argônio, de acordo com os resultados da figura 40, em comparação com os apresentados nas figuras 41 e 42, em particular para o PPHMDSN não tratado que nos primeiros resultados apresentou índice de refração de 1,86. Deve-se esperar portanto, um aumento no índice de refração no PPHMDSN tratado por IIP de argônio em função do tempo de implantação, porém com valores menores que os apresentados na figura 40. Os valores dos índices de refração foram calculados para o comprimento de onda padrão de 628,64 nm. Para explicar os comportamentos destes índices de refração mostrados nas figuras 40, 41 e 42 deve-se considerar que implantações de íons em polímeros promovem modificações em seus centros de absorções, ocasionando mudanças em seus centros de cores (LEE, 1996, JOBANPUTRA, 2003; HONDA, 2008). Este efeito é acompanhado pela alteração gradual na tonalidade da coloração dos polímeros PPHMDSN tratados pelos íons de argônio, nitrogênio e hélio. Fato também observado por Santos, (SANTOS, 2004) ao implantar íons de argônio, nitrogênio e hélio em filmes obtidos da polimerização a plasma no vapor de benzeno.

Neste trabalho, o PPHMDSN sem implantação iônica mostrou-se transparente ao visível e, ao ser implantado por argônio, nitrogênio ou hélio, ele caminhou para ligeiramente translúcido acinzentado, aumentando em intensidade de coloração para

tempos de IIP mais elevados. Este comportamento pode ser explicado pela perda gradual de átomos de hidrogênio no PPHMDSN sob efeito do tratamento por IIP. Átomos de hidrogênio ligados a carbono estão principalmente vinculados a ligações tipo sigma (σ). Quanto maior o número da concentração de ligações σ num polímero, mais transparente ele é ao ultravioleta-visível, pois seu gap ótico é alto e com isto seu índice de refração é baixo (MOTA, 1992). À medida que o PPHMDSN é bombardeado por maiores tempos de implantação iônica, além de ele perder hidrogênio por impacto dos íons gerando quebras nas ligações terminais, envolvendo hidrogênio ligado a carbono, o aumento do tempo no processo IIP promove ainda maiores concentrações de ligações entre carbono-carbono e carbono-oxigênio. Fato também observado na análise XPS. Parte considerável destas ligações é transformada em ligações tipo π que diminuem o gap ótico e aumentam o índice de refração de um polímero a plasma conforme observado por Mota (MOTA, 1995).

O acréscimo destas ligações contribui para um aumento no empacotamento da estrutura do PPHMDSN de forma a torná-lo mais entrelaçado e ramificado, e com isto gerar mais espalhamento de luz em sua estrutura, responsável então pelo aumento de seu índice de refração para maiores tempos de IIP, para quaisquer dos íons implantados, argônio, nitrogênio ou hélio.

5.3 – AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DO PPHMDSN TRATADOS POR IIP – MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO

As superfícies de polímeros processados a plasma ou mesmo de polímeros sintetizados por vias químicas convencionais, quando submetidas a tratamentos por plasma ou métodos químicos, na maioria das vezes tendem a retornar ou se aproximar de sua forma inicial (SANTOS, 2004; CANTIM, 2006). Quando este fato ocorre sobre a superfície polimérica mantida em contato com o meio ambiente, este efeito é caracterizado como envelhecimento do polímero. No envelhecimento, os polímeros a

plasma de forma particular tendem a recuperar suas características iniciais, ou seja, aquelas existentes antes de algum tratamento (YASUDA, 1985).

As figuras 43, 44 e 45 mostram os comportamentos da variação do ângulo de contato em função da exposição ao meio ambiente num intervalo de seis semanas ou aproximadamente 45 dias, para PPHMDSN tratado por IIIP nitrogênio e hélio em tempos de zero (SI), 15, 30, 45 e 60 minutos e 8 semanas para tratamento com íons de argônio.

O comportamento da evolução do ângulo de contato θ praticamente não foi alterado para o PPHMDSN sem implantação (SI).

Os valores de θ (graus) em torno de 100° apresentados nas figuras 44, 45 e 46 conferem ao PPHMDSN não implantado um caráter hidrofóbico. Todavia, para quaisquer tempos IIIP entre 15 e 60 minutos, nas três primeiras semanas de exposição ao meio ambiente como mostram as figuras 43, 44 e 45, os valores de ângulo de contato subiram mais rapidamente.

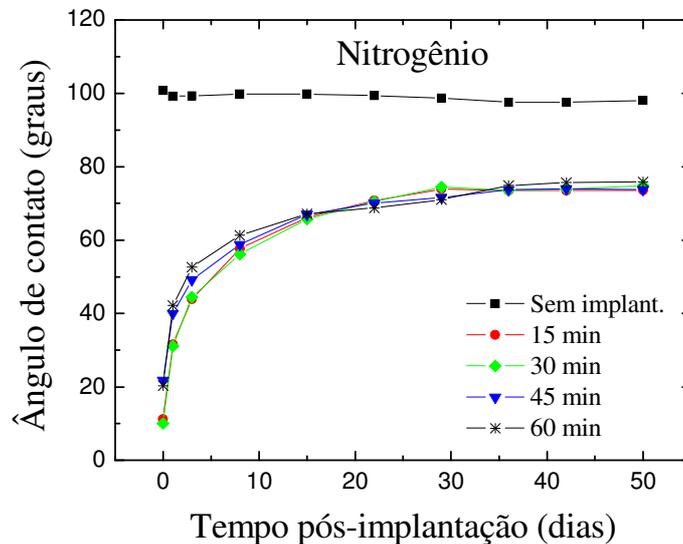


Figura 43 – Ângulo de contato do PPHMDSN em função da exposição ao ambiente, tratado por IIIP de nitrogênio.

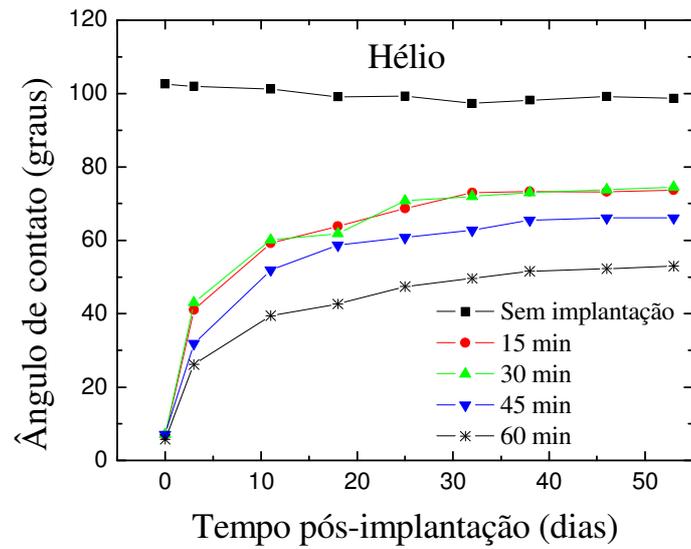


Figura 44 – Ângulo de contato do PPHMDSN em função da exposição ao ambiente, tratado por IIIIP de hélio.

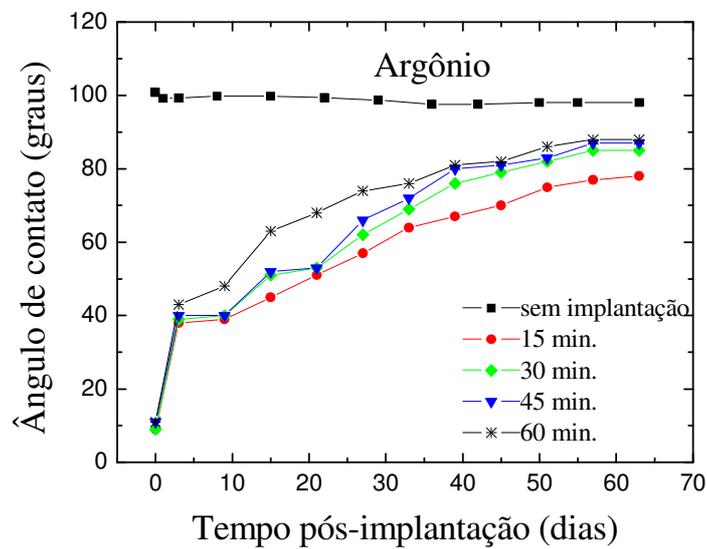


Figura 45 – Ângulo de contato do PPHMDSN em função da exposição ao ambiente, tratado por IIIIP de argônio.

Nas semanas subsequentes os valores de θ cresceram mais lentamente e se estabilizaram em valores menores que 90° , portanto mantendo a troca de caráter hidrofóbico para hidrofílico no caso dos PPHMDSN – SI para aqueles tratados por IIP. Embora tenha havido a saturação com grande recuperação de θ ao longo dos dias ou das semanas, o processo IIP mostrou-se eficiente.

O decaimento do ângulo de contato de 100° no PPHMDSN – SI para 10 , 8 e 9° para o PPHMDSN tratado por IIP de nitrogênio, hélio e argônio respectivamente, medidos tão logo os polímeros deixaram o reator, indica o aumento da molhabilidade destes filmes, como resultado das interações dos íons com a superfície do PPHMDSN. Para explicar a diminuição ou os baixos valores de ângulo de contato nas primeiras medições e, em consequência, a molhabilidade dos filmes poliméricos implantados, ressalta-se que, quando os íons de nitrogênio, hélio ou argônio interagem com a estrutura do polímero, eles induzem quebras de ligações químicas, gerando emissões de espécies atômicas e moleculares, criando ligações pendentes ou formando radicais livres. Quando os radicais não sofrem recombinações por processos de reticulação ou insaturações nas cadeias, e são retidos no interior da estrutura polimérica, eles podem sofrer combinações com oxigênio e/ou vapor d'água atmosférico residual. Tais reações químicas contribuem para a formação de grupos polares do tipo C=O, C-O, O-C=O e O-H na superfície dos filmes poliméricos como mostrou a espectroscopia XPS, particularmente nos filmes tratados por IIP e, portanto contribuindo para o aumento da molhabilidade destes polímeros. Efeito semelhante a este foi observado por Santos (SANTOS, 2004) ao tratar por IIP de argônio, nitrogênio e hélio, polímeros provenientes de plasmas em benzeno e acetileno.

O aumento nos valores dos ângulos de contato com o tempo de exposição ao meio ambiente no PPHMDSN tratado por IIP de nitrogênio, hélio e argônio pode ser explicado pela mobilidade das moléculas poliméricas, que permitem a rotação dos grupos polares.

Quando as ligações carbono/carbono, tipo C-C da estrutura correm paralelas à interface, a livre rotação em torno destas ligações permite que as partes hidrofílicas e hidrofóbicas, que estão ligadas ao mesmo carbono, mudem suas posições. Logo, quanto mais tempo os filmes são mantidos em contato com o meio ambiente, os

grupos hidrofílicos introduzidos pelo processo IIP, rotacionam para o interior da estrutura, enquanto os hidrofóbicos retornam à superfície. Este mecanismo de envelhecimento depende fortemente da reticulação polimérica, em função de suas ramificações e entrelaçamentos que são induzidas pela polimerização a plasma e pelo processo de implantação (WROBEL, 1990). Isto se deve ao fato do aumento do entrelaçamento promover o ancoramento entre as cadeias poliméricas, favorecendo a diminuição de sua molhabilidade e diminuindo tanto os processos de recombinações dos radicais, quanto os processos de permeabilidade da estrutura dos filmes poliméricos.

5.4 – ESPESSURA E CORROSÃO POR ETCHING

As figuras 46, 47 e 48 mostram as evoluções das espessuras do PPHMDSN em função do tempo de implantação iônica, respectivamente para IIP de nitrogênio, hélio e argônio antes e após o PPHMDSN ter sido atacado por plasma de oxigênio por um período de 30 minutos para todas as amostras.

Nestas três figuras, observa-se que as espessuras do PPHMDSN foram cada vez menores para maiores tempos de IIP tanto de nitrogênio, hélio ou argônio sem considerar o ataque “etching”. A redução nestas espessuras de 2950,0 Å para o PPHMDSN sem implantação para valores menores após a IIP está associada a vários fatores.

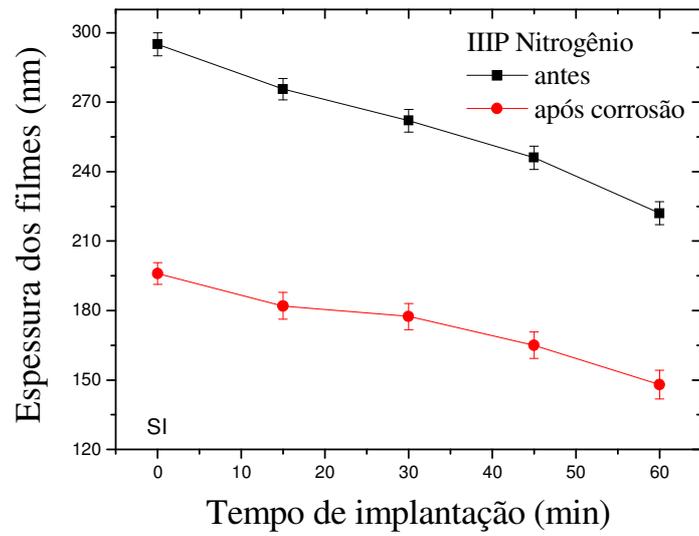


Figura 46 – Espessuras de amostras PPHMDSN tratados por IIP de nitrogênio antes e após corrosão mediante exposição das mesmas a plasma de oxigênio, durante 30 minutos.

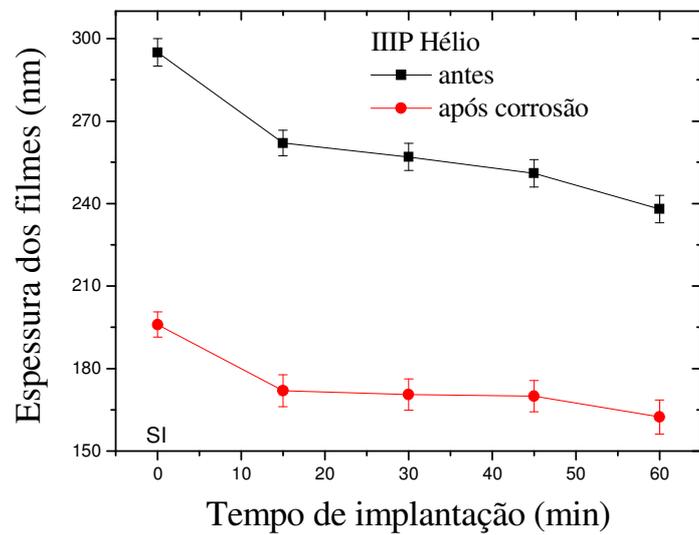


Figura 47 – Espessuras de amostras PPHMDSN tratados por IIP de hélio antes e após corrosão mediante exposição das mesmas a plasma de oxigênio, durante 30 minutos.

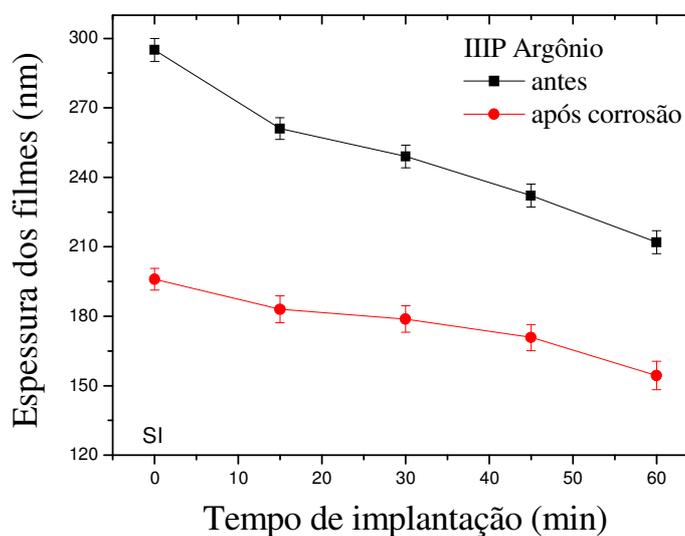


Figura 48 – Espessuras do PPHMDSN tratado por IIP de argônio em função do tempo de implantação por plasma de oxigênio.

Em se tratando do processo IIP com íons de nitrogênio, estes íons ao interagirem com a matriz polimérica do PPHMDSN liberam energia sobre a mesma, promovendo simultaneamente enlaces químicos com átomos ou moléculas das cadeias poliméricas tal que nitrogênio se incorpore às mesmas e ainda propiciando a ablação no polímero (YASUDA, 1985). No primeiro caso tal que o nitrogênio possa se ligar quimicamente a algum átomo das cadeias poliméricas e ali permanecer é possível, porém pouco provável, pois a análise XPS revelou perda na concentração total de nitrogênio entre o PPHMDSN- SI para o PPHMDSN sujeito a IIP de nitrogênio, com a concentração diminuindo para maiores tempos de IIP. Assim, a diminuição nas espessuras passam a depender mais fortemente dos processos de ablação. No caso particular de interação de íons de nitrogênio, que é um elemento quimicamente reativo, a ablação pode ter sido primeiramente por “etching” ou por “sputtering”. Por “etching”, íons de nitrogênio ao colidirem com a matriz polimérica e assim com suas cadeias promoveram rupturas nas mesmas, se ligando a algum tipo de átomo ejetado delas e expelido pelo sistema de vácuo, arrancando material do polímero. Por

“sputtering”, os íons de nitrogênio arrancaram fragmentos da amostra por impacto deles com o polímero, transferindo *momentum* sem qualquer formação de enlace químico. O material arrancado pela colisão íon-polímero foi consumido pelo sistema de vácuo com conseqüente redução na espessura do PPHMDSN. Quanto maior o tempo de interação íon-polímero, maior é a energia liberada no PPHMDSN e em conseqüência a redução na sua espessura inicial, por “etching” ou “sputtering”. Estes processos ocorrem simultaneamente no interior do reator e não há como quantificar a redução da espessura polimérica em função de cada um deles.

Nas figuras 47 e 48, o processo IIP ocorreu por íons de hélio e argônio respectivamente. As espessuras do PPHMDSN- SI diminuíram progressivamente para maiores tempos de interação entre estes tipos de íons e as matrizes poliméricas. Nestes processos a interação íon-polímero gerou ablação no PPHMDSN via “sputtering” visto que tanto hélio quanto argônio são elementos não reativos quimicamente. Logo a redução na espessura polimérica decorreu da transferência de *momentum* de íon de hélio ou argônio com o polímero e dele arrancando material que foi consumido pelo sistema de vácuo.

Este efeito foi mais expressivo no processo IIP de argônio que hélio, pois os íons de argônio apresentam maior massa que os de hélio e, portanto transferem maior *momentum* para o polímero, dele arrancando mais quantidade de material, razão pela qual as espessuras do PPHMDSN tratado por IIP de argônio são menores que aquelas do PPHMDSN tratado por IIP de hélio conforme observado nas figuras 48 e 49.

As linhas tracejadas mostradas nas figuras 46, 47 e 48 correspondem às espessuras do PPHMDSN –SI e PPHMDSN- IIP (nitrogênio, hélio e argônio) após serem submetidos a plasma reativo de oxigênio. Nos três casos, observa-se uma redução de espessura nos polímeros após a ação do plasma reativo sobre os mesmos. Para justificar as diminuições das espessuras poliméricas deve-se salientar que o oxigênio é um elemento químico altamente reativo e com elevado poder de promover “etching” em materiais, particularmente com aqueles formados por elementos químicos os quais o oxigênio apresenta grande afinidade.

O PPHMDSN tratado ou não por IIP revelou na espectroscopia infravermelha estruturas moleculares contendo átomos de carbono, hidrogênio, silício, nitrogênio e

oxigênio que também foram confirmados pela análise XPS. Portanto, o plasma de oxigênio atuando sobre o PPHMDSN encontrou nestes polímeros estruturas químicas favoráveis para que o oxigênio pudesse interagir com elementos químicos dos mesmos, promovendo o efeito “etching”, onde as espécies voláteis resultantes destas interações eram expelidas do reator pelo sistema de vácuo. Desta forma, o efeito “etching” promoveu a redução na espessura dos filmes poliméricos.

Este efeito corrosivo, mediante a ação do plasma de oxigênio no PPHMDSN – SI e no PPHMDSN – IIP (argônio, nitrogênio e hélio) apresenta suas taxas de corrosões em função do tempo de implantação mostradas na figura 49.

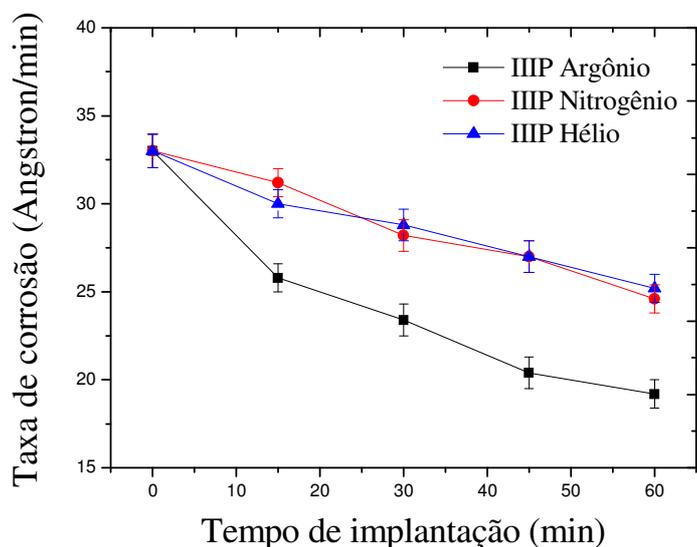


Figura 49 - Taxa de corrosão por oxigênio do PPHMDSN em função do tempo de implantação iônica.

Nesta figura observa-se um decréscimo nas taxas de corrosão dos polímeros expostos a tempos mais elevados de IIP e ainda taxas de corrosão maiores para aqueles submetidos a IIP de hélio e nitrogênio em comparação com os materiais sujeitos a IIP de argônio. Para justificar estes comportamentos algumas considerações devem ser feitas a respeito tanto do mecanismo de polimerização quanto do processo IIP.

Em polímeros, os efeitos de corrosão podem ser correlacionados com a remoção de espécies e/ou grupos funcionais contendo carbono. A remoção destas espécies e/ou grupos funcionais depende do grau de entrelaçamento e reticulação da estrutura do polímero (SANTOS, 2004). No processo de implantação iônica, tanto a reticulação quanto o entrelaçamento induzidos sobre as amostras poliméricas são diretamente dependentes da energia com a qual os íons incidentes interagem com os polímeros. Esta energia depositada é controlada de modo indireto no processo IIIP, através do controle no tempo de implantação. Logo, aumentando o tempo de implantação aumenta-se em consequência a exposição da energia na estrutura polimérica, promovendo a formação de ligações pendentes e radicais livres que se recombinarão e irão favorecer as reticulações e entrelaçamentos, o que tende a fortalecer os enlaces químicos entre as cadeias contendo átomos de carbono, formando estruturas densas e resistentes ao ataque químico.

Desta forma, o aumento do tempo de implantação IIIP (nitrogênio, hélio e argônio) no PPHMDSN tende a aumentar as reticulações destes polímeros e como consequência a redução na taxa de corrosão por “etching” de oxigênio nestes materiais.

Comparando-se as taxas de corrosão do PPHMDSN tratado por IIIP com os diferentes íons (nitrogênio, hélio e argônio) sob as mesmas condições de implantação os íons de argônio foram mais eficazes no processo tornando os polímeros, estrutura e morfologicamente mais coesas que nas implantações com íons de hélio e nitrogênio e também mais resistentes ao ataque “etching” de oxigênio resultando em taxas de corrosão mais baixas.

5.5 – DUREZA E MÓDULO ELÁSTICO

As figuras 50 e 51 mostram respectivamente os comportamentos de dureza e do módulo elástico do PPHMDSN em função do tempo de IIIP de argônio e nitrogênio.

Não foi possível avaliar estas medidas com a implantação de íons hélio por problemas no nanoindentador na fase final deste trabalho. Para compor estes gráficos, os pontos correspondentes aos valores de dureza e do módulo elástico, foram tomados na profundidade de penetração da ponta indentadora a 70 nm, o que corresponde entre 30 e 40% das espessuras dos filmes apresentadas na seção 5.4. Neste intervalo de espessura, as durezas dos filmes não foram influenciadas pela dureza do substrato de vidro cujo valor medido é de 9 GPa. O valor da dureza medida para o PPHMDSN- SI foi de 0,8 GPa. Ele se encontra entre valores de 0,7 GPa a 1,2 GPa para filmes finos polymerizados a plasma a partir de monômeros como benzeno, acetileno, tetraetoxisilano, viniltrióxido de silício e etilciclohexano (CHO, 2008).

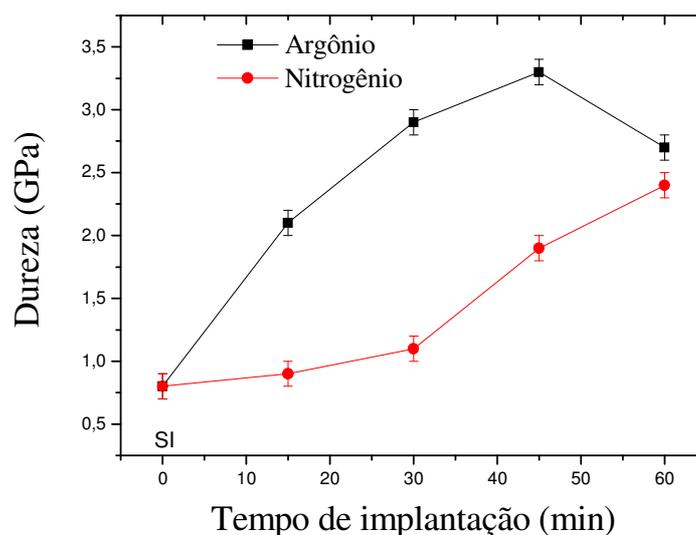


Figura 50 – Comportamento da dureza em função do tempo IIP para o PPHMDSN implantado por íons de argônio e nitrogênio.

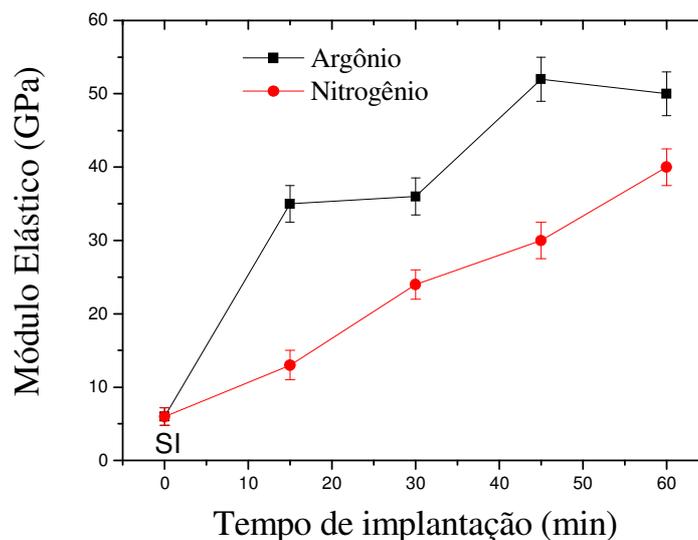


Figura 51 – Comportamento do módulo elástico em função do tempo IIP para o PPHMDSN implantado por íons de argônio e nitrogênio.

Tanto a dureza quanto o módulo elástico, este último associado a um comportamento mecânico longitudinal no polímero tendem a se comportarem da mesma forma, aumentando, decaindo ou permanecendo constantes em função de alguma variável (CHO, 2008; CHO, 2009). Para o PPHMDSN observa-se nas figuras 50 e 51 respectivamente, um aumento na dureza e no módulo elástico em função do tempo de IIP de íons de nitrogênio. Para implantações com íons de argônio observa-se também um mesmo tipo de comportamento para implantações até 45 minutos e um pequeno decréscimo na dureza e módulo elástico para a implantação a 60 minutos.

Dureza e módulo elástico são grandezas diretamente dependentes da estrutura do material. Neste trabalho diretamente relacionadas às estruturas moleculares e composições químicas do PPHMDSN. Assim, o aumento destas duas grandezas em função do tempo de implantação iônica IIP de argônio e nitrogênio se deve ao fato do PPHMDSN ter se tornado mais compacto em função do aumento do entrelaçamento, das ramificações e das reticulações de suas cadeias pós IIP. Muitos trabalhos na literatura sugerem que a dureza e a resistência de materiais poliméricos são fortemente associadas a estados híbridos sp^2 ligando carbono a oxigênio e aumenta com a

elevação da concentração de oxigênio na estrutura dos polímeros (WIENSS, 2001; SHI, 2000; JACKSON, 1995), motivo ocorrido também para o PPHMDSN tratado por argônio que estiveram sempre acima comparadas com aqueles para o PPHMDSN tratado por nitrogênio. Isto pode ser creditado ao fato dos íons de argônio com maior massa que os íons de nitrogênio, promoveram maior compactação no PPHMDSN em decorrência do maior entrelaçamento, ramificação e reticulação de suas cadeias. Nota-se que na implantação com íons de argônio, os valores da dureza e do módulo elástico diminuíram nas amostras tratadas em 60 minutos. Tal fato pode estar associado a uma provável saturação dos processos de entrelaçamento, reticulação e ramificação na estrutura do material com este tempo de tratamento, envolvendo ligações químicas e recombinações de radicais livres mais internos à estrutura polimérica. Isto deve ser considerado, pois na superfície ou camadas mais externas o processo de envelhecimento das amostras só foi saturado vários dias após elas terem sido expostas ao meio ambiente como mostrou a figura 45.

Fazendo um paralelo entre dureza do PPHMDSN da figura 50 com a taxa de corrosão apresentada na figura 49, observa-se que enquanto a dureza aumenta com o tempo de implantação, a taxa de corrosão diminui. Isto implica que o material polimérico mais duro se torna mais difícil de ser corroído e este efeito é mais acentuado no PPHMDSN tratado por íons de argônio.

6 - CONCLUSÕES

Verificou-se que o aumento no tempo de IIP no PPHMDSN alterou de forma significativa as propriedades mecânicas, óticas e morfológicas dos filmes finos poliméricos.

As modificações sofridas pelo PPHMDSN, em função do tempo de IIP, refletiram na formação de estruturas mais coesas associadas a perdas de espécies químicas fracamente ligadas, gerando conseqüente aumento no entrelaçamento, ramificação e reticulação das cadeias nas camadas superficiais.

O intervalo de tempo estudado de IIP propiciou a formação de filmes ligeiramente menos transparentes à radiação visível pelo aumento de seus índices de refração e filmes mais duros e elásticos, em decorrência do aumento da dureza e do módulo de elasticidade.

O processo IIP favoreceu a troca de caráter hidrofóbico para hidrofílico no PPHMDSN, e ele foi mantido com o filme polimérico exposto ao meio ambiente.

O PPHMDSN, após tratamento, resultou em filmes mais finos em virtude de processos de “sputtering” e por “etching” no caso de colisões entre o íon reativo nitrogênio e a estrutura polimérica.

O PPHMDSN, ao se tornar mais coeso e duro pelo aumento do tempo de IIP, ficou mais resistente ao ataque corrosivo por plasma de oxigênio.

Finalmente, as alterações acima mencionadas dependeram do tipo de íon implantado, sendo elas mais proeminentes para a IIP com argônio, pelo fato deste íon ter depositado mais energia na matriz polimérica ao interagir com a mesma e causar modificações mais profundas em sua estrutura.

Em função das modificações sofridas pelo PPHMDSN, através do processo IIP, sugere-se principalmente que o mesmo possa ser utilizado nas indústrias de revestimentos e nanomecânica.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Pelo fato da IIP ser uma técnica bastante poderosa e ainda recente no tratamento de polímeros a plasma é conveniente aplicá-la em diferentes categorias de polímeros a plasma provenientes das famílias de hidrocarbonetos, fluorocarbonetos, siloxanos, etilenoglicóis e outros, por se tratar de um campo vasto e fértil de pesquisa científica capaz de gerar promissoras aplicações tecnológicas.

Além das propriedades estudadas neste trabalho, outras propriedades mecânicas como coeficiente de atrito, resistência ao risco, propriedades elétricas como resistividade, rigidez dielétrica e principalmente características tribológicas dos polímeros PPHMDSN implantados merecem profunda investigação. Tais trabalhos refletirão em novas dissertações e teses de forte interesse acadêmico e tecnológico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERS, A.; et al.: **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. New York, John Wiley and Sons, 2000.

ANDERS, A.; PELLETIER, J.: Plasma-based ion implantation and deposition: a review of physics, technology and applications. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 33, p. 1944-1959, 2005.

BELL, A.T.; TIBBITT, J. M.; JENSEN R.: Model for kinetics of plasma polymerization. **Macromolecules**. v. 10, p. 647- 643, 1977.

BIEDERMAN, H.: **Plasma Polymer Films**. London, Imperial College Press, 2004.

BIEDERMAN, H.; OSADA, Y.: **Plasma Polymerization Processes**. New York and Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1992.

BRIGGS, D.; SEAH, M.P.: **Practical Surface Analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy**. New York, John Wiley & Sons, 1990.

BURAKOWSKI, T.; WIERZCHON, T.: **Surface Engineering of Metals**. Flórida, CRC Press LLC, 1999.

CAMPBELL D., WHITE J.: **Polymer Characterization - Physical Techniques**, New York, Chapman & Hall, 1991.

CANTIN, S., BOUTEAU, M., BENHABIB, F., et al.: Surface free energy evaluation of well ordered Langmuir-Blodgett surface comparison of different approaches. **Colloids Surface A**. v. 276, p. 107-115, 2006.

CHO, S.J.; BAE, I.S.; W.S.; BOO, J. H.; PARK Y.S.; HONG, B.: Study on the plasma-polymer thin films deposited by using PECVD and application tests for low insulator. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 53, n.3, p.1634-1637, 2008.

CHO, S.J., BAE, I.S., LEE, S., JUNG D., CHOI, W.S., BOO, J. H.: Study on the characteristics of toluene-tetraethoxysilane hybrid plasma-polymer thin films. **Journal Vacuum Science Technology**, v.27, p. 527-529, 2009.

CHOUKOUROV, A.; HANUS, J.; KOUSAL, J.: Plasma polymer films from sputtered polyimide, **Vacuum**, v.81, p.517- 526, 2006.

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

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

CONRAD, J.R., RADTKE, J.L., DODD, F. J., WORZALA and TRAN, N.C.: Plasma source ions-implantation technique for surface modification of materials. **Journal Applied Physics**, v. 62, (11), p. 4591-4596, 1987.

DEARNALEY, G.: **Ion Implantation (Defects in Crystalline Solids)**. Amsterdam, American Elsevier, 1973.

DOENER, M. F.; NIX, W. C.: A method for interpreting the data depth – sensing indentation instruments. **Journal of Materials Research**, v.1, n.4, p 601-609, 1986.

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

FADLEY, C. S.: **Electron Spectroscopy: Theoric, Techniques and Applications**. New York, Academic Press, v. 2, 1978.

FENSKE, G. R.: Ion Implantation. In: **ASM International Handbook Committee. ASM Handbook**, USA, 1992.

FOERSTER, C. E.: **Ferro e aço implantados com nitrogênio e irradiados com gases nobres: estudos sobre dissolução e comportamento térmico dos nitretos e carbonitretos**. Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

FOWKES, M. F.: Contact angle, wettability and adhesion. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.56, p. 40, 1964.

GIANNAKOPOULUS A. E., SURESH S.: Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation. **Scripta Materialia**. v. 40, n.10, p. 1191-1198, 1999.

GORDON A. J.; FORD R.A.: **The Chemist's Companion, A Handbook of Practical Data, Tecniques an References**, New York, Wiley – Interscience, 1972.

GOULD, E.S.: **Mechanism and Structure in Organic Chemistry**. New York, Henry Holt and Co., 1960.

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

HAY, J.L., PHARR, G. M.: Instrumented Indentation Testing. **ASTM Handbook: Mechanical Testing and Evaluation**. **ASTM International, Materials Park, OH. H. Kuhn and Medlin**, v. 8, n. 10, p. 232-243, 2000.

HARKINS, W.B.; JACKSON, J.M.: A spectroscopy study of the decomposition and synthesis of organic compounds by electrical discharges electrodeless and glow discharges. **Journal Chemical Physics**, v1, p.37, 1933.

HONDA R.Y., MOTA R.P., BATOCKI R.G.S., SANTOS D.C.D., ALGATTI M.A., KAYAMA M.E., KOSTOV K.G., NICOLLET T, CRUZ N.C., RUGGIERO L.: Plasma-polymerized hexamethyldisilazane treated by nitrogen plasma immersion ion implantation technique. **Journal of Physics: Conference Series**, Argentina, v.1667, 2008.

HULL W. A., LANGMUIR, I.: **Control of an Arc Discharge by Means of a Grid**. N.Y.,USA, Proc. Natl Acad. Sci,v.15(3), p. 218-225, 1929.

INAGAKI, N.; **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization**. Technomic Publ. Co., Lancaster, 1996.

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

JOBANPUTRA, M.C.; et al.: Investigation of Plasma Polymerized Benzene and Furan Thin for Application in Opto-electronic devices. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p. 523-528, 2003.

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

KAELBLE D.H.: A interpretation of organic liquid-polytetrafluoroethylene surface interactions. **Journal of Adhesion**, v. 2, p. 50, 1970.

KUMAR, M.; KUMAR, D.; et al.: Semiconductor applications of plasma immersion ion implantation technology. **Bulletin of Material Science**, v. 25(6), p. 549-551, 2002.

K-X. Ma; C-H Ho; ZHU F.; CHUNG T.S.: Investigation of surface energy of organic light emitting polymers and indium oxide. **Thin Solid Films**, v. 371, p. 140-147, 2000.

LANFORD, W. A.; RAND, M. J.: Structural evolution of a-C:F:H film prepared by microwave ECR CVD. **Journal Applied Physics**, v 49, p. 2473, 1988.

LAWRYNOWICZ, Z.: Mechanism and Technology of plasma implantation. **Metallurgy, Heat Treatment, Surface Engineering**, n° 115, p. 50-58, 1992.

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, 1993.

LEE, E. H.; RAO, G. R.; MANSUR, L. K.: Super-hard-surfaced Polymers by High-energy Ion –beam Irradiation. **TRIP**, v.4, n7, p. 229-237, 1996.

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**, v. 61, n.4, p. 457-465, 1991.

LI MING, U.; IJJA, M.; ENDO, K.; et al.: Application of plasma immersion ion implantation for surface modification of nickeltitanium rotatory instruments. **Dental Materials Journal**, v.26(4), p. 467-473, 2007.

LIMA, C.F., ZANETTE, D.: The absence of conventional polymer-surfactant interaction between sodium monodecyl phosphate and poly(ethylene oxide):

Conductivity and kinetic evidence. **Journal of Organic Chemistry**, v. 52 (24), p. 5356-5359, 1987.

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. **Tese de Doutorado em Ciências**, UNICAMP- Campinas, 1992.

MOTA, R.P.; SHIOSAWA, T.; DURRANT, S.F.; MORAES, M.A.B.: An actinometric study of C_2H_2 plasma polymerization and film properties. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v.13(8), p. 2747-2752, 1995.

MOULEDER, J.F., STICKLE W. F., SOBOL P.E., BOMBEN, K.D.: **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. Minnesota- Estados Unidos, Eden Prairie, 1992.

NASCENTE, P.A.P.: Materials characterizations by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal Molecular Catalysis A- Chemical**, v. 228, p. 145-150, 2005.

NELSON R. S.: **The Observation of atomic Colisions in Crystalline Solids**. Amsterdam, John Wiley and Sons, 1968.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M.: A new improve technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v.7(6), p.1564-1582, 1992.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C.: Estimation of surface free energy of polymers. **Journal Applied Polymer Science**, v.13, p.1741, 1969.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN G.M.; SKRIIZ G.J.: **Introduction to Spectroscopy, A guide for students of chemistry**, Philadelphia, WB Saunders Company, 1979.

RABOCKAI T.: **Físico-Química de Superfícies**, Departamento de Assuntos Científicos da Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos, Washington, 1979.

RANGEL, E.C.; SILVA, P.A.; MOTA, R.P.; et al.: Thin polymer films prepared by plasma immersion ion implantation. **Thin Solid Films**, v. 473(2), p. 259-266, 2005.

RICHTER, E.; GÜNZEL, R.; PARASACANDOLA, S.; TELBIZOVA T.; KRUIZE, O.; MÖLLER, W.: Nitriding of stainless steel and aluminium alloys by plasma immersion ion implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 128-129, p. 21-27, 2000.

SANTOS, D. C. R.: Efeito da Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Hidrocarbonetos Polimerizados a Plasma. **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2004.

SANTOS, D. C. R.; MOTA, R. P.; RANGEL, E. C.; et al.: Modifications of plasma polymer films by ion implantation. **Materials Research**, v.7(3), p.493-497, 2004.

SCHEINMANN, F.: **An Introduction to Spectroscopy Methods for indentifications of Organic Coumpounds**. Oxford: Pergamon Press, 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**, v.67, p. 1241 –X, 1990.

SELL P.J.; NEUMANN, A.W.: Surface Tension of Solids. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 5, p. 299, 1966.

SHI, J.R.; et al.: Effect of heavy ion implantation on the properties of tetrahedral amorphous carbon film. **Thin Solid Films**, v. 377-378, p. 269-273, 2000.

SIERVO, A.: Estudo de Níveis de Carço dos Metais de 5º Período por Espectroscopia de Elétrons (XPS e Auger). **Dissertação de Mestrado**, UNICAMP – Campinas, 1998.

SILVA G.; UEDA M.; ROSSI J.O.; MELLO C. B.: Influência da implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio nas propriedades superficiais do aço inoxidável 304. **Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo**, v.25, n.4, 223-225, G.C. 2006.

SILVERSTEIN R.M.; BASSLER, M.: **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York, Wiley & Sons, 1974.

SMOLINSKY, G.; VASILE M. J.: Correlation of chemistry with polymerization rate in an RF discharge of methane. **Journal Macromolecular Science-Chemistry**, v. 10, p. 473-482, 1976.

SURESH, S.; GIANNAKOPOULOS, A. E.: A new method for estimating residual stress by instrumented sharp indentation. **Acta Materialia**, v. 46(16), p. 5755-5767, 1998.

TAN, I. H.; UEDA, M.; et al.: Treatments of polymers by plasma immersion ion implantations for space applications. **Surface and Coatings Technology**, v.186 (1), p. 234-238, 2004.

TENG, R.; YASUDA, H.K.: Ex situ chemical determination of free radicals and peroxides on plasma treated surfaces. **Plasmas and Polymers**, v.7, p. 57-69, 2002.

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**, v.161-163, p. 1064 -1068, 2000.

VANDERMASS, J.M.: **Basic Infrared Spectroscopy**. Heyden-Sadtler, London, 1970.

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**, v. 10, p. 1024-1029, 2001.

WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J.: **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**. Amsterdam, John Wiley & Sons, 2003.

WILBUR, P. J.; BUCHHOLTZ, B. W.: Engineering tribological surfaces by ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v.79, p.1-8, 1996.

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

WILLIAMS D.H.; FLEMING I.: **Spectroscopic Methods in Organic Chemistry**. England, Mc Graw Hill Book Company, 1995.

WROBEL, A. M.; WERTHEIMER, M. R.: Plasma-Polymerized Organosilicones and Organometallics, San Diego, Academic Press Inc., 1990.

WU, S.: Calculation of interfacial tension in polymer system. **Journal of Polymer Science Part C- Polymer Symposion**, v. 34, p 19 (1971).

WU, S., LEE, I.: **Adhesion and Adsorption of Polymers, Polymers Science and Technology**, New York, Plenum Press, 1980;

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

YASUDA, H. K.; HIROTSU, T.: Distribution of polymer deposition in plasma polymerization . Effect of reactor design. **Journal of Polymer Science**, v. 16, p. 313-326, 1978.

YASUDA, H. K.; HIROTSU, T.: Polymerization of organic-compounds in an electrodeless glow-discharges. Dependence of plasma polymerization of acrylonitrile on glow characteristic. **Journal Polymer Science**, v. 21, p. 3167, 1977.

YASUDA, H. K.; LAMAZE, C. E. J.: Polymerization in an electrodeless glow discharge – organic compounds without olefinic double bond. **Applied Polymer Science**, v.17, p.1533, 1973.

ZENG, X. C.; CHU, P. K.: Hydrogen-induced surface blistering of sample chuck materials in hydrogen plasma immersion ion implantation. **Journal of Vacuum Science Technology A- Vacuum Surfaces and films**, v. 19 p. 2301-2306, 2001.

ZIGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U.: **The Stopping and Range of Ions in Solids**. New York, Pergamon Press, 1978.

APÊNDICE

TRABALHO APRESENTADO NO 10th INTERNATIONAL WORKSHOP ON PLASMA BASED ION IMPLANTATION & DEPOSITION, SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, BRAZIL, 2009.

ARTIGO PUBLICADO EM JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES, 2009

ARTIGO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO EM SURFACE COATINGS & TECHNOLOGY, 2009.

TRABALHO APRESENTADO NO THE POLYMER PROCESSING SOCIETY 24th ANNUAL MEETING, SALERNO, ITALY, 2008.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)