



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS SOBRE
SUBSTRATOS POLIMÉRICOS FOTOPOLIMERIZADOS

Autora: ADALENA KENNEDY VIEIRA

Orientador: PROF. DR. EDISON BITTENCOURT

**Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.**

**Campinas, São Paulo
Novembro, 2007.**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

V673d Vieira, Adalena Kennedy
Desenvolvimento de processos de deposição de filmes
finos sobre substratos poliméricos fotopolimerizados /
Adalena Kennedy Vieira.--Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Edison Bittencourt.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Lentes. 2. Plasma (gases ionizados). 3.
Microondas. 4. Polimerização. 5. Filmes finos. 6.
Materiais óticos. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. III. Título.

Título em Inglês: Development of processes of deposition of thin films on
photopolymerization polymeric substrats

Palavras-chave em Inglês: Lenses, Alternative covering, Plasma,
Microwaves, Organic chip

Área de concentração: Ciência e tecnologia dos materiais

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Ronaldo Domingues Mansano, Vicelma Luís
Cardoso, Leila Peres, Waltair Machado

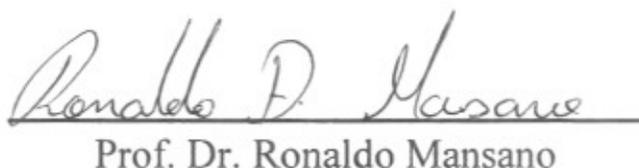
Data da defesa: 29/11/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

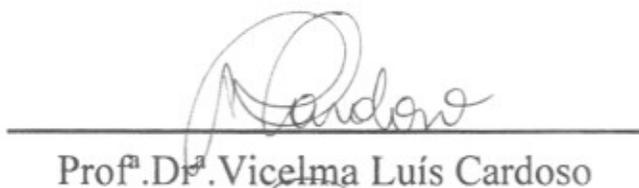
Tese de Doutorado defendida e aprovada em 29 de Novembro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



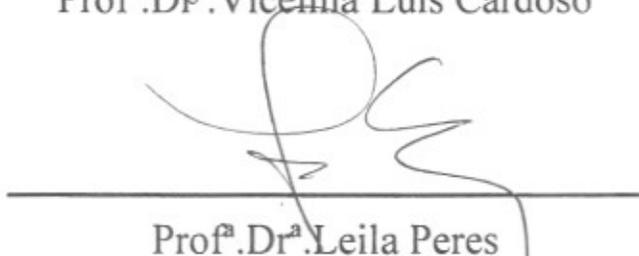
Prof. Dr. Edison Bittencourt



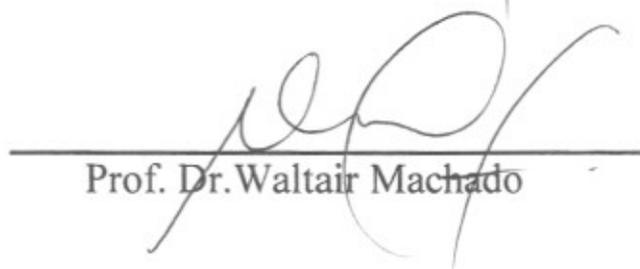
Prof. Dr. Ronaldo Mansano



Prof.^a.Dr.^a. Vicelma Luis Cardoso



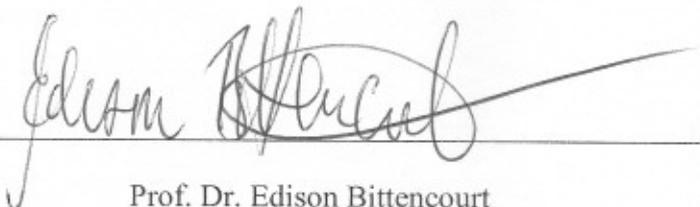
Prof.^a.Dr.^a. Leila Peres



Prof. Dr. Waltair Machado

15002008000

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Adalena Kennedy Vieira e aprovada pela Comissão Julgadora em 29 de Novembro de 2007.



Prof. Dr. Edison Bittencourt

Dedicado a

*Adaililson de Souza Duarte Neto,
Aline Louise Kennedy Vieira e
Alice Jullie Kennedy Vieira.*

Dedicado a

Adalmilson de Souza Duarte Neto.

Aline Louise Kennedy Vieira e

Alice Jullie Kennedy Vieira.

*“Não existe sorte! Sorte é quando
competência e oportunidade se encontram...”
Kennedy 2007*

Agradecimentos

À Deus,

Ao meu orientador Prof. Dr. Edison Bittencourt, pela paciência, ajuda e atenção acompanhando e orientando cada passo deste trabalho.

Aos meus pais e familiares, em especial, ao meu querido avô Ophir Martins Duarte (*in memoriam*), que nos momentos mais difíceis desta jornada foi a “presença” mais constante ao meu lado.

Ao meu esposo Kennedy, pela constante ajuda, dedicação, companheirismo, paciência e carinho durante todo o tempo.

Aos meus filhos Adalmilson, Aline e Alice que tanto compreenderam a minha ausência.

Aos professores do Departamento de Tecnologia de Polímeros que colaboraram direta ou indiretamente com esta pesquisa.

Ao prof. Dr. José Alexandre Diniz do CCS da Unicamp, que colaborou com a deposição das amostras deste trabalho, auxiliando significativamente para a conclusão do mesmo.

Aos profs. Drs. Jacobus W. Swart, Ioshiaki Doi, Stanislav Moshkalev, bem como todos os outros docentes do CCS da Unicamp que colaboraram para o bom andamento deste trabalho.

Aos profs. Drs. Waltair Machado, Silvana Dacol e Raimundo Vasconcelos da Universidade Federal do Amazonas que acreditaram no meu potencial de trabalho.

A Dra. Ana Aleixo do IPEM e Sr. José Luiz Maia do IAM pelo apoio amigo nas horas tristes da caminhada.

Ao técnico Antônio Celso Ramos do LPD-DFA do IFGW da Unicamp que gentilmente cedeu seu tempo e trabalho para que as deposições das amostras fossem realizadas.

Ao laboratório LRAC da Engenharia Química da Unicamp, nas pessoas das técnicas Kelly e Andréa por proporcionarem a realização das análises de microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica e transmitância nas amostras.

Aos amigos Vicente e Zaida juntamente com seus filhos me proporcionaram uma acolhida nos momentos difíceis.

Aos amigos do grupo de Fotoquímica Zaida, Patrícia Fregolente, Marco, Patrícia, Tsai, Simony e Enéas que conviveram comigo e me ajudaram nesta jornada.

Aos amigos da Engenharia Química - Pilar, Giovana, Gabriela, Marcelle, Juliano, Virginia e José.

A amiga Judith que me acolheu em sua casa como se fosse da família.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho.

Resumo

Em todo o mundo inicia-se uma nova era. A qualidade de vida e segurança dependem cada vez mais da capacidade de toda humanidade em resolver problemas cada dia mais complexos e demorados. Com o advento da comunicação e a globalização o tempo cada vez mais torna-se um bem escasso e precioso. Os materiais semicondutores usados para desempenhar as funções lógicas e de memória de alta velocidade utilizados no processamento de informação e *hardware* de armazenagem são os materiais mais difíceis de serem produzidos. Com relação a estes materiais nesta indústria, a capacidade de transformação é enorme, pois o que era o equipamento mais moderno num piscar de olhos passa a ser obsoleto. Assim, avanços nas áreas de tecnologias de informação estão relacionados a avanços em semicondutores e conseqüentemente em materiais. Conforme aumenta a funcionalidade dos *chips*, aumentam também substancialmente as alternativas para melhorá-los, porque a demanda por este produto não para de crescer e aumenta exponencialmente com relação à população que os consome. Para satisfazer à demanda por densidades mais elevadas nos *chips*, serão necessárias novas tecnologias de empacotamento e interconexão e a integração destas com toda a tecnologia microeletrônica. É, pois, neste contexto que se insere o presente trabalho. Um dos objetivos principais foi a obtenção de uma cobertura que pode ser um início de uma nova tecnologia para o desenvolvimento de um “microchip” sobre materiais poliméricos. É o nascer de uma nova era na área de materiais e dispositivos eletro-eletrônicos. Para a indústria nacional e para o Pólo Industrial de Manaus, talvez seja uma tecnologia de ponta com um material mais barato e acessível a todos. Para a execução deste trabalho foram feitos planejamentos experimentais visando melhorar as condições “ótimas” para o recobrimento por spin coating. Através da deposição de filmes de óxido de silício sobre lentes oftálmicas produziu-se os filmes de óxido de silício que foram depositados através de um reator de Microwave Electron Cyclotron Resonance, com o auxílio de um campo magnético em um plasma constituído por uma mistura de argônio, oxigênio e silana. Esse método de deposição é conhecido como “ECR”. A estrutura dos filmes de óxidos de silício depositados foi estudada através de transmitância na região do visível. A morfologia das superfícies recobertas com os filmes foi analisada por Microscopia Óptica e também através de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV). Os resultados de transmitância para os filmes mostram que na medida

em que a camada é depositada são formadas estruturas que melhoram a proteção oferecida pela cobertura. As micrografias ópticas revelaram que as lentes sofrem um “stress” em razão da diferença do coeficiente de expansão entre os dois materiais. As micrografias de MEV mostraram, também, que as superfícies melhores protegidas pelo óxido de silício são as obtidas através de fabricação e moldagem feita com resina acrílica, como comprovam os testes anti-risco. A análise de ângulo de contato do filme mostrou que a cobertura serve como camada aderente ao polímero, mas não como camada hidrofóbica, pois o polímero ainda assim absorve água. As medidas de parâmetros S encontradas foram tiradas com base nas características dos protótipos ensaiados e de acordo com as limitações da resposta em frequência do equipamento utilizado para o ensaio. O resultado dos ensaios também não pode ser melhor detalhado, pois o material foi depositado sem a expectativa dessa finalidade inicialmente. Podemos, entretanto, comprovar que a metodologia é viável e a partir do mesmo princípio poderão ser desenvolvidas diversas utilidades para essa técnica inovadora.

Palavras-chaves: lentes, plasma, microondas, chip orgânico, materiais alternativos.

Abstract

A new era has begun all around the world. The quality of life and health depends more and more on the human capacity of resolving problems that are becoming longer and more complex day by day. As communication and globalization advance, time becomes scarcer and more precious. The semiconductor materials which are used to activate the logical functions, the high velocity memory used in processing information and the storage “hardware” are the most difficult materials produced in this area. The ability to change is enormous, due to the fact that what was considered the most modern equipment has become obsolete in the blink of an eye. Consequently, the advances in the areas of technological information are related to the advances in those in semiconductors and as result in materials. As the use of the “chip” increases, the alternatives also become varied, with the objective of improving the chip’s functions, this is because the demand for the product is getting stronger, increasing, when referring to the population, the search for these products. This study has achieved a covering which can be perceived as a beginning to New Technology, in order to create a “microchip” with polymeric materials. It’s the start of a new era when dealing with the area of electro-electronic materials and models. For the National Industry and for Manaus’ Industry Pole, it might be viewed as cheaper and more accessible technology for all. An adaptation of a reactor has become full filled that produces electronic components for a deposition on a polymer substratum (ophtalmic lenses) for the attainment of a treatment of alternative anti-reflexive. This methodology is used in the industry of electronic components, more known as "chip". In this work they had been experiment design facts to optimize the excellent conditions for the covering for spin coating. Through the deposition of silicon oxide films on ophtalmic lenses one produced the silicon oxide films that had been deposited through a reactor of Microwave Electron Cyclotron Resonance, with aid of a magnetic field, a plasma constituted by a mixture of argon, oxygen and silane. This method of deposition is known as "ECR". The structure of deposited the silicon oxide films was studied through transmittance in the region of the visible light. The morphology of the surfaces re-covered with the films was analyzed by Optic Microscopy and also through Scanning Electron Microscopy Analysis (MEV). The results of transmittance for the films show that the measure where the layer is deposited

form structures that improve the protection offered for the covering. The MEV micrographs had shown, also, that the surfaces best protection for silicon oxide are the gotten ones through acrylic resin, as they prove the anti-risk tests. The analysis of angle of contact of the film showed that the covering does not serve as hydrophobic layer. The measurements of parameter S which were found, were based on characteristics of the resulted prototypes and the answer limitations regarding the frequency of the equipment used for these readings. Moreover, the overall results can't be better detailed due to the fact that the material wasn't deposited with this objective. The methodology is viable, and based on the same principles it can develop diverse utilities to this innovate technique.

Keywords: lenses, alternative covering, plasma, microwaves, organic chip.

Sumário

CAPÍTULO I

I.1	Introdução	
1		
I.2		-Objetivos
5		
I.3 – Organização		6

CAPÍTULO II

II. 1-Histórico das lentes	9
II. 2- Lentes	13
II. 2.1-Vidro Crown	13
II. 2.2- CR-39 (resina)	14
II. 2.3 - Policarbonato (Resina Purificada)	14
II. 2.4- Lentes acrílicas obtidas por radiação ultravioleta(UV)	14
II. 3- Métodos de Recobrimento	14
II. 4 -Métodos de deposição de Recobrimento	15
II. 4.1 -Dip Coating	15
II. 4.2 - Spin Coating	15
II.5 - Deposição de filmes finos por plasma	19
II. 6 – Materiais Semicondutores	24
II. 7 - Deposição de filmes inorgânicos	25
II. 7.1 – Nitreto de Silício	26
II. 7.2 – Dióxido de Silício	27
II. 7.3 – Carbeto de Silício	29
II.8 -Otimização do processo de recobrimento dos filmes finos	45

II. 9 - Caracterização dos filmes	45
II. 9.1 – Transmitância na região do Ultra-Violeta(UV)	45
II. 9.2 – Ângulo de Contato para filmes finos	47
II. 9.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
II. 9.4 -Espectroscopia de Energia Dispersiva(EDS)	48

CAPÍTULO III

III. 1 –Materiais	49
III. 2- Recobrimento por spin-coating	49
III. 3 - Preparação das amostras	50
III. 4- Preparação das soluções	50
III. 5-Planejamento Experimental de um Planejamento Fatorial 2³	50
III. 5.1- Procedimento Experimental para o fotocromico	51
III. 5.2- Procedimento do Planejamento Experimental do Fotoresiste	52
III. 6-Deposição de filmes de óxido de silício por plasma	54
III. 6.1-Deposição de filmes de óxido	55
III. 7- Caracterização dos filmes	56
III. 7.1-Transmitância	56
III. 7.2- Microscopia Óptica	57
III. 7.3-Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV)	57
III. 7.4-Análise goniométrica	58
III. 7.4.1 – Medidas de ângulo de Contato	58
III. 7.5-Medidas de Resistência ao Risco	59
III. 7.6- Dureza	59
III. 7.7 - Medidas Elétricas	59

CAPÍTULO IV

IV. 1 – Resultados do Planejamento Estatístico para o Método Spin-Coating	61
IV. 1.1-Resultados do Planejamento para o Fotocromico	61
IV. 1.2 – Micrografia ótica para lente fotocromica	68

IV. 2-Resultados do planejamento para o fotoresiste	69
IV. 2-Characterização do filme obtido	72
IV .2.1 - Resultado da Transmitância	72
IV. 3 - Microscopia Óptica	74
IV. 4-Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV)	75
IV. 5 – Espectroscopia por Dispersão de raios X	76
IV. 6 - Ângulo de Contato	77
IV. 7 -Resistência ao risco	79
IV. 8 –Dureza	80
IV. 9– Medidas Elétricas	81

CAPÍTULO V

V – Conclusões	85
-----------------------	-----------

CAPÍTULO VI

VI – Perspectivas de Trabalhos Futuros	89
---	-----------

CAPÍTULO VII

VII – Referências Bibliográficas	91
---	-----------

CAPÍTULO VIII

VIII – Produção Bibliográficas	97
VIII.1 – Participação em Encontros e Congressos	97
VIII.2 – Artigos	97

Lista de Figuras

2.1- Modelos dos primeiros óculos fabricados no mundo	11
2.2- Seqüência para a deposição pelo processo de dip coating	16
2.3- Seqüência para a deposição pelo processo de spin coating	18
2.4 -Diagramas esquemáticos utilizados para diferentes tipos de fontes de energia para a produção de filmes finos: a) DC com substrato aterrado; b) DC com substrato polarizado; c) RF com acoplamento indutivo; d) RF com acoplamento capacitivo; e) microondas; f) ECR	21
2.5– Reator de deposição de ECR	22
2.6-Deposição de óxido de silício	28
2.7– Carta de Smith	31
2.8 – Circuito para determinação de parâmetros S	32
2 9 – Cálculo dos parâmetros de entrada do circuito	34
2.10–Cálculo dos parâmetros de saída do circuito	34
2.11 – Carta de Smith	35
2.12 – Filtros passa-baixo com atenuação limitada	36
2.13-Interpretação geométrica dos efeitos de um planejamento 2³	41
2.14 - Medida de ângulo de contato	46
3. 15 – Visão geral do aparelho de spin-coating	49

3.16– Visão geral do aparato experimental	54
3.17– Espectrofotômetro Varian-1G	56
3.18– Microscópio LEICA-Q500JW	57
3.19– Microscópio LEICA-Leo 440i	58
3.20– Aparelho de medidas de ângulo de contato	58
4.21-Homogenidade do recobrimento em função da rotação do spin e a quantidade de resina	65
4.22- Homogenidade do recobrimento de fotoresiste em função da rotação do spin e a quantidade de camadas na lente	73
4.23 – Espectro de transmitância para lentes recobertas por óxido de silício	74
4.24 – Micrografias das amostras de lente recobertas com óxido de silício.	75
4.25- Micrografias das amostras de lente recobertas com óxido de silício.	76
4.26 Espectro de EDX para lentes recobertas por óxido de silício	77
4.27 –Gráfico de Impedância	82

Lista de Tabelas

2.1- Coeficientes de contraste para fatorial 2^3	40
2.2-Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo linear	44
3.5 - Níveis de Variáveis utilizadas no processo	51
3.6- Matriz de Planejamento - 2^3	52
3.7 - Níveis de Variáveis utilizadas no processo	53
3.8 - Matriz de Planejamento - 2^3	53
4.9 – Resposta e Matriz de Planejamento - 2^3	62
4.10 – Coeficientes do polinômio ajustado	63
4.11 – ANOVA do 1º.Planejamento	65
4.12 – Resposta e Matriz de Planejamento - 2^3	67
4.13 – Coeficientes do polinômio ajustado	67
4.14 - ANOVA do Segundo Planejamento	70
4.15- Medidas de Porcentagem dos elementos da amostra	70
4.16- Medidas de Ângulo de Contato	71
4.17- Resultado do teste de anti-risco ASTM-3363-00	77
4.18 –Resultado das medidas de impedância	81

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DESTE TRABALHO DE TESE

I.1 Introdução

No que se refere aos novos materiais, pode-se afirmar que a presente geração tem iniciado uma nova era. Em todo o mundo, a qualidade de vida e segurança depende cada vez mais da capacidade de sintetizar e processar os materiais, de descobrir novas tecnologias e integrá-las seja com o homem ou com o meio ambiente. Sem os novos materiais e sua produção eficiente, não existiria o mundo de equipamentos modernos.

Os cientistas e engenheiros continuam em busca de novos conhecimentos e tecnologias. À medida que conquistam os novos níveis de entendimento e controle sobre os elementos básicos que compõem os materiais como átomos, moléculas, cristais e arranjos não-cristalinos, desenvolvem pesquisas e tecnologias inovadoras destinadas a um mundo cada vez mais moderno.

Os materiais semicondutores usados para desempenhar as funções lógicas e de memória de alta velocidade utilizados no processamento de informação e *hardware* de armazenagem estão entre os materiais mais difíceis de serem produzidos. Assim, avanços nas tecnologias de informação estão relacionados a avanços em materiais.

A principal força de impacto social e penetração de mercado na área de circuitos integrados tem sido a contínua melhoria de projeto e processamento, permitindo que o número de dispositivos em um *chip* dobre a cada dois anos. Dobrar o número de dispositivos sem dobrar a área do *chip* requer tanto a redução do tamanho dos dispositivos como da área ocupada pelas interconexões. Uma

maior miniaturização requer grande esforço de pesquisa de materiais para uso em dispositivos eletrônicos de circuito integrado. Assim, conforme aumenta a funcionalidade do *chip*, aumentam também substancialmente as demandas sobre o empacotamento do sistema e suas interconexões. O empacotamento convencional e a tecnologia de interconexão estão no limite (Hahn, 1994).

Para satisfazer à demanda por densidades mais elevadas nos *chips*, serão necessárias novas tecnologias de empacotamento e interconexão e a integração destas com toda a tecnologia microeletrônica. Outros fenômenos limitarão a escala crescente de microminiaturização.

A tecnologia de semicondutores encontra-se baseada majoritariamente na tecnologia CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) e começa a apresentar sérios problemas a partir de 0,1 micro (μ), tais como: aumento da resistência elétrica, correntes de fuga, efeito túnel de corrente (a distância entre duas trilhas adjacentes é tão pequena, que o isolamento elétrico entre elas não consegue impedir que os elétrons "saltem" de uma trilha para outra, causando curtos-circuitos freqüentes). Conseqüentemente, outros materiais terão que ser usados além do silício.

Começou então a procura por materiais alternativos, como por exemplo, os polímeros. Alguns fabricantes começaram a desenvolver as telas de vídeo feitas de diodos emissores de luz orgânicos (*OLEDs*). Estes dispositivos são feitos de polímeros com propriedades elétricas e emitem luz quando uma corrente elétrica passa por eles. Já os *LEDs* são constituídos por semicondutores inorgânicos, como o silício e o arsenito de gálio. Assim, os componentes eletrônicos de plástico poderão ser usados em diversos produtos, com enormes possibilidades de aplicações em aparelhos de consumo, sendo tudo isso possível com o advento de circuitos de polímeros baratos (Shaw e Seidler, 2001).

Os polímeros são utilizados largamente na indústria de materiais, em razão de terem baixo custo e melhores propriedades do que os materiais tradicionais tais como o vidro, os metais e as cerâmicas, pois possuem fácil processamento, resistência à corrosão, resistência ao impacto, bom isolamento elétrico, além de

baixo custo de processamento e acabamento. O desempenho dos polímeros depende de características distribuídas em grupos de propriedades: mecânicas, térmicas, elétricas, óticas, etc. Estas propriedades dependem de diversos fatores, como natureza química, estrutura, peso molecular, etc. O processo de polimerização conduz a formação de cadeias poliméricas de diferentes tamanhos, e conseqüentemente de pesos moleculares diferentes (Mano, 1991)

O estudo contínuo destas propriedades agregada a muita força de vontade e capacitação técnica fez com que surgisse na Unicamp, em especial na Engenharia Química, um grupo de pesquisa especializado em polímeros. Ao longo dos últimos anos, o Departamento de Tecnologia dos Polímeros- DTP da Universidade Estadual de Campinas, tornou-se um centro de grande experiência na ciência e tecnologia da cura de materiais poliméricos por radiação. Sob a orientação do Professor Doutor Edison Bittencourt, tem sido realizados inúmeros trabalhos técnico-científicos e de cooperação com empresas, especialmente o CPqD da TELEBRAS, apresentando como resultado várias teses de mestrado e doutorado, além de várias publicações na área de cura por radiação.

Como professor da Universidade Estadual de Campinas, desenvolveu pesquisas em ciência e tecnologia dos polímeros, com trabalhos significativos na área de cura por radiação. A seguir encontra-se listado uma coletânea destes trabalhos relacionados ao tema em questão.

- recobrimento de polímeros fotocuráveis para cabos de fibras ópticas para uso na indústria de telecomunicações e micro-eletrônica (Maldonado, 1986).
- síntese e caracterização de polímeros por radiação ultravioleta (Rodrigues, 1983).
- fotopolimerização e fotodegradação de polímeros com aplicação em óptica não linear e micro-eletrônica (Brulé, 1992).
- efeito da radiação gama em blendas PP-iso/PP-at e PP-iso/PEBD (Nascimento, 1999).
- efeito de degradação térmica em resinas fotocuráveis (Canevarolo, 1982).

- estabilidade de compostos fotocuráveis de um componente com acompanhamento e controle (Sanches, 1989).
- controle de propriedades mecânicas de fibras ópticas com recobrimento de resinas fotocuráveis (Lopes, 1991).
- relação entre estrutura e propriedades dos polímeros (Federson, 1997)
- deposição fotoquímica para obtenção de polímeros condutores (Santana, 1999).
- polímeros opticamente não lineares (Cardoso, 1994).
- polímeros para lentes oftálmicas por via fotoquímica e termoquímica (Aguila, 2003) (Leon, 2002) e (Trochman, 2000).

Os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento com dissertações de mestrado e teses de doutorado orientadas pelo Prof. Dr. E.Bittencourt, possibilitaram ao DTP um razoável domínio técnico -científico no campo de resinas fotocuráveis.

Trochman (2000), Leon (2002) e Aguila (2003) mostraram que tem havido um crescente interesse em materiais poliméricos fotocuráveis para a produção de dispositivos. O desenvolvimento de um sistema de produção de materiais ópticos de matriz polimérica iniciada através de fotoiniciadores, por radiação ultravioleta pode trazer várias vantagens, tais como:

- Alta produtividade devido à elevada velocidade de reticulação desenvolvidas por resinas fotocuráveis.
- Baixa produção de calor permitindo o uso de substâncias sensíveis a altas temperaturas de processamento.
- Utilização de um único pacote de resina pré - formulada, trazendo conveniência, simplicidade e economia na aplicação final.
- Baixo consumo de energia,
- Baixo investimento de capital em instalações, e

- Baixa emissão de orgânicos voláteis para o meio ambiente.

Aliado a este trabalho começaram a ser produzidas dissertações e teses envolvendo novas tecnologias para recobrimentos de lentes comerciais e poliméricas produzidas no DTP. Na realidade, este trabalho de doutorado é o primeiro realizado com lentes comerciais e lentes do laboratório (DTP) com objetivo de expandir o estudo dos recobrimentos na deposição de filmes finos com metodologia própria.

1.2.- Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de técnicas de cobertura por deposição de filmes finos voltadas ao desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos e/ou ópticos.

Este trabalho tem por objetivos específicos:

- A otimização das condições de recobrimento em lente comercial com resina polimerizável colorida pela metodologia spin-coating.
- O estudo multivariado de um recobrimento por spin-coating de SOG “*spin-on-glass*” para uma análise qualitativa.
- A realização de uma adaptação de um reator que produz componentes eletrônicos, habilitando-o para deposições sobre substratos poliméricos (lentes oftálmicas) para obtenção de camadas dielétricas.
- A caracterização do filme depositado quanto à transmitância, microscopia ótica e eletrônica de varredura, ângulo de contato, resistência ao risco e dureza.
- A realização de análises do comportamento elétrico das camadas depositadas.

1.3.- Organização

Este trabalho de tese é dividido em oito capítulos.

O Capítulo I é composto pelos subitens Introdução, Objetivos e Organização deste Trabalho de Tese. Na Introdução, disserta-se sobre a importância dos diversos aspectos relevantes ao tema deste trabalho, tais como o desenvolvimento tecnológico na área de materiais com a aplicação de polímeros na indústria de eletrônicos. O estudo dos materiais poliméricos feitos pelo grupo de trabalho até o momento nesta área de conhecimento e os valores agregados com este conhecimento. No sub-ítem Objetivos são relacionados os objetivos gerais e específicos que nortearam o desenvolvimento deste trabalho.

No Capítulo II são apresentadas informações sobre um histórico na área de lentes ópticas, tipos de lentes e diversos tipos de recobrimento. Apresentação de um modelamento estatístico para este processo e o processo de deposição de camadas por plasma. Informações sobre materiais condutores e diferentes tipos de composição bem como a teoria sobre cada caracterização da superfície estudada.

No Capítulo III são abordados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. A metodologia utilizada bem como os equipamentos e descrição dos experimentos.

No Capítulo IV são apresentados os dados dos experimentos e resultados encontrados sobre as análises de superfície tais como transmitância, microscopia ótica e microscopia de varredura, ângulo de contato, resistência ao risco, dureza e medidas elétricas.

O Capítulo V é uma compilação das conclusões deste trabalho de tese.

O Capítulo VI aborda as sugestões de trabalhos futuros nesta área.

O Capítulo VII lista as referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho de tese.

O Capítulo VII lista toda a produção bibliográfica produzida em virtude da preparação deste trabalho e trabalhos correlatos.

Capítulo II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1-Histórico das lentes

A palavra inglesa “**spectacles**” (óculos) vem da raiz latina *specere* - olhar para. Os óculos fazem justamente isso.

O indício mais remoto de que se tem notícia sobre uma lente oftálmica é datado da era pagã. Na idade antiga, a fim de observar as estrelas, um imperador chinês usou lentes fabricadas em cristal de rocha, quartzo ou ametista para observar as estrelas. Durante séculos, eram apenas adornos, pois não tinham grau. Para os nobres chineses, eram meros objetos de discriminação social em relação às pessoas do povo e portadores de doenças mentais. Já antes do final do primeiro século da era cristã, os fenícios, inspirados pelos chineses, iniciaram a arte da fabricação do vidro, descobrindo que a mistura de areia ao salitre, fundida pelo calor do sol, resultava em vidro bruto.

A óptica, propriamente dita, apareceu por volta do ano 900 D.C, pois no século I, o imperador Nero descobriu as lentes coloridas. Ptolomeu, no Egito, descobriu as leis ópticas por volta do ano 150 D.C. Durante as escavações de Pompéia, foram encontrados alguns vidros convexos, porém a distância focal dessas lentes era tão pequena que elas não poderiam ser usadas diante dos olhos.

Até o século XIII, pela ausência de registros, supõe-se que a arte de fabricação do vidro tenha sido deixada de lado. Mas foi nesse século que ferveram novos fatos (Gianinni, 2003).

Dados históricos indicam que, nesta mesma época, o vidro já era conhecido por chineses e europeus. Nessa época, na China, os idosos usavam lentes para

distinguir pequenas figuras. Seus óculos eram bem diferentes do que aqueles usados pelos europeus, que tinham apoio no nariz e aros redondos. Na Idade Média, porém os monges começaram a desenvolver a chamada “pedra de leitura” com berilo e cristal de rocha que aumentava o tamanho das letras e mais tarde, em Veneza, elas seriam utilizadas sobre os olhos. O monge e filósofo inglês Roger Bacon foi pioneiro no desenho de lentes por volta de 1268. Tais lentes eram fabricadas de cristal ou vidro, sendo positivas biconvexas (Gianinni, 2003).

Em 1270, na Alemanha, foi descoberto o primeiro par de óculos feitos com aros de ferro, unidos por rebite. Em Florença, no mesmo século, foi um sucesso de vendas. Por essa ousadia, os italianos passaram para a história como os inventores dos óculos. As primeiras peças eram pesadas e desconfortáveis. No início, elas começaram a ser utilizadas somente para corrigir a presbiopia ou “vista cansada” e aos poucos passaram a ser usadas também para a correção da hipermetropia.

Em 1441, por Nicolaus Cusanus, em seu livro sobre o minério berilo surge o primeiro registro de lentes para a correção de miopia. Em 1450, após a invenção da imprensa escrita, por Johann Gutenberg, a procura pelos óculos foi intensificada e se utilizaram peças com barbantes de seda soltos sobre as orelhas.

No século XVI, já começaram a ser vendidas lentes negativas para correção de miopia. Em 1551, máscaras eram utilizadas para o tratamento do estrabismo: ao olhar através de uma pequena abertura, o olho defeituoso era forçado a voltar à posição normal. Também por volta dessa época, fabricavam-se vidros coloridos para proteção contra a claridade, mas somente em 1561 houve a produção das primeiras lentes verdes, na Inglaterra.

O século XVII ficou marcado como a era dos progressos no campo óptico. Em 1608, Galileu popularizou o telescópio, Isaac Newton conduziu suas famosas experiências, onde descobriu que a luz branca é composta de raios de luz de diferentes cores.

No ano de 1611, Kepler introduz o uso de prismas e em 1672, foram fabricadas as primeiras lentes azuis. Em fins de 1700, estabeleceu-se que o óptico

inglês Samuel Pierce foi o primeiro a combinar lentes bifocais (para longe e para perto) num só conjunto de lentes. Em 1716, o matemático alemão, G. Hertel indicou o uso de lentes "menisco".

Por volta de 1730, o óptico londrino Edward Scarlett desenvolveu peças de metais com lados rígidos que repousavam sobre as orelhas. Por volta de 1752, James Ayscough inventou as peças laterais de dupla articulação mostradas na Figura 1.

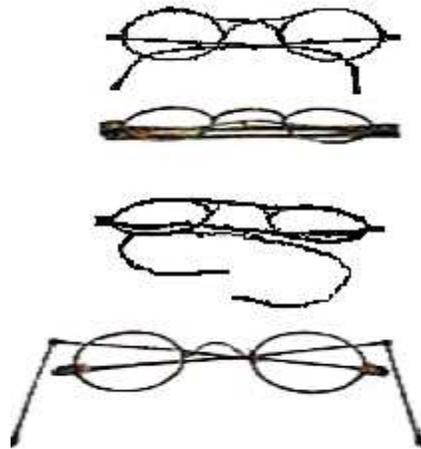


Figura 1 – Modelos dos primeiros óculos fabricados no mundo (Gianinni, 2003).

No século XIX, um grande avanço foi conseguido na fabricação de lentes corretoras dos erros da visão. No ano de 1800, o finlandense John McAllister começou a fazer óculos com hastes corrediças e extremidades com alças e em 1801, o cientista inglês Thomas Young descobre o astigmatismo.

Em 1804, o inglês Wollaston defendeu o uso de lentes "menisco" com combinação especial de curvaturas, em vez de lentes biconvexas e plano-convexas, patenteando-as. Ele as chamou de "periscópicas", graças à curva côncava mais próxima dos olhos, proporcionando melhor visão e maior campo visual.

Em 1827, na Inglaterra, acontece então a correção do astigmatismo por meio de lentes cilíndricas. Inicialmente, as lentes foram colocadas em armações de ossos, metais ou couro, de modo que repousavam na ponta do nariz ou eram ligados a um

cabo e mantidos diante dos olhos. O primeiro indivíduo a receber os benefícios da correção dessa deficiência foi o astrônomo inglês George Airy e com a ajuda do óptico Fuller, ele corrige seu próprio astigmatismo.

Nos anos 1840 e 1844, registrou-se pela primeira vez o uso de lentes tóricas, quando o óptico italiano Suscipi utilizou-as para correção do astigmatismo. A lente tinha uma superfície esférica no lado convexo e outra tórica no lado côncavo. Neste mesmo ano, os primeiros prismas foram recomendados (Basch e Lomb, 1948).

Em 1875, ocorreu um novo avanço da ciência, Nagel criou a escala de dioptrias, que são medidas refrativas adotadas internacionalmente. Por volta de 1866, ele recomendou o sistema métrico, ligado à dioptria, para designação do poder das lentes, em lugar do sistema inglês de polegadas, que é utilizado até hoje. O termo "dioptria" (distância entre a lente e os olhos) foi proposto pelo francês Monoyer, que é adotado universalmente e é baseado na distância focal de um metro.

Em 1878, a norte-americana Bausch & Lomb padronizou a fabricação de lentes periscópicas. Dez anos depois, C-F- Prentice propôs o prisma oftálmico, universalmente aceito até hoje como dioptria prismática, unidade que expressa o poder refrativo do prisma. Em 1896, os Estados Unidos começam a fabricar as lentes menisco e, dois anos depois, as lentes tóricas (Basch e Lomb, 1948).

Até o século XIX, as lentes oftálmicas eram feitas de vidros de baixa qualidade ou cristais raros de quartzo sendo que o primeiro vidro de alta qualidade foi fabricado em Veneza com vidro de murano, a partir daí, as lentes começaram a serem feitas com vidro de alta qualidade. O vidro foi temperado para melhorar a potência, pois já se sabia que o uso de lentes endurecidas ajudavam a evitar a quebra.

No começo do séc.XX, as pessoas começaram a comprar óculos como se fossem roupas prontas, iam a uma loja, experimentavam uma coleção de óculos com pares combinados de lentes de graus diferentes e o próprio cliente selecionava o grau apropriado e assim continuou por décadas. Por este motivo, a partir do séc. XX começou a ser produzida a lente CR-39, que é o material mais popular para as

lentes, pois possuem propriedades semelhantes ao vidro e custo mais baixo. Na fabricação de lentes com a utilização dos policarbonatos obteve-se modificações na estética e no design do material.

Em 1995, surgiram as lentes de alto índice que de tão finas ficaram na moda. Estas lentes são pouco recomendadas, sendo um dos motivos o preço e o tempo para que o produto fique pronto. Os óculos de sol e as lentes fotocromáticas anunciaram uma nova era para este tipo de material.

Mas mesmo com o avanço da oftalmologia como a invenção das lentes de contato e as últimas conquistas de cirurgia refrativa, os óculos continuam sendo o instrumento mais usado, mais seguro e mais rápido para a humanidade enxergar (Grosvenor, 2002).

II. 2- Lentes

II. 2.1-Vidro Crown (índice de refração 1, 523)(Halliday et al., 2002)

Sua composição contém 70% de areia, cerca de 12% de óxido de cálcio e 15% de óxido de sódio, além de pequenas quantidades de outros materiais. Apresenta boa qualidade óptica e resistência a arranhões.

II. 2.2- CR-39 (resina) (índice de refração 1,498)(Halliday et al., 2002)

Apresenta boa qualidade óptica, alta resistência ao impacto e leveza. A Resina Orma 15 (índice de refração 1,502): é a mais fina e resistente a risco das resinas, a lente CR-39 que já possui proteção UV até 370 nm e maior resistência a impacto.

II. 2.3 - Policarbonato (Resina Purificada)(índice de refração 1,59)

É muito resistente ao impacto, garantindo maior segurança. A lente pode ser fabricada com o centro mais fino, o que a torna mais leve. Além disso, apresenta proteção total contra UVA e UVB e revestimento anti-risco já contido na fabricação do material.

II. 2.4- Lentes acrílicas obtidas por radiação ultravioleta(UV)

Este tipo de lente oferece vantagem sobre o vidro devido ao menor custo na sua fabricação em decorrência da precisão na moldagem e injeção do material, diminuindo o tempo de cura, produzindo lentes livres do pós-processamento.

O uso de luz UV limita a penetração da luz devido à alta absorção nos polímeros ocasionando quebra nas ligações, isto depende do comprimento de onda da radiação e da presença de oxigênio. A cura normalmente ocorre na presença de ar atmosférico ou outras atmosferas entre elas, O₂, N₂, Ar, etc. Apesar da quantidade de lentes oferecidas no mercado, elas apresentavam algumas desvantagens que deveriam ser corrigidas. Elas não eram resistentes ao risco e produziam reflexos indesejados para a visão.

Por este motivo, foram criados os tratamentos de superfície para lentes oftálmicas (Andrzejewska, 2001).

II. 3- Métodos de Recobrimento

Estes tratamentos, também chamados de "*Coatings*", consistem na aplicação de camadas muito finas de materiais resistentes aplicadas às superfícies como: metal, polímero, cerâmica, vidro, etc.

A aplicação de coberturas em substratos tais como células solares e vidro, por exemplo, tem sido feita aplicando-se uma cobertura de titânio ou de silício (óxidos) pela deposição á vácuo, sputtering e outros. O substrato é aquecido termicamente para oxidar a cobertura.

De acordo com Samson (1996), num processo de deposição, os substratos poliméricos devem ter sua temperatura controlada, pois eles podem degradar apresentando deformações na sua estrutura morfológica. Outro fator que influencia na adesão do recobrimento é a adsorção de vapor d'água ocasionando um estresse entre os diferentes tipos de materiais. A finalidade do recobrimento sobre o polímero é a modificação exata e proposital das propriedades ópticas, elétricas, químicas e mecânicas da superfície. As coberturas ópticas são provavelmente as únicas em que todas estas propriedades necessitam ser satisfeitas simultaneamente.

Recentemente, os métodos mais diretos divulgados na literatura consistem na aplicação de tais coberturas por dip, spin-coating e deposição à plasma.

II. 4-Métodos de deposição de Recobrimento

II. 4.1 - Dip Coating

A cobertura por dip-coating é muito comum e, é uma técnica de fácil trato para a deposição de filmes finos sobre substratos poliméricos. Os substratos podem ser planos, cilíndricos ou de geometria complexa. O procedimento consiste na imersão de um substrato a velocidade constante em um recipiente que contenha à solução do recobrimento. Posteriormente, após um período de tempo pré-determinado, retira-se o substrato e drena-se o excesso. Isto pode ser feito através de cura térmica ou secagem. Deve-se observar que ambas as faces do substrato podem ser recobertas pelo filme em uma única imersão, pois quanto mais rápida for a imersão na solução, menor área será recoberta. As vantagens deste método é que pode ser utilizado para coberturas de áreas de vários metros. Também oferece ótima qualidade óptica e homogeneidade no filme formado.

De acordo com Nassar et al.,(2003), materiais com aplicações ópticas podem ser produzidos com uma alta qualidade óptica e índice de refração adequado a um preço muito competitivo, comparado a outras tecnologias. Vidros de vários tipos

são candidatos naturais para tais aplicações, considerando que o processo sintético sol-gel é muito atraente tecnologicamente. Pode-se observar na Figura 2, a técnica de preparação para as coberturas sol-gel.

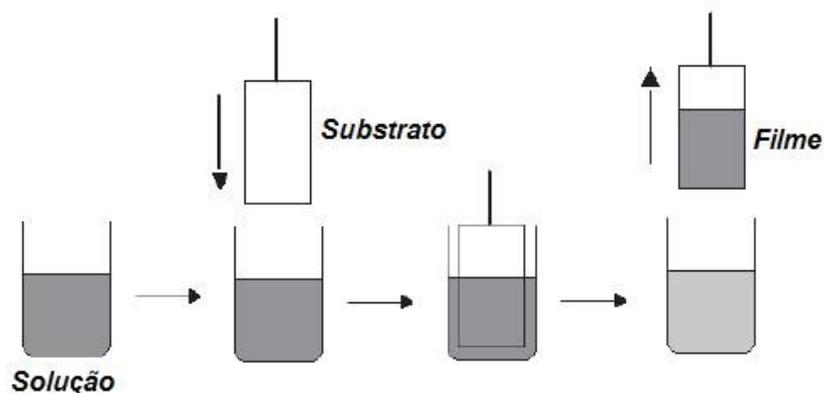


Figura 2 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “dip-coating”

II. 4. 2 - Spin Coating

Uma das técnicas mais comuns e mais simples de aplicação de filme em camadas é a técnica de spin coating. O processo envolve um fluido que escoar e evapora produzindo geralmente, uma melhor uniformidade ao recobrimento.

De acordo com Middleman e Hochberg, (1993) o spin coating é utilizado para muitas aplicações, onde a superfície do substrato é recoberta com finas camadas de material. Permite obter filmes homogêneos e com ótimas qualidades ópticas e espessura de micrômetros. A camada de filme depende da composição da solução e do pré-tratamento dado ao material.

Quando o spin coating é utilizado em microeletrônica é chamado de spin sobre vidro (SOG), e é usado para a deposição de fotoresiste como é citado em várias literaturas com a de Chen et al., (2004) e Soane et al.,(1989). Estas camadas são utilizadas em microlitografia em circuitos de microeletrônica e são depositadas por esta técnica. A viscosidade e as substâncias contidas na solução, contudo, precisam ser caracterizadas. A quantidade do líquido é pré-determinada, pois o líquido é em seguida curado termicamente antes da introdução no reator para a deposição do filme.

Normalmente, é introduzido um ponto de filtração do líquido para a otimização da cura térmica. O substrato é acelerado numa velocidade de 2000 a 4000 rpm, já que a solução (resina) é depositada em excesso sobre o substrato. A força centrífuga, ocasionada pela rotação do suporte, tende a recobrir uniformemente a superfície. O líquido em excesso é forçado a sair da superfície e do suporte este procedimento foi abordado por Schubert et al (2003).

O instrumento é relativamente simples constituído de um suporte (prato) girando em torno de seu centro. A velocidade de rotação pode ser controlada através de um coperchio (rotâmetro) que garante a certeza da operação.

Duas características importantes são observadas para o sucesso da técnica: a espessura do filme depositado e a uniformidade da camada. A formulação do fotoresiste pode ser ajustada, mas a quantidade da resina deve ser exata, pois isso garante a perfeita evaporação do solvente e a solidificação da camada depositada. A composição do fotoresiste pode ser de material orgânico ou inorgânico. Tanto pode ser uma camada polimérica quanto uma que contenha silício como polisiloxino, polisilano e ainda sistemas poliméricos híbridos. A fotosensibilidade do polímero combinada com as propriedades do resiste convencional com uma taxa significativa alta de fluxo de oxigênio, acarretam a incorporação de átomos de silício na camada, que é utilizada como a primeira camada de um sistema de fotoresiste (Soane et al.,1989). O processo de spin-coating é representado na Figura 3.

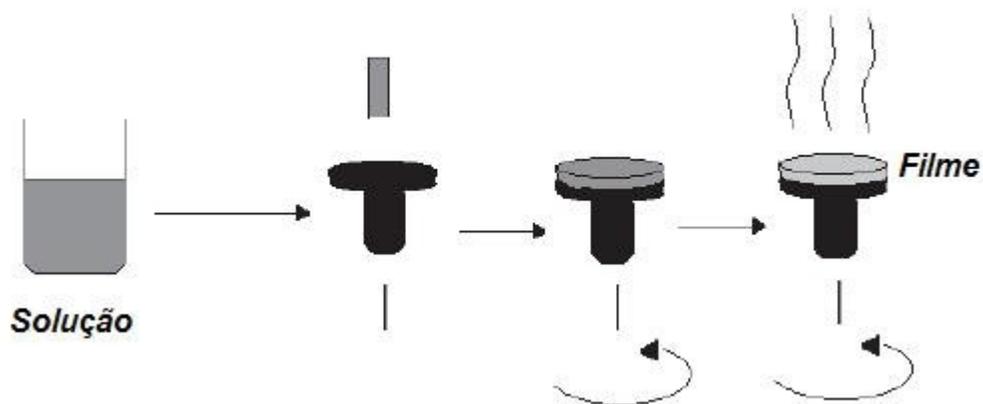


Figura 3 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “spin-coating”

II. 5 - Deposição de filmes finos por plasma

Pelo moderno padrão de qualidade, os valores admitidos para lentes orgânicas para propriedades como dureza e índice de refração resultam em melhoria na proteção e conforto ao usuário. Agregando valores (custo X benefício) com relação as lentes sem recobrimento.

A tecnologia de recobrimento por plasma é bem desenvolvida, observando que há uma redução efetiva da reflexão quando as coberturas dos filmes são feitas por evaporação. Os tratamentos a plasma envolvem processos onde a superfície polimérica é sujeita a uma atmosfera ionizada com uma variedade de gases como He, Ar, Kr, Ne, Xe, N por meio de corrente elétrica direta, rádio frequência ou fontes de microondas.(Roth, 1994)

De acordo com Chang et al.,(2005), quando a descarga age sobre o polímero quebra as ligações moleculares e cria sítios de oxidação. A profundidade da penetração do plasma é pequena e uma quantidade mínima do polímero é removida. Quando a lente polimérica é recoberta com processo á vácuo, a absorção de água após a evacuação da câmara causa uma redução na área das lentes o que pode ocasionar estresse compressivo na composição do material. Outro inconveniente, que pode ocorrer durante o processo é a susceptibilidade ao efeito das radiações, como radiação UV e descarga elétrica (*glow*).

Atualmente, as coberturas com um filme de óxido de silício (SiO₂) ou outras partículas são embutidas na matriz polimérica e posteriormente são utilizadas na proteção das coberturas depositadas. Estas coberturas são posteriormente curadas termicamente ou por radiação UV. (Schulz et al., 2001)

Os processos de formação de filmes poliméricos por tratamento a plasma podem ser divididos em dois grupos fundamentais:

O crescimento de filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente do processo. Este processo é denominado CVD (*Chemical Vapor Deposition*), onde os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato, como por exemplo, a oxidação térmica do Silício e a obtenção de Silicetos pela reação do Silício com filmes metálicos depositados.

O crescimento de filmes por deposição sem reação com o substrato. Neste processo as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*Sputtering*), e como vapor se desloca até o substrato onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão. Em cada um desses grupos existem diversas maneiras de se obter os filmes finos, dependendo dos gases envolvidos, da fonte de tensão usada, pressão de trabalho, etc. Os vários sistemas de deposição são classificados a seguir:

- a) Técnicas de fluxos de íons (*ion beam*)

- Fluxo de íons direto
 - *Sputtering* de fluxos de íons simples e duplo
- b) Deposição por plasma
- *Íon Plating*
 - *Sputtering Reativo*
- c) Deposição por plasma reativo
- Descarga DC e RF
 - Descarga de *Microondas* (ECR)
 - Descarga (RPECVD)
 - Descarga de Arco
- d) Evaporação à laser por fluxo de íon Ar^+

De acordo com Schulz et al.,(2001), ultimamente, as descargas do tipo microondas ou ECR (*electron cyclotron ressonance*) têm sido bastante usadas devido às taxas de deposição em superfícies poliméricas. Um diagrama esquemático de cada um dos casos citados acima é mostrado na figura 4.

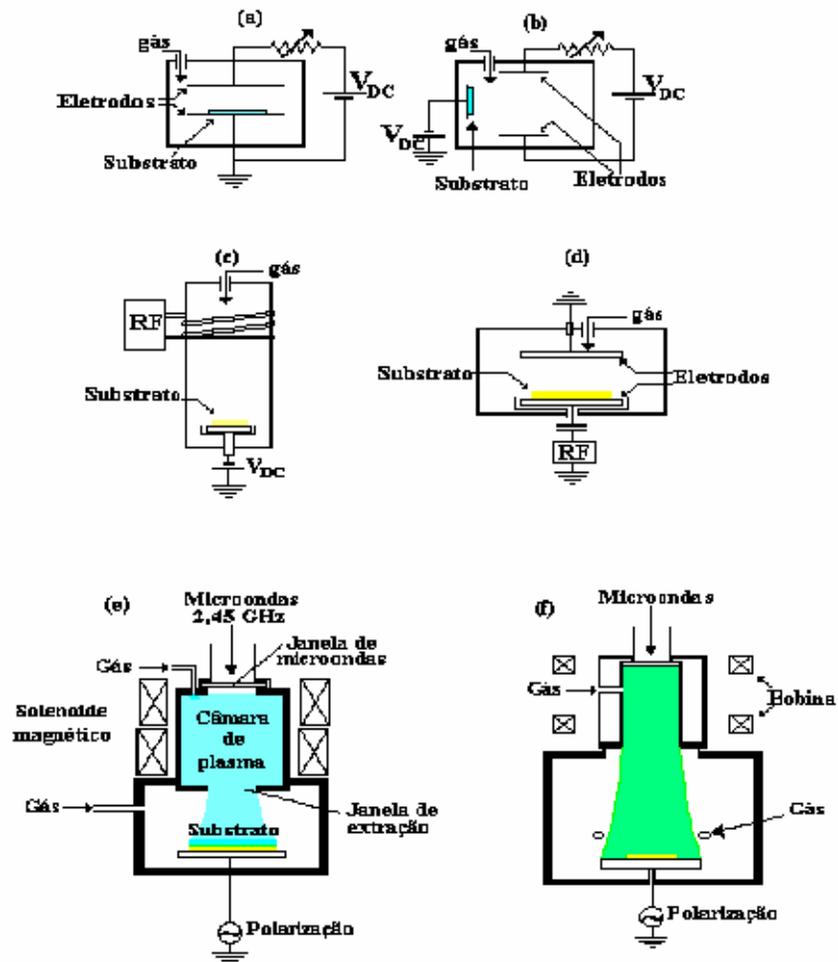


Figura 4 – Diagramas esquemáticos utilizados para diferentes tipos de fontes de energia para a produção de filmes finos: a) DC com substrato aterrado; b) DC com substrato polarizado; c) RF com acoplamento indutivo; d) RF com acoplamento capacitivo; e) microondas; f) ECR (Massi, 1999).

Neste trabalho os filmes foram depositados através de um sistema tipo *sputtering* com auxílio de campo magnético, ou como é mais conhecido ECR (*electron cyclotron resonance*). Por isso, este método será detalhadamente apresentado, mais precisamente os aspectos teóricos sobre os mecanismos relacionados ao ECR e a influência da presença de um campo magnético na região catódica sobre estes mecanismos.

Na Figura 5 é mostrada esquematicamente uma câmara de vácuo com dois eletrodos catodo e porta-substrato (anodo), entre os quais se aplica uma diferença de potencial descontínuo. Dentro da câmara existe um gás (argônio, Ar^+), numa pressão na faixa entre 0,03 - 0,1 Torr, haverá a formação de plasma, ou seja, o gás se torna ionizado, emitindo luz.

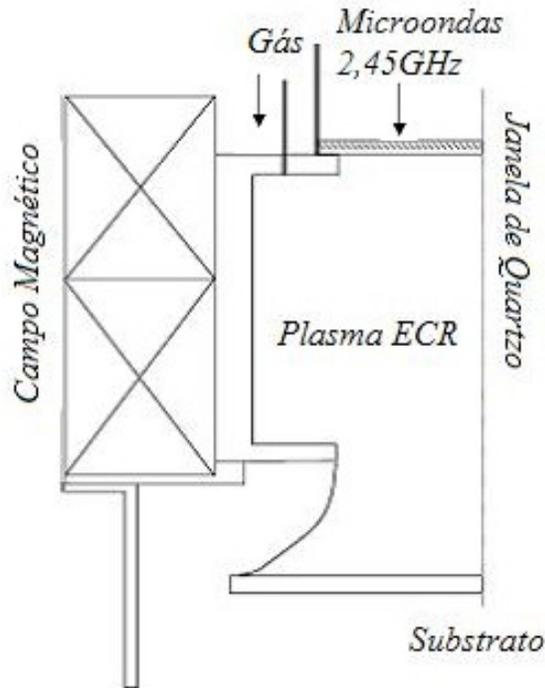


Figura 5 - Reator de deposição de ECR (Massi, 1999).

Quando o campo magnético é aplicado ao plasma, os elétrons entram em movimento de rotação no mesmo sentido das linhas do campo. A alta densidade de plasma pode ser obtida ajustando o campo magnético de acordo com a frequência dos elétrons. Ela é obtida pelo melhoramento do efeito de ionização pelo aprisionamento dos elétrons dentro do plasma.

De acordo com Roth, (1994), geralmente, a fonte de plasma de ECR é operada em pressões entre 10^{-5} e 10^{-3} Torr. A densidade do elétron pode ser facilmente achada (10^{11} cm^{-3}) e a densidade máxima da ordem de 10^{12} cm^{-3} que pode ser adqui-

rida a baixas pressões. Como todo método de deposição, o “ECR” tem vantagens e desvantagens na sua utilização.

As principais vantagens da deposição por ECR se devem aos elétrons de alta energia presentes na descarga que dissocia e ioniza as moléculas do gás para formar espécies mais reativas como radicais e íons. Por estes processos acontecerem a temperaturas consideradas inferiores para a quebra das ligações químicas em condições normais, esta técnica permite realizar processos sob superfícies que não tem a estabilidade térmica necessária para que o processo seja feito por vias térmicas ou porque as altas temperaturas podem modificar as propriedades do material.

Tem-se algumas desvantagens como o custo do equipamento e a fonte de calor que envolve toda a câmara de reação, aquecendo o substrato e as paredes da câmara, ocasionando com isso, que o filme se deposite não só no substrato, mas também nas paredes do reator. Este tipo de sistema exige constantes procedimentos de limpeza.

II. 6 – Materiais Semicondutores

De acordo com Jorge, (1999), apesar de que tanto o silício como o germânio podem ser utilizados para a manufatura de dispositivos semicondutores, atualmente, quase toda a tecnologia dos circuitos integrados é baseada no silício.

Um material semicondutor é chamado assim porque ocupa uma posição intermediária entre condutores e isolantes. Pelo o estudo do efeito Hall, a condução de corrente elétrica em alguns casos se dá aparentemente por meio de movimento de cargas positivas. Assim em algumas amostras a resistência diminuía com o aumento da temperatura, ocasionando uma condutividade elétrica a nível intermediário. Este

tipo de comportamento só pode ser explicado pelo estudo da estrutura atômica e molecular dos elementos químicos da coluna IV da tabela periódica como: C, Si e Ge. Apesar do Estanho e do Chumbo pertencer à família IV, eles não apresentam estas propriedades porque são metais.

Um cristal de silício puro tem uma estrutura regular onde os átomos são mantidos em suas posições por ligações covalentes, formadas pelos quatro elétrons de valência associados com cada átomo de silício. Em temperaturas suficientemente baixas, todas as ligações covalentes estão intactas e praticamente não existem elétrons livres disponíveis para a condução elétrica. No entanto, à temperatura ambiente, algumas das ligações são quebradas por ionização térmica e alguns elétrons são liberados.

Quando uma ligação covalente se rompe, um elétron deixa o seu átomo de origem. Isto faz com que uma carga positiva, de igual magnitude à carga do elétron, seja deixada com o átomo de origem. Um elétron de um átomo vizinho pode ser atraído por esta carga positiva e deixar o seu átomo de origem. Isto irá preencher o espaço vazio “buraco” do átomo ionizado, mas criará um novo buraco em seu átomo de origem. Este processo pode se repetir com o resultado de que haverá um portador de carga positiva, ou lacuna, se movendo através da estrutura cristalina do silício, disponível para conduzir corrente elétrica. A carga elétrica da lacuna é igual em magnitude à carga elétrica do elétron (Jorge, 1999)

A ionização térmica produz igual número de elétrons e lacunas, portanto em concentrações iguais. Estes elétrons e lacunas se movem aleatoriamente através da estrutura cristalina do silício, e neste processo, alguns elétrons podem preencher algumas das lacunas. Este processo é conhecido como recombinação.

Então o silício é conhecido como um semicondutor porque a sua condutividade, que é determinada pelo número de portadores disponíveis para conduzir a corrente elétrica, está a meio caminho entre aquela dos condutores (por exemplo, metais) e a dos isolantes (como o vidro).

II. 7 - Deposição de filmes inorgânicos

O silício amorfo hidrogenado foi depositado pela primeira vez em 1966 por Chittick, sendo a principal aplicação a obtenção de semicondutores do tipo p ou n, descrita por Spear-LeComber em 1975. Estes filmes são depositados na forma amorfo ou policristalino sendo aplicados em células solares, dispositivos para impressão e fotosensores. Podem ser depositados por ECR a partir de um plasma de silano, sendo que tal deposição acontece através de vários passos da reação. Este processo ocorre em quatro etapas descritas a seguir:

- Dissociação do silano induzida por impactos de elétrons



- Formação de disilanos



- Posterior formação de trisileno



O di e trisilano decompõem-se na superfície do polímero para formar o silício amorfo hidrogenado pela equação abaixo.



Segundo este mecanismo, a potência do plasma controla a formação de di-trisilano. Por outro lado, os impactos na superfície provocam a eliminação de hidrogênio do filme depositado afetando a composição morfológica do mesmo (Chen, 2001), (Bhattacharya, 2000) e (Wetterman, 1997).

2.8.1 – Nitreto de Silício

Este tipo de material é muito duro e resistente a desgaste o que possibilita sua utilização no recobrimento de materiais para proporcionar maior resistência da superfície a agentes extremos funcionando como barreira ou proteção.

Este tipo de filme pode ser depositado por ECR a partir de silanos e amônia ou silanos e nitrogênio, podendo estar puro ou diluído em um gás inerte. A composição destes compostos não é estequiométrica e pode ser representada por $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

As propriedades físicas, químicas e mecânicas são controladas principalmente pelo conteúdo de hidrogênio, enquanto as propriedades ópticas e elétricas dependem da relação silício/nitrogênio (Si/N). O conteúdo de hidrogênio no filme depende principalmente da temperatura do substrato e é independente da relação Si/N na mistura do plasma.

O mecanismo mais recente para o crescimento de nitreto de silício amorfo hidrogenado a partir do plasma de silano e amônia foi enunciado por Smith em 1990 e acontece segundo o mecanismo a seguir:

O silano e a amônia reagem no plasma para formar a molécula precursora tetra-amônio-silano e hidrogênio gasosos.



A molécula precursora é depositada no substrato depois de perder um grupo amônia. Moléculas vizinhas adsorvidas no substrato condensam-se para formar o nitreto de silício amorfo hidrogenado com perda de uma molécula de amônia volatilizada de volta ao plasma.

De acordo com Chu et al.,(2002), Wetterman, (1997) e Wolf,(1970), a relação Si/N pode variar entre 0,7- 4, mas geralmente situa-se nas proximidades de 1 e mantém-se constante em toda a espessura do filme depositado. Depende principalmente da relação silano / amônia ou silano/nitrogênio no gás precursor e também, em menor proporção, da velocidade de fluxo, pressão e potência do plasma.

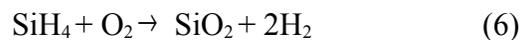
II. 7. 2 – Dióxido de Silício

O óxido de Silício depositado por CVD tem uma estrutura amorfa formada por tetraedros de SiO₂. Dependendo das condições físico-químicas da deposição a densidade pode ser menor e o arranjo molecular diferente do SiO₂ produzido por cura térmica, pode ocasionar mudanças nas propriedades elétricas e mecânicas.

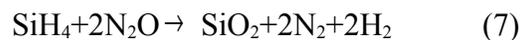
Quando são feitas deposições em alta temperatura ou tratamentos térmicos após a deposição podem ocorrer modificações nas propriedades do material produzindo um material semelhante ao obtido por cura térmica.

De acordo com Maissel e Glang, (1970), nas faixas de temperatura utilizadas na deposição dos filmes de SiO₂ dependem do tipo de reator e dos reagentes empregados. Estes filmes também podem ser depositados por ECR e são usados como camada dielétrica.

Usualmente, as deposições por ECR são feitas em baixa temperatura e ocorre a reação de Silana com oxigênio. A reação química para este caso é:



O óxido de silício produzido em baixa temperatura apresenta uma densidade menor que o óxido térmico. As misturas de gases precursoras podem ser silano com óxido nitroso (NO₂) em presença ou não de oxigênio ou tetracloreto de silício (SiCl₄) com oxigênio.



A diluição dos gases reativos em hélio ou argônio melhora a qualidade do filme depositado (Chu et al., 2002), (Wetterman, 1997) e (Wolf, 1970). A deposição acompanha a superfície do material e forma uma camada como a observada na Figura 6.

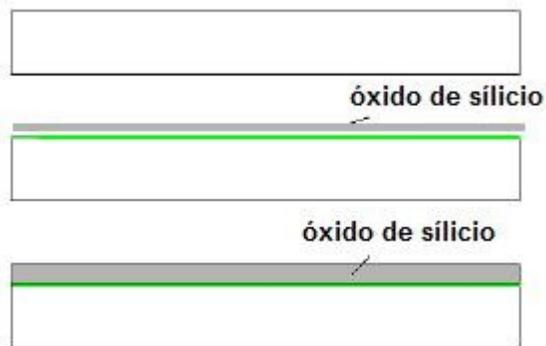


Figura 6 - Deposição de óxido de silício sobre um substrato hipotético.

II. 7. 3 – Carbetto de Silício

A deposição de carbetto de silício dá origem a filmes amorfos ou microcristalinos que podem ser obtidos a partir de misturas de silano (SiH_4) e hidrocarbonetos como metano, eteno, etino, etc ou por decomposição no plasma de $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Em geral é um filme amorfo e hidrogenado que pode ser representado pela fórmula $a\text{-Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$, onde a relação entre Si/C pode variar de 0,1 – 4, sendo dependente da relação dos reagentes e independente da temperatura do substrato. Mas quando a relação molar dos reagentes se mantém constante, a composição do filme depositado depende da natureza do hidrocarboneto que lhe dá origem. As propriedades do filme não dependem da natureza dos precursores e sim da composição final dele. Estes filmes são utilizados em recobrimento de fotoreceptores, na fabricação de células fotovoltaicas, diodos e transistores (Hodgkinson e Wu, 1998), (Goezyca e Gorowitz, 1984) e (Maissel e Glang, 1970).

Os fatores mais importantes para se desenvolver circuitos eletrônicos que atendam às necessidades da indústria se referem essencialmente ao tempo de cura

(endurecimento do polímero) e à metodologia utilizada na dopagem dos semicondutores, principalmente com relação à temperatura de deposição (usualmente na faixa de 300°C a 400°C), resistência mecânica dos elementos, tamanho e complexidade dos circuitos. Essas variáveis são identificadas como fatores críticos para criação de MEMS. Esses fatores são determinados durante o processo de manufatura de um módulo de chip multicamada (MCM), utilizando os parâmetros S que identificam estas variáveis (Malvino, 1997), (Cathey, 1994) e (Honda, 1991).

De acordo com Mello, (1978) esses parâmetros são obtidos a partir da Carta de Smith.

A carta de Smith foi desenvolvida em 1939 por Phillip Hagar Smith nos laboratórios da Bell Telephone quando Smith teve problemas para casar uma linha de transmissão a uma antena. Dessa forma Smith casou a linha em relação ao espaço, posto que devido à frequência, ao tamanho e peso resultante da antena, as medidas não eram simples de serem calculadas.

A forma utilizada para a pesquisa foi uma ponte com 6 ou 8 termopares unidos a dois carretéis com dimensões que variavam em relação à frequência de transmissão. O indicador era um microvoltímetro que media a amplitude do sinal. Eles moveram o dispositivo ao longo da linha da transmissão de forma a determinar a amplitude e a localização relativa aos sinais máximos e mínimos irradiados pelas linhas de transmissão. Isto requeria um indivíduo movendo o dispositivo de teste desde o início ao fim de uma linha, enquanto um segundo indivíduo lia o sinal em um telescópio. Era primitivo, mas funcionou.

Ele decidiu então criar uma carta para simplificar o trabalho. A partir da equação de Fleming, e em um esforço de simplificar a solução do problema da linha da transmissão, ele desenvolveu a primeira solução gráfica na forma de um diagrama retangular. Phil persistiu em seu trabalho desenvolvendo o diagrama gradualmente em uma série de passos (Mello, 1978).

A primeira carta retangular estava limitada pelo alcance de dados que poderiam acomodar. Em 1936, ele desenvolveu um novo diagrama que eliminou a maioria das dificuldades. A nova carta era uma forma de coordenada polar especial na qual todos os valores dos componentes da impedância poderiam ser representados. As curvas do quociente da onda, atenuação e do coeficiente de reflexão eram todas constantes dos componentes, representados por círculos convergindo no centro do diagrama, como observado na Figura 7.

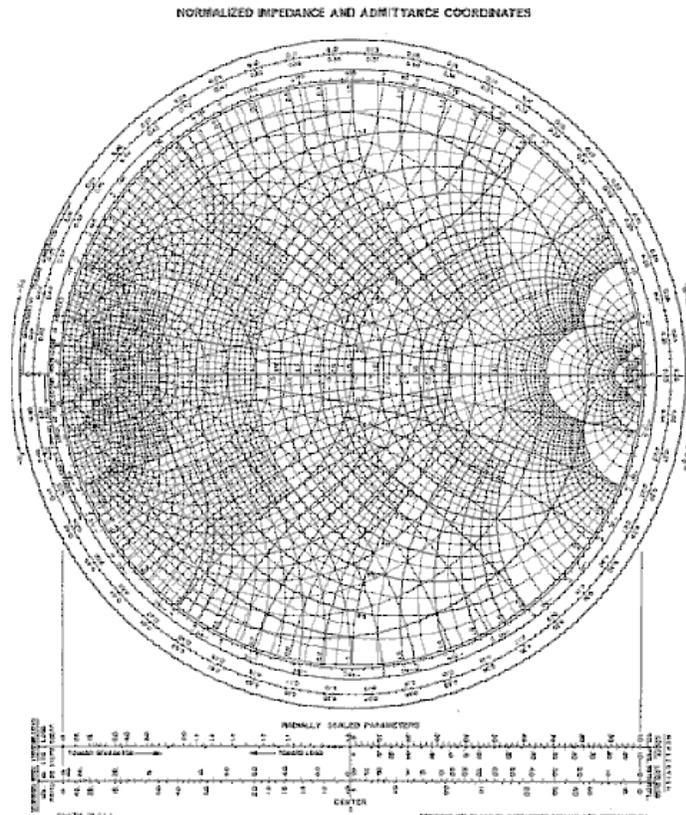


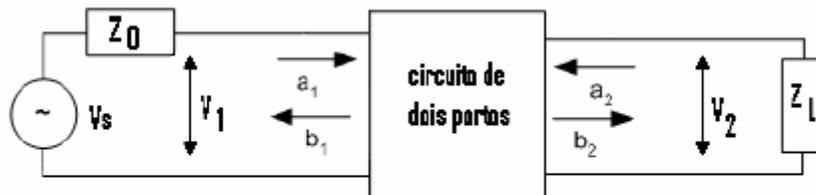
Figura 7 – Carta de Smith.

A Carta de Smith é um tipo de gráfico criado no tempo em que começaram a ser utilizados os radares em larga escala e serve para calcular características de linhas de transmissão tais como Impedância, Transmissão e Reflexão de ondas, entre outros parâmetros. É uma ferramenta gráfica que relaciona um coeficiente de reflexão complexo com uma impedância complexa (módulo e fase). Pode ser usada

para uma variedade de propósitos, inclusive a determinação da impedância, casamento de impedância, minimização de ruído, estabilidade etc.

Parâmetros S

Para determinar os parâmetros S ou parâmetros de dispersão, aplicam-se ondas que saem e entram pelas portas do dispositivo que se vai caracterizar, conforme ilustrado na Figura 8.



a1, e b1 - são as ondas de entrada e saída do porto 1

a2, e b2 - são as ondas de entrada e saída do porto 2

Figura 8 - Circuito para determinação dos parâmetros S do dispositivo.

Matematicamente a relação entre os parâmetros de dispersão e ondas de entrada e saída dos pontos é dada por:

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix}$$

Onde: S_{11} é o coeficiente de reflexão da entrada e é calculado por:

$$S_{11} = \frac{b_1}{a_1} \Big|_{a_2}$$

O Coeficiente de reflexão de entrada é o desbalanceamento de impedância do circuito em relação ao equipamento de referência para determinar a Z_0 do dispositivo sob teste.

Já o elemento S_{21} representa o coeficiente de transmissão da entrada e é calculado por:

$$S_{21} = \frac{b_2}{a_1} \Big|_{a_2=0}$$

O Coeficiente de transmissão está relacionado à qualidade do sinal propagado em relação ao ganho do sinal de entrada.

O elemento S_{12} é o coeficiente de transmissão inverso e é calculado por:

$$S_{12} = \frac{b_1}{a_2} \Big|_{a_1=0}$$

O elemento S_{22} é o coeficiente de transmissão da saída e é calculado por:

$$S_{22} = \frac{b_2}{a_2} \Big|_{a_1=0}$$

Os parâmetros S são definidos e medidos com relação a uma impedância Z_0 , normalmente 50Ω . Estes parâmetros apresentam valores complexos (Cathey, 1994).

Então aplicando-se a impedância, pode-se calcular os parâmetros de entrada construindo um circuito conforme está apresentado na Figura 9.

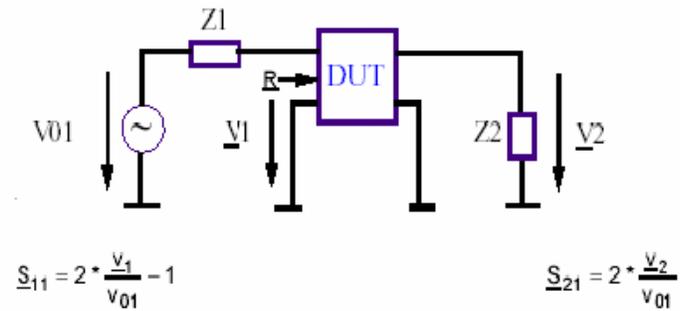


Figura 9 - Cálculo dos parâmetros de entrada no circuito.

Pode-se calcular também os parâmetros de saída fazendo o mesmo procedimento como mostrado na Figura 10.

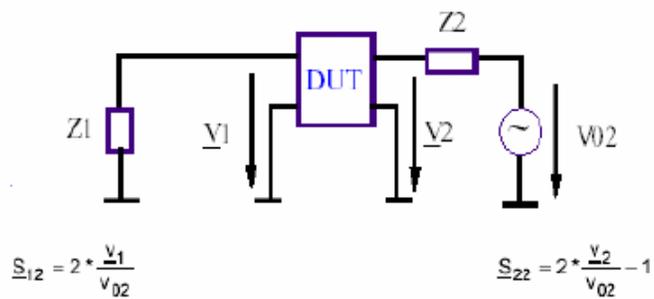


Figura 10 - Cálculo dos parâmetros de saída no circuito.

Assim sendo, de acordo com os valores medidos, pode-se elaborar uma tabela de acordo com a posição dos parâmetros observados na Carta de Smith, como pode ser observado na Figura 11.

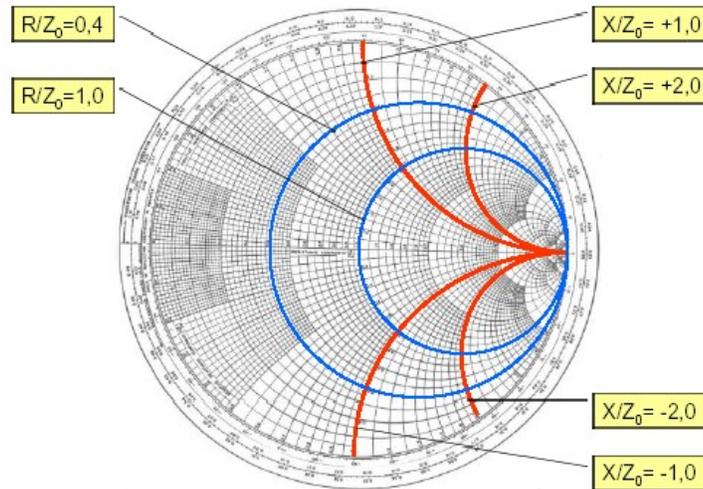


Figura 11 - Carta de Smith.

O polímero acrescido do filme apresenta as mesmas características do comportamento dos filtros elétricos, quando há a passagem pelo circuito de uma corrente elétrica.

Um filtro tem como função selecionar, rejeitar ou equalizar uma ou várias gamas de frequência de um sinal elétrico. Os filtros constituem uma das aplicações mais comuns da eletrônica, sendo amplamente utilizados na aquisição e processamento de sinais de áudio, vídeos e de dados, em sistemas de alimentação, de telecomunicações, de controle, etc.

Os filtros elétricos podem ser de cinco tipos básicos: passa-baixo , passa-alto, passa-banda, rejeita-banda e passa-tudo. É comum distinguirem-se os seguintes parâmetros e gamas de frequência na característica de seletividade de um filtro:

- ✓ a banda de passagem, que define a gama de frequências a selecionar;
- ✓ a banda de rejeição, que define a gama de frequências a rejeitar;
- ✓ as bandas de transição entre bandas de passagem e bandas de atenuação;
- ✓ a variação máxima na banda de passagem e;
- ✓ a atenuação mínima garantida na banda de rejeição.

Com base nestes cinco parâmetros que geralmente se especifica a característica da seletividade de um filtro elétrico, o polímero apresenta características semelhantes há um filtro passa-baixa.

Os circuitos RC e RL na Figura 12 representam dois filtros passa-baixa com atenuação limitada na banda de rejeição.

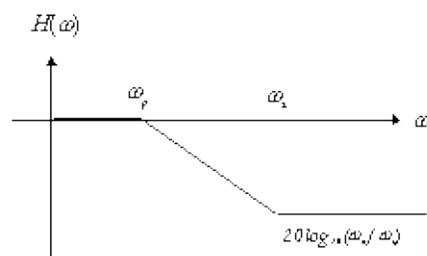
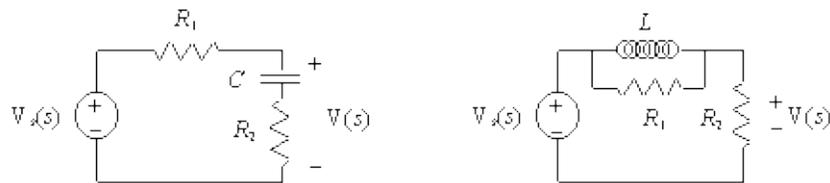


Figura 12 - Filtros passa-baixa com atenuação limitada.

A função de transferência é constituída por um pólo e por um zero, designada pela equação, no circuito RC:

$$H_{RC}(s) = \frac{V_O(s)}{V_I(s)} = \frac{1 + sR_2C}{1 + s(R_1 + R_2)C} = \frac{1 + \frac{s}{\omega_z}}{1 + \frac{s}{\omega_p}} \quad (8)$$

Já no circuito RL , esta mesma equação fica escrita deste modo:

$$H_{RL}(s) = \frac{V_O(s)}{V_I(s)} = \frac{1 + s \frac{L}{R_1}}{1 + s \frac{L(R_1 + R_2)}{R_1 R_2}} = \frac{1 + \frac{s}{\omega_z}}{1 + \frac{s}{\omega_p}} \quad (9)$$

No circuito RL , estes dois filtros definem explicitamente uma banda de transição e uma banda de rejeição na qual a atenuação máxima obtida é aproximadamente constante. A banda de transição é uma função da separação entre o pólo e o zero, enquanto a atenuação na banda de rejeição é uma função do quociente entre ambos.

II. 8 - Otimização do Processo de Recobrimento dos Filmes Finos

Um dos problemas mais comuns, na etapa experimental, é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre uma dada variável de interesse. Estatisticamente falando, o que se deseja é descobrir como a resposta depende dos fatores.

No planejamento de qualquer experimento, o primeiro passo é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores em geral são as variáveis que o pesquisador tem condições de controlar. Podem ser qualitativas ou quantitativas.

As respostas são as variáveis de saída do sistema e que poderão ser afetadas ou não por modificações provocadas nos fatores. Também podem ser qualitativas ou quantitativas.

Tendo identificado todos os fatores e respostas, deve-se definir o objetivo que se pretende alcançar com os experimentos. O planejamento deles, isto é, a especificação detalhada de todas as operações experimentais que devem ser realizadas, vai depender do objetivo que se deseja atingir.

De acordo com Bruns et al., (2001), o planejamento experimental é o início de qualquer estudo estatístico, ou pelo menos deveria ser. Para que um modelo possa representar adequadamente um conjunto de variáveis, deve-se realizar um conjunto de experimentos abrangendo toda área de interesse.

Para realizar os planejamentos fatoriais de três níveis, este tipo de planejamento é muito útil, especialmente em investigações preliminares e de comparação para a análise do trabalho efetuado. São planejamentos simples de serem executados, que podem ser ampliados para formar um planejamento mais sofisticado. Nos casos em que se queira uma melhor relação entre a resposta e os fatores importantes.

Para executar um planejamento fatorial, usualmente se começa com a especificação dos níveis em que cada fator deve ser estudado. Para se fazer um planejamento fatorial completo, deve-se realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis de fatores.

Cada um destes experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definidos é um ensaio experimental. Havendo 2 níveis num fator e 3 níveis no outro, são necessários $2 \times 3 = 8$ ensaios diferentes, sendo o planejamento chamado de fatorial 2^3 . Este é o número mínimo necessário para um planejamento fatorial completo. Pode-se estimar o erro experimental a partir de ensaios repetidos e nesse caso, usualmente mais experimentos são necessários.

Para se fazer o planejamento 2^3 , deve-se realizar ensaios e registrar as respostas observadas em todas as oito combinações dos níveis escolhidos. A lista destas combinações é chamada de matriz de planejamento. Quando o efeito de uma variável depende do nível da outra, diz-se que as duas variáveis interagem e podemos calcular o valor do efeito de interação entre elas (Bruns et al., 2001).

O efeito principal é por definição a média dos efeitos do primeiro fator nos três níveis. Usando a letra A para representar este efeito e sendo \bar{y}_i a resposta média observada no i-ésimo ensaio se pode escrever:

$$A = \frac{(\bar{y}_6 - \bar{y}_5) + (\bar{y}_4 - \bar{y}_3) + (\bar{y}_2 - \bar{y}_1)}{3} \quad (10)$$

Se não houvesse interação entre os fatores, eles seriam todos iguais, mas como isso é impossível, pode-se tomar a diferença entre eles como uma medida da interação entre os fatores A e B. Os efeitos principais também podem ser chamados de contrastes.

A partir da matriz de planejamento pode-se formar a Tabela 1 que contém os coeficientes de contraste, multiplicando os sinais das colunas apropriadas para obter as colunas correspondendo às interações. Os efeitos calculados num fatorial 2^3 podem ser interpretados como contrastes geométricos (Bruns et al., 2001).

Tabela 1 – Coeficientes de contraste para o fatorial 2^3

Média	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	(y)
+	-	-	-	+	+	+	-	d
+	+	-	-	-	-	+	+	e
+	-	+	-	-	+	-	+	f

+	+	+	-	+	-	-	-	g
+	-	-	+	+	-	+	+	h
+	+	-	+	-	+	+	-	i
+	-	+	+	-	-	-	-	j
+	+	+	+	+	+	-	+	k

Com três fatores, a figura básica tende a ser um cubo. Os oito ensaios da matriz de planejamento correspondem aos vértices do cubo. Os efeitos principais e as interações de dois fatores são contrastes entre dois planos, que se pode identificar examinando os coeficientes de contraste. As interações de dois fatores são os contrastes entre dois planos diagonais, perpendiculares a um terceiro plano definido pelos eixos das duas variáveis envolvidas na interação como mostrado na Figura 13.

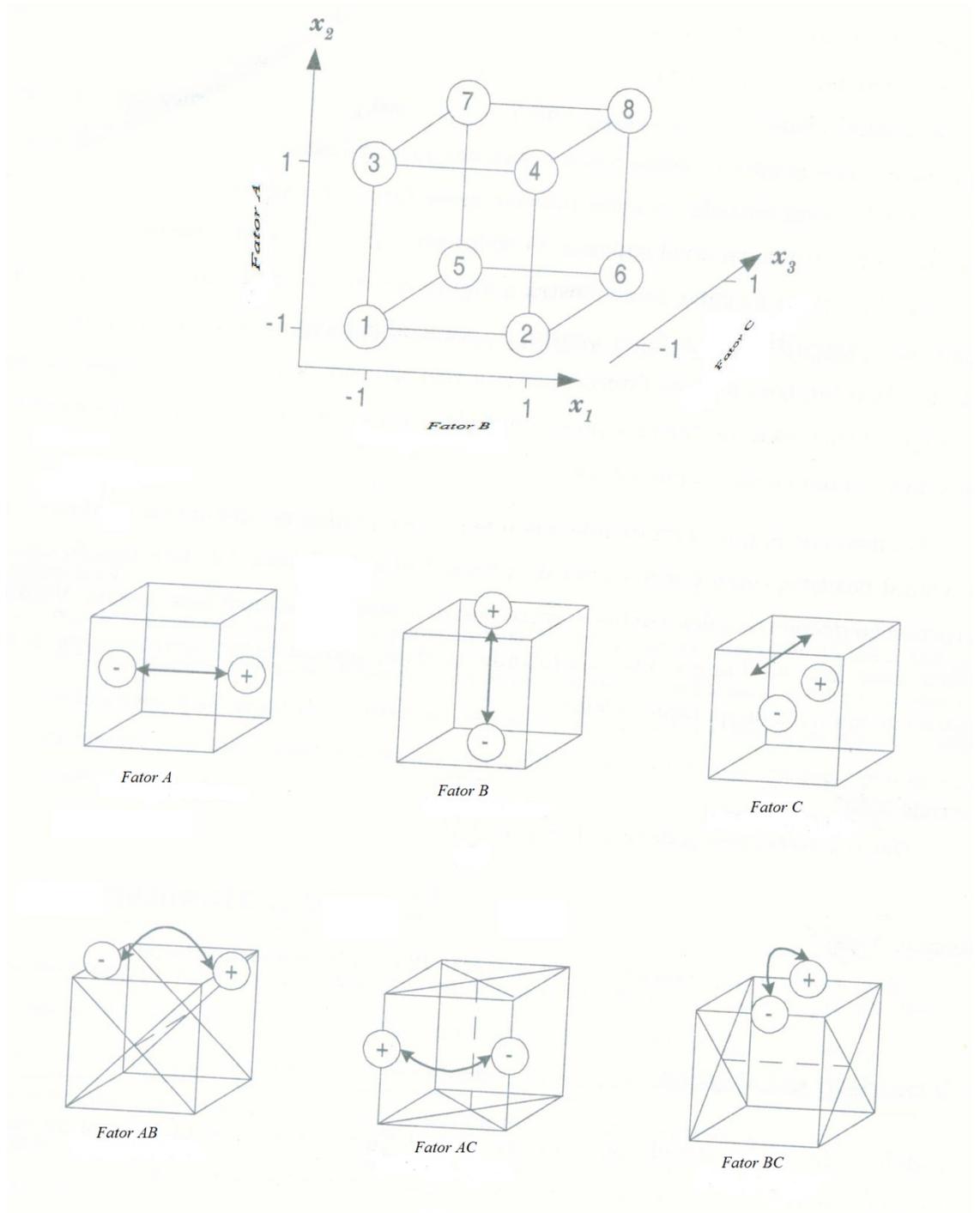


Figura 13 - Interpretação geométrica dos efeitos de um planejamento 2^3

Assim sendo, um modelo estatístico pode ser construído e, por ser um fatorial 2^3 com dois níveis e três fatores, as variáveis codificadas são três: x_1 , x_2 e x_3 .

Então podemos escrever a equação como:

$$y(x_1, x_2, x_3) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \varepsilon(x_1, x_2, x_3) \quad (11)$$

onde:

$y_i \rightarrow$ é a resposta do experimento correspondente aos fatores x_1, x_2 e x_3 .

$\varepsilon_i \rightarrow$ é o erro aleatório associado à determinação experimental do valor.

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{12}, \beta_{23}, \beta_{13}, \beta_{123} \rightarrow$ são os parâmetros do modelo.

De acordo com Bruns et al., (2001), para que se possa avaliar a qualidade do ajuste do modelo, é fundamental a análise dos resíduos, pois é de se esperar que sejam pequenos. No modelo ideal, todas as previsões ou predições coincidiriam exatamente com as respostas observadas e não haveria resíduo nenhum.

O método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância. Para fazer a análise de variância de um modelo, tem-se que decompor algebricamente os desvios das respostas observadas em relação à resposta da média global. O desvio de uma resposta individual em relação à média de todas as respostas observadas pode ser decomposta em duas parcelas:

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i) \quad (12)$$

onde:

$(\hat{y}_i - \bar{y}) \rightarrow$ representa o desvio da previsão feita pelo modelo para o ponto em questão em relação à média global.

$(y_i - \hat{y}_i) \rightarrow$ é a diferença entre o valor observado e o valor previsto.

Quando se eleva toda a equação 12 ao quadrado, tem-se a comparação dos desvios em termos quantitativos e se obtém as somas dos quadrados de desvios que são chamadas de somas quadráticas (S.Q.). Assim, tem-se:

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (13)$$

onde:

$\sum (y_i - \bar{y})^2 \rightarrow$ soma quadrática em torno da média.

$\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \rightarrow$ soma quadrática devida á regressão.

$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \rightarrow$ soma quadrática residual.

Uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela equação da regressão e o restante pelos resíduos. Então, quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo, que é dado por R^2 que é chamado de coeficiente de determinação do modelo.

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (14)$$

O valor máximo de R^2 é 1, assim sendo, quanto mais perto de 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo ás respostas observadas (Bruns et al., 2001).

Para a análise do modelo proposto neste trabalho, com apenas dois parâmetros, vai se tomar como base a Tabela 2, chamada Tabela de Análise de Variância ou simplesmente ANOVA, a seguir:

Tabela 2 – Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo linear.

<i>Fonte de Variação</i>	<i>Soma Quadrática</i>	<i>Nº de graus de liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>
------------------------------	----------------------------	-------------------------------------	-----------------------------

Regressão	$\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	1	$MQ_R = SQ_R$
Resíduos	$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2$	n-2	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-2} = s^2$
Total	$\sum (y_i - \bar{y})^2$	n-1	

Há diversos softwares estatísticos que efetuam os cálculos de efeitos e montagem da Tabela ANOVA. Para esta tese foi utilizado o software **STATISTICA (Statistical Analysis Methods)**, como metodologia para efetuar os cálculos necessários para o trabalho em questão.

Para determinar as características dos filmes deve-se fazer algumas análises para a caracterização do material, quanto as suas propriedades elétricas, ópticas e morfológicas.

II. 9 – Técnicas de caracterização dos filmes poliméricos

II. 9. 1 – Transmitância na região do Ultra-Violeta (UV)

O espectro de luz visível abrange raios com o comprimento de onda de 400 a 760 nanômetros, que vai do violeta ao vermelho. Os raios ultra-violeta (UV), não visíveis, apresentam comprimento de onda menor, que varia de 100 a 400 nm. Os raios UV são subdivididos em UVA (400 a 320 nm), UVB (320 a 290 nm) e UVC

(290 a 100 nm). O espectro de UVC embora sejam apenas 5% da energia solar, é a sua porção mais perigosa, sendo os maiores responsáveis por câncer e queimaduras oculares. Eles são totalmente filtrados na estratosfera, estando presentes de forma artificial no nosso meio (solda elétrica, luz UV para esterilizar equipamentos). O espectro de UVB também é filtrado pela atmosfera em 70 a 90%.

II. 9. 2 – Ângulo de Contato

O ângulo de molhabilidade (também conhecido como ângulo de contato) entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas, que fariam a gota se espalhar sobre a superfície e as forças coesivas do líquido que querem contrair a gota a uma esfera com uma superfície mínima.

Se a gota repousa sobre uma superfície homogênea perfeitamente nivelada, forma-se um ângulo θ de contato de equilíbrio entre o líquido e a superfície sólida em qualquer ponto da linha de três fases, onde se encontram o sólido, o líquido e a fase de vapor, como demonstrado na Figura 14.

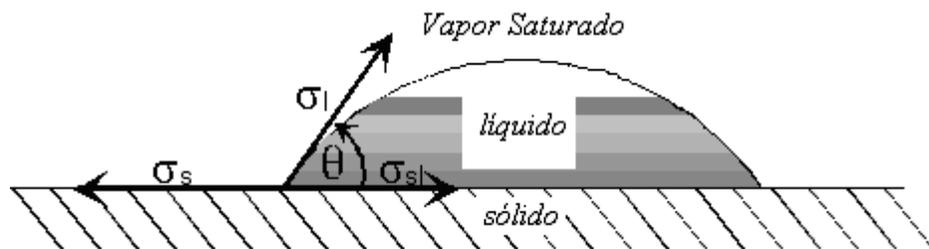


Figura 14 – Medida de ângulo de contato.

sendo:

σ_l → tensão na interface da superfície líquida.

σ_{sl} → tensão na interface da superfície do sólido e do líquido.

σ_s → tensão na interface da superfície do sólido.

O ângulo de molhabilidade do líquido sobre o sólido se ajusta por si mesmo de modo que a soma das forças é igual a zero. Esta inter-relação para o estado de equilíbrio é descrita pela equação de Young:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos\theta \quad (15)$$

O conceito de ângulo de contato e seu equilíbrio indicam os parâmetros da superfície necessários para as medidas. O valor do ângulo de contato varia de 0° a 180°, sendo que esta variação do ângulo indica a molhabilidade da superfície.

Quando $\theta = 0^\circ$, o líquido molha a superfície do sólido completamente e espalha-se livremente sobre a superfície a uma taxa dependente da viscosidade do líquido e da rugosidade da superfície. Quando $\theta > 0^\circ$, o líquido não se espalha completamente na superfície.

Numa superfície sólida homogênea, o ângulo de contato é independente do volume da gota líquida. Desde que, a tendência para o líquido para espalhar ou molhar a superfície do sólido aumenta quando θ diminui. O ângulo de contato é uma medida inversamente proporcional ao espalhamento ou molhabilidade do sólido.

Quando a gota se expande, como regra, temos um ângulo de contato um pouco maior (ângulo de contato avançando) do que quando a gota fica menor (ângulo de contato se retraindo). A histerese do ângulo de contato como a diferença entre os ângulos de contato avançando e se retraindo é interpretada como uma

seqüência de heterogeneidades geométricas e de energias superficiais do sólido (Pizzi e Mittal, (1994).

II. 9. 3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De um modo geral, uma excitação incidente desencadeará na matéria uma resposta através de um sinal, que podemos adquirir por um sensor adequado. No caso especial de ocorrer à excitação por um feixe de elétrons acelerados, verifica-se a ocorrência de múltiplos sinais.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é geralmente utilizado para observações da superfície. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida atualmente da ordem de 3,0 nm e a grande profundidade de foco que é da ordem de 300 vezes maior que a de um microscópio ótico convencional, resultando em imagens de aparência tridimensional.

As informações topográficas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, os elétrons secundários, da ordem de 50 eV e informações sobre número atômico ou orientação são obtidas utilizando-se elétrons de alta energia, os elétrons retroespalhados.

A Microscopia eletrônica é uma ferramenta útil de trabalho para os pesquisadores de várias áreas, na caracterização da morfologia do material, a composição química e determinação da estrutura atômica de diferentes materiais e espécies biológicas. Para a realização de uma microscopia de varredura, podemos utilizar, em princípio, qualquer interação entre um estímulo e a matéria, que resulte em uma resposta que podemos captar por um sensor (LCE, 2005).

II. 9. 4 - Espectroscopia de Energia Dispersiva(EDS)

Um feixe de elétrons com cerca de 10 keV, é focalizado sobre uma amostra e mediante bobinas defletoras, percorre uma varredura sobre uma pequena região da mesma. Como conseqüência, é emitida uma série de sinais, dos quais destacamos

inicialmente elétrons secundários com cerca de 50 eV. Estes elétrons são captados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, que é varrido em sincronismo com o feixe eletrônico.

Portanto, a cada ponto da amostra corresponde um ponto na tela, que é mapeada a resposta do objeto ao feixe de excitação. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra e a área da tela do tubo. Avaliando-se, os níveis de elementos químicos na composição da amostra provenientes da deposição (LCE, 2005).

Capítulo III

Materiais e Métodos

III. 1 – Materiais

Para este trabalho foi utilizadas lentes oftálmicas comerciais (ORMA 15) adquirido da empresa “Essilor”, que é uma lente de resina orgânica incolor com índice de refração de 1,502 com diâmetro de 65/70mm com uma superfície esférica. Usou-se também uma outra lente com formulação inédita, neste trabalho, chamada apenas de lente B que foi produzida e injetada no laboratório de pesquisa do grupo (Lucente et al., 2006). Ambas as lentes foram utilizadas nos planejamentos experimentais e no recobrimento por plasma. Mas antes de ocorrer os recobrimentos, todas as lentes passam por procedimento de limpeza rigoroso, pois qualquer presença de impurezas resulta em recobrimento ineficiente.

III. 2 - Recobrimento por spin coating

O equipamento de spin-coating utilizado neste trabalho foi projetado e montado para produção de filmes de recobrimento. O aparelho utilizado é mostrado na Figura 15.

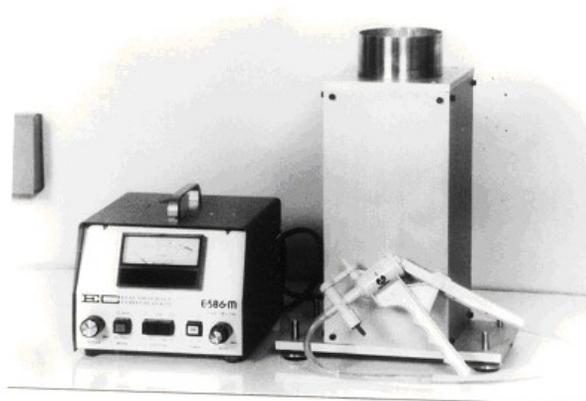


Figura 15– Visão geral do aparelho de spin-coating (Cardoso, 1994).

III. 3 - Preparação das Amostras

O procedimento de limpeza das amostras foi o seguinte:

- Lavagem com água destilada e detergente neutro para remoção de gorduras.
- Secagem com pano absorvente fino.
- Limpeza química com álcool isopropílico durante 5 minutos.
- Secagem com ar comprimido.

III. 4 - Preparação das soluções

As soluções de fotocromico foram preparadas com 5,00gramas de cada fotocromico. Foram utilizados dois fotocromicos distintos um na coloração azul e outro violeta, que foram dissolvidos em 50 ml de Diclorometano.

Após este procedimento pegou-se uma alíquota de 10 ml que foi adicionada a 15 ml da resina Cavatine que é uma resina utilizada na área odontológica e autopolimerizável.

Como o fotocromico apresenta alteração na sua coloração, pois depende da espessura da camada e da quantidade utilizada da resina, variou-se à quantidade utilizada para 2 a 3 ml de Cavatine + fotocromico.

III. 5 - Planejamento Experimental de um Planejamento Fatorial 2³

Com o intuito de estudar a obtenção de camadas de proteção como um substituto para anti-risco na superfície de lentes oftálmicas, adaptou-se o método de spin-coating e dip-coating e estudou-se o comportamento de uma resina autopolimerizável com adição de fotocromico para que houvesse a visualização dos resultados com mais facilidade em vista das lentes utilizadas serem incolores para recobrimento.

III. 3. 5. 1 - Procedimento do Planejamento Experimental para o fotocromico

A aplicação de um filme fino uniforme e homogêneo é fundamental para as camadas de proteção em lentes oftálmicas. Por este motivo variou-se a velocidade de rotação de 750 a 1500 rpm.

As lentes foram curadas em reatores distintos por cura UV por 3 min e logo em seguida, por dip-coating imersas numa solução de anti-risco comercial.

O Planejamento realizado foi um fatorial completo de 2^3 aleatório para analisar multivariadamente a influência das variáveis de processo na homogeneidade e adesão das coberturas com resina comercial autopolimerizavel Cavitine e fotocromáticos de coloração purple. (Vieira et al., 2004)

A variável resposta foi uma análise visual da homogeneidade do recobrimento por três operadores distintos com classificação e tabulação de notas.

O planejamento foi feito de acordo com a Tabela 3 e a matriz de planejamento encontra-se apresentada na Tabela 4

Tabela 3 – Níveis de Variáveis utilizadas no processo.

Fatores	Níveis	
	-1	+1
Velocidade de rotação(rpm)	1000	3000
Quantidade de resina(mL)	2,0	3,0
Lâmpada UV	Reator 1	Reator 2

Tabela 4 – Matriz de Planejamento - 2³

Ensaio	Número da lente	1	2	3
1	1	-1	-1	-1
2	5	1	-1	-1
3	2	-1	1	-1
4	6	1	1	-1
5	3	-1	-1	1
6	7	1	-1	1
7	4	-1	1	1
8	8	1	1	1

III. 5. 2- Procedimento do Planejamento Experimental para o recobrimento das lentes (fotoreviste)

As lentes oftálmicas têm a propriedade de apresentarem uma temperatura de amolecimento que variam com relação à sua composição orgânica e à grande maioria dos tratamentos à plasma para depositar SiO₂. Como normalmente são depositados acima de 200°C. Deste modo, resolveu-se realizar um planejamento que fizesse uma cura térmica semelhante ao reator para observar o comportamento das lentes.

O Planejamento foi realizado com fatorial completo de 2³ aleatório para analisar multivariadamente a influência das variáveis de processo na homogeneidade e adesão das coberturas com boro e fósforo que entram na composição de alguns polímeros orgânicos utilizados para fazer o fotoreviste, o qual é uma camada dielétrica entre a linha de metal dentro da fabricação de circuitos integrados. Por este motivo, utilizou-se a velocidade de rotação de 3000 a 4500 rpm que é a velocidade usada no processo de spin-on-glass (SOG). Após a deposição que foi de 1 a 3 camadas, as lentes foram curadas em uma manta aquecedora em temperatura de 120°C e 150°C, respectivamente.

O planejamento foi feito de acordo com a Tabela 5, cuja a matriz de planejamento encontra-se apresentada na Tabela 6.

Tabela 5 – Níveis de Variáveis utilizadas no processo.

Fatores	Níveis	
	-1	+1
Velocidade de rotação(rpm)	3000	4500
Recobrimento (camadas)	1	3
Temperatura de Cura	120°	150°

Tabela 6 – Matriz de Planejamento - 2³

Ensaio	Número da lente	1	2	3
1	2	-1	-1	-1
2	4	+1	-1	-1
3	6	-1	+1	-1
4	8	+1	+1	-1
5	1	-1	-1	+1
6	5	+1	-1	+1
7	3	-1	+1	+1
8	7	+1	+1	+1

III. 6 - Deposição dos filmes de óxido de silício por plasma

Após a limpeza, conforme item III. 3, as lâminas foram cortadas com 5 cm de comprimento e 1,5 cm de largura e posicionadas no porta substratos (feito de alumínio) para a realização dos experimentos.

A deposição do filme de óxido de silício foi feita através de um sistema tipo microondas com auxílio de campo magnético, ou como é mais conhecido “ECR”. Este sistema foi o mais adequado para as deposições, pois o reator é utilizado para a produção de circuitos integrados.

O sistema de vácuo usado consiste de uma bomba mecânica acoplada a uma bomba criogênica, permitindo atingir uma pressão residual de $1,2 \times 10^{-5}$ Torr.

O gás utilizado durante as deposições foi uma mistura de argônio (com vazão de 20,0 sccm) e oxigênio (com vazão de 20,0 sccm) e silana (com vazão de 200,0 sccm) para a obtenção de filmes de óxido de silício (SiO_2).

Durante estes processos a pressão foi mantida em 20 mTorr, a temperatura de deposição foi mantida em 20°C e a potência da descarga elétrica foi igual a 950 W com o tempo de deposição de 30 minutos para cada três lentes.

Uma vista geral do aparato experimental utilizado para a realização das deposições é mostrada na Figura 16.



Figura 16 – Visão geral da câmara de deposição dos filmes-reator de ECR.

III. 6. 1 – Procedimento Experimental para deposição de filmes de óxido de silício

Para uma perfeita adesão do óxido de silício no substrato polimérico, a limpeza da câmara de deposição deve ser observada para que não haja presença de contaminantes, pois qualquer interferência neste sentido favorecerá a delaminação e conseqüente separação do substrato.

Geralmente, a adesão do óxido no substrato é satisfatória, principalmente quando a câmara é limpa por um bombardeamento de íons de argônio normalmente antes da deposição. As condições de limpeza da câmara estão descritas a seguir:

Condições de Limpeza da Câmara de ECR

Primeiramente uma limpeza química:

- 9 sccm de NF_3
- 20 sccm de Ar
- 50 sccm de O_2
- 50 sccm de N_2

Com uma pressão de trabalho de 10mTorr e potência de 500W à temperatura de 20°C por 90 minutos.

Depois de passar por esta primeira limpeza, o reator tem que ser descontaminado, ou seja, sofre uma limpeza química, com um gás inerte, para que possa receber as amostras e uma segunda limpeza é feita.

Segunda Limpeza

- 40 sccm de Ar

Com uma pressão de trabalho de 10 mTorr e potência de 750W à temperatura de 20°C por 90 minutos.

Após este procedimento é aberta e introduzidas as amostras. Apesar do reator possuir um alimentador automático as amostras utilizadas neste trabalho terem dimensões padronizadas, não puderam ser carregadas automaticamente.

III. 7- Caracterização dos filmes

III. 7. 1 - Transmitância

As análises de transmitância foram feitas através da utilização de um espectrofotômetro UV-Vis Varian-1G do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas, como mostrado na Figura 17. As amostras foram introduzidas no equipamento e determinou-se as transmitâncias na região de luz visível (300-780nm).



Figura 17 – Espectrofotômetro Varian-1G do LRAC.

3.7.2- Microscopia Óptica

A superfície da amostra foi analisada utilizando-se um microscópio LEICA-Q500JW do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas. O microscópio

possui câmera digital acoplada a um computador e tem resolução de aumento de 50X, 100X, 200X e 500X, como mostrado na Figura 18.

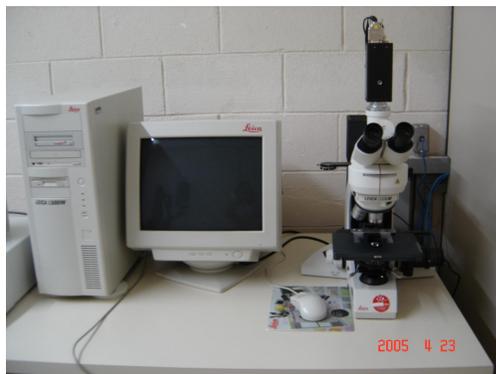


Figura 18 – Microscópio LEICA-Q500JW.

III. 7. 3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises da superfície foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Leica Leo 440i de alta resolução, do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas, o qual, possui imagem digital com aumento de 5X a 300.000X com os detectores de: elétrons secundários(SE), retroespalhamento de elétron (SER) e medidas de corrente das espécies (SCR). Possui um integrador de EDX (espectroscopia por dispersão de energia de raios-x) para a análise semi-quantitativa de metais, como mostrado na Figura 19.



Figura 19 – Microscópio LEICA-Leo 440i.

III. 7. 4 - Análise goniométrica

III. 7. 4. 1 – Medidas de ângulo de Contato

O ângulo de contato estático foi medido, à temperatura ambiente, utilizando um sistema goniométrico com água através do método da tangente.

As medidas foram feitas utilizando-se o goniômetro, apresentado na Figura 20, que é um pequeno aparelho ótico de bancada, que possui um transferidor interno para leitura, calibrado para incrementos de um grau.



Figura 20– Aparelho de medidas de ângulo de contato.

III. 7. 5 - Medidas de Resistência ao Risco

A resistência da superfície a riscos foi determinada por medidas de dureza de lápis – Standard Test Method For Film Hardness by Pencil Test – de acordo com a norma ASTM D 3363-05. Este é sempre um teste padrão para verificar a resistência ao risco de superfícies poliméricas.

A superfície das lentes tanto as recobertas por spin coating quanto as recobertas por plasma foram riscadas com um lápis num ângulo de 45°. A dureza dos lápis utilizados foram classificados de acordo com a seguinte escala: 5H, 4H, 3H, 2H, H- lápis mais duros, HB, B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B – lápis mais moles.

III. 7. 6 - Dureza

A dureza foi medida em um durômetro modelo Microtest 720-SB segundo a norma ASTM D2240-95. Os ensaios de dureza Shore D correspondem à dureza de plásticos duros baseada na penetração de um indentador em condições controladas de temperatura e umidade ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$, respectivamente).

III. 7. 7 - Medidas Elétricas

Foi utilizado um NETWORK ANALYZER fabricado pela Agilent, modelo 8714ET que atua na faixa de 300kHz à 3GHz com tempo de varredura ajustado para 1 segundo, impedância de entrada $Z_0=50\Omega$ e nível de 0-20dBm, trigger contínuo. Este equipamento foi ajustado e configurado para medir os parâmetros:

- S_{11} (coeficiente de reflexão de entrada);
- S_{21} (coeficiente de transmissão).

Capítulo IV

Resultados e Discussões

IV. 1 – Resultados do Planejamento Estatístico para o Método Spin-Coating

IV. 1. 1 - Resultados do Planejamento para o fotocromico

As lentes fotocromicas mudam de cor, quando ativadas pela luz ultravioleta. Portanto, quando expostas à luz solar, elas ficam escuras e em ambiente interno, ou em dias pouco iluminados e à noite, permanecem relativamente claras. Essas lentes estão disponíveis em cristal e em resina. Nas lentes de cristal, os microcristais de prata são distribuídos uniformemente por toda a sua espessura. Ao serem expostas a luz UV, os microcristais se dissociam em partículas de prata livre, que se aglomeram para formar colóides de prata, que absorvem luz, escurecendo as lentes. Quando a exposição cessa, o processo reverte e as lentes ficam claras novamente. As lentes de cristal sofrem também alguma ativação pela luz visível, de baixo comprimento de onda.

No caso das lentes de resina, o material fotocromico é convertido em corante orgânico, que absorve luz, ocorrendo à mudança de cor. As lentes de cristal, devido ao fato do material fotocromático estar distribuído em toda a sua espessura, podem apresentar diferenças na intensidade de coloração quando ativadas, sendo mais intensa nas áreas mais espessas (no centro, no caso das lentes positivas e nas bordas, no caso das negativas) e menos intensa nas áreas mais finas. Nas lentes de resina, a intensidade da coloração é uniforme, porque a camada fotocromica possui a mesma espessura em toda a sua superfície.

Com o intuito de estudar este comportamento aliado ao uso de um fotocromico nacional, adaptou-se o método de spin-coating e dip-coating e estudou-se o comportamento de interação entre uma resina autopolimerizável e o fotocromico.

Num experimento devem-se escolher os fatores que variam, os intervalos sobre os quais esses fatores irão variar e os níveis específicos nos quais cada experimento será feito. Como neste estudo, o objetivo do experimento foi estudar a interação entre o fotocromico e a lente, houve um consenso em manter baixo o número de níveis de fatores.

Observando-se a Tabela 7, tem-se que a escolha dos fatores foi feita em razão de um estudo empírico das características experimentais do experimento. A velocidade de rotação fica situada entre 1000 e 3000 rpm para os níveis (-1) baixo e (+1) alto do experimento, estas velocidades são a menor e a maior conseguidas pelo aparelho se que haja variação no recobrimento estudado.

Para a quantidade de resina, levando-se em consideração que o fotocromico não era específico para lentes e só apresentava completa solubilidade em Diclorometano. Houve a necessidade de um estudo de solubilidade do fotocromico em diversos solventes como água, álcool, diclorometano e a resina Cavitine, a qual apresentou bons resultados mais com alguma ressalvas pois para quantidades como 4 e 5 mL o fotocromico foi completamente diluído, o que acarretou um declínio em suas propriedades de coloração, já para a quantidade de 1 mL, não há diluição do fotocromico. Então se optou pelos fatores 2 e 3 mL para os níveis (-1) baixo e (+1) alto no experimento.

Tabela 7 – Dados do experimento.

<i>Fatores:</i>	-1	+1
<i>1: Velocidade de rotação(rpm)</i>	1000	3000
<i>2: Quantidade de resina(ml)</i>	2,0	3,0
<i>3: Lâmpada UV</i>	Reator 1	Reator 2

Para isso, empregou-se um planejamento fatorial 2^3 , cujos resultados aparecem na Tabela 8.

Tabela 8– Resultados encontrados para o planejamento

Ensaio	Homogeneidade	1	2	3
1	9,0	-1	-1	-1
2	6,5	+1	-1	-1
3	8,0	-1	+1	-1
4	4,8	+1	+1	-1
5	6,7	-1	-1	+1
6	5,7	+1	-1	+1
7	8,2	-1	+1	+1
8	6,0	+1	+1	+1

Efeito das variáveis de processo

Uma vez determinado como o processo se comporta, um modelo empírico foi construído, com o objetivo de ajustar os dados experimentais e verificar a significância das variáveis, bem como avaliar possíveis interações entre elas. Velocidade Rotação, concentração de resina e reatores e as interações entre estas variáveis foram avaliadas para cada um dos experimentos estudados. Visando obter uma comparação direta do efeito de cada variável, as variáveis independentes foram normalizadas no intervalo de -1 a +1. Os modelos foram construídos admitindo que todas as interações entre variáveis eram significativas, estimando os parâmetros relacionados com o efeito das interações e das variáveis e descartando os parâmetros não significativos considerando um nível de confiança de 95%. Adotando esta metodologia, o efeito das variáveis bem como das interações foi estudado. Após a determinação do efeito das variáveis que influenciam o processo, as condições experimentais que conduzem aos resultados foram determinadas para experimento. Estes resultados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Cálculo dos Efeitos

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>23</i>	<i>123</i>
1,075	0,075	0,075	0,325	0,325	-0,675	0,575

O efeito mais significativo é o efeito principal 1 (velocidade de rotação) do equipamento e no entanto, apesar de terem o mesmo valor numérico muito próximos. Os efeitos 2 e 3 atuam diferentemente no planejamento.

Podemos observar as melhores condições estão localizadas nos níveis superior tanto para o efeito 1 (velocidade de rotação) quanto para os efeitos 2 (quantidade de resina) e 3 (reator), como mostrado no gráfico cúbico das respostas na Figura 21.

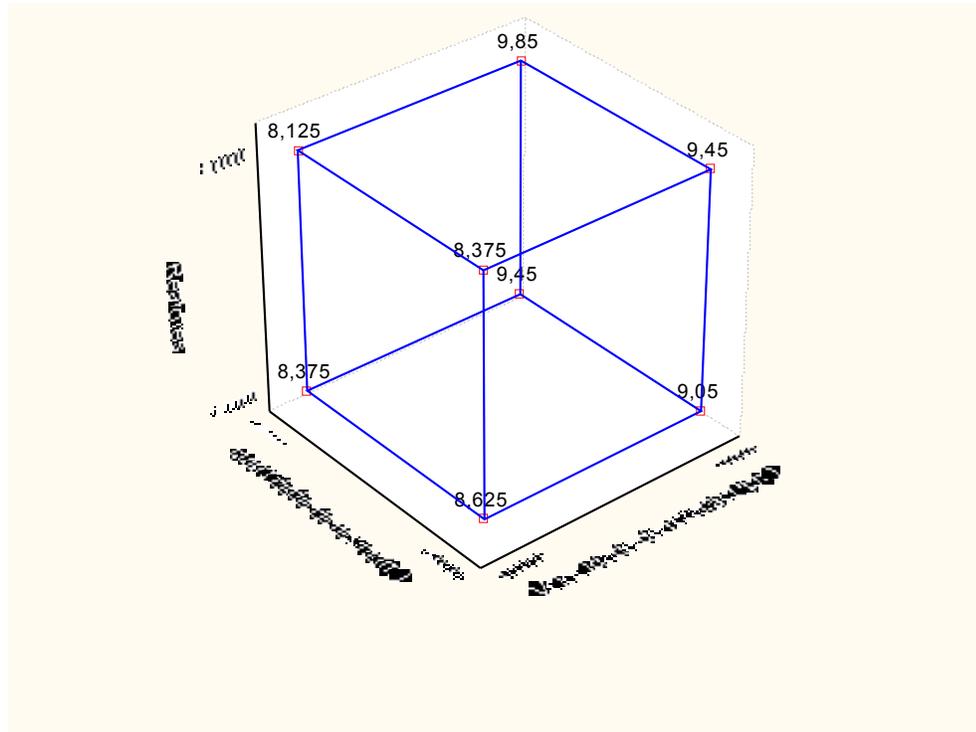


Figura 21- Gráfico cúbico das respostas do experimento.

No processo de modelagem dos dados apresentados na Tabela 8, foram realizados ajustes para o modelo linear que resultou nos coeficientes mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Coeficientes do polinômio ajustado.

Coeficientes do polinômio	
b_0	8,9125
b_1	0,5375
b_2	0,0375
b_3	0,0375

A equação 15 serve para mostrar os valores estudados que se enquadram num modelo linear.

$$\hat{y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + \varepsilon \quad (15)$$

O modelo codificado obtido para o experimento é:

$$\hat{y} = 8,91125 + 0,5375X_1 + 0,0375X_2 + 0,0375X_3 \quad (16)$$

O exame dos resíduos é fundamental para o ajuste da qualidade do modelo e para tanto deve-se fazer a análise de variância do modelo. A melhor forma é analisar numericamente com a ajuda da Tabela da Análise de Variância, também mais conhecida como ANOVA.

A análise de variância é um teste estatístico amplamente difundido entre os analistas, e visa fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente.

Os fatores propostos podem ser de origem qualitativa ou quantitativa, mas a variável dependente necessariamente deverá ser contínua.

Trata-se de um teste bastante difundido e inúmeros softwares estatísticos e planilhas eletrônicas possuem o recurso disponível para efetuar estes cálculos.

A principal aplicação da ANOVA (analyse of variance) é a comparação de médias oriundas de grupos diferentes. Existem dois métodos para calcular-se a variância: dentro de grupos (MQG) e a variância das médias (MQR).

Em uma ANOVA, calcula-se esses dois componentes de variância. Se a variância calculada usando a média (MQR) for maior do que a calculada (MQG) usando os dados pertencentes a cada grupo individual, isso pode indicar que existe uma diferença significativa entre os grupos. A ANOVA do modelo deste trabalho foi feita a partir do software *STATISTICA (Statistical Analysis Methods)* e é mostrado na Tabela 11.

Tabela 11– Análise de Variância para o modelo linear.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	2,33375	3	0,7779	
Resíduos	1,995	4	0,49875	1,55974
Total	4,32875	7		
% de Variância Explicada = 53,912830				

Como o modelo linear mostrou-se insatisfatório, resolveu-se ampliá-lo, e se fez uma nova coleta de dados e aumentou-se os graus de liberdade do experimento e a variância foi melhorada em 7%.

A Tabela 12 mostra a análise de variância para este novo ajuste. A percentagem de variação explicada pelo modelo agora é de 60%.

Tabela 12 - ANOVA

Fonte de	Soma	Nº de	Média	Teste F
----------	------	-------	-------	---------

Varição	Quadrática	graus de liberdade	Quadrática	
Regressão	38,89063	3	12.96354	
Resíduos	41,92188	12	3.49349	3.71077
Falta de Ajuste	9,67188	4	2.41797	0.59981
Erro Puro	32,25000	8	4.03125	
Total	80,81250	15		
% máxima de variação explicável = 60,09281				

Com 95% de Confiança, o valor de F tabelado foi de 3,84, provando que o modelo não apresenta falta de ajuste. Mesmo não havendo um bom ajuste dos dados, foi verificado que a variável do processo que mais influenciou no desenvolvimento dos filmes de resina sobre as lentes foi a Velocidade de Rotação. A quantidade de resina colocada sobre a lente antes de aplicar uma velocidade de giro não interferiu, significativamente no processo, basicamente porque a velocidade de rotação espalha a resina de forma uniforme, de modo que o excesso de resina é descartado, pela própria força centrípeta e o reator não produz efeitos significativos (Vieira et al., 2003)

IV. 1. 2 - Microscopia Ótica para lente fotocromica

A Figura 22 mostra a micrografia ótica para lente Orma-15 recoberta com fotocromico nas colorações azul, verde e cinza.

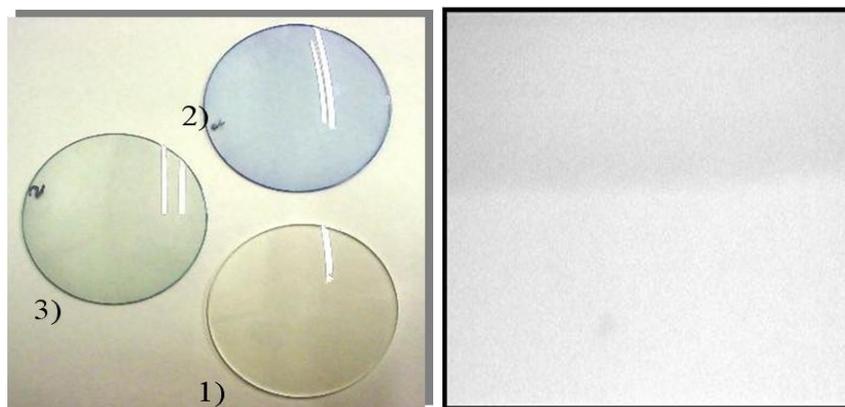


Figura 22 – Micrografia Ótica das lentes recobertas com fotocromico com coloração: 1) cinza, 2) azul e 3) verde.

Essas micrografias mostram que independente da coloração, não houve recobrimento total da superfície da lente. Como pode ser observado na micrografia da lente cinza, há uma heterogenidade na cobertura aplicada.

IV. 2 -Resultados do Planejamento para o fotoresiste

Para se trabalhar com polímeros deve-se definir a temperatura de trabalho, que tem que ficar abaixo da Tg (temperatura de transição vítrea). Tg é o valor médio da faixa de temperatura que durante o aquecimento de um polímero, de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas de fase amorfa adquiram mobilidade (conformação). Abaixo de Tg o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação a outra (estado vítreo).

Quando o polímero atinge a Tg , ele se degrada. A temperatura do reator à plasma pode apresentar elevações no interior da câmara, ocasionando degradação no polímero. Resolveu-se antes das deposições, um estudo estatístico para análise o comportamento da lente com relação a adesão e resistência ao calor como soluções aplicadas como fotoresiste que são utilizados na área de microeletrônica. Por esse motivo foi realizado um segundo Planejamento.

Neste segundo planejamento foram realizados 8 experimentos de recobrimentos das lentes com a mistura de fotoresiste contendo em sua composição principalmente fósforo e boro. Após aplicação do fotoresiste, foi realizado a cura térmica do mesmo. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13 – Resposta e Matriz de Planejamento - 2^3

Resposta e Matriz de Planejamento - 2^3				
Ensaio	Homogenidade	1	2	3
1	9,0	-1	-1	-1
2	6,5	+1	-1	-1
3	8,0	-1	+1	-1
4	4,8	+1	+1	-1
5	6,7	-1	-1	+1
6	5,7	+1	-1	+1
7	8,2	-1	+1	+1
8	6,0	+1	+1	+1

No processo de modelagem dos dados apresentados na Tabela 13, foram realizados ajustes para o modelo linear que resultou nos coeficientes mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 – Coeficientes do polinômio ajustado.

Coeficientes do polinômio ajustado	
b_0	6,86250
b_1	-2,22500
b_2	-0,22500
b_3	-0,42500

O modelo codificado obtido para o experimento é:

$$\hat{y} = 6,86250 - 2,22500X_1 - 0,22500X_2 - 0,42500X_3 \quad (17)$$

Utilizando a mesma metodologia que o do planejamento anterior, analisou-se a ANOVA do modelo a partir do software **STATISTICA (Statistical Analysis Methods)**, estando os resultados mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 – ANOVA.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	10,00337	2	5,001685	
Resíduos	4,125	5	0,825	6,8273
Total	14,1587	7		
% de Variância Explicada = 73,1969				

Mesmo não havendo um bom ajuste dos dados com 75% de Confiança, o valor de F tabelado foi de 1,85 e o do modelo foi até 6,82. Esse resultado nos permite concluir que temos um ajuste significativo e um modelo válido.

Como o interesse do experimento era meramente qualitativo, não havia interesse em fazer o estudo com grande precisão.

Mas é importante observar que à medida que se aumenta o número de camadas, há uma dificuldade para que a substância apresente adesão ao substrato, pois ocorre um estresse compressivo fazendo com que a cobertura se solte espontaneamente.

IV. 3 – Caracterização do Filme Obtido

IV. 3. 1 - Resultado da Transmitância

A maior parte das informações que recebemos são transmitidas pela visão. A luz visível, que provoca a sensação visual pelo estímulo dos elementos sensoriais da retina corresponde a $\frac{1}{8}$ do espectro eletromagnético (Ramos et al., 2003).

Dentro do espectro eletromagnético, que se estende do 400nm a 760nm, isto é, no espectro visível, encontra-se um espectro de cores que passa do violeta ao vermelho sendo que as cores denominadas frias tem comprimento de onda menor, enquanto as cores quentes possuem comprimento de onda maior. Entre os raios de comprimento de onda curto, inferiores a 400 nm, incluem-se os ultravioletas, os raios X e a radiação gama. Existem três tipos de radiação ultravioleta: UVA (315-380nm), UVB (280-315nm) e UVC (100-280nm). A principal fonte de radiação ultravioleta é o Sol, porém se pode esquecer das luzes artificiais (incandescentes e fluorescentes) (Matsuhara et al., 2004).

A Figura 23 mostra os espectros de transmitância para as lentes recobertas com óxido de silício e de uma lente não recoberta.

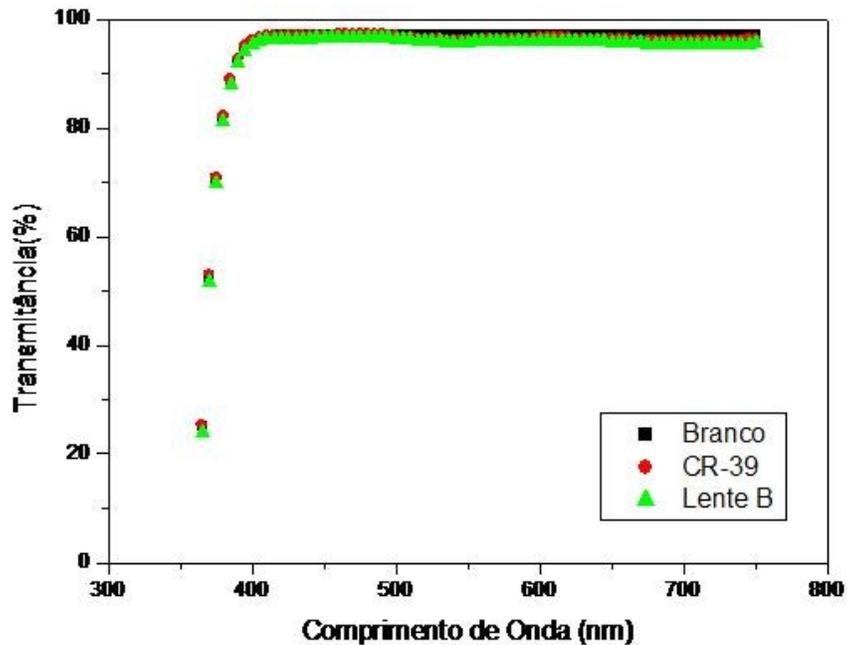


Figura 23 – Espectro de transmitância para lentes recobertas por óxido de silício.

A Figura 23 apresenta a transmitância das lentes branco (sem recobrimento), CR-39 (recoberta) e Lente B (recoberta) em função dos comprimentos de ondas referentes ao espectro luminoso ultravioleta UVB até o visível (300 a 750 nm).

Observa-se que os dados de transmitância para todas as lentes mantêm-se constantes em todo o espectro de luz visível. Valores de transmitância para lentes oftálmicas acima de 75% indicam que o material está apto para utilização comercial. Neste caso, todas as lentes apresentaram valores que variaram de 95 a 100% de transmitância na região visível.

Quando alcançado o comprimento de onda referente à luz UVA, na faixa de 350 a 400 nm, as lentes apresentam decréscimo brusco na transmitância de 70 a 0%. Analisando os resultados verificamos que o maior potencial de bloqueio das lentes estudadas se refere à radiação UVB. Entre a faixa de comprimento de onda de 300 a 350 nm não há transmitância da radiação. Para uma lente oftálmica é desejável o bloqueio dos raios UVB,

pois, dados da literatura apontam a radiação UVB como a principal porção da radiação UV relacionado com danos oculares.

IV.4 - Microscopia Óptica

A Figura 24 mostra as micrografias obtidas para as lentes recobertas com filmes de óxido de silício com aumentos de 100X.

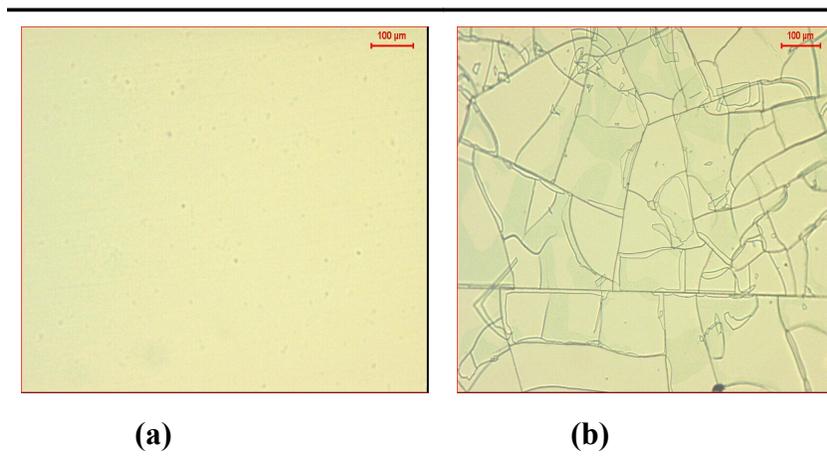


Figura 24 – Micrografias das amostras de lente recobertas com óxido de silício. Na figura as amostras :(a) lente não recoberta, (b) lente B (recoberta).

Essas micrografias mostram que independente do substrato polimérico utilizado, os filmes estão sujeitos a “stress. Este efeito é o resultado da adesão ineficiente entre o polímero e o filme de óxido.

IV. 4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 25 mostra as micrografias obtidas para as lentes recobertas com filmes de óxido de silício com aumentos de 500X.

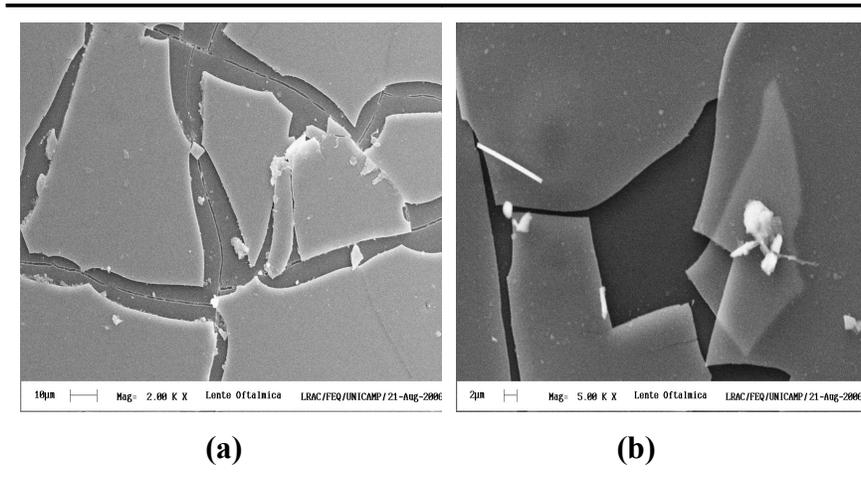


Figura 25 – Micrografias das amostras de lente recobertas com óxido de silício. Na figura as amostras: (a) Orma 15- 2000X e (d) lente B- 5000X.

A amostra foi fotografada gerando a micrografia que representa as características da superfície da amostra. Foram feitas ampliações desde 50X a 5000X. Nas micrografias apresentadas 25 (a) e (b), se observa um aumento de seção específica e se pode notar a presença de placas dispostas umas sobre as outras sobre a superfície da lente. Houve uma deposição homogênea, não havendo nenhum local que ficasse sem recobrimento, pois se tem uma total interação substrato/filme em toda a extensão da amostra, apesar do “stress” apresentado comprovando que adesão óxido/polímero é satisfatória.

IV. 5 – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX)

A figura 26 mostra o espectro de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX) para as lentes recobertas com óxido de silício.

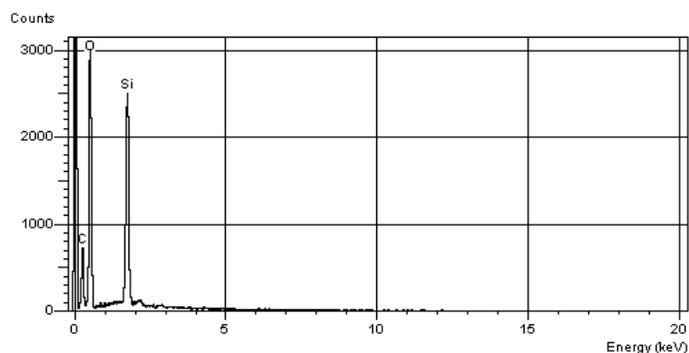


Figura 26– Espectro de EDX para lentes recobertas por óxido de silício.

Como esta análise determina semiquantitativamente a quantidade dos metais presentes na amostra, pode-se observar que o reator estava calibrado, pois a precisão do crescimento do óxido pode ser observada. Pelas proporções só deve haver um pico para Si e outro para O.

O reator foi calibrado para o processo como pode ser observado pela análise dos dados da Tabela 16. Foram feitas três varreduras para confirmação dos dados em lugares diferentes.

Tabela 16 – Medidas de Porcentagem dos elementos da amostra.

Elemento Atômico	Porcentagem	Porcentagem	Porcentagem
	(1 medida) %	(2 medida)%	(3 medida)%
Sílicio	14,72	14,78	15,26
Oxigênio	85,28	85,22	84,74

IV. 6 - Ângulo de Contato

A camada hidrofóbica da lente tem como função melhorar a limpeza das lentes. Essencialmente, sua química reduz sua ligação com certos líquidos e assim melhora o ângulo de contato, permitindo que o líquido seja mais facilmente removido. Entretanto, nem todas as camadas hidrofóbicas são iguais e algumas não repelem gordura e óleo, o que significa que estão propensas a se sujar com facilidade.

Na tabela 17 estão as medidas de ângulo de contato para seis lentes recobertas com óxido de silício.

Tabela 17 – Medidas de Ângulo de Contato.

Lentes	Medidas de Ângulo de Contato (θ)
Lente 1(Orma-15-amostra 1)	$37^\circ \pm 2$

Lente 2(Orma 15-amostra 2)	$39^\circ \pm 2$
Lente 3(B-amostra 1)	$27^\circ \pm 2$
Lente 4(B-amostra 2)	$21^\circ \pm 2$
Lente 5(B-amostra 3)	$21^\circ \pm 2$
Lente 6(B-amostra 4)	$23^\circ \pm 2$

Uma gota de água apresenta um formato diferente para cada superfície onde se espalha, pois o modo como o volume de água de uma gota se acomoda, depende das interações entre ela e a superfície do material em que foi depositada. É, portanto, possível medir o ângulo com que uma gota fica na superfície e com isto caracterizar a superfície.

O ângulo de contato igual a 0° é um caso extremo de máxima afinidade química entre a superfície e o líquido e, portanto, se pode esperar espalhamento completo do líquido no sólido. O ângulo de contato igual a 180° é o outro caso extremo oposto, onde líquido não apresenta qualquer interação com a superfície. Quando o ângulo de contato é menor que 90° podemos considerar que a superfície é molhada pelo líquido.

Pela análise da tabela pode ser observado que apesar do recobrimento, o filme deixa passar a água presente da atmosfera. O polímero em si apresenta afinidade por água, bem como a cobertura do óxido, por este motivo, o recobrimento do polímero com filme não serviria como uma camada hidrofóbica.

IV. 7 - Resistência ao Risco

Foram realizados testes de risco com 3 lentes de CR- 39 recobertas com óxido de silício em comparação com 3 lentes B. As amostras foram feitas em triplicata. As lentes recobertas foram testadas e comparadas a uma lente anti-reflexo comercial. Os resultados dos testes estão apresentados na tabela 18.

Tabela 18 - Resultado do teste de anti-risco ASTM-3363-05.

Lentes	Dureza do Lapis
--------	-----------------

	1	2	3
Orma 15 com tratamento	2H	2H	2H
Lente B com tratamento	5H	6H	5H
Anti-Reflexo Comercial	6H	6H	6H

Analisando-se os resultados da Tabela 18, apesar do filme ter a resistência inferior em alguns casos. A lente B apresentou os melhores resultados com relação as demais lentes, pois a adesão polímero/óxido foi homogênea, não apresentando estresse compressivo ou expansivo. Esta cobertura como anti-risco mostrou-se satisfatória, por dispensar, em princípio, do tratamento anterior para preparação das lentes. Em assim sendo, pode-se eliminar uma camada no processo, resultando num acréscimo de qualidade e diminuição de custos. Pelo polímero apresentar, em algumas amostras, um certo grau de degradação, optou-se por fazer apenas uma camada de deposição.

IV. 8 – Dureza

Os resultados da medição da dureza dos materiais estudados permitem uma previsão do comportamento viscoelástico em função das propriedades que dependem do módulo elástico do material. A dureza é uma das propriedades mais importantes para caracterizar materiais ópticos, sendo adequados valores acima de 75 unidades Shore D. LEON, (2002). A partir dos resultados dos valores de dureza pode-se relacionar a resistência que oferece o material à penetração de um indentador na superfície do material reticulado de acordo com os grupos funcionais que a formam. Analisando a Tabela 19 observa-se que as lentes recobertas Orma-15 e Lente B obtiveram valores de dureza relevantes para aplicação como materiais ópticos.

Tabela 19 – Dureza Shore para lentes recobertas.

Lentes	Dureza Shore
Lente Comercial	75 ± 2
Orma 15	75 ± 2
Lente B	77 ± 2

Estas apresentam valores acima de 75 unidades Shore D para todas as lentes estudadas, tornando-as aptas a utilização no setor óptico.

Ao longo do trabalho foi observado que o polímero recoberto com esta camada apresentava propriedades dielétricas.

IV.9 - Medidas Elétricas

Os fatores mais importantes para se desenvolver circuitos eletrônicos que atendam às necessidades da indústria, se referem essencialmente ao tempo de cura (endurecimento do polímero) e à metodologia utilizada para dopagem dos semicondutores, principalmente com relação à temperatura de deposição (usualmente na faixa de 300°C a 400°C), resistência mecânica dos elementos, tamanho e complexidade dos circuitos.

Essas variáveis são identificadas como fatores críticos para criação de MEMS (sistema micro-eletromecânico).

Esses fatores são determinados durante o processo de manufatura de um módulo de chip multicamada (MCM). Segundo a metodologia utilizada alguns desses fatores foram minimizados, pois a temperatura de deposição era inferior à necessária através do uso de tecnologia de PLASMA e também do uso do Argônio (gás nobre que garante a proteção contra contaminação) usado para garantir a proteção hermética dos componentes.

Entretanto, as metodologias em uso atualmente são sensivelmente afetadas conforme atuamos nos limites de RF (rádio frequência), tornando o processo oneroso devido ao peso e tamanho dos circuitos, bastante sensíveis a IEE (interferência eletromagnética). Pode-se então, com a substituição do substrato de silício por um polímero, chegar a resultados similares aos apresentados pelo silício com redução de custo, melhoria de qualidade e conseqüentemente maior rapidez e confiabilidade. O chip orgânico é um grande candidato a assumir um espaço no desenvolvimento de novos produtos.

Foram feitos diversos ensaios utilizando-se as amostras, encapsuladas ou não, com resultados observados na Tabela 20 (Chang, 2006).

Tabela 20 - Resultado das medidas de impedância.

Impedância (Ω)	Sem encapsulamento		Com encapsulamento	
	S_{11} (dB)	S_{21} (dB)	S_{11} (dB)	S_{21} (dB)
64,0	-36,07	-0,71	-28,35	-0,52

O material depositado sobre a superfície da lente reproduz o mesmo efeito dos filtros RLC, pois correspondem ao comportamento de um circuito eletrônico em relação à resposta em frequência relativa as suas características de impedância. Assim sendo a curva de resposta tende a ser a mesma de um filtro RLC, conforme a figura 27(Chang, 2006).

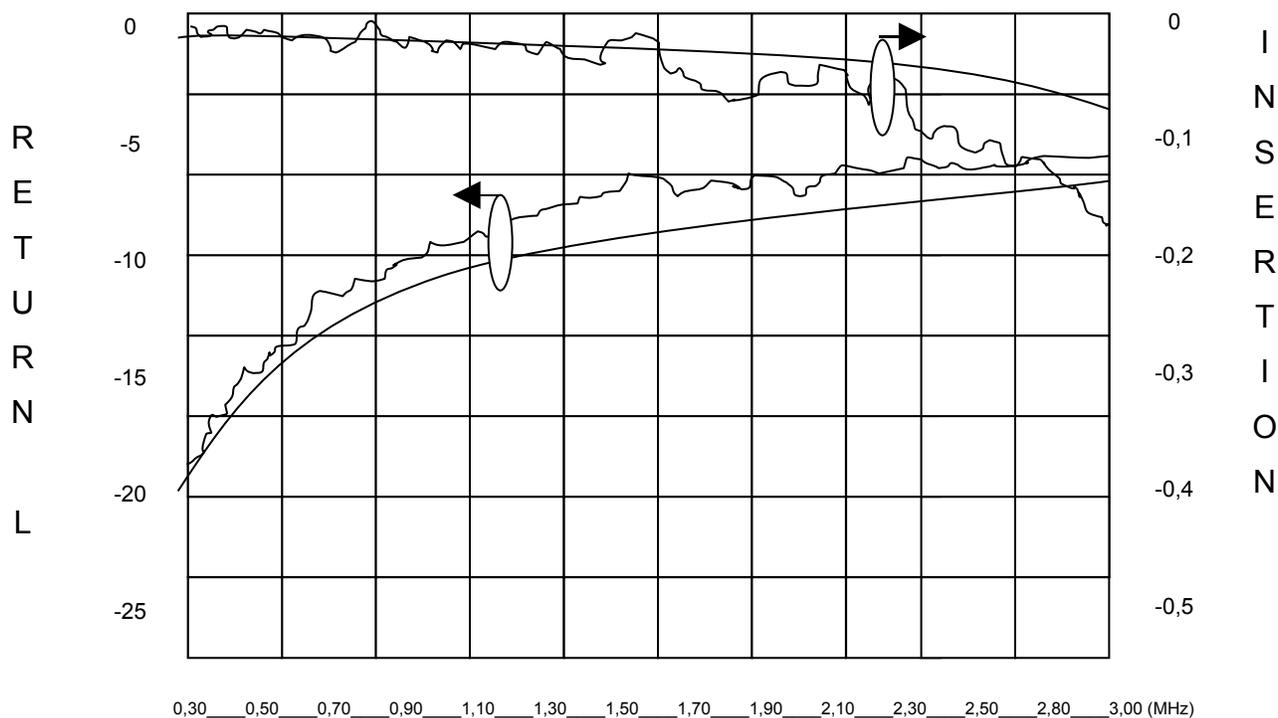


Figura 27 – Gráfico de Impedância.

As medidas de parâmetros S encontradas foram tiradas com base nas características dos protótipos ensaiados e de acordo com as limitações da resposta em frequência do equipamento utilizado para o ensaio, ou seja, a varredura máxima estava limitada à faixa de trabalho de network analyzer (máx. 3GHz).

Foram tomados cuidados relacionados a uso de material de proteção contra ESD (pulseira e manta anti-estáticas), verificado o aterramento da bancada de testes.

Antes de se iniciar os ensaios foi aguardado o tempo de warm-up de 30 min recomendado pelo fabricante do equipamento (Agilent) e rodado o programa para auto-calibração. Posteriormente foram armazenadas as constantes para circuito aberto (open), curto (short) e para a impedância de referência ($Z_0=50\Omega$)

Foi realizado o ensaio utilizando-se um cabo de teste com ponteira coplanar e guia de onda para uma frequência central da ordem de 1,66GHz com uma impedância de entrada de 50Ω (Z_0) e um nível inicial de 0dBm, entretanto a resposta não foi coerente com o esperado. O nível de teste para 20dBm e a curva resultante se apresentou dentro dos limites estimados (Chang et al, 2006), (Chen et al, 2006) e (Denoual et al, 2006).

Capítulo V

Conclusões

O Planejamento utilizando o fotocrômico foi um estudo preliminar para mostrar a melhor direção para um começo de trabalho sobre recobrimento, proporcionando uma aquisição de conhecimentos que foram utilizados ao longo do trabalho.

Através do planejamento experimental desenvolvido, observou-se que o modelo linear não se ajustou bem aos dados. Foi verificado que a variável do processo que mais influencia no desenvolvimento dos filmes por spin-coating sempre é a Velocidade de Rotação.

Com 95% de Confiança, o valor de F tabelado foi de 3,84, provando que o modelo não apresenta falta de ajuste. Mesmo não havendo um bom ajuste dos dados, foi verificado que a variável do processo que mais influencia no desenvolvimento dos filmes de resina sobre as lentes é a Velocidade de Rotação. A quantidade de resina colocada sobre a lente antes de aplicar uma velocidade de giro não interfere no processo, basicamente porque a velocidade de rotação espalha a resina de forma uniforme, de modo que o excesso de resina é descartado pela própria força centrípeta e o reator não produz efeito significativo.

No planejamento com o fotoresiste, mesmo não havendo um bom ajuste dos dados, com 75% de Confiança, o valor de F tabelado foi de 1,85 e o do modelo foi até 6,82. Esse resultado permite concluir que se tem um ajuste significativo e um modelo válido.

Como o interesse no experimento era meramente qualitativo, não havia interesse em fazer o estudo com grande precisão.

Deve-se observar contudo, que à medida que se aumenta o número de camadas, ocorre uma dificuldade com que a substância apresente adesão no substrato, pois ocorre um estresse compressivo fazendo com que cobertura se solte espontaneamente.

Todas as lentes estudadas tiveram transmitâncias superiores a 95% ocorrendo variação entre 95% a 100%. Segundo as normas estabelecidas pela indústria ótica, estão aptas para a condução noturna, as lentes com transmitância de luz visíveis superior a 75%. Neste aspecto, todas as lentes, tanto as comerciais quanto as fabricadas com a cobertura de apenas uma camada de silício, estão aptas, pois apresentaram a transmitância necessária.

Neste recobrimento, pela análise da microscopia ótica, se pode concluir que o filme sofre um stress a longo de toda superfície da lente.

Pelas micrografias de MEV pode-se notar que a deposição do filme foi homogênea, pois houve a interação substrato/filme em toda a extensão da amostra, mostrando que o reator estava otimizado para o processo de crescimento de filmes de óxido de silício. Por isso não houve variações em parâmetros como: potência, frequência, fluxo de gás, temperatura, etc, que poderiam acarretar mudanças na morfologia do filme depositado.

Como esta análise determina semiquantitativamente a quantidade dos metais presentes na amostra, pôde-se observar que o reator estava calibrado, pois a precisão do crescimento do óxido pode ser observada pelas proporções, já que só há um pico para Si e outro para O.

Pela análise do ângulo de contato, este filme não serviria como camada hidrofóbica, mas apenas como uma camada de barreira, dificultando a absorção de água, pois à medida que o filme envelhece fica mais difícil a absorção de água na superfície.

A lente B apresentou resultados semelhantes aos obtidos para a lente comercial. Pode-se então utilizar a cobertura como anti-risco sem precisar optar por um tratamento anterior para a preparação das lentes e assim eliminar uma camada no processo, resultando num acréscimo de qualidade e diminuição de custos.

As medidas de parâmetros S encontradas, foram tiradas com base nas características dos protótipos ensaiados e de acordo com as limitações da resposta em frequência do equipamento utilizado para o ensaio Ou seja, a varredura máxima estava limitada à faixa de trabalho de network analyzer (máx. 3GHz), a frequência central da ordem de 1,66GHz, com uma impedância de entrada de $50\Omega(Z_0)$ e um nível inicial de 0dBm. Entretanto a resposta não foi coerente com o esperado, pelo que, se elevou o nível de teste para 20dBm e a curva resultante se apresentou dentro dos limites estimados, os quais seriam da ordem 0,7 para o carbono e 28 para o silício.

O resultado dos ensaios também não pode ser melhor detalhado, pois o material foi depositado sem a expectativa dessa finalidade inicialmente. Entretanto pode-se comprovar que a metodologia é viável e a partir do mesmo princípio poderão ser desenvolvidas diversas utilidades para essa técnica inovadora.

Capítulo VI

Perspectivas de Trabalhos Futuros

A partir dos resultados deste trabalho, sugere-se que seja feito um estudo teórico sobre o mecanismo de formação dos filmes sobre a superfície polimérica, sugerindo uma melhor composição de óxido de silício sobre este substrato.

Poderão ser feitas deposições por plasma utilizando outros reatores como RF, DC e magnetron sputtering e tentar metodologias alternativas para o processo de recobrimento sempre implementando na indústria e facilitando o acesso destas tecnologias ao mercado brasileiro.

A partir do modelo apresentado é possível desenvolver uma enorme gama de possibilidades e aplicações para essa tecnologia inovadora, desde receptores de sinal de rádio até unidades de armazenamento de dados, com a vantagem de agregar ao mecanismo a questão da multifuncionalidade, ou seja, implementar os circuitos na forma de objetos de uso comum (óculos de grau ou solares, de proteção (EPI),etc .

As limitações se referem exclusivamente a aspectos de interferência no funcionamento de outros sistemas eletrônicos, tais como, detectores de metais, fornos microondas, marca-passos,máquinas de raio-x,etc.

Para isso se deve tomar medidas preventivas durante o projeto dos dispositivos e também para o uso dentro das normas regulamentadoras internacionalmente reconhecidas. A partir daí, se determina a potência irradiada ou então o consumo de energia para então sugerimos o tipo de fonte de alimentação que será introduzida no sistema. A fonte pode ser fixa ou móvel (terminal para alimentação externa), ou mista, dependendo do projeto a ser implementado com o uso dessa tecnologia.

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

- Aguila, Z.J., Desenvolvimento de Sistemas Fotocuráveis a Partir da Utilização de Modelos de Predição por Contribuição de Grupos, Tese de Doutorado, FEQ, Unicamp, 2003.
- Andrzejewska E., 2001, Progress in Polymer Science, Vol.26, pg.605-665.
- Bhattacharya A., 2000, Progress in Polymer Science, 25, pp. 371-401.
- Brulé, M.C.S., Síntese de Oligômeros Acrílicos de Uretana e Estudo da Degradação Térmica das Resinas Fotocuráveis por Ultravioleta à Base desses Oligômeros”, Dissertação de Mestrado, FEQ, Unicamp,1992.
- Bruns R.E., Barros B. e Scarminio N.S.I., Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria, Editora Unicamp, Campinas, SP, 2001.
- Cathey, Jimmie J. Dispositivos e circuitos eletrônicos, 1ª ed. São Paulo, Makron Books, 1994. (coleção Schaum)
- Canevarolo, S., Estudo da Degradação do Polipropileno, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Carlos, 1982.
- Cardoso, V.L., Desenvolvimento da Fabricação de Filmes de Polímeros com Propriedades Ópticas Não-lineares e Estudo de Propriedades relacionadas com a estabilidade Temporal e Processo de Relaxação Molecular, Tese de Doutorado, FEQ, Unicamp,1994.

- Chang, C. Y., Yang, S. Y., Huang, L. S., e Hsieh, K. H., 2006, Fabrication of polymer microlens arrays using capillary forming with a soft mold of micro-holes array and UV-curable polymer, Optics Society American.
- Chang C. C., Pai C. L, Chen W. C e Jenekhe S. A., 2005, Thin Solid Films, Vol.479, pp. 254.
- Chan C. M., Ko T. M., e Hiraoka H., 1996, Surface Science Reports, 24, pp.1-54.
- Chen D, 2001, Solar Energy Materials & Solar Cells, 68, pp. 313.
- Chen ,M. J., Pham, A. H., Evers, N .E., Kapusta, C., Iannotti, J., Kornrumpf,W., Maciel, J. J. e Karabudak, N., 2006, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, Vol. 54, No. 11.
- Chen, P. H., Chen T. e Shih H. C., 2004, Microelectronics Journal, Vol.35, pg.985-987.
- Denoual, M., Y Macie, Y., Le Pioufle, B., Mognol P., Castel, D. e Gidrol, X., 2006, Measurent. Science. Technology. **17**, pg. 3134–3140.
- Chu P. K., Chen J. Y., Wang L. P. e Huang N., Materials Science and Engineering, 2002, R 36, pp. 143–206
- Federson, F. M, Contribuição ao estudo da relação entre processamento, estrutura e comportamento de filamentos de poliéster”, Dissertação de Mestrado, FEQ, Unicamp,1997.
- Goezyca, T. B e Gorowitz, B., VLSI Electronics Microstructure Science, Vol.8,Academic Press,1984.

- *Hahn, S., 1994, Os Papéis da Ciência dos Materiais e da Engenharia para uma Sociedade Sustentável”, Estudos Avançados, Número 8, Vol. 20.*
- *Halliday D., Resnick, R. e Walker J., Fundamentos de Física, Vol.3, Ed.LTC, 2002.*
- *Hodgkinson, Q. e Wu H., 1998, Optics Letters, 23, pp.1553.*
- *Honda, Renato. 850 exercícios de eletrônica, 3ª ed. São Paulo, Érica, 1991.*
- *Jorge, A.M., Física e modelos de componentes bipolares, Editora da Unicamp,1999.*
- *Kim, M. C., Yang, S.H., Boo, J. H. e Han, J. G., 2003, Surface and Coatings Technology, 174–175, pp. 839–844.*
- *Laboratório de Caracterização Estrutural, Introdução à Microscopia Eletrônica de Varredura, LCE, DEMA, UFSCar, São Carlos, 2005.*
- *Leon R. H., Desenvolvimento e estudo cinético de sistemas polimericos para a utilização na indústria de dispositivos ópticos, Dissertação de Mestrado, FEQ, Unicamp,2002.*
- *Lopes, E. B., Estudo sobre a estabilidade de recobrimentos fotocuráveis e seu efeito sobre as propriedades das fibras ópticas, Dissertação de Mestrado, FEQ, Unicamp,1991.*
- *Mano, E. B, Polímeros como Materiais de Engenharia, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1991.*
- *Maissel e Glang., Handbook of thin film technology,1970.*
- *Maldonado, L., Síntese e Caracterização de Resinas Fotocuráveis Utilizadas em Recobrimentos de Fibras Ópticas, Dissertação de Mestrado, FEQ, Unicamp,1986.*

- Malvino, A. P., *Eletrônica Vol. I*, 4ª ed. São Paulo, Makron Books, 1997.
- Matsuhara, M. L., Machado, L. R. G. e Fernandes, L. C., 2004, Espectrofotometria de lentes oftálmicas orgânicas de visão simples submetidas á radiação ultravioleta A, ultravioleta B e luz visível, Arq. Bras.Oftalmol., Vol.67(4), pp. 571-574.
- Mello, H. A. e Intrator, E., *Dispositivos semicondutores*, 3ª ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1978.
- Midleman S e Hochberg, A.K., *Engineering Process Analysis in Semiconductor*, MC-Graw-Hill, 1993.
- Nascimento, E. S., Contribuição ao estudo da estabilização do polipropileno a radiação gama do cobalto-60, Tese de Doutorado, FEQ, Unicamp, 1999
- Nassar E. J e Ciuffi K. J., 2003, *Química Nova*, Vol.26, N°5, pp.674-677.
- *Ophthalmic Lenses - Their History, Theory and Application*, Bausch & Lomb, 1943.
- Pizzi, A., e Mittal, K. L., *Handbook of Adesive Technology*, Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1994.
- Ramos, L. F. F., Fernandes, L. C., Cury, L. A., 2003, Espectrofotometria de lentes oftálmicas filtrantes coloridas sob radiação ultravioleta e luz visível, Arq. Bras. Oftalmol, Vol.66, pg.333-337.
- Rodrigues, O. L. A., Modificação superficial de materiais poliméricos com luz ultravioleta e seu efeito sobre as propriedades de adesão, Dissertação de Mestrado, FEQ, Unicamp, 1983.
- Roth A., *Vacuum Technology*, Elsevier, NY, 1994.
- Samson F., 1996, *Surface and Coating Technology*, 81, pp.79.

- Sanches, M. P. R., Avaliação e controle de estabilidade de armazenamento de compostos fotocuráveis tipo um componente para revestimento de fibras ópticas, Dissertação de Mestrado, FEQ, Unicamp, 1989.
- Santana, R. C., Síntese e Propriedades de Materiais Compósitos Condutores Obtidos por Radiação Ultravioleta, Tese de Doutorado, FEQ, Unicamp, 1999.
- Soane, D. S., e Martynenko, Z., Polymers in Microelectronics, Elsevier Science, 1989.
- Schubert, D. W e Dunkell T., 2003, Materials Research Innovations, Vol 7, pp.314.
- Schulz U, Munzert P., Kaiser N., 2001, Surface and Coatings Technology, 142-144, pp. 507-511.
- Trochmann J.L., Uso de modelos de predição para índice de refração, temperatura de transição vítrea, comprimento e densidade de reticulação em copolímeros fotocuráveis. Dissertação de Mestrado, FEQ, Unicamp,2000.
- Vieira A. K., Lucente P., Vieira R. K, e Bittencourt E., Otimização Multivariada para a Confecção de Filmes Poliméricos Via Spin-Coating e Dip-Coating, ABQ, 2003.
- Wetterman, B, 1997, Precision Clean, October, pp.21-24.
- Wolf, W., Tauber, R. N., Silicon Processing for VLSI, ed. Lattice Press,Vol.1, 1986.

Capítulo VIII

Produção Bibliográfica

VIII.1-Participação em Encontros e Congressos

1. VIEIRA, A. K., VIEIRA, R.K, Lucente, P. B,Otimização multivariada para confecção de filmes poliméricos via spin-coating e dip-coating. In: XLIV Congresso Brasileiro de Química, 2004, Fortaleza. Anais do XLIV Congresso Brasileiro de Química , 2004. v. CD.
2. VIEIRA, A. K., AGUILA, Z., Lucente, P. B, BITTENCOURT, E. Fotopolimerização de Monômeros Monofuncionais e Multifuncionais para Produção de Lentes Oftálmicas In: 8 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindóia, **8 Congresso Brasileiro de Polímeros** , 2005.

VIII .2 - Artigos

1. VIEIRA, A. K., BITTENCOURT, E., AGUILA, Z., Lucente, P. B Recobrimento anti-risco de lentes poliméricas através de cura por irradiação ultravioleta. Ciência e Tecnologia. Campinas, n.12, p.45 - 49, 2005.
2. VIEIRA, A. K., AGUILA, Z., BITTENCOURT, E., Lucente, P. B., STUDY OF PHOTOPOLIMERIZATION OF MONOFUNCTIONAL AND MULTIFUNCTIONAL. European Polymer Journal, 2006. Submetido a 24.01.2006