

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

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE FLUORAÇÃO VIA PLASMA**  
**NA DEPOSIÇÃO E CRESCIMENTO DE POLÍMERO**  
**PARCIALMENTE FLUORADO SOBRE FILMES DE PMMA**

Autora: Giovana da Silva Padilha

Orientador: prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Fevereiro/2006

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

P134e Padilha, Giovana da Silva  
Estudo das variáveis de fluoração via plasma na deposição e crescimento de polímero parcialmente fluorado sobre filmes de PMMA / Giovana da Silva Padilha.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Julio Roberto Bartoli  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Filmes finos – Propriedades óticas. 2. Plasma (Gases ionizados). 3. Polimerização em plasma. 4. Polímeros – Propriedades óticas. 5. Plasma de baixa temperatura. I. Bartoli, Julio Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Study of plasma fluorination variables for deposition and growth of partially fluorinated polymer on PMMA films

Palavras-chave em Inglês: Thin films optical properties, Plasma, Plasma polymerization, Polymers optical properties e Plasma low temperature

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Marco Isaías Alayo Chávez e José Alexandre Diniz

Data da defesa: 02/02/2006

Dissertação de mestrado defendida por Giovana da Silva Padilha e aprovada em 02 de fevereiro de 2006 pela banca constituída pelos doutores:

---

Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

---

Prof. Dr. José Alexandre Diniz

---

Prof. Dr. Marco Isaías Alayo Chávez

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia  
Química.

---

Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli  
Orientador

Ao meu pai Luiz Alberto (*em memória*)  
por ter sido sempre o meu incentivador,  
com todo o meu amor e saudade...

## AGRADECIMENTOS

À Deus onde busco forças para superar os obstáculos encontrados.

À mamãe Cecília, por seus ensinamentos e amor que fazem com que a passagem pela vida e os problemas sejam superados mais facilmente.

Ao meu irmão Rodrigo, minha alegria.

Ao Emanuel pelo amor, carinho, paciência, compreensão e apoio nas dificuldades.

Ao professor Julio Roberto Bartoli pela orientação e dedicação.

Ao professor Marcelo Carreño e ao laboratório de Microeletrônica (LME/PSI/EPUSP) pela infra-estrutura fornecida, em especial à Tereza pelo processamento por plasma.

Ao professor Sinézio Campos da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP pelas análises de ângulo de contato.

Ao professor Alexandre Diniz da Faculdade de Engenharia Elétrica – UNICAMP e seus colaboradores, em especial, Ricardo Cotrim, Valter, Fábio e Eudóximo por abrir espaço para dúvidas e realização de análises de perfilometria.

Ao professor Edmundo Braga da Faculdade de Engenharia Elétrica – UNICAMP pelo apoio inicial a este trabalho.

Ao professor Marco Aurélio de Paoli do Instituto de Química - UNICAMP e seus alunos por conceder espaço no seu laboratório para deposição dos filmes por *Spin-Coating*, em especial à Márcia.

Ao Mauro Murakami do Instituto de Química – UNICAMP pelas análises de MEV e sugestões.

Ao professor Luiz Carlos Barbosa do Instituto de Física Gleb Wataglin – UNICAMP pelas análises de microscopia óptica, em especial ao Enver e Eugenio.

À professora Aline Carvalho da Costa da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP pelo auxílio, sugestões e correções dos planejamentos fatoriais de experimentos.

À Isabel do Instituto de Física Gleb Wataglin – UNICAMP pela amizade e limpeza nas lâminas de silício.

Ao professor Mauricio Kleinke do Instituto de Física Gleb Wataglin – UNICAMP pelas sugestões e análises de AFM.

Ao Ronaldo Nascimento, Cristina Schuch e Fábio Silva da Rhodia – Paulínia pelas análises de FTIR-ATR.

À Virginia pela amizade, dedicação e companheirismo.

Aos meus amigos: Pilar, Maria Gabriela, Adalena, Ângela, Renato, Denilton, André, Marcelle e Richard pela ajuda e apoio.

À Regina pela amizade e hospedagem no período de finalização deste trabalho.

Ao Sr. Mario pelas orações.

Aos motoristas da Willtur e Transmarcondes, em especial aos Srs. Valdevino, Amauri, Cassiano, Cícero e Carlinhos pelas caronas de volta para minha cidade.

Às tias Vera e Lea e aos primos pelo apoio e incentivo à minha vontade de estudar, em especial à prima Paula por se sensibilizar com a minha falta de recursos.

À vovó Odete pelo apoio financeiro que me propiciou à formação de engenheira.

Aos técnicos e amigos do DTP e LUC: Rodolfo, Adriano e Kelly.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, em especial à Tereza.

Ao Departamento de Tecnologia de Materiais - DTP - FEQ - UNICAMP pela oportunidade de continuar os meus estudos e a todos os professores e seus alunos que direta e indiretamente colaboraram com a execução deste trabalho.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Enfim, a todos os meus sinceros agradecimentos.

“Não percas a esperança ante as sombras da estrada.

Privações aparecem? Silencia e trabalha

Carência de recursos? Deus nos supre de forças

Inquietações à frente? O amparo vem de Deus

Pensa na paz dos Céus sobre a tormenta e fúria.

Coragem!...Serve e segue. Deus nos sustentará”

Francisco Cândido Xavier

## RESUMO

Dispositivos ópticos poliméricos têm sido promissores para aplicação em comunicações, principalmente na utilização em redes de curta distância devido ao fácil processamento e baixo custo quando comparado aos materiais ópticos fabricados com sílica. Na fabricação de um dispositivo óptico é imprescindível que o índice de refração do núcleo seja maior do que o da casca para que o sinal seja transmitido pelo dispositivo. Algumas técnicas de tratamento superficiais são muito comuns para obter diferentes índices de refração entre os materiais, entre elas a fluoração por plasma, seja por reações de deposição ou substituição, formando-se uma camada de polímero fluorado sobre um substrato polimérico com índice de refração modificado. Neste trabalho, estudou-se a modificação da superfície de filmes de poli (metacrilato de metila) (PMMA), usando a técnica de polimerização por plasma de gás fluorado. Filmes de PMMA com espessura de 10  $\mu\text{m}$  foram obtidos por *Spin-Coating* a partir de uma solução de clorofórmio (15,36% em massa de PMMA). Os filmes foram expostos ao plasma de  $\text{CHF}_3$  seguindo dois planejamentos fatoriais em diferentes níveis de pressão e tempo. A superfície dos filmes ópticos fluorados produzidos foi caracterizada através das técnicas: gravimetria, espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR), ângulo de contato de molhamento, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e perfilometria. A fluoração da superfície dos filmes de PMMA pode ser inferida pelo aumento do ângulo de contato em todas as condições experimentais e confirmadas através das análises de FTIR-ATR. As análises gravimétricas apresentaram aumento da camada fluorada sobre o filme de PMMA em todas as condições de processo, estimando a maior espessura próxima a 1,55  $\mu\text{m}$  em 0,7 torr e 40 minutos de plasma. A análise estatística mostrou que a pressão e o tempo foram variáveis significativas (95% de confiança) para o crescimento de camada polimérica fluorada. Análises de MEV apresentaram uma camada fluorada bem definida e presença do elemento flúor com a análise de EDS. A rugosidade dos filmes ópticos fluorados foi de 200  $\text{Å}$ , bastante satisfatório para *cladding* com 1,55  $\mu\text{m}$  de espessura.

**Palavras-chave:** dispositivos ópticos poliméricos, poli (metacrilato de metila), fluoração por plasma.

## SUMMARY

Polymeric optical devices have been promising for application in communications, mainly for local networks due to easy processing and low cost compared to the optical materials made silica. In the production of an optical device it is indispensable the difference between the refraction index of the core and the cladding. The refractive index of the core should be larger than the one of the cladding so that the signal is transmitted by the device. Some techniques of surface treatment are very common to obtain different refractive index among the materials, among them plasma fluorination that either allow deposition reaction of a layer of fluorinated polymers the substrate with refractive index modified. In this work, it was studied the modification of the surface of poly (methyl methacrylate) (PMMA) films, with the technique of plasma polymerization. Films of PMMA with thickness of 10  $\mu\text{m}$  were obtained by Spin-Coating starting from a chloroform solution (15.36% wt% PMMA). The films were exposed to the plasma of  $\text{CHF}_3$  following two factorial experimental designs at different levels of pressure and time. The surface of the films was characterized through the techniques: gravimetry, infrared spectroscopy (FTIR-ATR), contact angle of wetting, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and scan profile. The surface fluorination of PMMA films can be inferred by the increase of the contact angle in all of the experimental conditions and confirmed with the analyses of FTIR-ATR. Gravimetry showed an increase of the layer of fluorinated polymer onto PMMA films, being 1.55  $\mu\text{m}$  the largest thickness at 0.7 torr and 40 minutes of plasma. The factorial analysis showed that pressure and time were significant (95% of confidence) for the growth of the fluorinated polymeric layer. Analyses of SEM showed a layer of fluorinated polymer well defined and presence of the fluorine element by EDS analysis. The roughness of the films fluorinated polymers was around of 200  $\text{\AA}$ , quite satisfactory for cladding of 1.55  $\mu\text{m}$  of thickness.

**Key words:** polymeric optical devices, poly (methylmethacrylate), plasma fluorination.

## TRABALHOS APRESENTADOS E PUBLICADOS EM ANAIS ELETRÔNICOS

- 1- ROCHA, P.L., PADILHA, G.S., CORASOLLA, V.M., MOURÃO, T., GIACON, V.M., BARTOLI, J.R., CARREÑO, M.N.P. Surface modification of PMMA films by CHF<sub>3</sub> plasma processing. Americas Regional Meetings Proceedings, PPS, Novembro 2004, Florianópolis – SC – Brasil.
  
- 2- PADILHA, G.S., MOURÃO, T.P., GIACON, V.M., CARREÑO, M.N.P., BARTOLI, J.R. Estudo das variáveis de fluoração via plasma no crescimento de polímero fluorado sobre filmes de PMMA. 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Novembro 2005, Águas de Lindóia – SP- Brasil.
  
- 3- GIACON, V.M., PADILHA, G.S., CARREÑO, M.N.P., BARTOLI, J.R. Aspectos da construção de um guia de onda óptico a base de PMMA modificado por plasma. 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Novembro 2005, Águas de Lindóia – SP- Brasil.

## SUMÁRIO

<b>NOMENCLATURA E ABREVIACÕES .....</b>	<b>XV</b>
<b>CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1 Técnicas de modificação de superfície .....	4
2.2 Modificação e deposição de filmes finos poliméricos por plasma.....	4
2.2.1 Plasma.....	4
2.2.2 Polimerização por plasma.....	5
2.2.2.1 Implantação iônica .....	7
2.2.2.2 Plasma de flúorcarbonos.....	8
2.3 Processos fotoquímicos na superfície dos polímeros .....	12
2.3.1 Irradiação por feixe ultravioleta .....	13
2.4 Materiais usados na fabricação de dispositivos ópticos.....	14
2.5 Patentes .....	17
2.6 Técnica de caracterização do polímero.....	21
2.6.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC) .....	21
2.7 Técnicas de caracterização dos filmes.....	23
2.7.1 Medidas de espessura .....	23
2.7.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR) .....	23
2.7.3 Ângulo de contato .....	25
2.7.4 Estudo da morfologia .....	26
2.7.4.1 Microscopia óptica.....	27
2.7.4.2 Microscopia eletrônica de varredura .....	27
2.7.4.3 Microscopia de varredura por sonda mecânica .....	29
2.7.4.4 Perfilometria .....	32
<b>CAPITULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
3.1 Materiais.....	34
3.1.1 Poli (metacrilato de metila) – PMMA .....	34
3.1.2 Solvente utilizado no preparo da solução .....	34
3.1.3 Substrato .....	36
3.1.4 Gás .....	36
3.2 MÉTODOS.....	36
3.2.1 Planejamentos experimentais ( <i>factorial experimental design</i> – FED).....	37
3.2.2 Secagem do polímero.....	38
3.2.3 Escolha do solvente.....	38
3.2.3.1 Preparo das soluções .....	40
3.2.3.2 Formação de filmes finos por <i>Spin-Coating</i> .....	41
3.2.4 Processamento dos filmes ópticos por plasma de CHF <sub>3</sub> .....	43
3.3 Caracterização do polímero.....	46
3.3.1 Determinação da massa molar do PMMA .....	46

3.4 Caracterização dos filmes .....	46
3.4.1 Medidas de espessura .....	46
3.4.2 Ângulo de contato .....	47
3.4.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR) .....	47
3.4.4 Microscopia óptica.....	49
3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura .....	49
3.4.6 Microscopia de força atômica.....	50
3.4.7 Perfilometria .....	51
<b>CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>
4.1 Massas molares do PMMA .....	52
4.2 Estudo da fluoração por plasma de CHF <sub>3</sub> .....	52
4.2.1 Caracterização das espessuras dos filmes de PMMA .....	53
4.2.1.1 Gravimetria.....	53
4.3 Caracterizações físico-químicas dos filmes fluorados .....	54
4.3.1 Primeiro estudo de fluoração via plasma .....	54
4.3.1.1 Análises gravimétricas .....	54
4.3.1.2 Medidas de ângulo de contato .....	56
4.3.1.3 Análise de espectroscopia FTIR-ATR .....	60
4.3.2 Segundo estudo de fluoração via plasma .....	61
4.3.2.1 Análises gravimétricas .....	62
4.3.2.2 Medidas de ângulo de contato .....	65
4.3.2.3 Análise de espectroscopia FTIR-ATR .....	68
4.3.2.4 Análises no microscópio óptico.....	70
4.3.2.5 Análises de microscopia eletrônica de varredura .....	72
4.3.2.6 Análises de perfilometria .....	79
4.3.2.7 Análises de microscopia de força atômica .....	81
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>85</b>
<b>CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>87</b>
<b>CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>88</b>
<b>ANEXO A – ESTUDO DOS SOLVENTES.....</b>	<b>95</b>
<b>ANEXO B – LIMPEZA DAS LÂMINAS DE SILÍCIO.....</b>	<b>104</b>
<b>ANEXO C – GRAVIMETRIA.....</b>	<b>105</b>
<b>ANEXO D – MODELO MATEMÁTICO SIMPLIFICADO.....</b>	<b>109</b>
<b>ANEXO E – ESPECTROS DE FTIR-ATR.....</b>	<b>113</b>

## NOMENCLATURA E ABREVIACOES

Símbolo	Descrição
	ngstron
$\mu\text{m}$	Micrometro
nm	Nanmetro
$\nu$	Freqencia
$\eta$	ndice de refração
$\eta_c$	ndice de refração do cristal
$\eta_s$	ndice de refração da amostra
$\theta$	ngulo de incidência
$\Sigma\Delta v_1$	Volume de van der Walls da unidade repetitiva do monômero
$\lambda$	Comprimento de onda
$\delta$	Parâmetro de solubilidade ( $\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ )
AFM	Microscopia de força atômica ( <i>Atomic force microscopy</i> )
AN	Abertura numérica
ATR	Reflectância total atenuada ( <i>Attenuated total reflectance</i> )
$\text{CF}_4$	Tetrafluormetano
$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$	Tetrafluoretano
$\text{C}_2\text{F}_4$	Tetrafluoretileno
$\text{C}_3\text{F}_8$	Octafluorpropano
$\text{C}_4\text{F}_8$	Octafluorciclobutano
$\text{CHF}_3$	Trifluormetano
$df$	Grau de liberdade ( <i>Degree of freedom</i> )
dp	Profundidade de penetração ( <i>Depth of penetration</i> )

EDS	Espectrometria de energia dispersiva de raios-X ( <i>Energy dispersive x-ray detector</i> )
ESCA	Análise química por espectroscopia de elétron ( <i>Electron spectroscopy for chemical analysis</i> )
F-PEEK	Poli (éter éter cetona)
FED	Planejamento experimental fatorial ( <i>Factorial experimental design</i> )
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier ( <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
IV	Infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura ( <i>Scanning electron microscopy</i> )
MIBK	Metil isobutil cetona
N <sub>A</sub>	Número de Avogrado
OFT	Octafluortolueno
p	Pressão (torr)
P	Potência (W)
PC	Poli (carbonato)
PI	Poli (imida)
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
PPFM	Monômeros fluorados polimerizados por plasma ( <i>Plasma polymerized fluorinated monomers</i> )
PS	Poli (estireno)
PTFE	Poli (tetrafluoretileno)
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
RBS	Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford ( <i>Rutherford backscattering spectroscopy</i> )
SPM	Microscopia de varredura por sonda mecânica ( <i>Scanning Probe</i>

*Microscopes)*

rms	Rugosidade média quadrática ( <i>Root mean square</i> )
rpm	Rotações por minuto
T	Título
Tg	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
UR	Umidade relativa
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoelétron por raios-X ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )

## CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Para promover um maior desenvolvimento tecnológico é importante a descoberta de novos materiais. Os polímeros<sup>I</sup> [1] surgem como uma nova revolução e são de grande interesse para aplicações em dispositivos ópticos<sup>II</sup> [2] devido ao fácil processamento, baixo custo, baixa temperatura de processo e produção em massa quando comparado aos materiais ópticos de sílica. No entanto, dispositivos ópticos de sílica apresentam melhores características ópticas como meio de propagação da luz, mas o baixo limite elástico não permite uma adequada flexibilidade do dispositivo, a menos que tenha um diâmetro bastante reduzido, o que causa problemas com manuseio nas conexões e emendas, encarecendo significativamente o custo das instalações [3]. Dispositivos ópticos poliméricos são vantajosos por apresentam dimensões superiores e maior abertura numérica (AN) – entre 0,30 a 0,50 – contra 0,14 das estruturas de sílica, este fato faz com que a captação da luz seja maior e haja menor penetração das ondas evanescentes (ondas que não se propagam) na casca, assim diminuindo a atenuação [4].

A atenuação da intensidade de energia de um sinal ao propagar-se é uma importante característica de transmissão em um dispositivo óptico e varia de acordo com o comprimento de onda da luz utilizada. No caso dos dispositivos ópticos poliméricos, as perdas por atenuação são maiores a 100 dB/Km no comprimento de onda de 650 nm e superiores aos de sílica que apresentam perdas de 0,58 dB/Km a 1300 nm [3] . Os mecanismos pelos quais ocorrem a atenuação podem se intrínsecos do material - espalhamento *Rayleigh* e absorção do infravermelho - ou extrínsecos, como contaminantes ou imperfeições estruturais durante o processo de fabricação [5].

Nos dispositivos ópticos poliméricos as perdas por atenuação são quase que exclusivamente determinadas pelo material do núcleo da fibra [3]. O uso do PMMA (poli

---

<sup>I</sup> Polímeros são macromoléculas formadas de unidades fundamentais que originam longas cadeias. Essas unidades denominadas meros ou monômeros geralmente são hidrocarbonetos ou derivados que se ligam repetidamente através de ligações covalentes [1].

<sup>II</sup> Dispositivos ópticos são estruturas fabricadas com material dielétrico, com duas camadas principais: o núcleo, por onde se propaga a luz, e a casca ou *cladding*, que mantém a luz confinada no núcleo. O núcleo e a casca devem ter diferentes índices de refração, sendo que o núcleo deve ser revestido com um material com índice de refração menor para que a luz ou sinal seja transmitido pelo dispositivo [2].

metacrilato de metila) é comum como núcleo em guias de onda poliméricos [6] e pode ser utilizado também na fabricação de filmes finos para estudos de modificação de superfície - índice de refração. Para modificação do índice de refração em dispositivos ópticos de sílica, o vidro para o núcleo ou para a casca deve ser dopado. Se o dopante utilizado aumentar o índice, este será o núcleo do dispositivo, se diminuir o índice, será a casca. Os dispositivos podem também ser de sílica revestida com polímero ou somente de polímeros [7]. Neste caso, para obter diferentes índices de refração, algumas técnicas de tratamento superficiais são muito comuns. Os métodos empregados são variados, incluindo implantação iônica, descarga de tratamento por plasma ou reações fotoquímicas por irradiação ultravioleta. Entre estes, a tecnologia de processamento por plasma a frio são reportados na literatura como uma tecnologia interessante por permitir que altos níveis de tratamento superficial para o PMMA sejam atingidos, inclusive para aplicações em dispositivos ópticos [8] [9].

Dos métodos utilizados para tratamento superficial de filmes poliméricos com gases ionizados a fim de reduzir o índice de refração, para *cladding* de um dispositivo óptico, foi usado neste trabalho o plasma de flúorcarbonos. O plasma de flúorcarbonos tem em sua composição átomos de flúor, e dependendo das condições experimentais e da razão flúor/carbono (F/C) é possível determinar se o tipo de descarga conduz a uma reação de corrosão ou de polimerização [10].

Pesquisas iniciais realizadas nos laboratórios LME e LSI do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos e no Departamento de Engenharia Metalúrgica da EPUSP [11] indicaram a viabilidade de se utilizar a mistura gasosa  $CF_4 + H_2$  para modificar o índice de refração do PMMA. Após o processo de polimerização, foi observado, através dos resultados de elipsometria, a diminuição do índice de refração de 1,49 para 1,43.

Na seqüência deste trabalho [12], utilizou-se o gás  $CHF_3$  que apresenta uma relação flúor/carbono igual a 3 quando comparado ao gás  $CF_4$ , cuja relação flúor/carbono é igual a 4. Através da análise ESCA comprovou-se a viabilidade de usar o gás  $CHF_3$  para deposição de filmes fluorados depositados por plasma, confirmando um alto teor de flúor na superfície do PMMA após a fluoração (F/C=1,12 e F/C=0,99) para as condições de 0,5 torr e 150 W e 1,5 torr e 150 W, respectivamente. Isto indica que o gás  $CHF_3$  permitiria uma polimerização do monômero fluorado com conversão superior ao gás  $CF_4$ , que obteve

uma razão F/C de 0,24 [11]. Porém a camada depositada sobre o PMMA foi de aproximadamente 0,11  $\mu\text{m}$ .

Neste trabalho, o polímero modificado foi o PMMA através do processo de polimerização por plasma utilizando gases fluorados. O propósito foi o de reduzir o índice de refração e depositar uma camada com determinada espessura sobre o PMMA para posterior uso em dispositivos ópticos.

O objetivo deste trabalho foi o de variar as condições experimentais (pressão do gás e tempo de exposição) do plasma de  $\text{CHF}_3$ , a fim de aumentar a espessura da camada fluorada sobre filmes de PMMA. As técnicas de caracterização usadas para comprovar a modificação na superfície do PMMA foram as seguintes: análise gravimétrica, ângulo de contato de molhamento, espectroscopia no infravermelho, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, perfilometria e microscopia de força atômica.

## CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Técnicas de modificação de superfície

Na modificação da superfície de polímeros para aplicação em dispositivos ópticos, algumas técnicas podem ser utilizadas. O tratamento de materiais tanto por plasma, como por implantação iônica ou irradiação ultravioleta tem sido bastante utilizado nas pesquisas de desenvolvimento tecnológico e em várias aplicações na indústria [13] [14].

Neste contexto, as tecnologias de plasma e de reação fotoquímica serão descritas como princípios elementares de modificação de superfície, em especial, para modificar as propriedades ópticas dos materiais poliméricos, como o índice de refração.

### 2.2 Modificação e deposição de filmes finos poliméricos por plasma

#### 2.2.1 Plasma

Diferentemente dos demais estados da matéria, sólido, líquido e gasoso, a matéria no estado de plasma, nada mais é que um gás ionizado constituído de elétrons, íons, átomos neutros, moléculas e radicais livres em proporções variadas e que apresenta um comportamento coletivo como mostra a Figura 1.

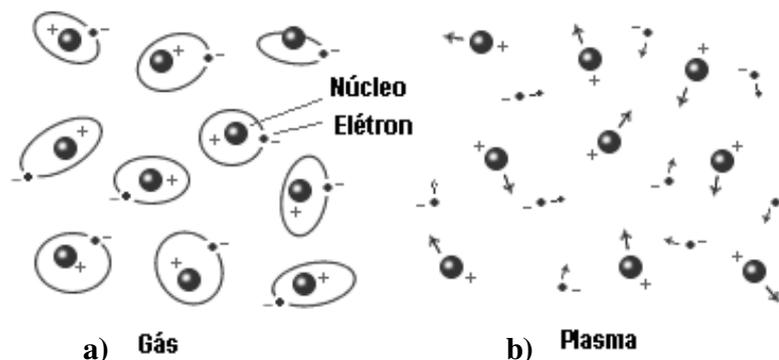


Figura 1 – a) Matéria no estado gasoso (átomos neutros); b) Matéria no estado de plasma (íons e elétrons livres) [15].

Para gerar o plasma, este deve ser submetido a um campo elétrico externo, onde os elétrons se rompem, deixando partículas eletricamente carregadas. Conforme a energia aumenta, o movimento dos átomos do gás torna-se cada vez mais energético e freqüente, provocando colisões cada vez mais fortes entre eles, e com isso os elétrons começam a se separar. A mistura de elétrons, partículas carregadas positiva e negativamente, átomos neutros e moléculas são capazes de iniciar reações na superfície sólida dos polímeros. Como resultado, as reações de modificação ocorrem e causam alteração nas propriedades de superfície e morfologia de superfície [13].

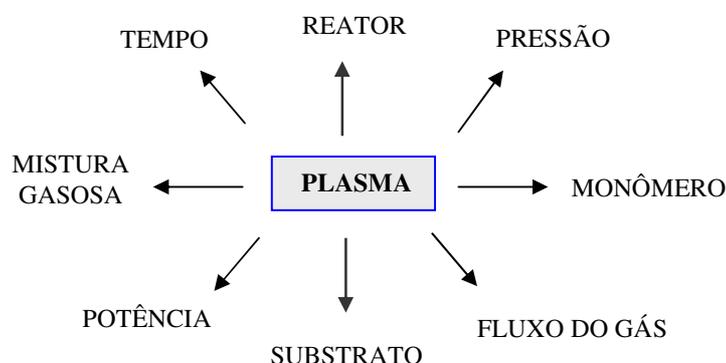
### 2.2.2 Polimerização por plasma

A polimerização por plasma é conhecida como um método para deposição de filmes finos orgânicos. No mecanismo de polimerização por plasma, o monômero (gás ou vapor) é submetido a um potencial elétrico em baixas pressões (menores que 10 torr) [10] [13]. Este monômero é fragmentado em espécies reativas que se recombina formando o filme polimérico que será depositado nas superfícies dos substratos. Os filmes podem ser depositados em muitos tipos de substratos: metais, semicondutores ou dielétricos – vidro ou sílica. A partir desta técnica, os filmes depositados altamente reticulados apresentam boa adesão ao substrato, aderência, resistência mecânica e estabilidade térmica. É possível também controlar algumas propriedades físico-químicas dos filmes formados, como: energia de superfície, permeabilidade, reflexão óptica, espessura variando os parâmetros utilizados na descarga (Figura 2). Esses parâmetros controlados contribuem para um produto final com propriedade de superfície otimizada sem alterar as propriedades de volume (*bulk*) [14].

Nas últimas décadas a técnica de polimerização por plasma tem tido um grande avanço para a modificação da superfície e são de grande interesse devido às diversas aplicações tecnológicas apresentadas por eles. Alguns exemplos de materiais modificados superficialmente são descritos a seguir:

DOUCORÉ e colaboradores [16] estudaram a polimerização por plasma para aplicações em membranas permeáveis a gás. Essas membranas foram preparadas a partir da

modificação de substratos porosos de sílica utilizando os gases  $C_4H_8$ ,  $CHF_3$ ,  $CF_3-CH_2F$  e o argônio como gás de arraste. Os monômeros fluorados polimerizados por plasma depositados sobre a sílica tiveram como objetivo produzir membranas termicamente estáveis. Posteriormente, CHEN e colaboradores [17] modificaram filmes de PMMA e vidro usando a polimerização por plasma de octafluortolueno (OFT). A conhecida biocompatibilidade desses filmes fluorados depositados podem ser aplicados na biomedicina, incluindo introdução de cateter, sondas neurais e implantação de tubos ou ainda como membranas seletivas de gás. Em trabalhos mais atuais, OEHR [18] estudou a modificação da superfície de diversos polímeros para uso biomédico como adsorção de proteínas ou suporte para crescimento celular. Em outro trabalho THIRÉ e colaboradores [19], reportaram a modificação de filmes à base de amido através da polimerização por plasma para reduzir sua hidrofobicidade e produzir filmes biodegradáveis. Enquanto BAE e colaboradores [20] utilizaram a polimerização por plasma para estudar a superfície e características ópticas dos filmes utilizando diferentes potências no reator. Os filmes produzidos foram estudados para aplicação em dispositivos ópticos.



**Figura 2 - Parâmetros do plasma.**

Dentro das possibilidades utilizando o plasma como fonte energética para modificação de superfície e deposição de filmes finos sobre polímeros, será apresentado neste trabalho a implantação iônica e o plasma de flúorocarbonos.

### 2.2.2.1 Implantação iônica

As modificações da superfície dos materiais poliméricos através do processo de implantação são muito utilizadas. Por implantação, a modificação acontece a partir de átomos presentes no plasma que são implantados na superfície dos polímeros. Para isso, é necessário utilizar um reator especial que isole os radicais a serem implantados. Esses radicais são ionizados, acelerados em um campo elétrico e implantados no substrato. A coexistência de espécies químicas diversas e a transferência da energia dos íons para o sólido provocam modificações estruturais e/ou químicas no material. Há penetração dos íons que transferem sua energia para o sólido, modificando as propriedades da região próxima da superfície, alterando propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas [13]. Tais modificações são dependentes do substrato e dos parâmetros de bombardeamento que podem ser controlados, tais como: a energia fornecida aos íons através do campo elétrico; a carga total implantada fornecida pela corrente do feixe; a espécie química implantada selecionada por um espectrômetro de massa; a contaminação mínima do substrato estabelecida pelo alto vácuo (pressões de  $10^{-8}$  torr) exigido nas câmaras de implantação e execução do processamento em temperatura ambiente e a uniformidade lateral e definição espacial da região implantada monitoradas pelo sistema automático de varredura do feixe iônico sobre o alvo (sistema x-y com lentes eletrostáticas) [21].

Nos polímeros, estudos são realizados com o propósito de se entender detalhadamente os efeitos e mudanças utilizando a implantação iônica [22]. Uma vez que as camadas implantadas formadas podem ser controladas através dos parâmetros de bombardeamento e do substrato, não é necessária a utilização de fontes de materiais de alta pureza para a seleção do íon que é feita por um espectrômetro de massa [21].

CHOI e colaboradores (2001) [22] e HONG e colaboradores (2001) [23] estudaram a modificação das propriedades ópticas do PMMA por implantação iônica de prótons. CHOI e colaboradores [22] caracterizaram as amostras implantadas através das técnicas de espectroscopias de infravermelho, Raman e de retroespalhamento Rutherford (RBS). Concluíram a partir das espectroscopias de infravermelho e Raman que houve modificação do PMMA original para o PMMA irradiado. Essas medidas mostraram diminuição nos picos das ligações C=O e C-O. A técnica RBS indicou a diminuição do

oxigênio, isto significa que o grupo (COOCH<sub>3</sub>) é realmente decomposto e eliminado a partir da irradiação por prótons. Por outro lado, HONG e colaboradores [23] utilizaram a irradiação por prótons para fabricar um guia de onda polimérico, onde foi observado a modificação do índice de refração do PMMA original ( $\eta=1,49$ ) para o irradiado ( $\eta=1,54$ ). Embora esta técnica modifique o índice de refração, o guia de onda apresentou perdas de sinais superiores a 1,2 dB/cm. O critério geral das perdas de sinais em guias de onda para rede de telecomunicações é de 1,0 dB/cm.

### 2.2.2.2 Plasma de flúorcarbonos

Plasmas de flúorcarbonos são usados normalmente para corrosão de silício, dióxido de silício e outros materiais na indústria microeletrônica, além disso, variando as condições do plasma, os monômeros FC também podem ser utilizados para a polimerização por plasma conforme a Figura 3 [10].

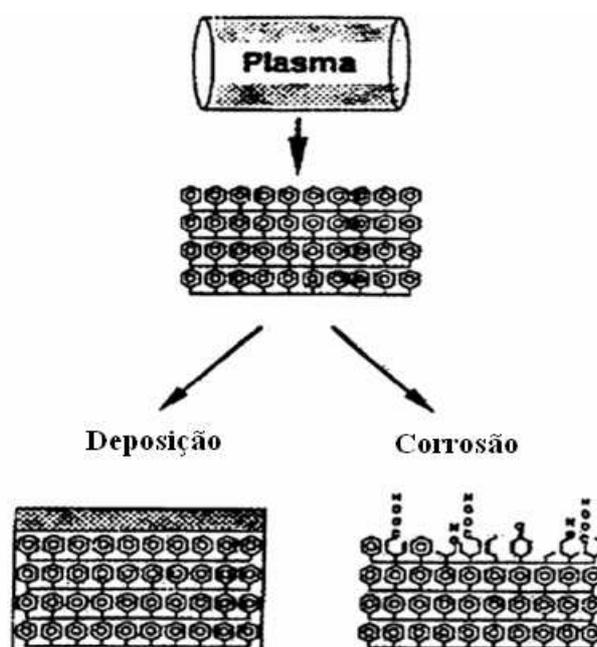


Figura 3 - Variando as condições do plasma pode ocorrer deposição ou corrosão sobre o substrato [10].

No plasma de flúorcarbonos, a deposição de filmes, corrosão ou modificação da superfície pode ocorrer simultaneamente. As circunstâncias operacionais ditam quais reações dominam. Os plasmas de flúorcarbonos são caracterizados por reações de competição entre a corrosão do flúor (átomos de flúor) e deposição do flúorcarbono (espécies  $CF_x$ ). Íons e elétrons também podem influenciar a interação plasma-substrato. As espécies F são quimicamente ativas e podem reagir com a superfície causando corrosão ou com as espécies  $CF_x$  formando fortes ligações gasosas. As espécies  $CF_x$  são responsáveis pela polimerização e podem reagir com os átomos de flúor ou com os radicais produzindo diferentes composições que conduzem ao processo de polimerização do plasma [24] [25]. Quanto maior a relação F/C maior será a descarga para corrosão do que para polimerização como pode ser observado na Figura 4.

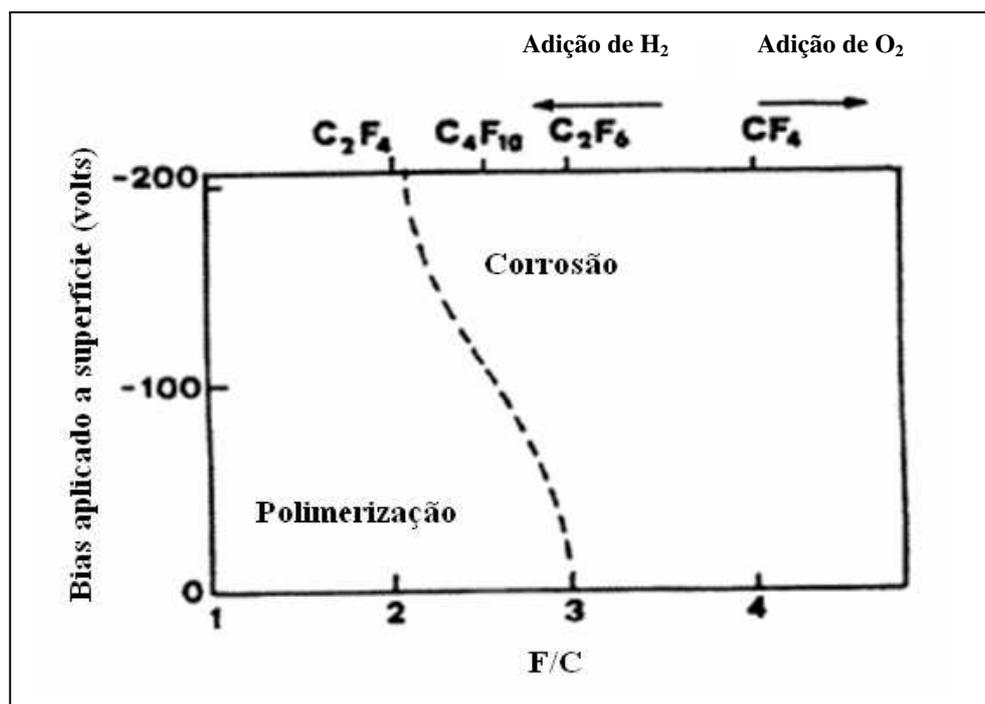


Figura 4 - Região de contorno entre as condições de polimerização e corrosão em função da relação flúor/ carbono do monômero iniciador na alimentação do plasma [24].

A razão entre corrosão e deposição do plasma de flúorcarbonos é determinada pela adição de produtos oxidantes ou redutores como monômero de alimentação. Os agentes oxidantes  $O_2$  reagem com as espécies  $CF_x$  formando espécies menos reativas como CO,

CO<sub>2</sub> e COF<sub>2</sub>. Nessas reações o número de espécies CF<sub>x</sub> no plasma diminui, e como consequência os átomos de flúor aumentam por não se recombinarem mais [10].

Quando a relação F/C é menor que 3, a deposição supera a corrosão. Isto pode ser devido à adição de agentes redutores (H<sub>2</sub>) que reagem com os átomos de flúor (F), formando HF não reativo. Como resultado a relação entre as espécies F/CF<sub>x</sub> e a taxa de corrosão diminuem. Além do hidrogênio, outras espécies podem agir como agentes redutores, tais como C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ou CHF<sub>3</sub>.

A polimerização por plasma de flúorcarbonos é mais complexa devido à competição significativa entre a corrosão ou deposição dos filmes, mas alterando as condições experimentais ou as variáveis de processo é possível mudar a importância relativa das espécies ativas, e, portanto a capacidade de corrosão ou deposição das descargas. A ordem de classificação dos vários gases fluorados, fornecidos ao sistema mostra a relação F/CF<sub>x</sub> com relação à polimerização (Tabela 1) [10][26]:

**Tabela 1 - Escolha dos gases de alimentação.**

<i>Gás</i>	<i>F/CF<sub>x</sub></i>
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	2
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	2,5
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	3
CF <sub>4</sub>	4

As razões para a utilização de revestimentos de monômeros fluorados polimerizados por plasma (PPFM) são a boa adesão a muitos substratos orgânicos e inorgânicos, presença de fracas forças intermoleculares originando superfícies relativamente inertes e com energia livre muito baixa, baixo coeficiente de atrito, a composição química e o grau de reticulação [26]. Além disso, a natureza hidrofóbica dos filmes polimerizados através do plasma de flúorcarbonos pode apresentar uma superfície semelhante ao Teflon (PTFE).

YANEV e colaboradores (2004) [25] utilizaram o gás CHF<sub>3</sub> para estudar a taxa de deposição e o aumento de camada fluorada na superfície do substrato de silício em função

da potência do reator. Mantiveram-se constantes: pressão, fluxo do gás e temperatura. Observaram que aumentando a potência as taxas de deposição, assim como a espessura dos filmes aumentaram. Isto pode ser explicado devido à geração de radicais, isto é, com altos valores de potência mais radicais  $CF_x$  foram produzidos. Mas quando a potência ultrapassou 100 W, a taxa de deposição assim como a espessura dos filmes diminuiu gradativamente. Relativamente altos valores de potência requeriam reações com maior energia, como consequência, as razões entre radicais e íons no plasma diminuíram, diminuindo a taxa de polimerização. Então, quando a potência ultrapassou um determinado valor, a concentração de espécies  $CF_x$  se tornou constante ou diminuiu significativamente enquanto os átomos de flúor aumentaram. Altos valores de  $F/CF_x$  levaram ao processo de corrosão sobre o substrato. Neste trabalho a maior potência foi de 200W e a taxa de polimerização diminuiu de 30,5 nm/min em 100 W para 16,0 nm/min em 200 W.

Em outro trabalho, CICALA e colaboradores (2003) [27] estudaram a morfologia e estrutura dos filmes formados por plasma de fluorocarbonos em diferentes espessuras. As amostras foram fluoradas com o gás  $C_2F_4$  nas seguintes condições: potência – 100 W, pressão – 0,2 torr e tempos - 100 a 21.600 segundos. O trabalho mostrou o crescimento dos filmes em substrato de silício em diferentes tempos de deposição (a) 100 s, (b) 500 s, (c) 1.000 s, (d) e (e) 3.000 s, (f) 5.400 s, (g) 10.800 s e (h) 21.600 s. Neste estudo, as espessuras dos filmes de fluorocarbono aumentaram com o tempo. Mas com o aumento do tempo de exposição ao plasma, formaram-se também estruturas complexas semelhantes a uma fita enrolada. O aumento dessas estruturas geométricas foi proporcional ao tempo de exposição e foram responsáveis pelas áreas com alta rugosidade. Isto influenciou as propriedades dos filmes com a análise de ângulo de contato, onde os valores medidos nesses materiais apresentaram superfícies muito hidrofóbicas.

Em ano anterior, JI e colaboradores (2002) [28] reportaram um estudo dos revestimentos hidrofóbicos fluorados em substratos de silício, vidro e alumínio. O objetivo do projeto foi explorar a molhabilidade e propriedades mecânicas que podem ser obtidas sem o uso de gases tóxicos variando a pressão de processamento. O octafluoropropano ( $C_3F_8$ ) foi misturado com  $C_2H_2$  e Ar. O  $C_3F_8$  foi escolhido devido à inocuidade, baixo custo, disponibilidade e capacidade de formar bons filmes quando misturado ao  $C_2H_2$ . Por conveniência, foi feita uma combinação de parâmetros, usando pressões parciais de 0,01 a

0,5 torr. As propriedades hidrofóbicas, assim como, dureza e aderência foram desejáveis para filmes sobre os substratos que seriam usados em rede de energia elétrica. Neste caso, os filmes obtidos deveriam ser mais hidrofóbicos e duros em relação ao Teflon e o substrato em que foram depositados, além de apresentarem boa adesão. Essas propriedades ajudariam a reduzir o acúmulo de água, gelo e poluição e seus efeitos nocivos. Após a modificação de superfície, os filmes apresentaram melhor adesão sobre o substrato de silício e os valores de ângulo de contato aumentaram significativamente com o aumento da pressão parcial do  $C_3F_8$ . No entanto, a hidrofobicidade não foi dependente somente da quantidade de flúor que foi depositado, mas também com a morfologia de superfície. A rugosidade dos filmes foi o fator determinante nas propriedades mecânicas do substrato. Os filmes obtidos com altas pressões de processamento apresentaram-se mais rugosos e fáceis de trincar, enquanto que com menores pressões, os filmes foram mais homogêneos, com superfícies mais lisas.

Por outro lado, BARTOLI e colaboradores [11] utilizaram a mistura  $CF_4+H_2$  com o intuito de estudar a viabilidade do processamento a plasma usando flúorcarbonos para modificar as propriedades ópticas do PMMA. A mistura gasosa foi usada visando uma possível redução do índice de refração do polímero. Em análises de elipsometria, foi observado que o índice de refração do PMMA original passou de 1,49 para 1,42 e 1,43 na superfície da camada fluorada dos filmes. A redução do índice de refração na superfície do filme polimérico pelo processo de polimerização por plasma permitiria a construção de dispositivos ópticos como os guias de onda.

### **2.3 Processos fotoquímicos na superfície dos polímeros**

Os processos fotoquímicos em polímeros são usados na construção de dispositivos eletrônicos, ópticos e mecânicos. Quando uma molécula é irradiada com luz ultravioleta, pode ocorrer a excitação eletrônica de algumas ligações orgânicas. Controlando-se cuidadosamente a frequência da luz utilizada é possível excitar seletivamente os elétrons associados a grupos específicos de átomos em uma molécula sem alterar os níveis energéticos dos demais elétrons e assim obter propriedades funcionais específicas na área

irradiada. Nos polímeros, as propriedades ópticas, índice de refração, podem ser influenciadas a partir do controle local usando irradiação de luz ultravioleta [29] [30].

### 2.3.1 Irradiação por feixe ultravioleta

O tratamento dos polímeros pela radiação de laser UV é uma área de pesquisa da física aplicada. A radiação UV executa a excitação eletrônica de algumas ligações orgânicas, iniciando reações fotoquímicas. Essa excitação modifica a estrutura polimérica de forma controlada, obtendo, assim propriedades específicas funcionais na área irradiada.

WOCHNOWSKI e colaboradores [30] investigaram a modificação das propriedades ópticas do PMMA irradiado por laser UV controlado em diferentes comprimentos de onda: 193, 248 e 308 nm. Observou-se que dependendo do comprimento de onda, um aumento do índice de refração na zona de modificação pode ser encontrado; 193 nm: menor índice de refração em relação a 248 nm. O aumento do índice de refração foi devido à deformação por cisão que separa total ou parcialmente a cadeia lateral em relação à cadeia principal da molécula de PMMA. Isto se deve a uma contração do volume de van der Waals que conduzem a um aumento local da densidade mecânica e conseqüentemente do índice de refração. Por causa da separação parcial da cadeia lateral da irradiação UV no comprimento de onda de 193 nm, a contração do volume foi mais fraca e o efeito da modificação do índice de refração foi inferior àquela conseguida no comprimento de onda de 248 nm, onde houve a separação total da cadeia lateral devido aos níveis energéticos bastante ativos neste comprimento de onda. Já no comprimento de onda de 308 nm, não houve nenhuma modificação da estrutura do polímero devido à energia relativamente baixa do fóton.

Conclui-se, neste estudo, que a modificação do índice de refração na estrutura do polímero permite a fabricação de guias de onda ópticos por litografia UV. O controle local da irradiação aumentou o índice de refração do PMMA permitindo a fabricação de componentes integrados ópticos, como mostra a Figura 5.

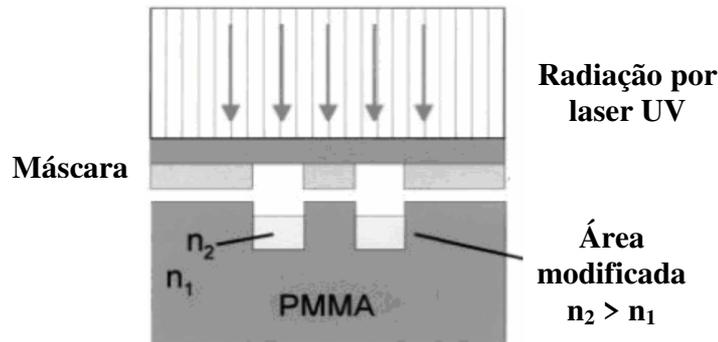


Figura 5 - Radiação UV sobre o PMMA para fabricação de guia de onda integrado óptico [29] [30].

## 2.4 Materiais usados na fabricação de dispositivos ópticos

A primeira consideração na seleção dos materiais para dispositivos ópticos ou fibras ópticas são as baixas perdas ópticas, isto é, os materiais devem ter alto grau de transparência. É também desejável que sejam fáceis de processar, apresentem boa resistência mecânica, índice de refração adequado para transmissão e alto grau de pureza. Esses materiais podem ser inorgânicos como o vidro ou orgânicos como os polímeros. No caso das fibras ópticas de sílica, o vidro usado na fabricação deve ser ultrapuro, dióxido de silício ultratransparente ou quartzo fundido. Alguns dopantes são adicionados ao vidro puro para mudar o índice de refração: germânio ou fósforo aumentam o índice e boro ou flúor diminuem o índice [31] [32].

No caso dos polímeros, incluindo o poliestireno (PS), policarbonato (PC) [41] [3], poliimida (PI), poliimida fluorada [33], polimetilmetacrilato (PMMA) [34], poli (éter éter cetona) fluorada (F-PEEK) [35] ou copolímeros fluorados [36], estes são usados em diversas aplicações ópticas. Dentre eles, o PMMA apresenta desejáveis propriedades ópticas e baixo custo quando comparado a outros materiais. Em relação à maioria dos termoplásticos, este polímero apresenta resistência às intempéries, em particular à degradação. Embora sua resistência ao impacto seja inferior a outros termoplásticos (policarbonato), porém, é superior em relação ao poliestireno e cerca de dez vezes maior que a do vidro [3].

Na Figura 6 é mostrado o espectro das perdas de transmissão para fibras comerciais com núcleo de PMMA (120 dB/Km a 650 nm e 70 dB/Km a 570 nm), de policarbonato (PC) (500 dB/Km a 650 nm e 450 dB/Km a 765 nm) e de poliestireno (PS) (187 dB/Km a 672 nm) [3] [37]. Além das boas propriedades ópticas, o PMMA pode resistir a deformações elásticas de até 13%, enquanto que o PS, que é o mais frágil dos polímeros vítreos, sofre deformações de até 6% [3] [38]. O PMMA tem menor estabilidade térmica (120°C contra 80°C) com relação ao PC. A temperatura máxima de exercício definida para uso contínuo do PC é de 115°C, enquanto que do PMMA é de 50°C, conforme norma UL 746 [38]. Todavia as fibras de PMMA têm maior fidelidade do espectro visível da luz do que as de PC, o que é importante em sistemas luminosos [39].

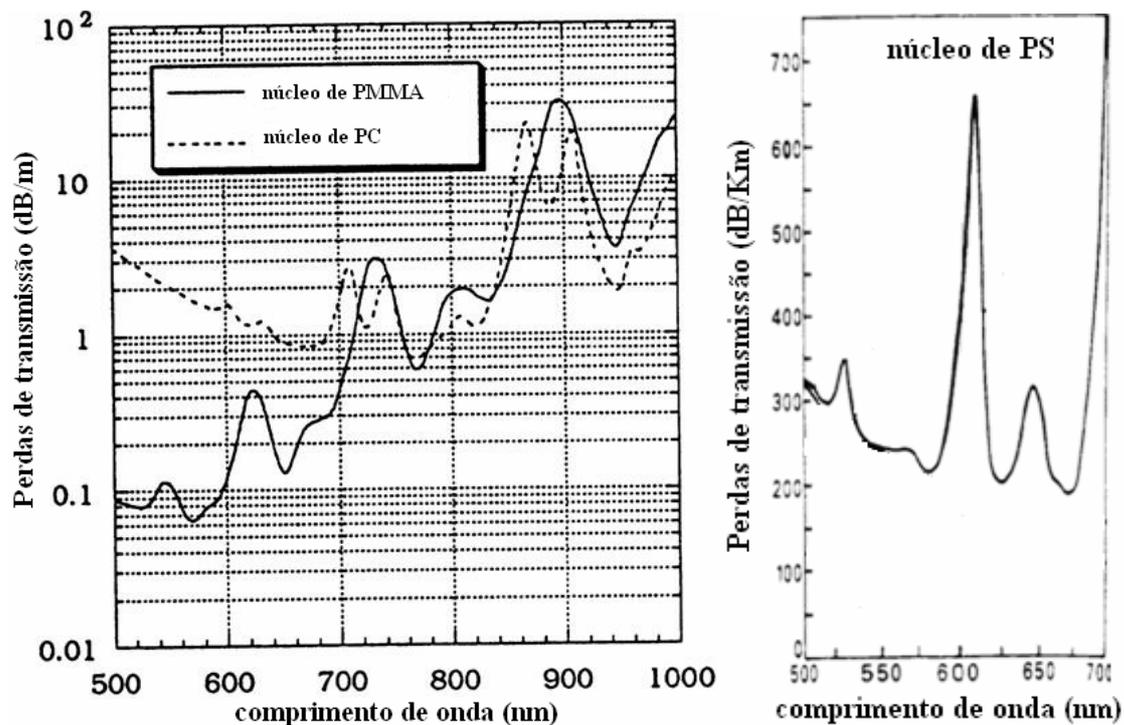


Figura 6 – Perdas de atenuação em fibras ópticas poliméricas com núcleos de PMMA, PC e PS [3] [37].

Embora a inferioridade óptica dos polímeros em relação em relação à sílica seja evidente, nas fibras óptica de sílica a atenuação é de 0,58 dB/Km a 1300 nm [3], o uso de materiais poliméricos para aplicações em dispositivos ópticos têm sido crescente, devido à facilidade de processar, baixas temperaturas de processamento, baixo custo e produção em

massa quando comparado aos materiais ópticos de sílica. Contrastando com os materiais inorgânicos, os polímeros também são vantajosos devido à alta abertura numérica e maior flexibilidade [40] [41] [42]. A abertura numérica -  $AN = \left[ (n_{\text{núcleo}})^2 - (n_{\text{casca}})^2 \right]^{1/2}$  - está diretamente relacionada com o índice de refração, quanto maior a diferença no índice de refração do núcleo e da casca de um dispositivo, maior será a abertura numérica. Altas aberturas numéricas são desejáveis por proporcionarem um aumento da captação de luz, fazendo com que haja menor penetração de ondas evanescentes na casca, diminuindo assim a atenuação [4] [42].

No entanto, os materiais poliméricos possuem alta perda de transmissão de sinais do espectro eletromagnético na região do infravermelho, utilizada para telecomunicações. Essas perdas se devem a alguns fatores intrínsecos do material, como espalhamento *Rayleigh* (perda fundamental que surge das flutuações microscópicas de densidade do material durante o processo de fabricação) e vibrações da ligação C-H [3] [37] [43]. Porém, é possível diminuir estas perdas através da substituição do hidrogênio, presente na estrutura desses materiais, por halogênios. Dentre os halogênios, o flúor é o átomo quimicamente preferido devido à alta estabilidade da ligação F-C [44]. Com a incorporação deste átomo na estrutura dos polímeros, há um aumento do volume molar e uma diminuição na refração molar e, como consequência, o índice de refração diminui. Isto pode ser comprovado a partir do volume de van der Waals, refração molar [45] (Tabela 2) e a derivada da equação de Lorentz-Lorentz [46] (Equação 1) onde é possível estimar o índice de refração  $n$  para materiais isotrópicos, usando a unidade repetitiva (monômero) de sua estrutura  $-\text{[H}_2\text{C-C(CH}_3\text{)COOCH}_3\text{]-}$ . O valor calculado de índice de refração ( $n=1,490$ ) foi muito próximo do valor obtido experimentalmente ( $n=1,491$ ) por refratometria ABBE.

A partir disto, neste trabalho optou-se por usar o PMMA por apresentar alta transparência e ser, entre os diversos polímeros, comum para fabricação de dispositivos ópticos [8] [9]. Além disso, a substituição de átomos de hidrogênio por átomos de flúor na estrutura do PMMA, ou seja, grupos  $\text{CH}_2$  por  $\text{CF}_2$ , contribuem para modificação do seu índice de refração que passaria de 1,49 para 1,43. A nova estrutura monomérica seria  $-\text{[F}_2\text{C-C(CH}_3\text{)COOCH}_3\text{]-}$ . O composto diflúor-PMMA seria adequado para o *cladding* de guias de onda, já que apresenta um índice de refração de 2 a 3% menor em relação ao núcleo de PMMA [26].

Tabela 2 - Volumes de van der Waals e refração molar para átomos, grupos e estruturas [45].

Volumes de van der Waals $\Delta v$ ( $\text{Å}^3$ )		Refração Molar $R$ ( $\text{cm}^3$ )	
C-CH <sub>2</sub> -C	13,1	C	2,418
C-CF <sub>2</sub> -C	9,1	H	1,100
C-CH <sub>3</sub>	17,2	F	0,81
C-C <sub>4</sub>	5,0	O < (éter)	1,643
O-CH <sub>3</sub>	20,3	C = O	2,211
O = C	5,85		
C-O-C	3,4		
H-C	2,0		
F-C	9,0		
C-(COO)	15,9		

$$\left[ \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \right] * \left[ \frac{(N_a \sum \Delta v_1)}{K_{av}} \right] = R \quad \text{Equação 1}$$

onde:

$\sum \Delta v_1$  = volume de van der Waals da unidade repetitiva do polímero

R = refração molar dos átomos

$N_a$  = número de Avogrado

$K_{av}$  = coeficiente de empacotamento molecular (0,68 para polímeros em massa)

## 2.5 Patentes

Foi realizada uma busca de registros de patentes no site *Derwent Innovations Index* [47] no período de 1966 a 2006 para se ter uma estimativa da evolução dos registros relacionados ao tema de estudos sobre guias de onda. A Figura 7 mostra a crescente evolução dos guias de onda usuais fabricados com sílica desde 1966. Embora estes sejam bastante empregados, os guias de onda poliméricos também geraram novas perspectivas de fabricação durante o período analisado, como pode ser visto na Figura 8. Ambos os tipos de

guias apresentaram semelhante taxa de crescimento nas duas últimas décadas, dobrando o número de patentes registradas.

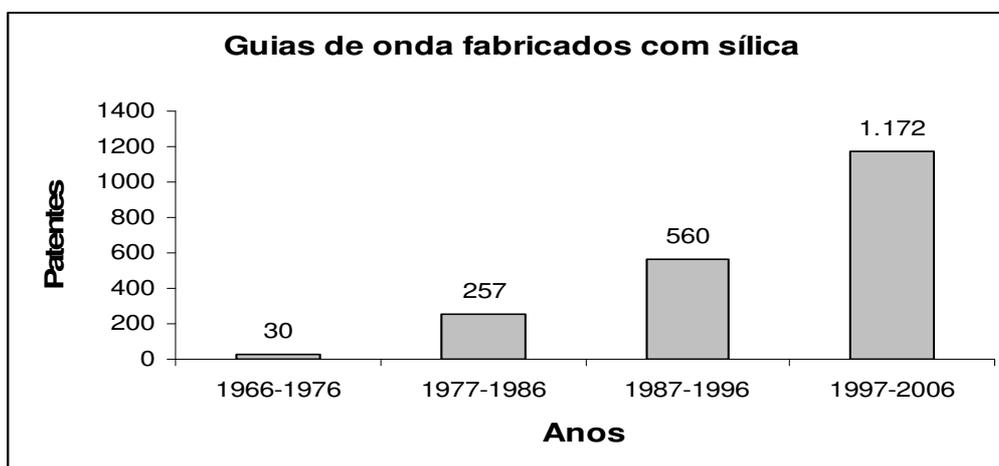


Figura 7 - Patentes registradas dos guias de onda fabricados com sílica nos últimos 40 anos.

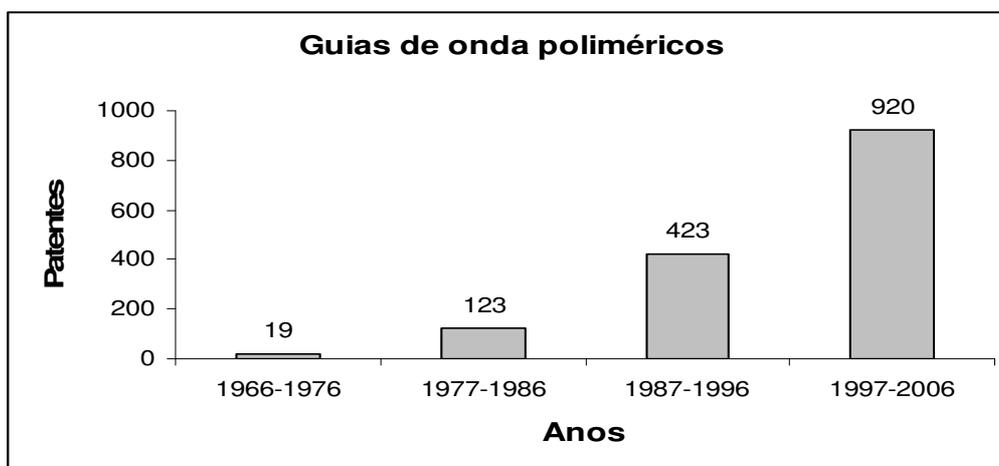


Figura 8 - Patentes registradas dos guias de onda poliméricos nos últimos 40 anos.

A Figura 9 mostra o número de registros para guias de onda fabricados com polímeros acrílicos em que estão incluídos também os que usam o PMMA (41 registros de 1997 a 2006), representando 5% do total de guias de onda poliméricos no mesmo período (Figura 8). A Figura 10 mostra o número de registros das patentes relacionadas ao processamento por plasma nas modificações da superfície de materiais poliméricos para guias de onda. Patentes registradas para guias de onda poliméricos modificados por plasma

com intuito modificar o índice de refração são apresentadas na Figura 11. O PMMA aparece como uma das opções para a formação do núcleo.

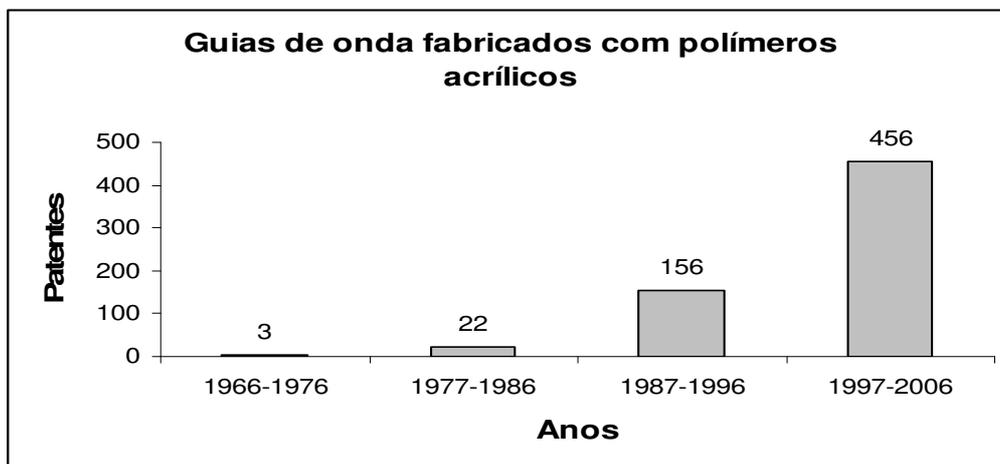


Figura 9 - Patentes registradas dos guias de onda fabricados com polímeros acrílicos nos últimos 40 anos.

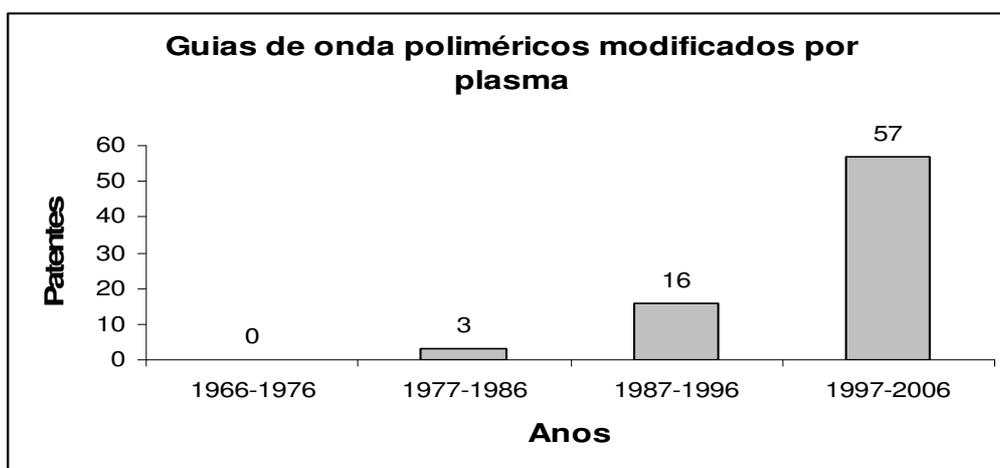


Figura 10 - Patentes registradas dos guias de onda poliméricos modificados por plasma nos últimos 40 anos.

UEMIYA e colaboradores (1992) [48] patentearam um guia de onda para aplicação em terminações de fibras ópticas. Já HEMING e colaboradores (1993) [49] patentearam um guia de onda para aplicação em sensores superficiais. Ambos modificaram o índice de refração do PMMA depositando uma camada de material inorgânico para

*cladding* de um guia híbrido: vidro condutor ou Pirex e TiO<sub>2</sub>, ZnO entre outros, respectivamente.

Mais recentemente, LE BELLAC e colaborador (2002) [50] utilizaram como substrato materiais inorgânicos ou orgânicos (como o PMMA), fazendo a deposição por plasma de precursores hidrofóbicos-oleofóbicos como: silanos, alcoxisilanos, fluorosilanos, siloxanos, silazanos e seus derivados. Os autores desejavam obter materiais com alto grau de transparência e qualidade óptica similar aos guias vítreos. Já GUO e colaborador (2004) [51] utilizaram como substrato o silício revestido com uma camada de dióxido de silício. Após este processo, foi depositado um filme de PMMA por *Spin-Coating* e realizada uma fotolitografia com feixes de elétrons para a definição dos diagramas de guias na camada do PMMA. Os núcleos foram definidos por corrosão iônica. Entre as diversas etapas percorridas para a construção do guia óptico, foi utilizado o plasma para depositar uma nova camada de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) sobre o PMMA formando o sistema núcleo-*cladding*. O guia de onda produzido tinha como finalidade aplicação em circuitos fotônicos.

Até o momento não foram encontradas patentes registradas relacionadas à modificação de superfície do PMMA utilizando plasma de flúorcarbonos.

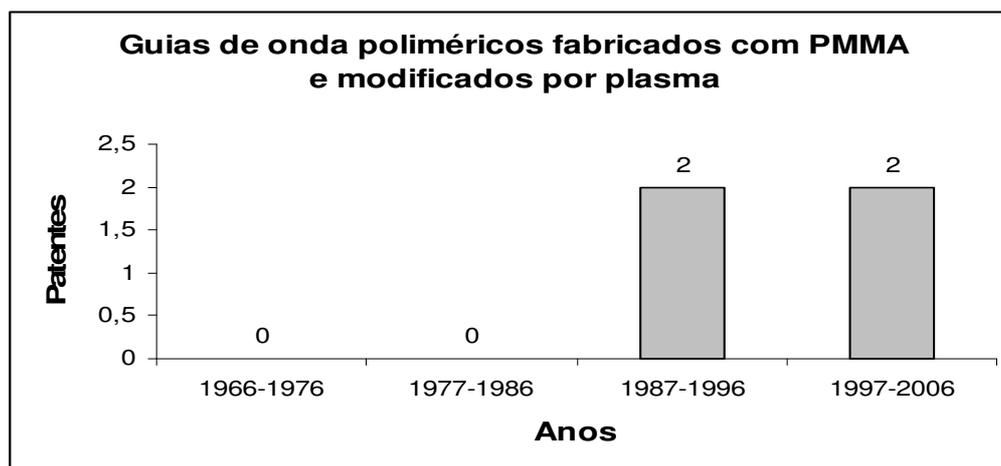


Figura 11 - Patentes registradas dos guias de onda poliméricos fabricados com PMMA e modificados por plasma nos últimos 40 anos.

## 2.6 Técnica de caracterização do polímero

### 2.6.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A cromatografia é um método físico em que os componentes a serem separados são distribuídos em fases estacionária e móvel. É uma técnica que permite isolar, separar e identificar os componentes de uma mistura de produtos químicos. As amostras podem ser substâncias simples sólidas, líquidas ou gasosas ou substâncias complexas. Há diversos tipos de cromatografia classificados em termos das propriedades da fase móvel [52]. Neste trabalho foi utilizada a técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC - *Size Exclusion Chromatography*) ou cromatografia de permeação em gel (GPC - *Gel Permeation Chromatography*) para determinar a massa molecular média e distribuição do PMMA.

A Figura 12 mostra o fluxograma da cromatografia de permeação a gel. O funcionamento consiste em separar moléculas em solução, baseando-se no seu tamanho efetivo. Para esta separação uma solução polimérica é bombeada e utiliza-se para a fase estacionária uma coluna cromatográfica recheada de um gel poroso com distribuição controlada de tamanho de poros. Este gel, normalmente de poliestireno (PS) preparados pela copolimerização de estireno com divinilbenzeno, possui uma porosidade de conhecidas dimensões, permitindo às cadeias poliméricas entrarem nos poros. As partículas de maiores tamanhos serão eluídas primeiro no final da coluna de separação do que as moléculas de menores tamanhos. Estas percorrem um caminho maior atrasando-se em relação às maiores por ficarem mais retidas, devido a sua penetração em um número maior de poros, eluindo assim mais tardiamente [53]. Esse mecanismo de separação por tamanho de moléculas pode ser visualizado através da Figura 13.

Pesos moleculares como  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_v$ ,  $M_z$  e polidispersividade são parâmetros possíveis de serem medidos simultaneamente por GPC, uma vez que o sistema esteja devidamente calibrado. Como o GPC é um método relativo, é necessário calibração com padrões conhecidos de modo a obter uma curva de calibração. Geralmente utiliza-se mistura de dois a quatro padrões de poliestireno, obtidos por polimerização aniônica com baixa polidispersividade, com massas moleculares conhecidas, na faixa de 500 a 2.000.000,

medidas por outra técnica que pode ser absoluta: por exemplo, espalhamento de luz. Outros polímeros também podem ser utilizados como padrões, desde que com distribuição de massa molar estreita. Uma maneira de simples de conhecer quão larga ou estreita é a curva de distribuição de massas molares é através da polidispersão definida pela relação  $M_w/M_n$ . Este valor é sempre maior ou igual a um. Quando a diferença entre  $M_w$  e  $M_n$  é pequena, a dispersão de massa molar é estreita, senão, é considerada larga [53].

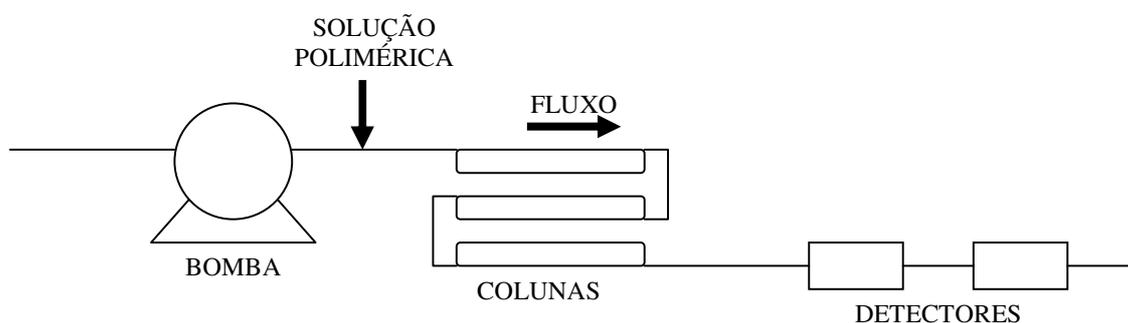


Figura 12 – Fluxograma do GPC [53].

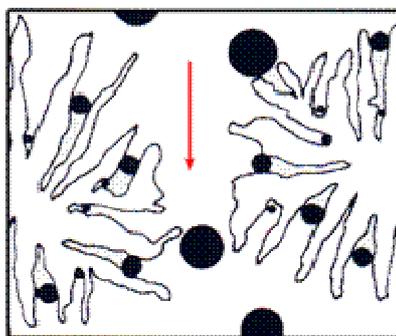


Figura 13 – Retenção das partículas nos poros [54].

## 2.7 Técnicas de caracterização dos filmes

### 2.7.1 Medidas de espessura

As análises de medida de espessura dos filmes finos de PMMA foram feitas por gravimetria. A partir de cálculos simples de subtração, determina-se a massa depositada sobre o substrato antes e após o processo de deposição por plasma.

A espessura dos filmes pode ser obtida através da densidade dos polímeros (como o PMMA) utilizados para a deposição sobre o substrato. A partir dos valores de densidade, usa-se a expressão:

$$d = \frac{m}{e * a} \quad \text{Equação 2}$$

onde: d = densidade do material

e = espessura dos filmes

a = área do filme

O mesmo procedimento foi usado para determinar a massa depositada após a fluoração por plasma. No cálculo da espessura do filme depositado sobre o polímero usou-se o valor da densidade representativa de um polímero parcialmente fluorado, como o PVDF.

### 2.7.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR)

A espectroscopia de infravermelho é uma radiação eletromagnética que fornece uma impressão digital da amostra. A técnica permite analisar substâncias em qualquer estado físico. As bandas de absorção no espectro são causadas por movimentos de rotação, vibração ou rotação-vibração acoplados das moléculas ou cristais. Como cada composto é

uma combinação única de átomos, dois compostos distintos nunca apresentam o mesmo espectro [55] [56].

O princípio de funcionamento do equipamento é a partir de feixes de ondas eletromagnéticas incidentes sobre uma amostra, que absorve energia em determinados comprimentos de onda. Nas moléculas, os átomos ou grupos atômicos estão em contínuo movimento, uns em relação aos outros. Quando elas são sujeitas a radiação com energia semelhante à correspondente a essas vibrações (radiação infravermelha), as moléculas podem alterar os seus estados de vibração, absorvendo a radiação correspondente à diferença de energia entre o estado inicial e o estado excitado detectada pelo espectrômetro. Assim, através da comparação dos valores de energia da radiação infravermelha é possível identificar as moléculas ou os tipos de moléculas presentes nas amostras [55].

O método da transformada de Fourier (FTIR) é rápido e sensível. Acoplando-se acessórios como o ATR (*Attenuated total reflectance*) é possível estudar as camadas superficiais da amostra, permitindo uma análise não destrutiva da superfície. Este acessório simplifica as análises de FTIR de pastas, géis, semi-sólidos, pós e filmes. A superfície horizontal da amostra permite coletar facilmente o espectro infravermelho [55].

Na técnica do ATR, um raio de luz infravermelha penetra num cristal que deve ser transparente à irradiação infravermelho, apresentar índice de refração elevado e um determinado ângulo de incidência da radiação. A amostra deve estar em perfeito contato físico com a superfície deste cristal que pode ser de diferentes materiais (germânio, seleneto de zinco, silício, safira e outros). A reflexão interna do raio de luz dentro deste material cria ondas evanescentes. Em cada reflexão, a onda continua além da superfície do cristal, indo para o interior da amostra, passando por reflexões múltiplas antes de sair do cristal e ser detectado [55] [56], como mostra a Figura 14.

O ATR é o método mais utilizado para explorar a estrutura química dos polímeros e filmes depositados por plasma. A preparação prévia das amostras não é necessária, o acessório é prático de ser utilizado e os espectros apresentam ricas informações químicas das ligações [56]. Se os polímeros parcialmente fluorados forem comparados ao PMMA original, o método mostra a diferença na estrutura química do polímero causada pelo tratamento. As modificações mais evidentes são esperadas nos grupos funcionais C=O a aproximadamente  $1.730\text{ cm}^{-1}$  e na ligação éster C-O na região de  $1.000$  a  $1.200\text{ cm}^{-1}$  [10].

Contudo, essas modificações não são muito fáceis de notar, pois a região onde estão presentes as espécies  $CF_x$  é uma região muito intensa de picos de PMMA. Todavia, para estas bandas  $CF_x$  serem bem distinguidas, é necessário que a camada fluorada tenha uma espessura da ordem da profundidade de penetração da radiação IV, típica para cada cristal.

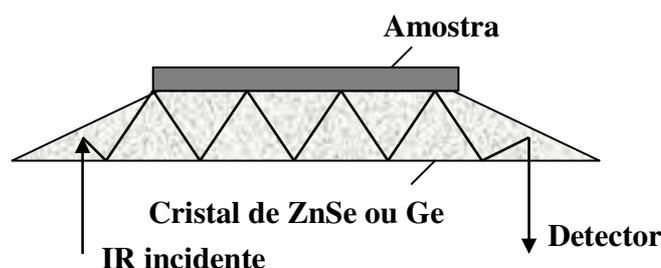


Figura 14 - Amostra sólida sobre o cristal de reflexão ATR.

### 2.7.3 Ângulo de contato

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do ângulo de contato. Este é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado [57], conforme esquematizado na Figura 15.

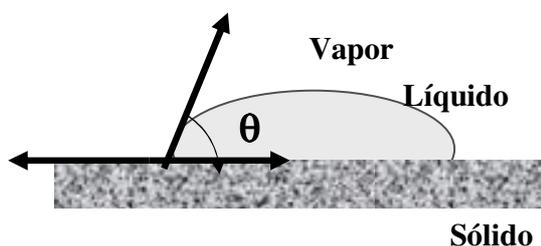


Figura 15 - Medida de ângulo de contato.

Em geral, o líquido utilizado na medida é escolhido de modo que não penetre na superfície do sólido e não reaja com ele. O sólido deve ser perfeitamente liso e rígido. Superfícies rugosas, quimicamente heterogêneas ou contaminadas podem afetar a medida

na superfície do material [58]. Em superfícies rígidas, os ângulos do contato são sensíveis a profundidades de 1 a 10 Å [57], mostrando que em mínimas modificações de superfície, o efeito do tratamento é detectável.

Para caracterização da superfície de polímeros, a medida do ângulo de contato é uma técnica simples e de baixo custo, que permite determinar o caráter hidrofóbico ou hidrofílico da superfície. Superfícies hidrofílicas geralmente possuem um ângulo de contato menor do que 70° e superfícies hidrofóbicas são caracterizadas por valores de ângulo entre 70 a 90° ou mais, utilizando água deionizada como líquido de molhamento [59]. Após o tratamento por plasma de gases fluorados, os materiais hidrofílicos podem ser modificados em materiais hidrofóbicos, o PTFE (Teflon®) é um material de referência como polímero perfluorado nas medidas após o tratamento e o seu ângulo é de aproximadamente 110° [60] [61]. A modificação da superfície via plasma altera a molhabilidade da superfície alterando a distribuição dos grupos funcionais polares ou não polares, mudando, pela deposição, o valor da energia livre superficial [57].

Todavia o valor do ângulo do contato depende não somente da energia de superfície do substrato, mas também da tensão de superfície do líquido. Se a molhabilidade ocorrer entre o líquido e a superfície do substrato, a gota se espalhará sobre o substrato e o valor do ângulo de contato se aproximará de zero, visto que se a molhabilidade for somente parcial, o ângulo de contato resultante se encontrará na escala de medida do equipamento, de 0 a 180° [62]. Os polímeros geralmente têm baixa energia de superfície, com isto apresentam altos valores de ângulo de contato. No caso do PMMA, o ângulo de contato é aproximadamente 70° [63].

#### **2.7.4 Estudo da morfologia**

O estudo da morfologia dos polímeros é bastante explorado na área de materiais. Neste trabalho, as técnicas utilizadas foram: microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de varredura por sonda mecânica e perfilometria que serão discutidas a seguir.

#### **2.7.4.1 Microscopia óptica**

O microscópio óptico apresenta dois sistemas de lentes convergentes; a objetiva e a ocular. A objetiva é um conjunto de lentes que apresenta pequena distância focal e que fornece uma imagem real e aumentada do objeto que é observado. A ocular funciona como uma lupa, que nos dá uma imagem virtual e aumentada da imagem real que se formou pela objetiva. A objetiva e a ocular são dispostas nas extremidades de um cilindro oco, constituindo a coluna do microscópio e que possui a capacidade de se aproximar ou afastar da amostra para que se tenha uma adequada focalização. O tamanho da imagem é calculado multiplicando-se o valor do aumento da lente ocular pelo o da lente objetiva, mas quanto maior o aumento da imagem, menor é a abrangência do campo, por isso sempre se inicia a observação com a lente que proporcione o menor aumento, a fim de ter uma visão panorâmica da região [64].

O funcionamento do microscópio óptico pode ser por transmissão ou reflexão. O primeiro modo é usado em amostras transparentes e o segundo em amostras opacas. Os polímeros não absorvem significativamente a luz, e em consequência disso são materiais transparentes. Contudo utiliza-se a microscopia em transmissão se as amostras não tiverem aditivos diversos que poderão absorver a luz [65]. Neste trabalho, os filmes poliméricos foram depositados sobre o substrato de silício que é opaco, neste caso o modo de operação do microscópio foi em reflexão.

#### **2.7.4.2 Microscopia eletrônica de varredura**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou *Scanning Electron Microscope* (SEM) permite a obtenção de informações estruturais e químicas com alta ampliação e resolução. O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o Microscópio Óptico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), ou seja, com ampliação entre 2 a 2.000 (MO) e 200 a 2.000.000 (MET) [66] [67].

A principal vantagem do MEV em relação ao microscópio óptico é a sua alta ampliação de imagens e alta resolução, permitindo apresentar detalhes menores que 1 nm. Quando comparado com o MET, a grande vantagem está na facilidade de preparação das amostras [68]. O MEV é um equipamento versátil que permite uma visualização bastante detalhada da superfície de materiais sólidos. Materiais elétricos não condutores, como os polímeros, recebem a deposição de um elemento condutor (ouro, liga ouro-paládio, platina, alumínio ou carbono), de forma a estabelecer a necessária condutividade superficial, imprescindível para a visualização no monitor [66].

O MEV consiste basicamente de um canhão de elétrons, o qual possui um filamento de tungstênio, um conjunto de lentes magnéticas, detectores de sinais e um sistema de processamento de imagens. Entre a lente eletromagnética e a amostra, é interposta uma bobina de varredura que provoca um desvio do feixe de elétrons, de tal modo que o mesmo vai incidir sobre o objeto ponto a ponto, numa seqüência determinada. O objeto não se deixa atravessar pelo feixe devido a sua espessura e a película feita por um jato de material condutor. Desse modo, a irradiação da amostra com elétrons provoca a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e de raios-X característicos [66] [67].

Para o estudo de materiais, os detectores dos elétrons secundários e retroespalhados normalmente são os utilizados para obtenção de imagens, já para análise química usam-se os detectores de raios X. Mas, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Conforme o feixe de elétrons primário percorre a superfície, os sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações contidas na amostra. Os elétrons secundários fornecem imagens de topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção de alta resolução. Já, os elétrons retroespalhados fornecem imagens características de variação de composição [66] [67].

Na caracterização de filmes, além das observações de microestrutura, através da emissão de elétrons secundários, uma outra alternativa é a análise química da amostra em observação por raios-X característicos emitidos geralmente mediante a técnica de EDS. O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua

posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro dos raios-X. A energia associada a este elétron é medida por um detector instalado no equipamento. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no local de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes na amostra [69] [70].

### 2.7.4.3 Microscopia de varredura por sonda mecânica

Os microscópios de varredura por sonda mecânica (*Scanning Probe Microscopes - SPM*) são utilizados para observar as diversas propriedades da superfície de uma amostra. Há vários tipos de SPMs, mas os mais utilizados são o microscópio de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope – STM*) e o microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope – AFM*) [71].

O componente principal para um SPM caracterizar a superfície de uma amostra é a sonda ou ponta de prova. Esta se desloca muito rente à superfície da amostra, surgindo algum tipo de interação entre ela e os constituintes da superfície. Dependendo do tipo de microscópio, a sonda é diferente, assim como o seu modo de interação com a superfície: para o STM, a sonda é uma agulha metálica que varre mecanicamente a superfície da amostra. Neste caso, a interação usada é a variação da corrente que surge devido às rugosidades presentes na amostra quando ela está próxima da sua superfície; e para o AFM, há uma sonda condutora ou isolante. Quando esta se aproxima da superfície, sente as forças entre os átomos que a formam e aqueles que constituem a amostra [71].

Neste trabalho, foi usado o AFM para estudar a superfície dos filmes de PMMA e filmes fluorados sobre o silício. Esta técnica tem sido muito utilizada para estudos de polímeros devido à sua capacidade de fornecer informações que não eram passíveis de obter com o uso de outros microscópios, como o MEV, e por apresentar vantagens em relação a outras técnicas de microscopia: o MEV e o STM, dentre elas a de dispensar o uso de vácuo e recobrimento da amostra com material condutor e a possibilidade de realizar medidas diretas de altura e rugosidade [72].

O princípio de funcionamento é bem simples. O AFM é composto basicamente por uma ponta de prova acoplada à extremidade de um braço de apoio (cantilever ou alavanca). Para percorrer a amostra de forma a obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza uma cerâmica piezoelétrica com movimentação nas três direções, xyz, com precisão de angstroms (Å) (Figura 16). A força de interação entre a superfície da amostra e a sonda provoca uma deflexão do braço de apoio [72].

Para medir as deflexões do braço, o AFM usa um feixe de laser que incide sobre a superfície superior do “cantilever”, que é espelhado. Este feixe reflete até o espelho e do espelho até o detector que é dividido em quatro quadrantes: A, B, C e D, possibilitando monitorar a intensidade do feixe do laser que o atinge na sua parte superior (A+B), inferior (C+D), esquerda (A+C) e direita (B+D). À medida que a ponta percorre a amostra, os diferentes tipos de morfologia encontrados na superfície causam mudanças na interação. Essa diferença é captada no detector e processadas em um computador. Os resultados do computador são transformados em imagens topográficas bi e tridimensionais da superfície do material [73].

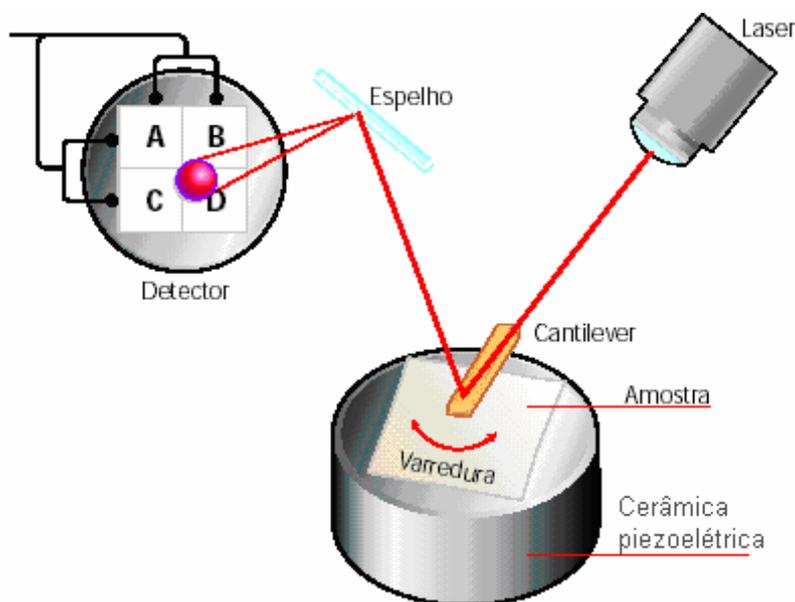
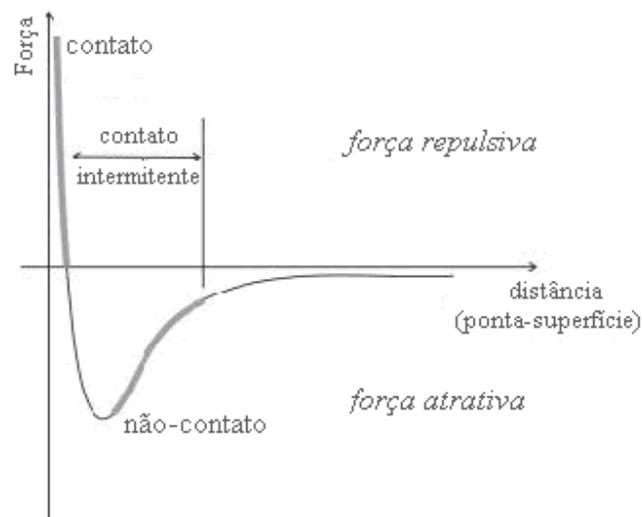


Figura 16 - Esquema de um microscópio de força atômica [71].

- Forças a distâncias microscópicas

As forças de interações que ocorrem entre a sonda e a superfície da amostra são as de atração e as de repulsão. Quando a sonda se aproxima da amostra, normalmente se observam forças de atrações (como do tipo van der Waals, eletrostáticas ou outras) que levam a deflexão do cantilever em direção da amostra. Após estas forças de atração, observam-se forças de repulsão na medida em que a sonda entra em contato com a amostra. Em geral, as forças de van der Waals, cuja origem é química, são dominantes para entender o funcionamento do AFM. A dependência da força em relação à distância entre a sonda e a amostra é mostrada na Figura 17 [74].



**Figura 17 - Forças de van der Waals entre a sonda e a superfície da amostra em função de sua distância relativa [74].**

Quando a distância entre a sonda e a superfície da amostra é grande, a força de interação é praticamente nula, à medida que a sonda e a amostra se aproximam, forças de longo alcance passam a atuar e a força de interação torna-se atrativa (força  $< 0$ ). Mas se diminuir a distância entre sonda-superfície a força de interação se torna repulsiva (força  $> 0$ ). A força repulsiva resulta das interações entre orbitais eletrônicos dos átomos da superfície da sonda e da amostra e cresce rapidamente à medida que a distância sonda-

superfície tende a zero [74]. Deste modo, dependendo da superfície das amostras e das propriedades que se deseja analisar, o modo de operação pode ser classificado como:

1) modo contato ou região de forças repulsivas; neste regime de operação, existe contato físico entre a sonda e a amostra e a força exercida sobre a amostra através da sonda é mantida constante. A alavanca é mantida a uma distância menor do que poucos Å da superfície da amostra [75].

2) modo contato intermitente ou região de forças atrativas e repulsivas; neste regime, a sonda do cantilever vibra em alta frequência sobre a amostra, tocando-a sutilmente durante a varredura, podendo ocorrer contaminação do cantilever com o material retirado da amostra durante o contato. No entanto, a distância sonda-superfície é mantida em um intervalo tal que a força de interação é ora atrativa, ora repulsiva [72].

3) modo não-contato ou região de forças atrativas; neste caso, a sonda vibra próximo à superfície da amostra, não tocando-a. A distância sonda-superfície é constante, fazendo que a força de interação seja atrativa. Nesta situação, as imagens obtidas apresentam menos detalhes do que as obtidas em modo contato ou contato intermitente, pelo fato da varredura ocorrer com a sonda mais afastada da amostra [72].

Através dos diversos tipos de força, percebe-se que o AFM pode gerar imagens em diferentes condições e contribuir substancialmente no estudo de fenômenos interfaciais na medida em que permite avaliar interações entre espécies presentes nestas. Assim, para o estudo de polímeros, podem-se avaliar o efeito da morfologia e distribuição das fases em blendas e compósitos, dados tribológicos, conformação das cadeias poliméricas, entre outros [72].

#### **2.7.4.4 Perfilometria**

A perfilometria permite a análise rápida de rugosidade e topografias superficiais. As superfícies analisadas podem ser: superfícies ópticas e fibras, filmes metálicos e plásticos, papel, superfícies usinadas, polímeros e biomateriais, cerâmicas, semicondutores,

discos magnéticos entre outros. É utilizada também para medir profundidade, dimensões das estruturas e espessura de filmes finos [76].

O perfilômetro possui uma ponteira acoplada diretamente ao núcleo de um transformador diferencial variável linear (LVDT). As análises são realizadas a partir do movimento horizontal da ponteira sobre a superfície do substrato. As variações de superfície fazem com que a ponteira seja deslocada verticalmente. Esse deslocamento na vertical é monitorado pelo LVDT e o sinal elétrico na sua saída é amplificado, digitalizado, processado e mostrado em um monitor de vídeo. Para análise de rugosidade a ponta é deslocada em um comprimento tal que permita ser expresso o desvio médio do perfil da amostra. O perfil obtido é uma distribuição dos valores de altura dos picos e vales, onde se cria uma curva de distribuição de amplitudes reconhecida no perfil [76].

## CAPITULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Poli (metacrilato de metila) – PMMA

O polímero utilizado, PMMA, polimetacrilato de metila, foi fornecido e fabricado pela Rohm & Hass, marca Plexiglas tipo VO 052. Sua estrutura monomérica é mostrada na Figura 18.

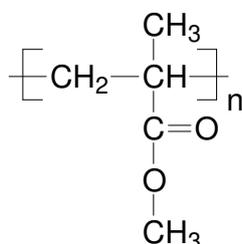


Figura 18 - Estrutura do PMMA.

Na Tabela 3 estão descritas as características físico-químicas do PMMA:

Tabela 3 - Características físico-químicas do PMMA.

Massa específica	1,19 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de transição vítrea (Tg)	105 °C
Índice de refração (η)	1,49
Parâmetro de solubilidade (δ)	19,0 (J <sup>1/2</sup> cm <sup>-3/2</sup> )

#### 3.1.2 Solvente utilizado no preparo da solução

Um estudo preliminar foi feito com três tipos de solução de PMMA para preparação de filmes por *Spin-Coating*. Estes solventes foram: Clorofórmio, a mistura

Metil Isobutil Cetona (MIBK) + Xileno e o Xileno. Dentre estes, o Clorofórmio foi o solvente que solubilizou mais rapidamente o PMMA (2 horas), seguido da mistura MIBK e Xileno (8 horas) que foi usada em trabalho anterior [12]. O Xileno foi o solvente que apresentou o maior tempo de dissolução (9 horas). As propriedades físico-químicas dos solventes MIBK, Xileno e Clorofórmio são apresentadas nas Tabelas 4, 5 e 6, respectivamente. Os solventes utilizados para a dissolução do PMMA foram próprios para análise (PA).

**Tabela 4 - Características físico-químicas do MIBK a 98,5% de pureza.**

Fabricante	NUCLEAR
Massa Molecular	100,2
Parâmetro de solubilidade ( $\delta$ )	17,20 ( $J^{1/2}cm^{-3/2}$ )
Fórmula molecular	$(CH_3)CHCH_2COCH_3$

**Tabela 5 - Características físico-químicas do Xileno a 98,5% de pureza.**

Fabricante	ALKIMIA
Massa Molecular	106,2
Parâmetro de solubilidade ( $\delta$ )	18,00 ( $J^{1/2}cm^{-3/2}$ )
Fórmula molecular	$C_6H_4(CH_3)_2$

**Tabela 6 - Características físico-químicas do Clorofórmio a 99,8% de pureza.**

Fabricante	SYNTH
Massa Molecular	119,38
Parâmetro de solubilidade ( $\delta$ )	19,03 ( $J^{1/2}cm^{-3/2}$ )
Fórmula molecular	$CHCl_3$

### 3.1.3 Substrato

Como substrato, para sustentação dos filmes de PMMA, foi utilizado lâminas de silício tipo p com 75 mm de diâmetro, orientação cristalográfica (100) e resistividade de 10 a 20  $\Omega$ .cm. Para o 1º estudo, essas lâminas foram cortadas em quadrados de aproximadamente 2,5 cm de lado. Para o 2º estudo foram utilizadas lâminas com áreas variando aproximadamente de 4 a 7,5 cm<sup>2</sup> e com geometrias diferentes.

### 3.1.4 Gás

Para a modificação da superfície do PMMA para os dois estudos, foi utilizado no reator de plasma o gás CHF<sub>3</sub> (trifluormetano), fabricado pela Matheson.

## 3.2 MÉTODOS

A metodologia utilizada neste trabalho é apresentada com a finalidade de obter e caracterizar filmes de PMMA por *Spin-Coating*, bem como modificar e caracterizar sua superfície com plasma de gás fluorado a fim de obter uma camada com menor índice de refração. Esses filmes são denominados de “filmes ópticos”, com dimensões e características físicas adequadas para fabricar núcleo e casca de um dispositivo óptico. Para caracterizar o dispositivo em trabalhos futuros, será utilizada uma bancada óptica composta por uma fonte com diâmetro de 4  $\mu$ m. A espessura do filme de PMMA foi definida, portanto, em 10  $\mu$ m por permitir melhor acoplamento da fibra óptica com o dispositivo óptico a ser produzido.

### 3.2.1 Planejamentos experimentais (*factorial experimental design* – FED)

O planejamento fatorial de experimentos (FED) permite considerar as possíveis variações dos fatores e seus níveis em estudo simultâneo executando um número mínimo de experimentos. A técnica de planejamento propicia o máximo de informação significativa e respostas confiáveis para as questões a serem analisadas, além de determinar a existência de interação entre os fatores [77].

Neste trabalho foram realizados três planejamentos fatoriais, como segue:

- i. Um planejamento para definir o tipo de solvente, concentração de sólidos de PMMA e velocidade de rotação do *Spin-Coating* para obter filmes com espessura de 10  $\mu\text{m}$ .
- ii. Dois planejamentos para definir as variáveis pressão e tempo do processamento por plasma de  $\text{CHF}_3$  para fluoração da superfície dos filmes de PMMA.

No processamento dos filmes poliméricos por plasma, foi realizado um primeiro planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central (1º estudo) a fim de avaliar as variáveis independentes: pressão do reator e tempo de processo. Após análise de respostas deste primeiro planejamento, foi realizado um segundo planejamento fatorial completo (2º estudo) utilizando as mesmas variáveis independentes com o objetivo de ampliar os resultados do primeiro planejamento e atingir um valor de interesse para as respostas: espessura da camada fluorada e ângulo de contato.

Para verificar se existem diferenças significativas entre as variáveis e validar os modelos matemáticos em função destas variáveis, foi utilizado os testes F e p em todos os planejamentos. O teste F é analisado com a utilização da Tabela de *Snedecor*, onde se obtém o valor de F tabelado. Quando este for inferior ao valor de F calculado pelo modelo de regressão, então considera-se que existam diferenças significativas ou que a análise de regressão é significativa. Para analisar a influência das variáveis de processo sobre a variável resposta nos planejamentos, utilizou-se a metodologia de superfície de resposta. Para obtenção da superfície de resposta foi empregado o programa computacional

STATISTICA versão 6.0, utilizando-se o “*Experimental Design*”. A qualidade do ajuste de modelos polinomiais foi expressa pelo coeficiente de determinação  $R^2$ .

### 3.2.2 Secagem do polímero

A resina de PMMA, em forma de grânulos, foi seca a 70°C em estufa de circulação de ar para eventual eliminação de água absorvida durante o período de estocagem. Este procedimento de secagem foi recomendado pelo fabricante [78]. O tempo de secagem da resina polimérica para este trabalho foi de 8 horas. Este tempo foi baseado em um estudo anterior [12], onde as resinas foram pesadas a cada duas horas de estufa para verificar as variações de massa em função do tempo de secagem. Nas primeiras 4 horas de estufa a resina obteve uma maior diminuição de massa causada pela perda da umidade. Após 8 horas, as massas das resinas mantiveram-se constantes. O tempo total de secagem utilizado no estudo em questão foi de 10 horas, o teor de umidade da resina foi de 0,38% e a umidade residual de 0,026% [12]. Através de análises por espectrometria no infravermelho pode-se confirmar que não houve degradação do polímero, que pudesse ser detectada pela técnica, após o processo de secagem.

### 3.2.3 Escolha do solvente

Foi feito um estudo preliminar para determinar qual solvente seria adequado na produção de filmes poliméricos com espessura de 10  $\mu\text{m}$  por *Spin-Coating*. Para isso, utilizou-se a mistura MIBK + Xileno, Xileno e Clorofórmio. Em trabalho anterior [12], foi utilizado a mistura de solventes MIBK e Xileno na preparação das soluções de PMMA. Porém, devido à lenta taxa de evaporação desta mistura de solventes com proporção 1:1, neste trabalho optou-se por também verificar a viabilidade de usar o Xileno e o Clorofórmio para solubilizar o PMMA.

Embora o solvente MIBK também possa ser usado para solubilizar o PMMA, este não foi usado no planejamento devido ao seu parâmetro de solubilidade. A miscibilidade de

um polímero pode ser determinada quantitativamente pela diferença entre  $\delta_P$  e  $\delta_S$  conforme mostra a Tabela 7, onde os solventes podem ser classificados, de acordo com sua qualidade termodinâmica: em bons, intermediários e maus solventes para um determinado polímero [79].

**Tabela 7 - Classificação dos solventes segundo a diferença entre os parâmetros de solubilidade em relação a um determinado polímero [79].**

Bom solvente	$0 < \delta_P - \delta_S < 0,5$
Solvente intermediário	$0,5 < \delta_P - \delta_S < 1,5$
Mau solvente	$1,5 < \delta_P - \delta_S$

$\delta_P$  = parâmetro de solubilidade do polímero

$\delta_S$  = parâmetro de solubilidade do solvente

A partir deste critério, o Clorofórmio, que tem um parâmetro de solubilidade na faixa de 19,03 ( $J^{1/2}cm^{-3/2}$ ) é um bom solvente para o PMMA que tem parâmetro de solubilidade na faixa de 19,0 ( $J^{1/2}cm^{-3/2}$ ). O MIBK, por conseguinte, não é um solvente adequado para o PMMA, pois seu parâmetro de solubilidade é 17,2 ( $J^{1/2}cm^{-3/2}$ ), o que dá uma diferença maior do que 1,5. No caso de usar misturas de diluentes (MIBK + Xileno), o parâmetro de solubilidade da mistura é uma média volumétrica daqueles dos solventes puros [80]. Contudo, não é só o tipo de solvente/polímero que influi no processo de solubilização. Outras variáveis inerentes à estrutura do polímero contribuem significativamente no processo de solubilidade. A alta cristalinidade e altas massas moleculares têm efeito negativo, o que torna mais difícil a escolha de um solvente apropriado [81].

Para determinar o solvente adequado para o PMMA, foi usado o planejamento fatorial  $2^2$  com três pontos centrais e seus valores são apresentados na Tabela 8 para cada um dos três solventes. Foram analisadas as variáveis concentração do soluto (PMMA) e velocidade de rotação do *Spin-Coating*.

**Tabela 8 – Planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com 3 pontos centrais para determinação do solvente.**

<i>Variáveis de Processo</i>	<i>nível inferior (-1)</i>	<i>ponto central (0)</i>	<i>nível superior (+1)</i>
concentração (%)	10	15	20
rotação (rpm)	1000	1500	2000

As espessuras dos filmes para cada solvente utilizado, assim como os resultados dos planejamentos estatísticos a 95% de confiança estão no Anexo A.

### 3.2.3.1 Preparo das soluções

Para determinar as massas do soluto e do solvente necessárias para a preparação das soluções nas concentrações desejadas, usou-se a equação do Título [82]:

$$T = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad \text{ou} \quad T = \frac{m_1}{m} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo:

T = título (adimensional)

m<sub>1</sub> = massa do soluto

m<sub>2</sub> = massa do solvente

m = massa da solução (m<sub>1</sub> + m<sub>2</sub>)

As massas de soluto (PMMA) e solvente foram pesadas em balança analítica com precisão 10<sup>-5</sup> g. Utilizando um agitador magnético com placa aquecida (*hot-plate*), a massa do PMMA foi sendo adicionada lentamente a um béquer que continha o solvente. A Tabela 9 descreve as temperaturas e o tempo de homogeneização completa das soluções para cada solvente.

Tabela 9 – Temperatura do *hot-plate* e tempo de homogeneização para cada solução.

Solvente	Temperatura do hot-plate (°C)	Tempo de homogeneização (horas)
MIBK+Xileno	50	8
Xileno	50	9
<b>Clorofórmio</b>	ambiente	2

Durante todo o período de agitação, o béquer foi mantido vedado para minimizar a perda do solvente. Ao final deste período, a solução foi novamente pesada e comparada com a massa inicial (massa do soluto + solvente antes do processo de homogeneização). Em todas as soluções houve uma diminuição da massa da solução com conseqüente aumento da concentração. Para atingir a concentração desejada, adicionou-se mais solvente necessário às soluções para igualar a massa final com a inicial. Em seguida, uma pequena amostra das soluções (2 ml) foi retirada para verificação do teor de sólidos e o restante armazenada em um frasco de vidro e mantida a baixa temperatura (10° C).

### 3.2.3.2 Formação de filmes finos por *Spin-Coating*

Para formação de filmes finos sobre o substrato de silício, utilizou-se a técnica *Spin-Coating*. Nesta técnica gotas de uma solução líquida são colocadas em um prato giratório que espalha o líquido uniformemente sobre uma superfície, criando um filme (Figura 19). O *Spin-Coating* é acelerado a uma rotação desejada por certo período de tempo, a espessura do filme é controlada pela concentração de polímeros na solução, massa molecular do polímero, velocidade do *Spin-Coating* e taxa de evaporação do solvente [83].

Neste processo, a solução pode ser depositada usando uma seringa, proveta ou pipeta desde que as soluções não sejam viscosas. Após a deposição, o substrato, que é preso por sucção a vácuo, é acelerado a uma velocidade de rotação controlada de forma a espalhar homogeneamente a solução sobre o substrato.

Para que a deposição dos filmes seja bem sucedida alguns parâmetros devem ser considerados:

- i. recobrimento de grandes áreas (substrato) com composição e espessura uniformes;
- ii. filmes livres da presença de partículas [83].



**Figura 19-Funcionamento do *Spin-Coating*** [84].

Neste trabalho, o aparelho utilizado foi o *Spincoater* modelo PWM32, da Headway Research Inc., do Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem do Instituto de Química da Unicamp. A velocidade e o tempo de rotação do *Spin-Coating* para produzir filmes de PMMA nos planejamentos fatoriais de experimentos foram:

- i. 1000, 1500 e 2000 rpm (ver Tabela 8) no estudo da definição do solvente;
- ii. 1900 rpm e 30 segundos no estudo da fluoração dos filmes de PMMA por plasma.

No primeiro estudo de fluoração por plasma de  $\text{CHF}_3$ , as lâminas de silício foram lavadas com etanol para a remoção de eventuais resíduos. Em seguida, cerca de 1 ml da solução de PMMA foi derramada sobre o substrato nas mesmas condições. Como esta solução é pouco viscosa, optou-se por utilizar uma proveta graduada para a aplicação sobre o substrato. Para o segundo estudo, as lâminas de silício passaram por um processo de limpeza descrito no Anexo B, por isso não foram lavadas com etanol antes da deposição da solução.

Na preparação dos filmes de PMMA para o 1º estudo de fluoração por plasma foram usadas 7 lâminas de silício. Após a deposição dos filmes por *Spin-Coating* as lâminas

foram pesadas e colocadas no dessecador. Em cada meia hora, elas eram pesadas novamente até a massa manter-se constante, garantindo que todo o solvente foi evaporado. Esse processo durou 3 horas e ao final, as lâminas foram armazenadas no dessecador para minimizar a absorção da umidade. No 2º estudo de fluoração foram usadas 11 lâminas de silício, como no 1º estudo notou-se que após 3 horas todo o solvente foi evaporado, neste 2º estudo as lâminas foram pesadas somente depois de 3 horas armazenadas no dessecador.

### 3.2.4 Processamento dos filmes ópticos por plasma de $\text{CHF}_3$

Para a modificação da superfície dos filmes foi usada a técnica de plasma a frio no equipamento do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica de São Paulo. Consiste de um reator comum para tratamento de superfície, conectado ao gerador de radiofrequência (r.f) de 13,56 MHz com placas paralelas, modelo ACG 3PT Serial 587 da ENIRF Inc., (Figura 20a). A câmara de processo é de aço inoxidável e o eletrodo utiliza a água como líquido refrigerante. A entrada do gás está situada na parte superior da câmara. A parte inferior possui sulcos circulares que têm como função encaixar as amostras e posicioná-las no mesmo nível (Figura 20b). Mas como nos estudos as amostras tinham diferentes geometrias, esta função não teve significado nos experimentos.

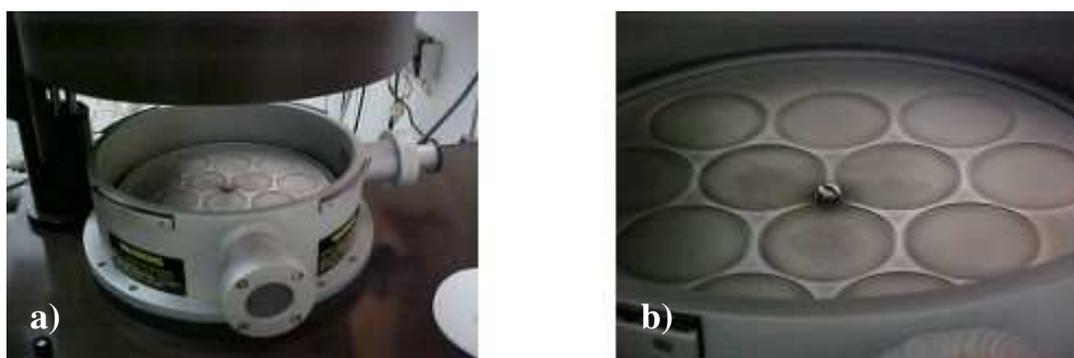


Figura 20 - a) Reator de plasma; b) Detalhe do interior do reator (eletrodo inferior).

No 1º estudo da fluoração por plasma de CHF<sub>3</sub>, as condições do processo seguiram o planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com ponto central. A potência (120W) e vazão do gás (20sccm) mantiveram-se constantes, enquanto que as variáveis independentes: pressão do gás e tempo de exposição ao plasma seguiu o planejamento, conforme mostra a Tabela 10.

**Tabela 10 - Condições de processo para o 1º estudo de fluoração por plasma de CHF<sub>3</sub>.**

<i>Variáveis de</i>	<i>nível inferior</i>	<i>ponto central</i>	<i>nível superior</i>
<i>Processo</i>	<i>(-1)</i>	<i>(0)</i>	<i>(+1)</i>
pressão (torr)	0,1	0,3	0,5
tempo (min)	10	15	20

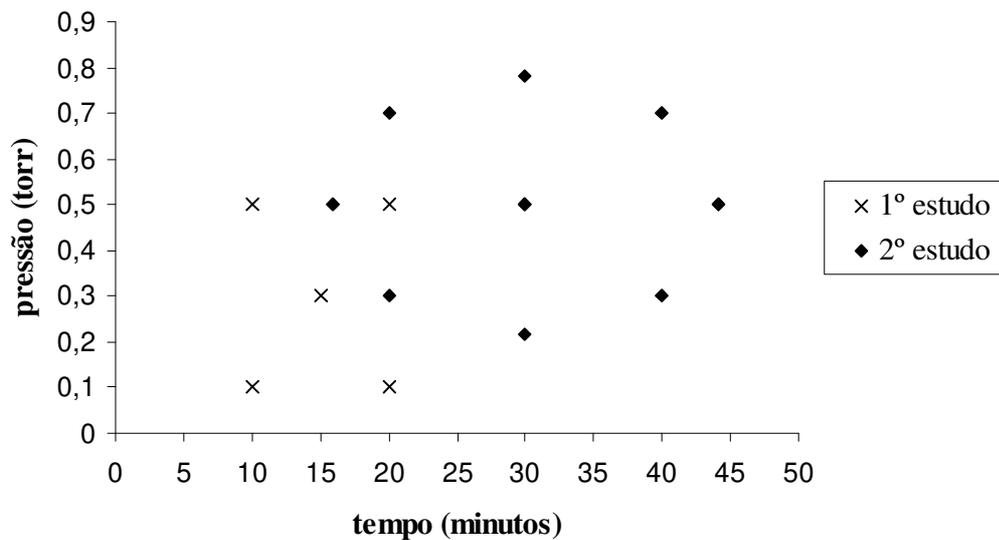
Este planejamento foi baseado em trabalhos de Giacon [12], onde foi estudada a interferência da pressão em níveis variando de 0,5 a 2 torr e verificado que para pressões de 0,5 torr, o valor do ângulo de contato na superfície das amostras era mais significativo do que em pressões maiores do que 0,5 torr. Giacon também verificou que aumentando o tempo de exposição ao plasma de CHF<sub>3</sub> de 2 para 4 minutos, era possível medir a massa da camada fluorada sobre a superfície do PMMA e determinar uma espessura de 0,11 µm. Todavia, em diferentes valores de potência do reator analisadas por Giacon, não houve variação significativa nas medidas de ângulo de contato. A partir disto, foi estabelecido que neste trabalho os níveis de pressão fossem menores dos que as usadas no trabalho anterior com maiores tempos de exposição ao plasma, a uma potência constante de 120 W. Neste 1º estudo, a maior espessura da camada fluorada foi atingida em maiores pressões e tempos de processamento (0,5 torr em 20 minutos). Portanto, na seqüência de um 2º estudo, foi realizada como operação evolucionária (*EVOP – evolutionary operation*) [77] para otimizar a espessura da camada fluorada sobre o PMMA, utilizando um planejamento fatorial estrela<sup>III</sup> em que foram realizados 11 ensaios: quatro do fatorial completo, quatro do

<sup>III</sup> O planejamento fatorial estrela consiste de três partes: fatorial ( $X_1=-1$  e  $X_2=+1$ ), axial ou estrela ( $-\alpha$  e  $+\alpha$ , onde  $\pm \alpha = \pm \sqrt{2}$ ) e ponto central. Os pontos fatoriais são idênticos ao de um planejamento de dois níveis e formados pelos quatro primeiros ensaios, a parte em estrela pelos quatros últimos girados de 45° em relação à orientação de partida, ou seja, os níveis se deslocam de  $\sqrt{2}$  unidades codificadas do ponto central, e três

planejamento em estrela e três repetições do ponto central, conforme mostra a Tabela 11. A Figura 21 mostra as condições de processamento: pressão do gás e tempo de exposição ao plasma para os dois estudos.

**Tabela 11 – Condições de processo para o 2º estudo de fluoração por plasma de CHF<sub>3</sub>.**

Variáveis de Processo	- $\alpha$ (-1,42)	nível inferior (-1)	ponto central (0)	nível superior (+1)	+ $\alpha$ (+1,42)
pressão (torr)	0,217	0,3	0,5	0,7	0,783
tempo (min)	15,86	20	30	40	44,14



**Figura 21 – Condições de processo para os planejamentos experimentais.**

repetições no ponto central. Para calcular os valores de pressão usou-se a fórmula  $\pm \sqrt{2} = \frac{P - 0,5}{0,2}$ , onde P (pressão), 0,5 (valor do ponto central) e 0,2 (variação entre ponto central e os fatores X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub>). No cálculo dos valores de tempo, a fórmula foi:  $\pm \sqrt{2} = \frac{T - 30}{10}$ , onde T (tempo), 30 (valor do ponto central) e 10 (variação entre ponto central e os fatores X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub>) [77].

### 3.3 Caracterização do polímero

#### 3.3.1 Determinação da massa molar do PMMA

A distribuição de massas molares massa molar numérica média ( $\bar{M}_n$ ), massa molar no pico ( $\bar{M}_p$ ), massa molar ponderal média ( $\bar{M}_w$ ) e a polidispersão ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) do PMMA foram determinadas através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Foi utilizado o cromatógrafo HPLC WATERS 410 do Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, equipado com um conjunto de três colunas dispostas em seqüência (HR-3, HR-4 e HR-5) com fase estacionária constituída de micro-esferas de copolímeros de estireno-divinilbenzeno (Ultrastryragel®) com poros com dimensões de  $10^3$ ,  $10^4$  e  $10^5$  Å, respectivamente. O detector utilizado é por índice de refração. O solvente tetrahydrofurano (THF) foi utilizado como fase móvel a uma vazão de 1ml/min. O PMMA foi solubilizado a 0,1% em massa em THF e injetado no cromatógrafo a um volume de 100 ml. As temperaturas das colunas e do forno de índice de refração foram mantidas a 40°C.

Para a construção da curva de calibração foram utilizados padrões de poliestireno (PS) monodispersos (*Shodex Standard*), injetados no cromatógrafo nas mesmas condições do PMMA. A quantificação da distribuição de massas molares foi realizada com auxílio do software Millennium 2010, a partir do cromatograma do PMMA, com base na curva de calibração.

### 3.4 Caracterização dos filmes

#### 3.4.1 Medidas de espessura

Para medir as espessuras dos filmes antes e após a fluoracção, empregou-se a gravimetria. Para isto foi usada uma balança analítica com precisão  $10^{-5}$  g AND, Modelo HM 202 do Laboratório de Análises Térmicas da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp para medida das massas das lâminas antes da deposição do PMMA. Depois das lâminas receberem as soluções de PMMA por *Spin-Coating* e submetidas à evaporação do

solvente, foram novamente pesadas e a massa do filme foi calculada usando a densidade do PMMA ( $1,19 \text{ g/cm}^3$ ). Para a espessura do filme depositado por plasma de gás fluorado sobre o PMMA utilizou-se do mesmo método, mas neste caso, a densidade empregada foi a do PVDF que é um polímero parcialmente fluorado ( $d= 1,75 - 1,80 \text{ g/cm}^3$ ) [85].

### 3.4.2 Ângulo de contato

O equipamento usado para medir o ângulo de contato nas amostras antes e após a fluoração por plasma foi o Contact Angle Meter – MICRO da TANTEC Inc. do Departamento e Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Usando o goniômetro, uma linha tangente é aplicada à forma da gota para se determinar o ângulo de contato, que é um fator constante característico do sistema sólido/líquido. As medidas foram feitas em ambiente condicionado, em condições de não saturação do vapor d'água ( $23^\circ\text{C}$  e U.R. 66%) e o líquido empregado foi a água deionizada. Foram feitas três medidas em diferentes pontos na superfície das amostras. O erro experimental do equipamento fornecido pelo fabricante é de  $0,8^\circ$  [62].

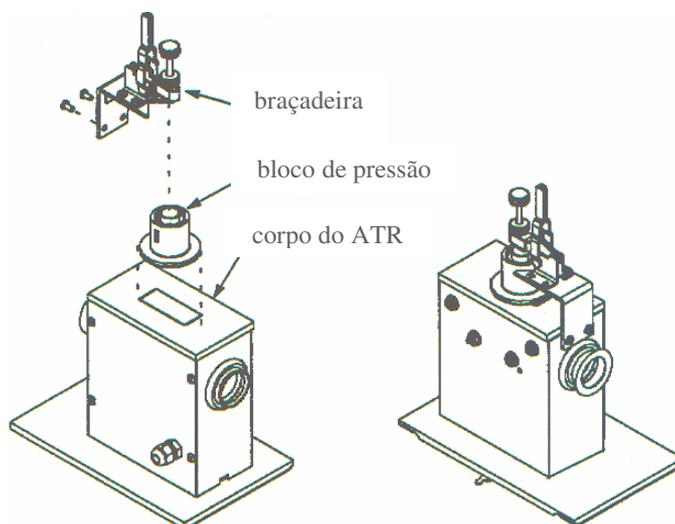
### 3.4.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR)

O espectrômetro da Perkim Elmer FTIR-IR modelo Spectrum 2000 com acessório para ATR do Departamento e Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp foi usado para caracterizar as amostras que foram submetidas a um jato de  $\text{N}_2$  para remoção de possíveis impurezas na superfície.

O acessório de reflexão interna (ATR) contém um cristal de germânio com dimensões de  $5 \times 2 \text{ cm}$ , índice de refração 4.0 e ângulo de penetração de  $45^\circ$ . Para a técnica, os filmes foram colocados sobre o cristal, onde se exerce uma pressão, unindo a braçadeira ao corpo do ATR conforme a Figura 22.

Os espectros foram obtidos com 126 varreduras. A pressão máxima usada entre o filme e o cristal não deve exceder 100 N, pois pressões excessivas e mantidas por longo período podem rachar e danificar os filmes, assim como o cristal [55].

Para a obtenção de um bom espectro, é essencial que as amostras tenham boa aderência ao cristal. Ao aplicar a pressão na amostra, o espectro deve ser monitorado. Se a intensidade dos picos for baixa, a pressão deve ser aumentada lentamente obedecendo à máxima compressão que pode ser aplicada. Mas por cautela, pressões de 70 a 80 N foram utilizadas nas amostras.



**Figura 22 - Esquema do acessório para ATR.**

Como os filmes foram depositados em substrato rígido (silício) foi verificado no 1º estudo a dificuldade do contato cristal/amostra que afetou a qualidade dos espectros, neste caso, um segundo equipamento de FTIR-ATR Bruker modelo Equinox 55 do laboratório de Química Analítica do CPP da Rhodia Poliamida e Especialidades também foi utilizado pela menor área de contato cristal/amostra. Este equipamento contém um acessório de ATR (PIKE MIRacle) acoplado ao FTIR. O acessório é composto de um cristal redondo de 2 mm de diâmetro, o que permite a análise de pequenas amostras sem tratamento prévio através da técnica de refletância. Materiais sólidos podem ser colocados em contato físico com a área de amostragem permitindo uma boa reprodução do espectro. O cristal utilizado foi o

seleneto de zinco (ZnSe) que possui índice de refração de 2,4 e ângulo de penetração de 45° [86]. No 2º estudo os espectros foram obtidos com 32 varreduras nos filmes de PMMA e nos filmes fluorados por plasma de CHF<sub>3</sub>.

#### **3.4.4 Microscopia óptica**

O Microscópio Biológico Trinocular da BIOVAL, Modelo L2000C do Laboratório de Materiais Vítreatos e Propriedades Ópticas do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp foi utilizado para analisar a superfície do substrato de silício e dos filmes de PMMA antes e após a fluoração.

Neste microscópio está adaptada uma câmera digital colorida modelo SDC 312 da Samsung com o objetivo de capturar as imagens das superfícies analisadas e transferi-las para o computador em imagem digital. Em todas as análises, as amostras foram limpas com álcool e submetidas a um jato de N<sub>2</sub> para possível remoção de impurezas na superfície.

O aumento da lente objetiva usada nas análises foi de quatro vezes e o aumento da lente ocular de dez vezes. Assim, o tamanho da imagem foi de quarenta vezes.

Neste trabalho, a técnica de microscopia óptica permitiu observar as possíveis microestruturas ou defeitos na superfície dos substratos antes da deposição da camada polimérica, a formação dos filmes poliméricos sobre o substrato e dos filmes fluorados após o tratamento por plasma.

#### **3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura**

O microscópio eletrônico de varredura LEO, modelo LEO 440i, do Laboratório de Uso Comum (LUC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp foi utilizado para verificar as superfícies dos filmes poliméricos antes e após a deposição da camada fluorada sobre os filmes de PMMA. As amostras foram cortadas em formato retangular de aproximadamente 0,7 por 0,4 cm e adaptados no porta-amostras para a metalização com uma liga de ouro e paládio.

Esta técnica permitiu analisar as microestruturas formadas na superfície dos filmes, para isto foi utilizado um aumento de 5.000 vezes para cada amostra, nas condições de tensão de 15 KV e de corrente: 50 pA. Foi possível também observar a caracterização química dos elementos presentes no filme fluorado por meio da identificação de raios-X característicos emitidos mediante a técnica de EDS com aumento de 1.000 vezes, nas condições de 25 KV e 600 pA.

As seções transversais de algumas amostras foram fraturadas usando nitrogênio líquido. Essas amostras foram inclinadas a aproximadamente 90° no porta-amostra, permitindo visualizar as camadas formadas sobre o substrato de silício. Para esta análise foram utilizados aumentos de 8.000 vezes, nas condições de 15 KV e 600 pA.

Foi realizada uma segunda análise com a finalidade de fazer o mapeamento por meio de raios-X dos elementos presentes no filme fluorado através da técnica de EDS, utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 6360-LV do Laboratório de Físico-Química do Instituto de Química da Unicamp. A amostra foi cortada em formato retangular 0,7 por 0,4 cm e adaptada no porta-amostra *stubb* para metalização com liga de ouro e paládio. Nas seções transversais foram feitas a caracterização química dos elementos presentes no substrato, filme de PMMA e filme fluorado com aumento de 5.000 vezes, nas condições de 20 KV e 68 mA.

### **3.4.6 Microscopia de força atômica**

Na análise de topografia do filme de PMMA e do filme fluorado na condição de processo 0,7 torr e 40 minutos utilizou-se o microscópio de força atômica, modelo Auto Probe CPIX, fabricado pela *Park Scientific Instrument*, do Laboratório de Interfaces e Nanoestruturas do Instituto de Física Gleb Wataglin da Unicamp. O equipamento foi operado no modo não-contato, sob condições ambientes (25°C e U.R. 55%).

As amostras foram cortadas em formato retangular de 0,9 por 0,4 cm e adaptadas no porta-amostra. As imagens topográficas em escala nanométrica foram obtidas utilizando sonda de silício. Em todas as análises de AFM, a sonda percorreu 60 microns na superfície

das amostras. Apenas uma amostra de PMMA fluorado foi analisada devido à escassa disponibilidade do equipamento

### 3.4.7 Perfilometria

Para análise de rugosidade da superfície dos substratos de silício e filmes de PMMA antes e após o tratamento por plasma, o perfilômetro mecânico utilizado foi o Dektak, Modelo 6M, Veeco do Laboratório de Micro Eletrônica do Centro de Componentes Semicondutores da Unicamp.

O equipamento utiliza uma ponteira de diamante que se desloca ao longo de uma linha reta. A ponteira pode percorrer distâncias de 50 a 30.000  $\mu\text{m}$  sobre a superfície das amostras. Para este trabalho, tanto nos filmes de PMMA como nos filmes fluorados, a ponteira percorreu 5.000  $\mu\text{m}$  na região central das amostras por um período de 30 segundos, com uma resolução vertical de 650  $\text{k}\text{\AA}$ . No caso de utilizar filmes muito finos utiliza-se a escala de 65  $\text{k}\text{\AA}$ , para filmes espessos ou amostras muito ásperas, utiliza-se a escala de 2.620  $\text{k}\text{\AA}$  [76].

## CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Massas molares do PMMA

Através da técnica de GPC foi possível obter a massa molar média e distribuição das massas da cadeia polimérica do PMMA utilizado neste trabalho, cujos valores são mostrados na Tabela 12. O valor obtido via GPC de massa molar ponderal média do PMMA foram próximos aos encontrados na literatura para a formação de filmes poliméricos depositados por *Spin-Coating* [87].

**Tabela 12** Distribuição de massas molares -  $\bar{M}_n$  (massa numérica média),  $\bar{M}_p$  (massa molar no pico),  $\bar{M}_w$  (massa molar ponderal média) e  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (polidispersão) do PMMA.

	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_p$ (g/mol)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
<b>PMMA</b>	73.143	120.045	115.116	1,57

### 4.2 Estudo da fluoração por plasma de $\text{CHF}_3$

Foram realizados dois estudos sequenciais para a fluoração por plasma de filmes de PMMA. Utilizou-se a técnica estatística do planejamento fatorial de experimentos para investigar os efeitos das variáveis de processo pressão do gás e tempo de plasma, na formação de uma camada de polímero fluorado sobre a superfície do PMMA. Técnicas de análises físico-químicas de superfície de polímeros foram empregadas para caracterizar a nova superfície formada e seus resultados foram tratados estatisticamente.

#### 4.2.1 Caracterização das espessuras dos filmes de PMMA

A medida de espessura dos filmes de PMMA, sobre lâminas de silício (Si) foi realizada através da técnica de gravimetria. Definiu-se o solvente clorofórmio como o mais adequado entre o Xileno e a mistura MIBK + Xileno, conforme resultados descritos no Anexo A, para solubilizar o PMMA e produzir filmes finos por *Spin-Coating*.

##### 4.2.1.1 Gravimetria

As amostras preparadas para os estudos apresentaram espessura média de 10  $\mu\text{m}$ , como mostra a Tabela 13. O procedimento utilizado para verificar a espessura dos filmes está no Anexo C.

**Tabela 13 – Espessura dos filmes de PMMA medidos por gravimetria para os estudos de fluoração.**

<i>1º Estudo</i>		<i>2º Estudo</i>	
<i>lâmina</i>	<i>espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>lâmina</i>	<i>espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
1	10,65	1	8,96
2	9,46	2	8,67
3	10,10	3	9,41
4	9,49	4	8,72
5	9,99	5	9,81
6	10,46	6	10,51
7	10,58	7	9,43
		8	9,10
		9	9,40
		10	10,58
		11	9,76

### 4.3 Caracterizações físico-químicas dos filmes fluorados

Os filmes poliméricos foram caracterizados, antes e após a fluoração, onde os resultados obtidos são apresentados e discutidos nas próximas sessões.

#### 4.3.1 Primeiro estudo de fluoração via plasma

##### 4.3.1.1 Análises gravimétricas

As análises gravimétricas dos filmes de PMMA após o processamento por plasma foram realizadas para inferir a espessura da camada fluorada. Na Tabela 14 são mostrados os resultados obtidos por gravimetria dos filmes após o processamento por plasma. Para determinar a camada do filme fluorado considerou-se a densidade do PVDF como referência ( $1,75 - 1,80 \text{ g/cm}^3$ ) [85]. Assumiu-se essa aproximação, pois análises por espectroscopia XPS, realizadas em trabalho anterior [12], indicaram uma relação flúor/carbono igual a 1, como o PVDF. O procedimento utilizado para verificar a variação de massa após a fluoração está disponível no Anexo C.

**Tabela 14 - Espessura dos filmes fluorados medidos por gravimetria (1º estudo).**

<i>Condições de processo</i>		<i>Massa</i>	<i>Espessura</i>
pressão (torr)	tempo (min)	camada fluorada (g)	camada fluorada ( $\mu\text{m}$ )**
0,1	10	0,00003	0,02 – 0,02
0,5	10	0,00013	0,10 – 0,10
0,1	20	0,00024	0,19 – 0,19
0,1*	20	0,00019	0,15 – 0,16
0,5	20	0,00041	0,32 – 0,32
0,5*	20	0,00029	0,22 – 0,23
0,3	15	0,00032	0,25 – 0,26

\* amostras em duplicata simultaneamente expostas ao plasma.

\*\* espessura mínima ( $d=1,80 \text{ g/cm}^3$ ) e máxima ( $d=1,75 \text{ g/cm}^3$ ) da camada fluorada.

Os resultados do tratamento estatístico, com 95% de confiança, para a variável de resposta espessura dos filmes fluorados, são mostrados na Tabela 15. Os efeitos individuais dos fatores pressão do gás e tempo de processo, bem como suas interações são determinadas pelos resultados do teste *p*, que apresentou um grau de correlação de  $R^2=0,73$ .

**Tabela 15 - Efeitos estimados dos fatores pressão do gás e tempo do plasma para a variável resposta espessura dos filmes fluorados;  $R^2 = 0,72939$ <sup>IV</sup>.**

	<i>efeito</i>	<i>desvio</i>	$t(2)$ <sup>V</sup>	<i>p</i>
Média Global	0,16	0,02	7,35	0,02
Pressão	0,09	0,05	1,93	0,19
Tempo	0,15	0,05	3,21	0,08
Interação	0,01	0,05	0,21	0,85

Analisando os resultados do planejamento estatístico, nota-se que as variáveis independentes pressão do gás e tempo de processamento, bem como sua interação não foram significativos a 95% de confiança ( $p > 0,05$ ). Esses resultados podem ser confirmados na Tabela 16 através da Análise de Variância (ANOVA) com os valores do teste *F*, em que o *F* calculado ( $F=2,70$ ) foi menor do que o *F* tabelado ( $F_{0,95; 3,3}=9,28$ ). Neste caso, este resultado permite concluir que o modelo não está bem ajustado às observações. A partir disso, para alcançar valores mais confiáveis, deve-se ajustar as condições estudadas e fazer um novo planejamento. O modelo matemático, bem como o diagrama de contorno não foi mostrado devido à falta de ajuste do modelo nessas condições de processo.

<sup>IV</sup>  $R^2$ : coeficiente de determinação do modelo dado por:  $R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T}$ , onde  $SQ_R$  = soma quadrática residual e  $SQ_T$  = soma quadrática total [77].

<sup>V</sup>  $t(2)$ : distribuição de *Student*.

**Tabela 16 - Resultados da ANOVA<sup>VI</sup> para a variável espessura dos filmes,  $R^2 = 0,72939$ .**

<i>Fonte de Variação</i>	$SQ^{VII}$	$GL^{VIII}$	$MQ^{IX}$	$F$
Regressão ( $SQ_R$ )	0,04	3	0,014	2,70
Resíduo ( $SQ_r$ )	0,02	3	0,005	
Falta de ajuste	0,01	1	0,005	
Erro Puro	0,01	2	0,005	
Total ( $SQ_T$ )	0,06			

$$F_{0,95; 3,3} = 9,28$$

Foi possível notar que a maior espessura foi obtida na condição de 0,5 torr em 20 minutos (0,32  $\mu\text{m}$ ). Duas condições de processamento tiveram amostras em duplicata posicionadas lado a lado no reator: 0,1 torr em 20 min e 0,5 torr em 20 min. Ainda assim, as espessuras obtidas para cada uma das amostras apresentaram uma variação. A diferença pode estar relacionada ao erro experimental durante a pesagem e secagem das laminas ou às próprias condições do reator.

#### 4.3.1.2 Medidas de ângulo de contato

O ângulo de contato medido para o PMMA original (antes da fluoração), foi de  $74,3 \pm 2,4$  e confere com a literatura, onde um típico valor foi de  $70,5 \pm 3,1^\circ$  [88].

As amostras de PMMA expostas ao plasma de  $\text{CHF}_3$  apresentaram um significativo aumento do ângulo de contato em relação ao PMMA original (Tabela 17) e muito próximo ao reportado para o PTFE ( $\sim 110^\circ$ ) [60]. Esta modificação na superfície dos

<sup>VI</sup> ANOVA: a análise de variância é um teste de significância estatística que visa fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente [77].

<sup>VII</sup> SQ: soma quadrática.

<sup>VIII</sup> GL: graus de liberdade.

<sup>IX</sup> MQ: média quadrática.

filmes poliméricos pode ser explicada pela presença de átomos de flúor que diminuem a energia livre da superfície, aumentando os valores do ângulo de contato [57] [89].

**Tabela 17 – Valores de ângulo de contato dos filmes de PMMA expostos ao plasma em todas as condições de processo (1º estudo).**

<i>Condições de Processo</i>		<i>Ângulo de Contato</i>
pressão (torr)	tempo (min)	( <sup>o</sup> )
0,1	10	90,3 ± 0,6
0,5	10	101,0 ± 2,6
0,1	20	89,3 ± 1,2
0,1*	20	93,0 ± 3,0
0,5	20	100,3 ± 0,6
0,5*	20	100,0 ± 1,0
0,3	15	93,0 ± 1,0
PMMA original		74,3 ± 2,4

\* amostras em duplicata simultaneamente expostas ao plasma

Neste primeiro estudo de fluoração, os resultados do tratamento estatístico para a variável resposta ângulo de contato são mostrados na Tabela 18. Analisando-se os resultados do teste p, nesse experimento, a variável de processo pressão foi significativa ( $p < 0,05$ ), enquanto que a variável tempo, bem como a interação entre elas, não foram significativas ( $p > 0,05$ ) nessas condições de processo. O coeficiente de determinação obtido neste planejamento foi de 0,92.

Esses resultados podem ser confirmados através do teste F da Análise de Variância (ANOVA) mostrados na Tabela 19, onde nota-se que o valor de F calculado ( $F=10,80$ ) foi maior do que o valor de F tabelado ( $F_{0,95; 3,3}= 9,28$ ), nas condições de processo estudadas. Para a confiabilidade do método, foi feito um novo teste F, utilizando as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro (Equação 4), com os seus respectivos graus de liberdade, a fim de obter o valor de F calculado ( $F=1,72$ ), que neste caso foi menor do que o valor de F tabelado ( $F_{0,95; 1,2}= 18,51$ ).

**Tabela 18 - Efeitos estimados dos fatores pressão do gás e tempo do plasma para a variável resposta ângulo de contato;  $R^2 = 0,91529$ .**

	<i>efeito</i>	<i>desvio</i>	<i>t(2)</i>	<i>p</i>
Média Global	95,23	0,74	129,12	0,00
Pressão	9,85	1,61	6,13	0,03
Tempo	0,28	1,59	0,18	0,88
Interação	-0,85	1,61	-0,53	0,65

$$F_{calculado} = \frac{MS_{faj}}{MS_{ep}} = \frac{6,14}{3,12} = 1,97 \quad \text{Equação 4}$$

**Tabela 19 – Resultados da ANOVA para a variável ângulo de contato,  $R^2 = 0,91529$ .**

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão (SQ <sub>R</sub> )	138,35	3	46,12	10,80
Resíduo (SQ <sub>r</sub> )	12,80	3	4,27	
Falta de ajuste	5,91	1	5,91	
Erro Puro	6,89	2	3,45	
Total (SQ <sub>T</sub> )	151,15			

$$F_{0,95; 3,3} = 9,28$$

$$F_{0,95; 1,2} = 18,51$$

Na Equação 5 é mostrado o modelo matemático para o ângulo de contato em função das variáveis de processo do plasma: pressão e tempo. Os coeficientes que aparecem na equação do modelo matemático são a metade dos efeitos calculados (ver Tabela 18), isso ocorre devido à mudança de -1 e +1 ao longo dos eixos [77]. Este modelo é válido dentro das condições de processo estudadas com 95% de confiança.

$$\hat{\text{ângulo}} = 95,23 + 4,93 * X_1 + 0,14 * X_2 - 0,43 * X_1 * X_2 \quad \text{Equação 5}$$

A partir do modelo matemático da Equação 5, nota-se que alguns fatores foram pouco significativos (tempo e interação pressão e tempo) e retirados do modelo. A partir disto foi feito uma nova análise, apresentada no Anexo D, onde obteve a Equação 6:

$$\hat{\text{ângulo}} = 95,27 + 4,78 * X_1 \quad \text{Equação 6}$$

onde:  $X_1 = \frac{\text{pressão} - 0,3}{0,2}$  e  $X_2 = \frac{\text{tempo} - 15}{5}$  representam os valores dos dois fatores.

A representação do gráfico da Equação 5, na forma de curvas de nível, é visto na Figura 23, nota-se que valores mais altos de ângulos de contato são obtidos em maiores pressões, no intervalo dos níveis dos fatores investigados. O tempo de exposição ao plasma nesta análise não foi significativo.

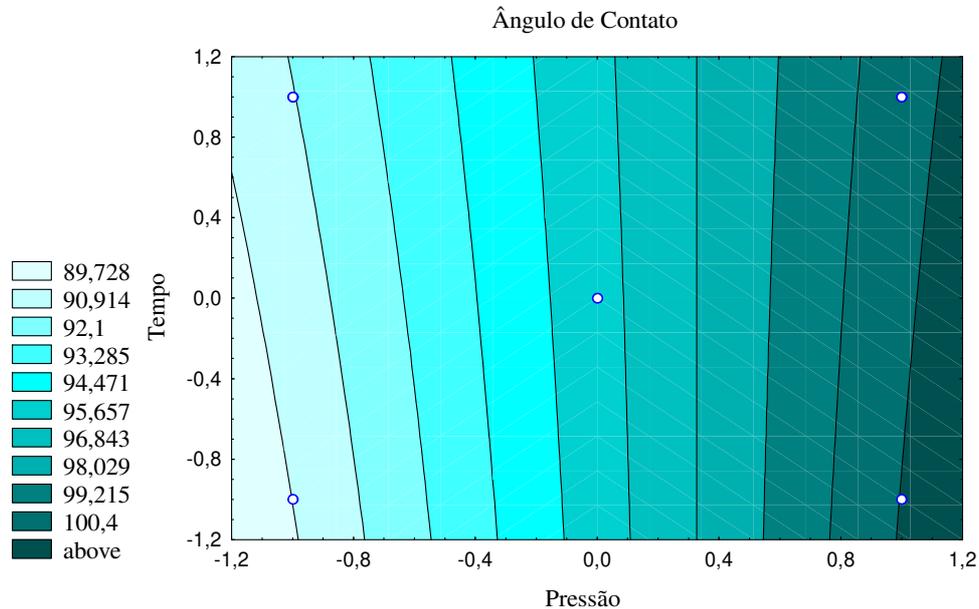


Figura 23–Curvas de nível para a variável resposta ângulo de contato. Níveis de pressão: (-1 = 0,1 torr), (0 = 0,3 torr), (+1 = 0,5 torr). Níveis de tempo: (-1 = 10 min), (0 = 15 min), (+1 = 20 min).

#### 4.3.1.3 Análise de espectroscopia FTIR-ATR

As análises por espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizadas para caracterizar a superfície dos filmes de PMMA antes e após o tratamento por plasma. O PMMA apresenta fortes bandas de absorção na região de C=O, C-O e CH<sub>2</sub> a 1.721, 1.137 e 740 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, ver Figura 24. A maioria das espécies CF<sub>x</sub> (CF, CF<sub>2</sub> e CF<sub>3</sub>), principal característica de filmes fluorados por plasma, apresentam largas bandas de absorção nesta região do espectro [90]. É possível que as bandas se sobreponham, dificultando a caracterização de grupos fluorados depositados pelo plasma de CHF<sub>3</sub> na superfície do PMMA. Isto ocorre quando as camadas fluoradas são de espessura muito inferior à profundidade de análise da técnica de ATR com cristal de germânio usado na caracterização. A profundidade desta análise para este cristal foi estimada por Giacon [12] em 0,38 e 0,58 μm a 1.721 e 1.137 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Filmes fluorados pouco espessos e menores que a profundidade de análise do infravermelho seriam difíceis de analisar, pois a contribuição das bandas de absorção do filme de maior espessura (PMMA) seriam mais intensas. Essa dificuldade de análise foi verificada por Giacon [12] nos filmes de PMMA fluorados produzidos.

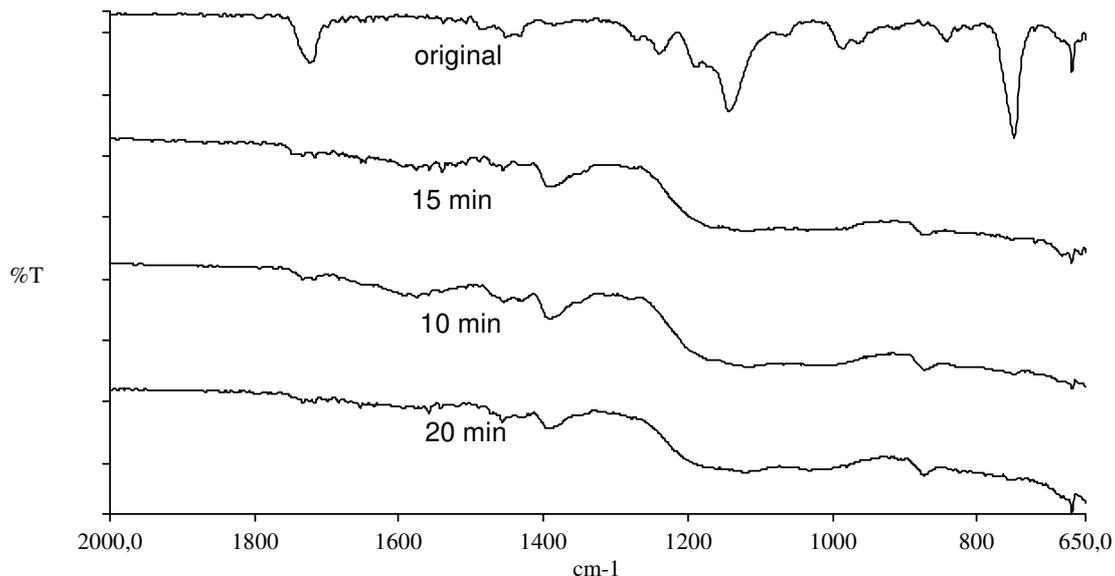


Figura 24 – Espectros de FTIR-ATR de filmes de PMMA original e após o plasma em diferentes condições de processo (plasma a 0,5 torr em 10 e 20 minutos e plasma a 0,3 torr em 15 minutos).

No entanto, nos espectros medidos por FTIR-ATR das amostras fluoradas a diferentes tempos de processamento por plasma de  $\text{CHF}_3$  foi possível verificar um alargamento e diminuição das bandas de C-O ( $1.721 \text{ cm}^{-1}$ ), desaparecimento da banda C=O e  $\text{CH}_2$  ( $1.137$  e  $740 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) e aparecimento da banda C-F ( $1.400 \text{ cm}^{-1}$ ) em relação ao PMMA original. Estas alterações estariam relacionadas com a incorporação do flúor na superfície do PMMA ou com a polimerização de um polímero parcialmente fluorado cobrindo o PMMA, fazendo com que a intensidade de estiramento da ligação C=O não seja mais detectada. Efeitos de reticulação podem estar influenciando nessas razões de intensidades, uma vez que a reticulação é uma das características de polímeros polimerizados por plasma. O novo polímero formado na superfície pode estar ligado quimicamente através de ligações covalentes ao PMMA [10]. Espectros comparativos do PMMA, da camada fluorada depositada e de polímero fluorado (PTFE e PVDF) são apresentados no Anexo E.

Os espectros de filmes de PMMA após o plasma da Figura 24 são semelhantes em todos os tempos de processo investigados (em 10, 15 e 20 minutos). As largas bandas de absorção observadas na região de  $1.000$  a  $1.250 \text{ cm}^{-1}$  devem ser da contribuição das espécies  $\text{CF}_x$ , bem como a banda a  $1.400$  e  $1.700 \text{ cm}^{-1}$ , presentes na superfície fluorada.

#### 4.3.2 Segundo estudo de fluoração via plasma

Os resultados do primeiro estudo de fluoração de filmes de PMMA mostraram que uma camada de polímero parcialmente fluorado (análises de FTIR-ATR) foi depositada na superfície do PMMA. Todavia a maior espessura de camada fluorada foi de  $0,32 \mu\text{m}$ . Ainda que fosse uma espessura adequada para *cladding* de um guia de onda polimérico com  $10 \mu\text{m}$  de núcleo (a relação nas dimensões *cladding*/núcleo pode ser de  $2/100$ ) [5], desejou-se obter maiores espessuras, verificando a viabilidade do processo de fluoração por plasma em produzir *cladding* com maior espessura para núcleo de maiores dimensões (por exemplo:  $100 \mu\text{m}$ ). Portanto um segundo estudo de fluoração foi realizado para investigar as

condições de plasma em função das variáveis de pressão e tempo que permitissem maior crescimento da camada fluorada depositada sobre o PMMA.

#### 4.3.2.1 Análises gravimétricas

Neste segundo estudo, os resultados dos filmes ópticos de PMMA obtidos por gravimetria após o processamento por plasma são mostrados na Tabela 20. Para determinar a camada do filme fluorado considerou-se a densidade do PVDF pelas mesmas razões do 1º estudo (procedimento disponível no Anexo C).

Os experimentos em triplicata na condição de processo de 0,5 torr em 30 minutos (ponto central do estudo) mostraram valores de espessuras dos filmes fluorados de 0,65, 0,66 e 0,45  $\mu\text{m}$  (Tabela 20) com média de 0,58  $\mu\text{m} \pm 0,13$ . A média de todos os experimentos foi de 0,58  $\mu\text{m} \pm 0,08$  (Tabela 21).

**Tabela 20 - Espessura dos filmes fluorados medidos por gravimetria (2º estudo).**

<i>Condições de processo</i>		<i>Massa</i>	<i>Espessura</i>
pressão (torr)	tempo (min)	camada fluorada (g)	camada fluorada ( $\mu\text{m}$ )**
0,3	20	0,00017	0,13 - 0,14
0,7	20	0,00073	0,59 - 0,61
0,3	40	0,00058	0,77 - 0,79
0,7	40	0,00200	1,55 - 1,59
0,5	30	0,00085	0,65 - 0,67
0,5	30	0,00060	0,66 - 0,68
0,5	30	0,00062	0,43 - 0,45
0,217	30	0,00016	0,14 - 0,15
0,5	44,14	0,00067	0,87 - 0,89
0,783	30	0,00097	0,83 - 0,85
0,5	15,86	0,00046	0,37 - 0,38

\*\* espessura mínima ( $d=1,80 \text{ g/cm}^3$ ) e máxima ( $d=1,75 \text{ g/cm}^3$ ) da camada fluorada.

Os efeitos das variáveis pressão e tempo sobre a espessura dos filmes fluorados são apresentados na Tabela 21.

**Tabela 21 - Efeitos estimados dos fatores pressão e tempo para a variável resposta espessura dos filmes fluorados,  $R^2=0,85402$ .**

	<i>efeito</i>	<i>desvio</i>	<i>t(2)</i>	<i>p</i>
Média Global	0,58	0,08	7,73	0,02
(1) Pressão (L)	0,55	0,09	6,03	0,03
Pressão (Q)	0,01	0,11	0,08	0,94
(2) Tempo (L)	0,58	0,09	6,27	0,02
Tempo (Q)	0,14	0,11	1,31	0,32
Interação	0,16	0,13	1,23	0,34

Analisando os resultados do teste p, foi possível verificar que as variáveis de processo: pressão e tempo nos níveis investigados neste 2º estudo foram significativos ( $p < 0,05$ ). Isto também pode ser observado nos resultados da Análise de Variância (ANOVA), disponível na Tabela 22, com os valores do teste F.

**Tabela 22 - Resultados da ANOVA para a variável espessura dos filmes;  $R^2 = 0,85402$ .**

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	1,33	5	0,27	6,75
Resíduo	0,24	5	0,04	
Falta de ajuste	0,20	3	0,07	
Erro Puro	0,04	2	0,02	
Total	1,57			

$$F_{0,95; 5,5} = 5,05$$

$$F_{0,95; 3,2} = 19,16$$

O teste F mostra que o valor de F calculado foi maior do que o valor tabelado, com 95% de confiança, indicando que a regressão é significativa. Foi feito um novo teste para verificar se a falta de ajuste da regressão é relevante, usando as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro, obtendo-se um valor de F calculado ( $F=3,5$ ) menor do que o valor de F tabelado ( $F_{0,95; 3,2}=19,16$ ), assim confirmando que não há evidências da falta de ajuste.

A Equação 7 representa o modelo obtido e estatisticamente significativo a 95% de confiança para o segundo estudo realizado. Este modelo é em função das variáveis de processo pressão e tempo e aplicado dentro do intervalo dos níveis das variáveis de processo estudadas.

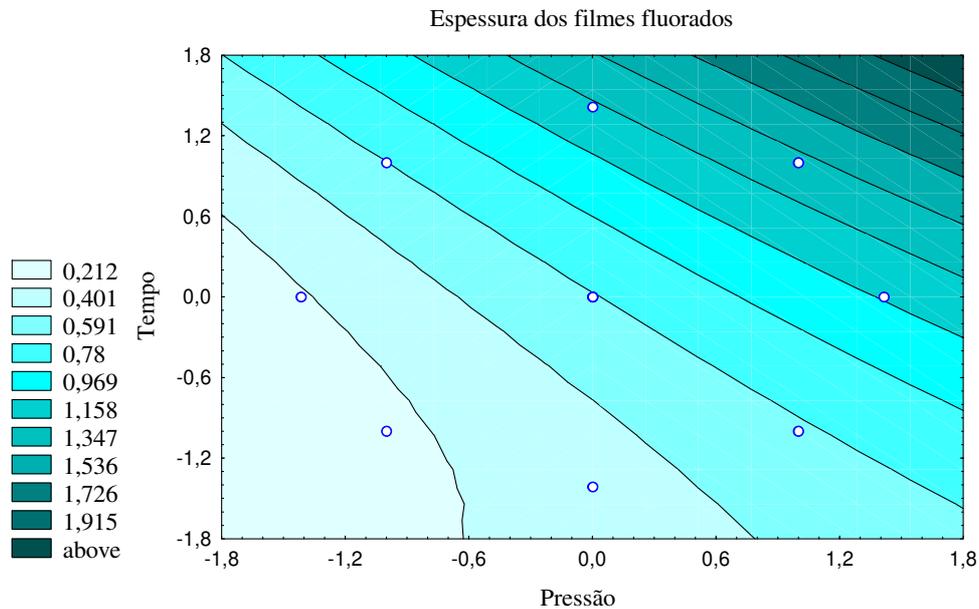
$$espessura = 0,58 + 0,28 * X_1 + 0,004 * X_1^2 + 0,29 * X_2 + 0,07 * X_2^2 + 0,08 * X_1 * X_2 \quad \text{Equação 7}$$

A partir do modelo matemático da Equação 7, nota-se que alguns fatores foram pouco significativos, isto é, o modelo quadrático pode ser simplificado em um modelo linear, pois  $X_1^2$  e  $X_2^2$ , bem como a interação entre  $X_1$  e  $X_2$  não foram significativos. A partir disto foi feito um novo modelo descrito no Anexo D onde obteve a Equação 8.

$$espessura = 0,64 + 0,28 * X_1 + 0,29 * X_2 \quad \text{Equação 8}$$

onde:  $X_1 = \frac{pressão - 0,5}{0,2}$  e  $X_2 = \frac{tempo - 30}{10}$  representam os valores dos dois fatores.

As curvas de nível da Figura 25 mostram que existe uma tendência para valores mais altos de espessura dos filmes a maiores pressões e tempos de processo, no intervalo de níveis dos fatores investigados. As curvas foram obtidas com o modelo matemático dos efeitos das variáveis da Tabela 22, com a correlação de  $R^2=0,85$ .



**Figura 25 - Curvas de nível para a variável resposta espessura dos filmes fluorados. Níveis de pressão: (- $\alpha$  = 0,217 torr), (-1 = 0,1 torr), (0 = 0,3 torr), (+1 = 0,5 torr), (+ $\alpha$  = 0,783 torr). Níveis de tempo: (- $\alpha$  = 15,86 min), (-1 = 10 min), (0 = 15 min), (+1 = 20 min), (+ $\alpha$  = 44,14 min).**

#### 4.3.2.2 Medidas de ângulo de contato

No segundo estudo, o ângulo de contato medido para o PMMA original (antes da fluoração) foi de  $71,3^\circ \pm 3,4$  que estatisticamente não difere do valor obtido no primeiro estudo ( $74,3^\circ \pm 2,4$ ). Esses valores estão próximos aos encontrados na literatura, em torno de  $70,5 \pm 3,1^\circ$  [88].

As amostras de PMMA expostas ao plasma de  $\text{CHF}_3$  apresentaram significativo aumento no ângulo de contato quando comparado com o PMMA original (não exposto ao plasma) e semelhante ao valor do PTFE ( $\sim 110^\circ$ ) [60], como mostra a Tabela 23.

Observa-se, portanto, neste 2º estudo valores de ângulo de contato dos filmes de PMMA modificados por plasma superiores aos medidos no 1º estudo. Por exemplo, os experimentos em triplicata na condição de processo de 0,5 torr e 30 minutos (ponto central do FED) mostraram ângulos de contato de  $108^\circ$ ,  $109,7^\circ$  e  $113,7^\circ$  (Tabela 24) com média de  $110,5^\circ \pm 2,9$ . A média global dos efeitos estimados de todos os experimentos neste estudo

foi de  $110,5^\circ \pm 1,7$  (Tabela 24) em relação à média global dos 7 experimentos realizados no 1º estudo  $95,2^\circ \pm 0,7$  (Tabela 18).

**Tabela 23 – Valores de ângulo de contato dos filmes de PMMA expostos ao plasma em todas as condições de processo (2º estudo).**

<i>Condições de Processo</i>		<i>Ângulo de Contato</i>
pressão (torr)	tempo (min)	( $^\circ$ )
0,3	20	$102,0 \pm 1,0$
0,7	20	$102,0 \pm 1,0$
0,3	40	$109,0 \pm 1,0$
0,7	40	$104,6 \pm 1,2$
0,5	30	$108,0 \pm 1,0$
0,5	30	$109,7 \pm 0,6$
0,5	30	$113,7 \pm 0,6$
0,217	30	$109,0 \pm 1,0$
0,5	44,14	$110,0 \pm 1,7$
0,783	30	$109,7 \pm 0,6$
0,5	15,86	$113,6 \pm 0,6$
PMMA original		$71,3 \pm 3,4$

Os resultados do tratamento estatístico, com 95% de confiança, para a variável resposta ângulo de contato, são mostrados na Tabela 24. Os efeitos individuais dos fatores pressão do gás e tempo de processo, bem como suas interações são determinadas pelos resultados do teste p, que apresentou um grau de correlação de  $R^2=0,22$ .

Analisando-se os resultados do teste p, nesse experimento, estes indicam que as variáveis de processo, pressão, tempo e a interação entre elas, não foram significativas ( $p > 0,05$ ) para essas condições de processo. A Tabela 25 mostra os resultados da Análise de Variância (ANOVA), confirmando os resultados do teste p.

**Tabela 24 - Efeitos estimados dos fatores pressão do gás e tempo do plasma para a variável resposta ângulo de contato;  $R^2 = 0,21619$ .**

	<i>efeito</i>	<i>desvio</i>	<i>t(2)</i>	<i>p</i>
Média Global	110,47	1,69	65,38	0,00
Pressão (L)	-0,85	2,07	-0,41	0,72
Pressão (Q)	-4,20	2,46	-1,71	0,23
Tempo (L)	1,13	2,07	0,54	0,64
Tempo (Q)	-1,75	2,46	-0,71	0,55
Interação	-2,20	2,93	-0,75	0,53

**Tabela 25 - Resultados da ANOVA para a variável espessura dos filmes;  $R^2 = 0,21619$ .**

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	34,19	5	6,84	0,28
Resíduo	124,01	5	24,80	
Falta de ajuste	106,88	3	35,62	
Erro Puro	17,13	2	8,56	
Total	158,20			

$$F_{0,95; 5,5} = 5,05$$

A partir do resultado do teste F, pode-se notar que o valor de F calculado ( $F=0,28$ ) foi menor do que o valor tabelado ( $F_{0,95;5,5} = 5,05$ ), para 95% de confiança. Neste caso não é necessário fazer um novo teste F, já que este resultado permite concluir que não há diferenças significativas nas medidas de ângulo de contato. Isto demonstra que a superfície do PMMA após o plasma deve ter uma estrutura química definida ou invariante nas camadas mais externas em qualquer uma das condições de processo investigadas neste 2º estudo em comparação com o 1º estudo.

As medidas de ângulo de contato são essencialmente de superfície e são importantes para inferir se ocorreu modificação da superfície pela deposição de um

polímero fluorado sobre os filmes de PMMA. Essas medidas não estão diretamente relacionadas com o aumento de espessura da camada fluorada.

#### 4.3.2.3 Análise de espectroscopia FTIR-ATR

Os espectros de infravermelho para as condições de processo após a fluoração são apresentados nas Figuras 26 e 27. As mesmas considerações do primeiro estudo são feitas para este segundo, devido à semelhança dos espectros. As análises de FTIR-ATR mostraram modificações nas bandas de absorção na região C=O ( $1.725\text{ cm}^{-1}$ ) e C-O ( $1.141\text{ cm}^{-1}$ ) quando comparado com o PMMA original. O espectro do PMMA original das demais condições de processo por plasma estão disponíveis no Anexo E.

Neste segundo estudo, foi usado um outro equipamento de FTIR e acessório para ATR com um cristal de ZnSe com 2 mm de diâmetro. A utilização deste cristal deveria melhorar a resolução dos espectros devido a menor área de contato cristal/amostra. Foi feito um novo cálculo a partir da Equação 9 [86], a fim de determinar a profundidade efetiva de penetração,  $dp$ , sobre as amostras .

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi nc \left[ \sin^2 \theta - (ns/nc)^2 \right]^{1/2}} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:  $dp$ : profundidade de penetração

$\lambda$ : comprimento de onda (mm)

$nc$  e  $ns$ : índice de refração do cristal e da amostra (2,4 e 1,49, respectivamente)

$\theta$ : ângulo de incidência ( $45^\circ$ )

A profundidade desta análise foi estimada em 1,14 e 1,72  $\mu\text{m}$  a  $1.721\text{ cm}^{-1}$  e  $1.137\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Isto é, neste 2º estudo as análises de IV foram realizadas à maiores profundidades em relação ao 1º estudo (0,38  $\mu\text{m}$  a  $1.721\text{ cm}^{-1}$  e 0,58  $\mu\text{m}$  a  $1.137\text{ cm}^{-1}$ ).

Os espectros de FTIR – ATR mostram interferências de profundidade das camadas fluoradas na intensidade das bandas de absorção dos filmes fluorados por plasma. As Figuras 26 e 27 mostram as condições de plasma de 0,5 torr em 15,86 minutos e na condição de 0,217 torr em 30 minutos que ainda surgem com pouca intensidade as bandas de C=O ( $1.720\text{ cm}^{-1}$ ) e C-O ( $1.140\text{ cm}^{-1}$ ) do PMMA. Como pode ser visto, na seção 4.3.2.1, a gravimetria dos filmes indicou que nestas condições as espessuras das camadas fluoradas foram menores ( $0,37$  e  $0,14\text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente). Nos outros espectros das Figuras 26 e 27, em maiores tempos e pressões houve um maior crescimento da camada fluorada depositada por plasma sobre o PMMA, nestes casos as bandas C=O e C-O não foram identificadas caracterizando-se a larga banda dos estiramentos das ligações C-F entre  $1.000$  e  $1.350\text{ cm}^{-1}$ . A banda de absorção em  $\sim 740\text{ cm}^{-1}$  é característica tanto dos grupos  $\text{CH}_2$  como os  $\text{CF}_2$ , logo está sempre presente nos espectros de intensidade variáveis com relação à banda com máximo de  $1.140\text{ cm}^{-1}$ . Essas considerações podem ser feitas também para os espectros mostrados no Anexo E.

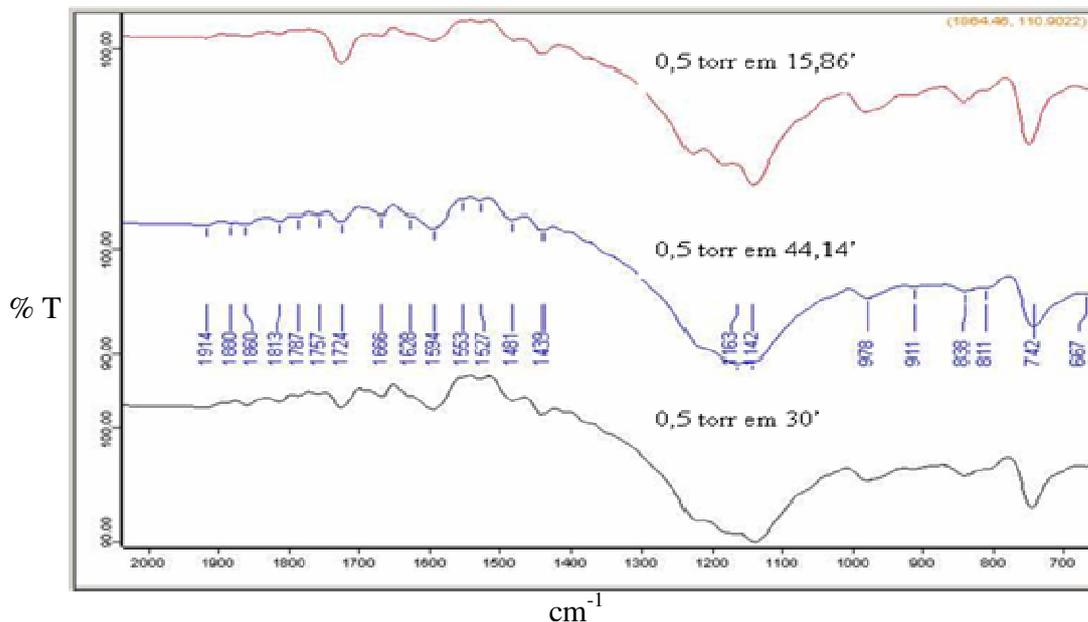


Figura 26 – Espectros de FTIR-ATR das amostras fluoradas (plasma de 0,5 torr em 15,86, 44,14 e 30 minutos).

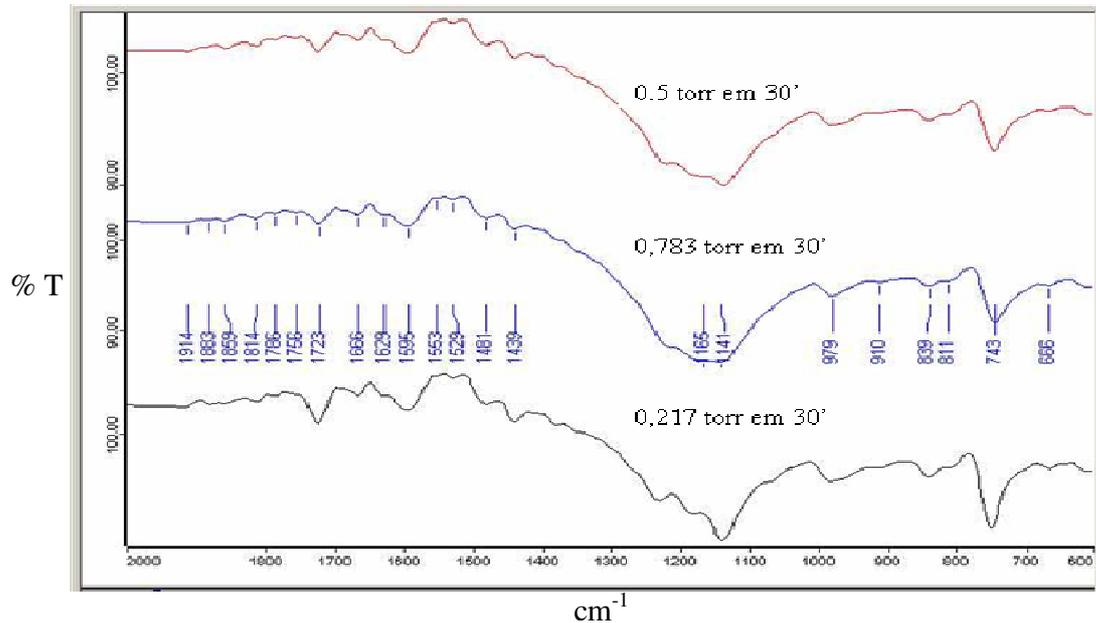


Figura 27 – Espectros de FTIR-ATR das amostras fluoradas (plasma de 0,5, 0,783 e 0,217 torr em 30 minutos).

#### 4.3.2.4 Análises no microscópio óptico

Na técnica de microscopia óptica foi possível visualizar a superfície dos substratos de silício, assim como a morfologia dos filmes de PMMA antes e após o tratamento por plasma. A Figura 28 mostra a superfície da lâmina de silício utilizada para a deposição dos filmes poliméricos após procedimento simples de limpeza com álcool. A análise de microscopia óptica foi realizada com um aumento de 40 vezes das lentes objetiva e ocular.



Figura 28 - Superfície da lâmina de silício.

A Figura 29a mostra a formação de células nos filmes poliméricos depositados sobre as lâminas de silício. Essa estrutura celular existente nos filmes de PMMA são as “células de convecção” ou “células de Bernard-Maragoni”. As células de Bernard são células hexagonais, com centros bem definidos formados quando o sistema apresenta um filme fino de fluido com um solvente que evapora rapidamente. A evaporação do solvente da superfície faz com que, localmente, exista um gradiente de tensão interfacial entre o fluido e o ar. Este gradiente é a força motriz que movimenta de modo circular o fluido, formando as células. Na formação de filmes com uma espessura desejada a concentração da solução é um fator determinante, porém a evaporação do solvente é também um fator que controla a uniformidade dos filmes. Devido à existência de uma força dissipativa associada à espessura do filme, à adesão ao substrato e à viscosidade do fluido, faz com que estas células só apareçam nos filmes a partir de uma espessura crítica de formação. Essas formações podem ser das condições de processo utilizadas como rotação e tempo de deposição do *Spin-Coating*, bem como a concentração de sólidos na solução [91] [92]. Para minimizar essas células, devem-se modificar as condições de processamento ao se utilizar o *Spin-Coating* para deposição de filmes finos ou utilizar um solvente menos volátil, procedimentos estes que podem ser investigados em trabalhos posteriores. A Figura 29b mostra o filme de PMMA após o tratamento por plasma na condição de processo 0,7 torr em 40 minutos. Nesta condição de processo, como nas demais, devido à formação de um filme fluorado sobre a superfície do PMMA, não foi possível observar a formação das células de convecção, uma vez que são característicos da evaporação do solvente e não do processo de polimerização por plasma, embora as imagens não estejam muito nítidas devido à baixa resolução do microscópio utilizado.

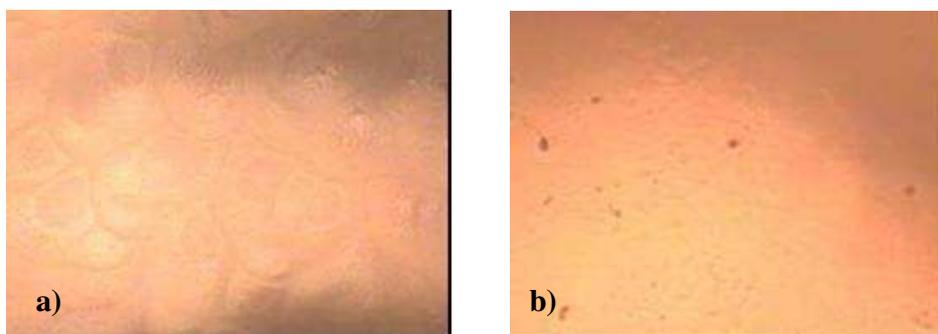


Figura 29 – a) Superfície do filme de PMMA obtido por *Spin-Coating* e b) Superfície da camada fluorada por plasma de  $\text{CHF}_3$ .

#### **4.3.2.5 Análises de microscopia eletrônica de varredura**

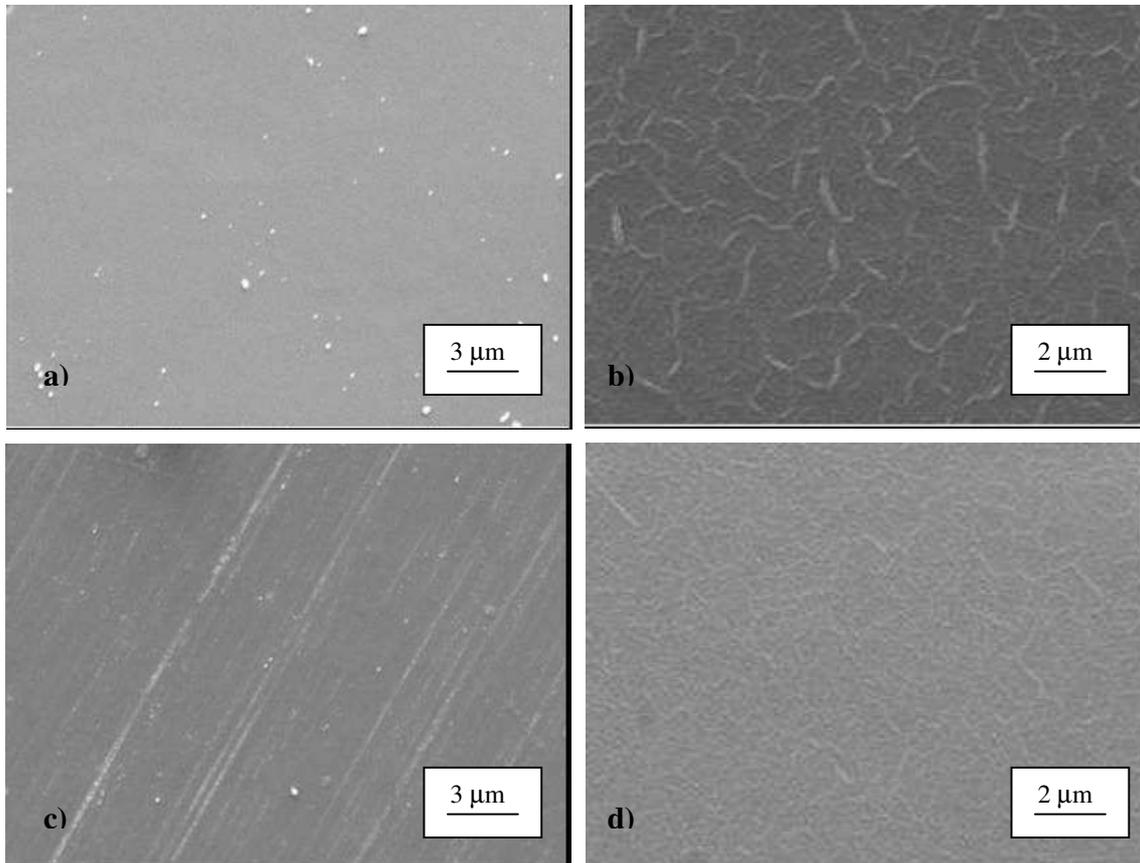
A caracterização da superfície dos filmes antes e após o tratamento por plasma, por meio de microscopia eletrônica de varredura, revelou a topografia das superfícies. A Figura 30a mostra a análise morfológica da superfície do filme de PMMA sobre o substrato de silício. Nesta imagem não foi possível constatar irregularidade na formação do filme polimérico.

As Figura 30b, Figura 30c e Figura 30d mostram a morfologia das superfícies fluoradas na condição de processo: 0,783 torr em 30 minutos, 0,7 torr em 40 minutos e 0,5 torr em 44,14 minutos, respectivamente. Houve uma significativa mudança morfológica a diferentes pressões e tempos de processamento dos filmes fluorados. As morfologias formadas sobre os filmes de PMMA podem estar associadas às condições utilizadas no reator de plasma, mas não foram investigadas. Embora a análise por microscopia eletrônica de varredura seja um método que permita a visualização das microestruturas formadas, não se pode concluir se houve um aumento ou diminuição da rugosidade nas condições de processo estudadas.

Através da técnica de EDS, foi possível também observar a caracterização química dos elementos presentes no filme de PMMA e no filme fluorado. A Figura 31 mostra os elementos carbono e oxigênio presentes na superfície dos filmes de PMMA. A fluoração é confirmada na Figura 32 onde foi observada a presença do elemento flúor na superfície da camada tratada por plasma. Esta observação foi realizada em pontos distintos de diversas amostras em algumas condições de processo, onde o elemento flúor esteve sempre presente, seguido do carbono. A ausência do oxigênio indica o total revestimento da camada de PMMA pela camada fluorada.

Para distinguir as camadas poliméricas formadas sobre o substrato de silício as seções transversais de algumas amostras foram analisadas. A Figura 33 mostra a composição do filme de PMMA e do filme fluorado na condição de processo 0,783 torr em 30 minutos analisado na região central da amostra. Os tons mais escuros são atribuídos a uma maior concentração de elementos químicos mais leves, como o carbono e o oxigênio. Como o flúor é um elemento químico mais denso, a camada superior apresentou uma

região de tonalidade mais clara. Através da técnica de EDS foi confirmada a presença dos elementos na região inferior e superior da amostra.



**Figura 30 – Fotomicrografias das superfícies dos filmes em MEV, com aumento de 5.000x a) PMMA original e b) 0,783 torr em 30 minutos, c) 0,7 torr em 40 minutos e d) 0,5 torr em 44,14 minutos.**

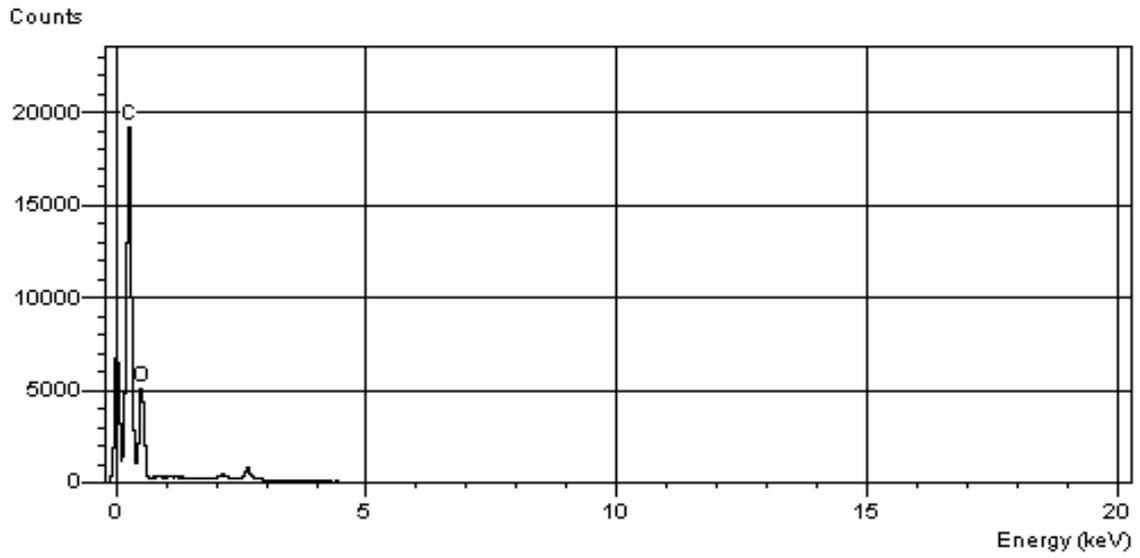


Figura 31 – Análise de EDS na região central da amostra do filme de PMMA.

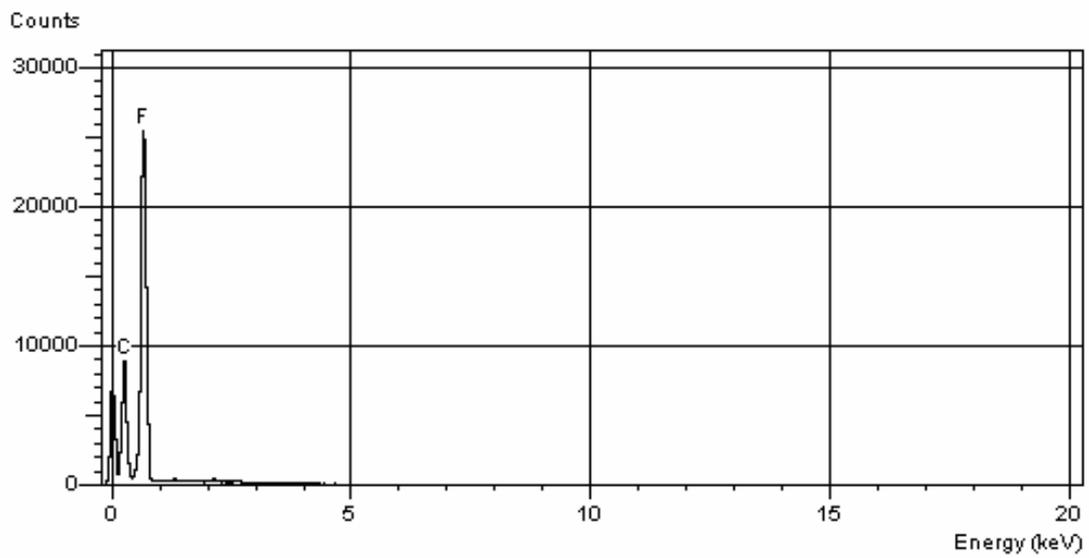
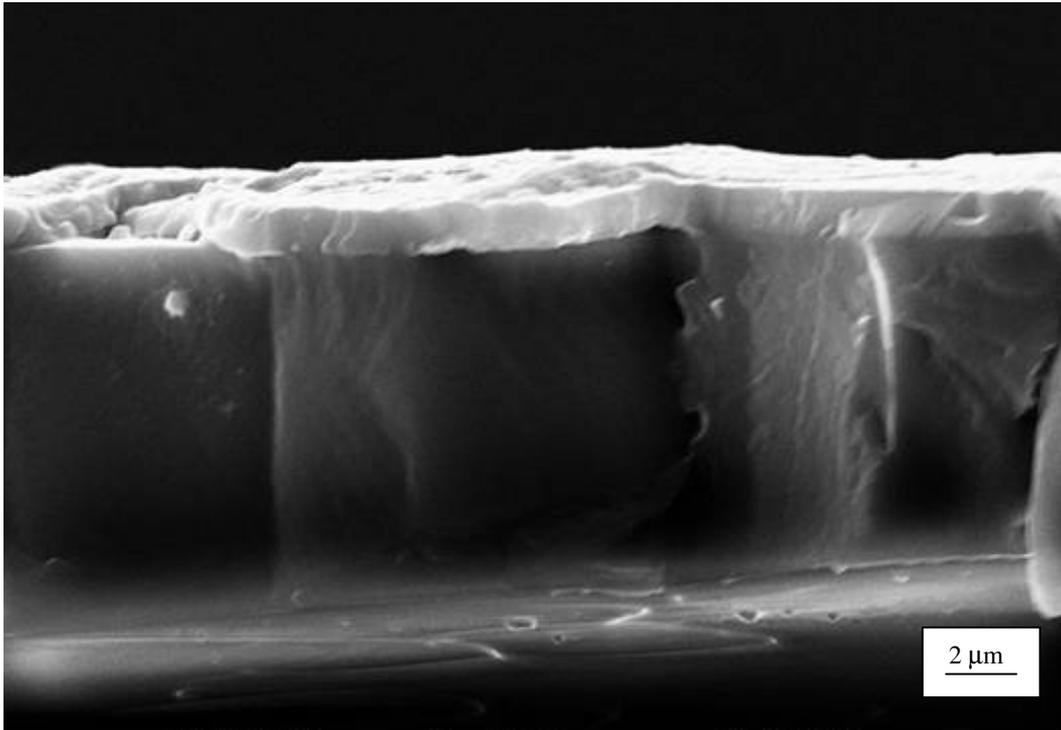


Figura 32 – Análise de EDS na região central da amostra após o tratamento por plasma na condição de processo 0,783 torr em 30 minutos.



**Figura 33** – Fotomicrografia da seção transversal da amostra de PMMA fluorada na condição de processo 0,783 torr em 30 minutos.

A Figura 34a mostra a seção transversal da amostra na condição de processo de 0,7 torr em 40 minutos onde foi realizada a análise qualitativa via EDS e a Figura 34b mostra a seção transversal da amostra onde foi realizada a análise quantitativa em cinco diferentes pontos.

A partir da imagem da Figura 34 foi possível verificar os elementos presentes no substrato, filme de PMMA e filme fluorado. A Figura 35a, 35b, 35c e 35d mostram a presença dos elementos silício, flúor, carbono e oxigênio, respectivamente. Conforme o esperado, na região inferior da amostra, o silício está em maior concentração por ser uma região onde se encontra o substrato, e o flúor em maior concentração na região superior da amostra, que é a camada depositada por um polímero fluorado. O carbono e oxigênio estão dispersos em toda a região da amostra.

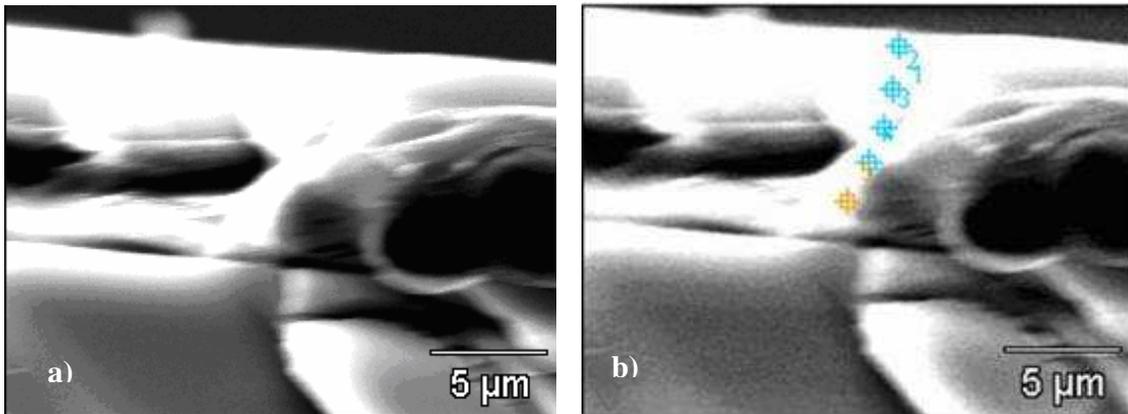


Figura 34 – a) Fotomicrografia da seção transversal para análise qualitativa b) Fotomicrografia da seção transversal para análise quantitativa em cinco pontos da amostra na condição de processo 0,7 torr em 40 minutos.

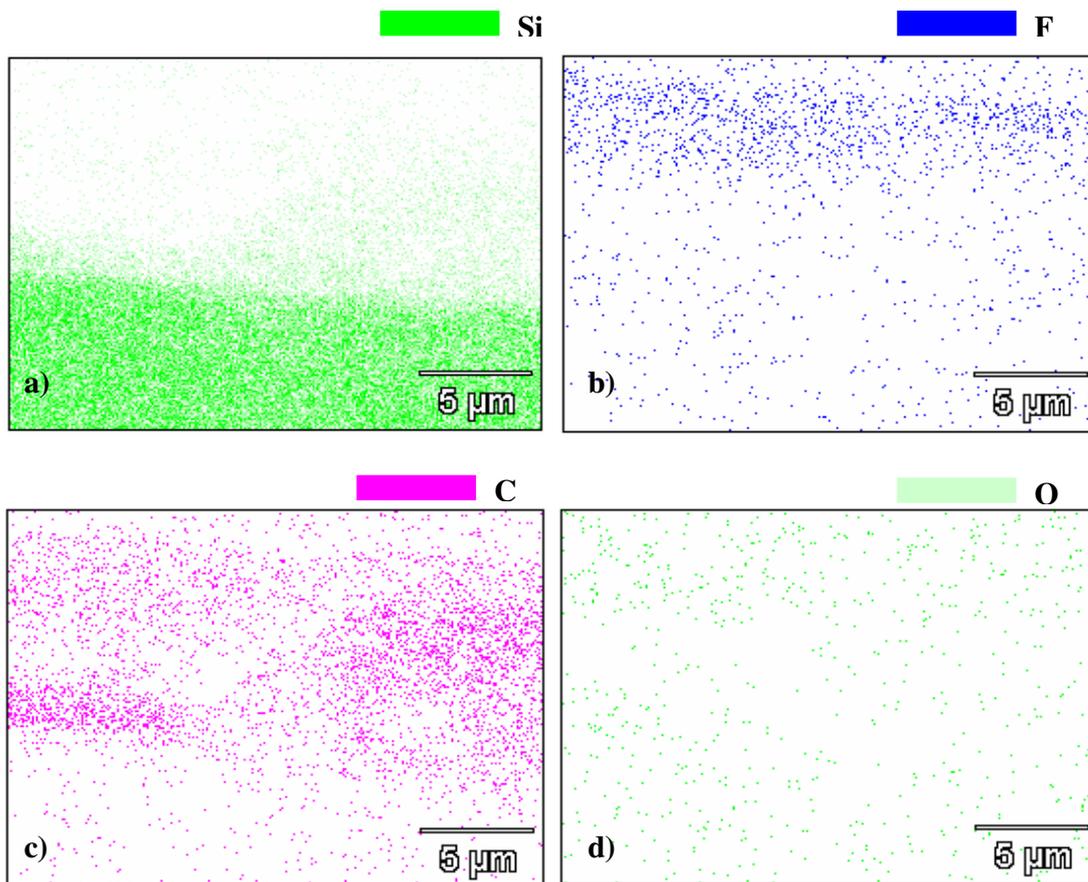
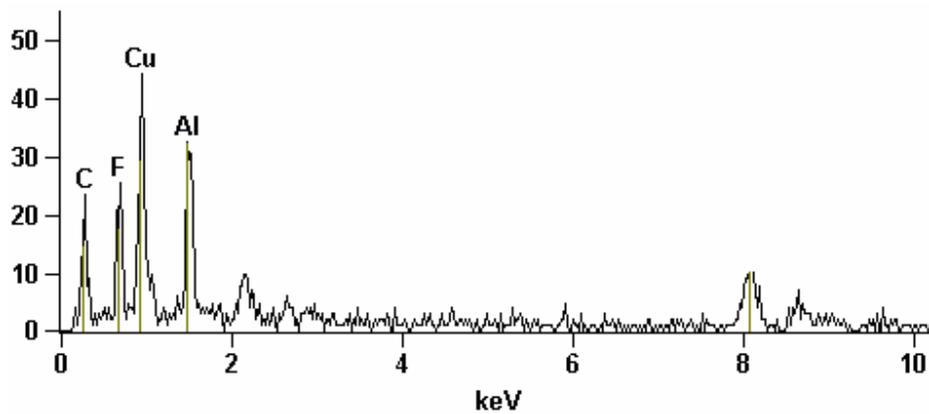


Figura 35 – Caracterização qualitativa dos elementos presentes na seção transversal da amostra na condição de processo 0,7 torr em 40 minutos a) silício, b) flúor, c) carbono e d) oxigênio.

A Tabela 26 apresenta a porcentagem dos elementos químicos em diferentes pontos da amostra em questão. Nota-se que há um maior aumento do elemento silício e notável diminuição do elemento flúor em função da profundidade da sonda na amostra. Esses resultados podem ser confirmados pela análise qualitativa realizada nos cinco pontos da amostra e mostrados nas Figuras 36, 37, 38, 39 e 40.

**Tabela 26 – Porcentagem em peso dos elementos químicos presentes na amostra na condição de processo 0,7 torr em 40 minutos.**

Elementos	Si	F	C	O
Ponto 1	-	19.65	61.74	-
Ponto 2	2.10	25.29	65.55	0.50
Ponto 3	3.66	18.87	69.54	2.36
Ponto 4	8.69	4.89	80.58	1.07
<b>Ponto 5</b>	12.33	2.96	79.27	1.37



**Figura 36 - Análise de EDS no ponto 1 da amostra**

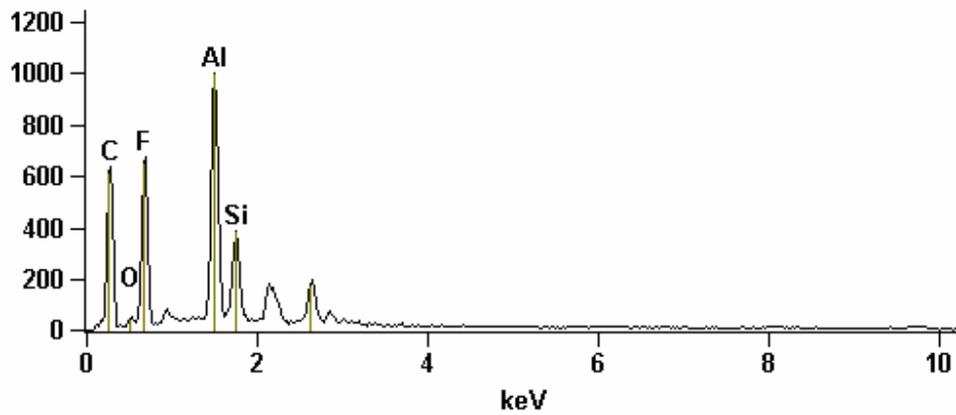


Figura 37 - Análise de EDS no ponto 2 da amostra

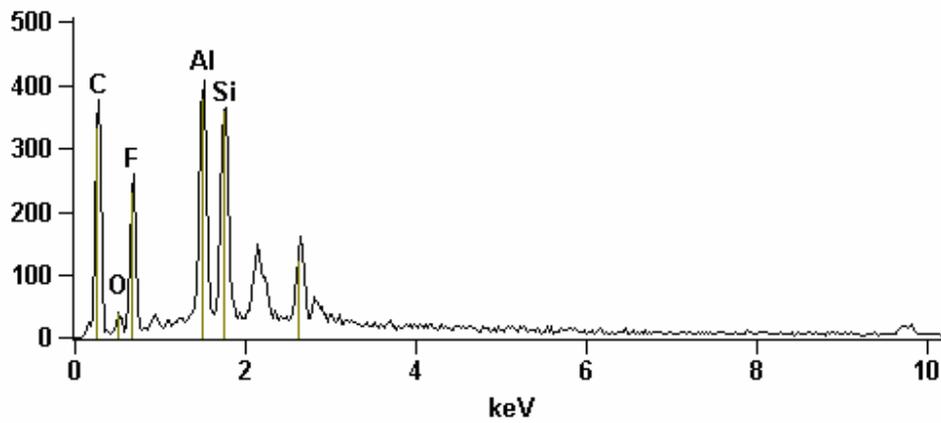


Figura 38 - Análise de EDS no ponto 3 da amostra

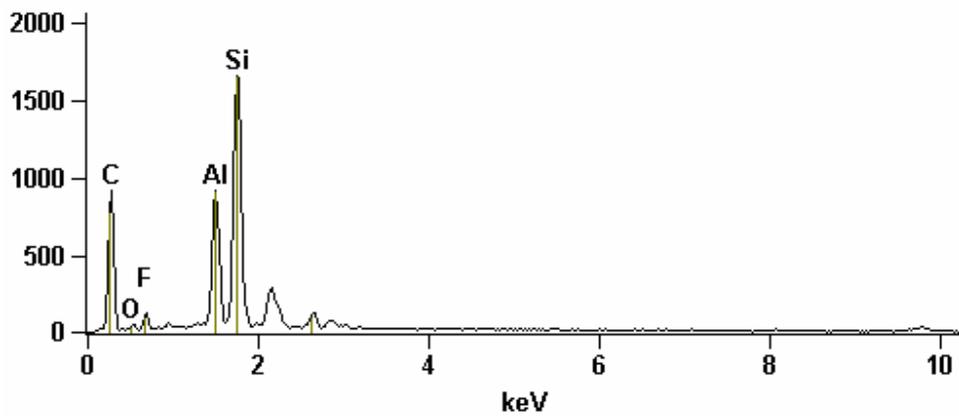


Figura 39 - Análise de EDS no ponto 4 da amostra

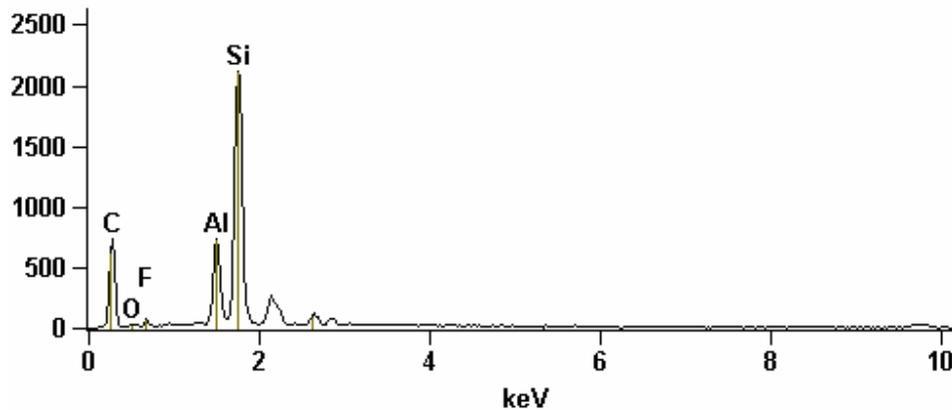


Figura 40 - Análise de EDS no ponto 5 da amostra

Foi possível notar a presença do elemento químico cobre no ponto 1 da amostra. O cobre é proveniente do *stubb* feito de latão em que amostra foi posicionada para a análise. O elemento químico alumínio também aparece em todos os pontos da amostra. Os sinais de alumínio são provenientes da câmara do MEV que é fabricada com este material, com maior aumento de resolução de imagens faz com que apareça em todas as análises [93].

#### 4.3.2.6 Análises de perfilometria

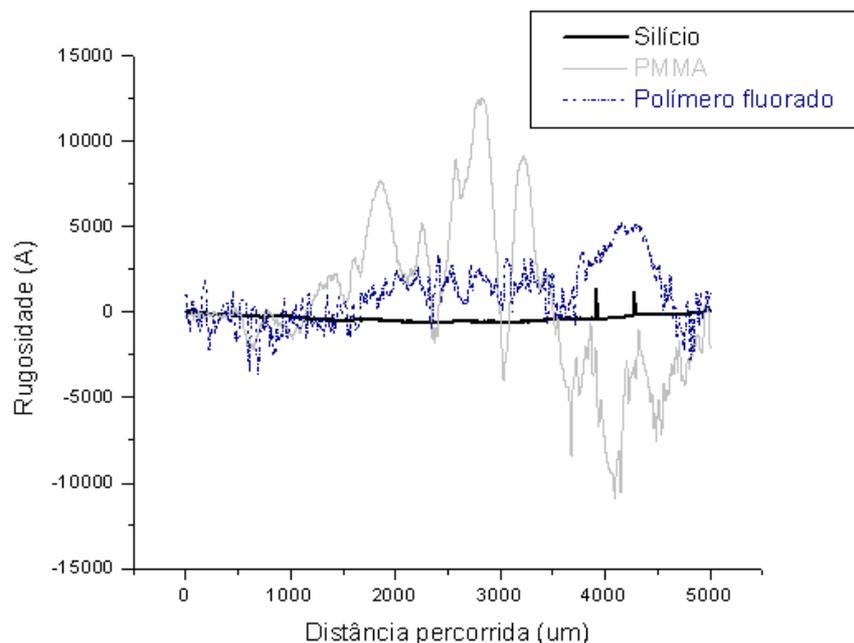
A perfilometria é uma técnica bem difundida para medir a rugosidade dos filmes de superfícies. As medidas de perfilometria foram realizadas em amostras de PMMA expostas ao plasma de  $\text{CHF}_3$  e em algumas amostras de PMMA original.

Na Tabela 27 pode-se verificar os valores de rugosidade dos filmes em diferentes condições de processo. Na Figura 41 foi feito um comparativo do substrato de silício, cujo valor não foi detectado pelo equipamento devido ao perfilômetro medir rugosidades acima de  $25 \text{ \AA}$  (o silício apresenta rugosidade muito baixa, próximas a  $3 \text{ \AA}$  [27]), e das rugosidades do filme de PMMA e do polímero fluorado depositado sobre o PMMA. Através do resultado de rugosidade, pode-se notar que após a fluoração houve uma maior diminuição da rugosidade na condição de 0,7 torr em 20 minutos de processo, passando de 4.402 para  $1.423 \text{ \AA}$ , antes e após o plasma, respectivamente. Isto também foi observado em

outras amostras. No entanto, os valores obtidos por AFM (apresentados seção 4.3.2.7), para o filme de PMMA e filme fluorado também diminuiram após o processamento por plasma quando comparados aos valores de perfilometria que foi analisado em maiores áreas (5.000  $\mu\text{m}$ ).

**Tabela 27 – Rugosidade dos filmes fluorados medidos através da técnica de perfilometria.**

<i>Condições de Processo</i>		<i>Rugosidade(<math>\text{Å}</math>)</i>
pressão (torr)	tempo (min)	<i>Filmes fluorados</i>
0,3	20	2059
0,7	20	1423
0,3	40	3701
0,7	40	624
0,5	30	3025
0,5	30	4466
0,5	30	5710
0,217	30	2973
0,5	44,14	3861
0,783	30	4682
0,5	15,86	2173



**Figura 41 - Análise de rugosidade do substrato de silício, filme de PMMA e polímero fluorado na condição de processo 0,7 torr em 20 minutos.**

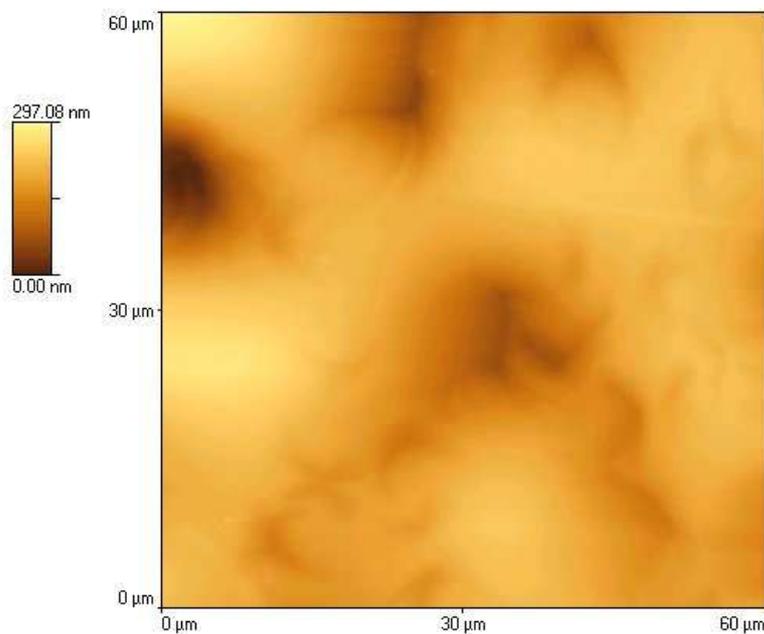
#### 4.3.2.7 Análises de microscopia de força atômica

Para verificar a rugosidade do filme polimérico antes e após o tratamento por plasma foi utilizada a técnica de AFM em duas amostras. Somente duas amostras puderam ser analisadas devido à alta demanda de uso do equipamento.

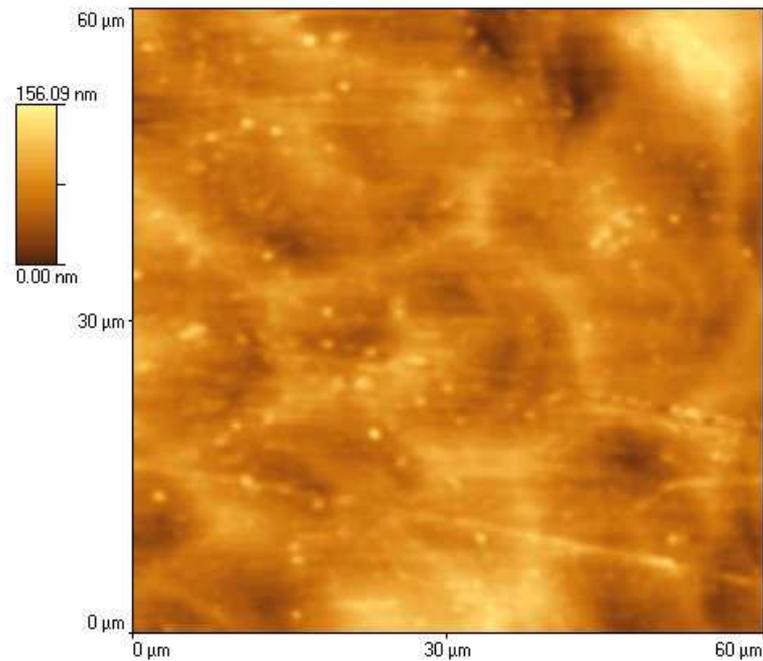
A Figura 42 apresenta algumas estruturas formadas decorrentes das células de convecção para o filme de PMMA. Através desta imagem foi possível notar uma maior distância entre picos e vales ( $\sim 297$  nm), a rugosidade *rms* obtida através desta técnica foi de 40 nm ou 400 Å. A Figura 43 mostra o filme fluorado por plasma na condição de processo 0,7 torr em 40 minutos que apresentou a maior espessura obtida por gravimetria nos estudos: 1,55 µm. Observam-se ainda as células de convecção formadas durante a formação do filme por *Spin-Coating*, isto poderia supor que a camada fluorada depositada sobre o filme de PMMA é transparente (característica de polímeros amorfos), o que permite visualizar as células. Mas mesmo com as formações há uma diminuição da distância entre

picos e vales (~ 156 nm). Para esta amostra, a rugosidade *rms* obtida foi de 20 nm ou 200 Å, isto é, metade do valor do filme de PMMA original. Imagens tridimensionais (3D) dos filmes são apresentadas nas Figuras 44a (filme PMMA) e 44b (filme fluorado), confirmando a modificação morfológica na superfície dos filmes. A deposição por *Spin-Coating*, utilizando o clorofórmio como solvente, gerou filmes de PMMA não uniformes com a formação das células de convecção.

De acordo com d'Agostino (1990) [10], o filme depositado pelo processamento por plasma de fluórcarbonos seria um polímero parcialmente fluorado, como o PVDF (polímero parcialmente fluorado comercial) que apresenta baixa Tg, (-30 a -50° C) [85] [94]. Considerando que o reator de plasma atinja temperaturas acima da ambiente ou maiores no processamento, o filme fluorado teria mobilidade molecular em toda extensão de suas cadeias ao se depositar sobre o PMMA. Além disso, o PMMA, como os polímeros em geral, apresenta baixa condutividade térmica ( $k=0,21 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) [95], dificultando assim, a dissipação do calor gerado da amostra para o eletrodo do reator.

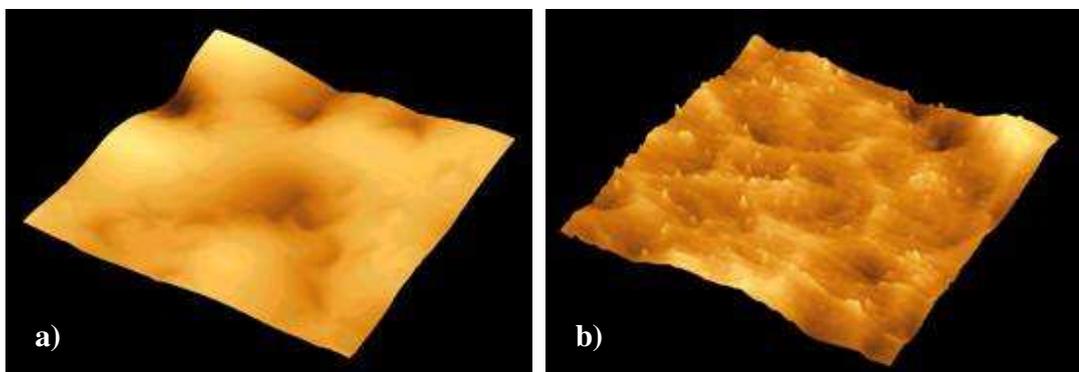


**Figura 42 – Análise de AFM para o filme de PMMA preparado por *Spin-Coating*. A rugosidade *rms* para esta imagem foi de 400 Å. Área de análise: 60 x 60 µm.**



**Figura 43 – Análise de AFM para o filme fluorado na condição de processo 0,7 torr em 40 minutos. A rugosidade *rms* para esta imagem foi de 200 Å. Área de análise: 60 x 60 µm.**

Observa-se na imagem da Figuras 44a e 44b que embora as amplitudes de picos e vales sejam minoria no filme fluorado, a frequência destes é maioria, indicando que provavelmente a rugosidade seja inerente ao plasma formado sobre a camada rugosa dos filmes de PMMA. Notam-se também, na imagem da Figura 44b, alguns pequenos picos que podem ser ruídos não identificados pelo software utilizado para as análises.



**Figura 44 – Imagem tridimensional da análise de AFM: a) filme de PMMA - rugosidade *rms* de 400 Å; b) filme fluorado na condição de processo 0,7 torr em 40 minutos - rugosidade *rms* de 200 Å.**

A rugosidade obtida neste trabalho para a amostra fluorada (20 nm) pode ser aceitável para filmes com  $\sim 1,5 \mu\text{m}$  de espessura, apresentando, assim uma razão 1/70 entre rugosidade e espessura. Esse resultado foi bastante satisfatório para a construção de um guia de onda, melhor do que em trabalho precedente, onde obteve-se uma razão 1/12 [12].

ZHAO e colaboradores (2004) [96] estudaram a rugosidade das paredes laterais antes e após o tratamento por corrosão para fabricação de um guia de onda polimérico de PMMA, utilizando uma região de análise de 10 microns. Nesse trabalho, a rugosidade diminuiu de 54 nm para 18 nm após o tratamento, bastante aceitável para fabricação de um dispositivo óptico, segundo os autores.

Embora não tenha sido possível medir o índice de refração do polímero parcialmente fluorado sobre o PMMA devido à rugosidade dos filmes que causaram a dispersão da luz, sabe-se que o índice de refração de um polímero fluorado, como o PVDF (1,42), é inferior ao do PMMA (1,49). Neste caso foi também realizada a fluoração por plasma de  $\text{CHF}_3$  diretamente sobre o substrato de silício em algumas condições de processo utilizadas neste trabalho, medindo-se um índice de refração de 1,40 por elipsometria e interferometria. Em processos semelhantes, quando um filme parcialmente fluorado foi depositado sobre o PMMA utilizando plasma de  $\text{CF}_4+\text{H}_2$ , o índice de refração medido foi de 1,43 [11].

Portanto, as condições de processamento por plasma utilizadas neste trabalho para produzir filmes ópticos poliméricos permitem a fabricação de guias de onda poliméricos, com abertura numérica próxima a 0,5. Estruturas poliméricas geralmente têm sido fabricadas com AN entre 0,3 e 0,5, enquanto que nas estruturas de sílica, a AN é de 0,14 [4].

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Utilizando uma solução de 15,36% em massa de PMMA dissolvidos em clorofórmio, filmes com espessura de 10  $\mu\text{m}$  de foram produzidos por *Spin-Coating* e depositados sobre substrato de silício para sustentação. Esses filmes foram expostos ao plasma de  $\text{CHF}_3$  seguindo dois estudos com planejamentos fatoriais em diferentes condições de pressão e tempo.

Para o primeiro estudo (pressões do plasma de 0,1 a 0,5 torr em tempos de 10 a 20 minutos), houve um aumento dos valores de ângulo de contato passando de  $74,3^\circ \pm 2,4$  (PMMA original) para  $95,3^\circ \pm 5,0$  (filmes ópticos poliméricos fluorados). O aumento dos valores de ângulo de contato pode ser explicado pela presença de átomos de flúor na superfície da camada, que mostra ser fluorada, diminuindo a energia livre de superfície dos materiais poliméricos. No entanto a análise estatística não evoluciona diferenças significativas (95% de confiança) nos níveis dos fatores de processo estudados. Análises gravimétricas indicaram a maior espessura da camada fluorada (0,32  $\mu\text{m}$ ) nas condições de processo de 0,5 torr em 20 minutos. Mas também não foram verificadas diferenças significativas a 95% de confiança nas condições estudadas. A espectroscopia de FTIR-ATR dos filmes revelaram modificações nas bandas de absorção típicas de PMMA: C=O e C-O, quando comparada aos filmes fluorados. Esta modificação pode estar relacionada com a incorporação de átomos de flúor ou com a polimerização de um polímero parcialmente fluorado na superfície do PMMA.

No segundo estudo, utilizando os mesmos fatores com diferentes níveis (pressões do plasma de 0,217 a 0,783 torr em tempos de 15,86 a 44,14 minutos), as medidas dos valores de ângulo de contato apresentaram valores maiores do que as medidas obtidas no primeiro estudo ( $95,3^\circ \pm 5,0$  para  $108,3^\circ \pm 4,0$ ). No entanto, para a análise estatística não foi observada diferença significativa (95% de confiança) entre as condições de processo estudadas. Nas análises gravimétricas, a maior espessura da camada fluorada de 1,55  $\mu\text{m}$  foi obtida na condição de processo: 0,7 torr em 40 minutos. Na análise estatística verificou-se que as variáveis: pressão e tempo, nos níveis de processo estudados foram significativos (95% de confiança), para o crescimento de camada polimérica fluorada. A espessura de filme óptico polimérico parcialmente fluorado de 1,5  $\mu\text{m}$  como *cladding* de um núcleo de

10  $\mu\text{m}$  é bastante adequada para construção de dispositivos ópticos poliméricos. As análises de FTIR-ATR dos filmes ópticos fluorados no segundo estudo mostraram a profundidade de filme parcialmente fluorado sobre o PMMA.

Através de análises de morfologia no microscópio óptico, as células de convecção encontradas na superfície do filme fluorado podem ser devido às condições de processamento do *Spin-Coating* (rotação e tempo de deposição), concentrações de sólidos na solução, bem como o uso do clorofórmio como solvente.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram as microestruturas na superfície do filme fluorado que acabaram não sendo investigadas, mas a análise de seção transversal revelou uma camada bem definida do filme fluorado sobre o PMMA, o que foi comprovado nas análises de EDS com a presença do flúor em todos os filmes analisados.

Na análise de microscopia de força atômica (AFM), notou-se uma diminuição da rugosidade dos filmes ópticos após a fluoração quando comparado aos filmes de PMMA original que provavelmente tiveram maior rugosidade devido às células de convecção e confirmado também nas análises de perfilometria.

Conclui-se, com esses resultados, a possibilidade de modificação na superfície do PMMA pela deposição de uma camada de polímero parcialmente fluorado com adequadas espessuras utilizando o plasma de  $\text{CHF}_3$ . Os filmes ópticos fluorados obtidos com índice de refração próximo a 1,40 podem ser utilizados como *cladding* de dispositivos ópticos poliméricos, com núcleo de PMMA que tem índice de refração de 1,49.

## CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Novo estudo das variáveis de processo: pressão, tempo e potência do reator utilizando outros gases fluorados com  $C_2H_2F_4$ ,  $C_2F_4$  ou gases inócuos ao meio ambiente como o  $C_3F_8$  [28].
- ✓ Estudar as condições de rotação do *Spin-Coating* e concentração de sólidos na solução de clorofórmio a fim de minimizar os efeitos das células de convecção dos filmes poliméricos.
- ✓ Construção do guia de onda planar e *cladding* de fibra óptica polimérica a partir das condições de processo de polimerização por plasma de  $CHF_3$  utilizadas neste trabalho.

## CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YOUNG, R.J. *Introduction to polymers*. London: Chapman and Hall, 1981.
- [2] SEIPPEL, R.G. *Fiber Optics*. Virginia: Reston Publishing Company, 1984.
- [3] EMSLIE, C., Polymer Optical Fibres: A Review. *Journal of Material Science*, v. 23, p. 2281-2293, 1998.
- [4] GIOZZA, FW., CONFORTI, E., WALDMAN, F. *Fibras ópticas – Tecnologia e projeto de sistemas*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1991.
- [5] KOIKE, Y. POF – from the past to the future. 7th INTERNATIONAL PLASTIC OPTICAL FIBRES CONFERENCE 98, Berlim, 1988, p. 1-8.
- [6] BARTOLI, J.R., GUSMAN, M.A. Fibras ópticas poliméricas. 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, 1996, p. 377-396.
- [7] STERLING, D.J. *Technician's guide to fiber optics*. New York: Delmar Publishers, 1987.
- [8] DURRANT, S.F. *Discharge composition-film structure relationships in plasma polymerization of hydrocarbon-oxygen mixtures*. São Paulo: EBRATS'94, 1994, p. 257-266.
- [9] DENES, F. Mechanisms of plasma polymerization of methyl methacrylate. *Polymer Preprints*, v. 34, p. 685-686, 1993.
- [10] d'AGOSTINO, R., CRAMAROSSA, F., FRACASI, F., ILLUZZI, F. *Plasma polymerization of fluorocarbons, IN: Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*. San Diego: Ed. R. d'Agostino, Academic Press, 1990.
- [11] BARTOLI, J.R., MANSANO, R.D., VERDONCK, P., CARRENO, M.N., COSTA, R.A., CASTRO, S.C., MARTINS, O.L.B., LEONE, R. Study of CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> Plasma Surface Fluorination of PMMA. 7th INT. CONFERENCE PLASTIC OPTICAL FIBRES & APPL., Berlin, 1998. p. 59-66.
- [12] GIACON, VIRGINIA MANSANARES. *Modificação da superfície de filmes de PMMA via polimerização por plasma de CHF<sub>3</sub>*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004, Dissertação (Mestrado).
- [13] INAGAKI, N. *Plasma surface modifications and plasma polymerization*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996.
- [14] BIEDERMAN, H., OSADA, Y. *Plasma polymerization processes*. 3ª ed. New York: Elsevier Science Publishing, 1992.
- [15] O 4º estado da matéria. Disponível em <http://tritium.fis.unb.br/plasmas/plasma.htm>, acesso em 24 fevereiro 05.

- [16] DOUCOURÉ, A., GUIZARD, C., DURAND, J., BERJOAN, R., Cot, L. Plasma polymerization of fluorinated monomers on mesoporous silica membranes and application to gas permeation. *Journal of Membrane Science*, v. 117, p. 143-150, 1996.
- [17] CHEN, K.S., YANG, M.R., HSU, S.T. Fabrication and characterization of fluorine-containing films using plasma polymerization of octafluorotoluene. *Materials Chemistry and Physics*, v. 61, p. 214-218, 1999.
- [18] OEHR, C. Plasma modification of polymers for biomedical use. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 208, p. 40-47, 2003.
- [19] THIRÉ, R.M.S.M., SIMÃO, R.A., ARAÚJO, P.J.G., ACHETE, C.A. Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido por meio de Polimerização por Plasma. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 1, p. 57-62, 2004.
- [20] BAE, I.S., CHO, S.H., LEE, S.B., KIM, Y., BOO, J.H. Growth of plasma-polymerized thin films by PECVD method and study on their surface and optical characteristics. *Surface & Coatings Technology*, v. 193, p. 142-146, 2005.
- [21] DINIZ, JOSÉ ALEXANDRE. *Formação de filmes finos de oxinitreto de silício (SiOxNy) por implantação de íons de nitrogênio (N2+) e de óxido de nítrico (NO+)*. Campinas: Faculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Estadual de Campinas, 1996. Tese (Doutorado).
- [22] CHOI, H. W., WOO, H.J., HONG, W., KIM, J.K., LEE, S.K., EUM, C.H. Structural modification of poly (methyl methacrylate) by proton irradiation. *Applied Surface Science*, v.169-170, p. 433-437, 2001.
- [23] HONG, W., WOO, H.J., CHOI, H.W., JIM, Y.S., KIM, G. Optical property modification of PMMA by ion-beam implantation. *Applied Surface Science*, v. 169-170, p. 428-432, 2001.
- [24] COBURN J.W., WINTERS, H.J. Plasma etching – A discussion of mechanisms. *Journal Vacuum Science Technology*, v.16(2), p. 391-403, 1979.
- [25] YANEV, V. KRISCHOK, S., OPTIZ, A., WURMUS. H., SCHAEFER, J.A., SCHWESINGER, N., AHMED, S.I.C. Influence of the RF power on the deposition rate and the chemical surface composition of fluorocarbon films prepared in dry etching gas plasma. *Surface Science*, v. 566-568, p. 1229-1233, 2004.
- [26] BARTOLI, J.R. Filmes ópticos poliméricos fluorados para guias de onda e *cladding* de fibras ópticas poliméricas, 1999.
- [27] CICALA, G., MILILLA, A., PALUMBO, F., FAVIA, P., d'AGOSTINO, R. Morphological and structural study of plasma deposited fluorocarbon films at different thicknesses. *Diamond and Related Materials*, v. 12, p. 2020-2025, 2003.

- [28] JI, H., COTÉ, A., KOSHEL, D., TERRREAULT, B., ABEL, G., DUCHARME, P., ROSS, G., SAVOIE, S., GAGNÉ, M. Hydrophobic fluorinated carbon coatings on silica glaze and aluminum. *Thin solid films*, v. 405, p. 104-108, 2002.
- [29] WOCHNOWSKI, C., EI-QOMSAN, M.A., PIEPER, W., METEVA, K., METEV, S., WENKE, G., VOLLERTSEN, F. UV-laser assisted fabrication of Bragg sensor components in a planar polymer chip. *Sensors and Actuators A*, v. 120, p. 44-52, 2005.
- [30] WOCHNOWSKI, C., METEV, S., SEPOLD, G. UV-laser-assisted modification of the optical properties of polymethylmethacrylate. *Applied Surface Science*, v. 154-155, p. 706–711, 2000.
- [31] MURATA, H. *Handbook of Optical Fibers and Cables*, New York: Marcel Dekker, 1988, 19 p.
- [32] STERLING, D.J. *Technician's guide to fiber optics*. New York: Delmar Publishers, 1987.
- [33] KIM, J.H., KIM, E.J., CHOI, H.C., KIM, C.W., CHO, J.H., LEE, Y.M., YOU, B.G., YI, S.Y., LEE, H.J., HAN, H., JANG, W.H., RHEE, T.H., LEE, J.W., PEARTON, S.J., Evaluation of fluorinated polyimide etching processes for optical waveguide fabrication. *Thin Solid Films*, v. 341, p. 192-1955, 1999.
- [34] PARK, S.J., CHO, K.S., CHOI, C.G. Effect of fluorine plasma treatment on PMMA and their application to passive optical waveguides. *Journal Colloid and Interface Science*, v. 258, p. 424-426, 2003.
- [35] ZHAO, Y., WANG, F., LI, A., LIU, B., WU, Z., ZHANG, D., LIU, S., YI, M. Cross-linkable fluorinated poly (ether ether ketone) polymers for optical waveguide devices. *Material Letters*, v. 58, p. 2365-2368, 2004.
- [36] OCHS, A.V., ROUSSEAU, BOUTEVIN, B., TOUSSAERE, E., CONVAL, A., HIERLE, R., ZYSS, J., Fabrication of low refractive index low loss fluorinated self-cross-linking polymer waveguides for optical devices. IN 7th INTERNATIONAL PLASTIC OPTICAL FIBRES CONFERENCE, Berlin, 1998.
- [37] MINAMI, S., The development and applications of POF: Review and forecast, IN 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE FIBRE & APPLICATIONS. *Proceedings*, 1992.
- [38] FEDERICI, C., GIANOTTA, G., *Polimeri termoplastici*, Milano: Tecniche nuove, 1991, 286 p.
- [39] KLEIN, K. Thermal Stab. Coupl. Effic. Illum. Sys. PMMA-fibre, IN 3rd POF CONFERENCE, Tokohama, 1994, p. 35-39.
- [40] PRASAS, B.L., WILLIAMS, D.J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. New York: A Wiley Interscience Publication, 1991.

- [41] SINGH, G.K., SHARMA, V.K., KAPOOR, A.M, TRIPATHI, K.N. Four layer polymeric mode polarization filter for integrated optics. *Optics & Laser Technology*, v. 33, p. 455-459, 2001.
- [42] REFI, J.J. *Fiber optical cable, a lightguide*, AT&T Series, abc Teletraining INC, 1991.
- [43] IMAMURA, S., YOSHIMURA, R., IZAWA, T. Polymer channel waveguides with low loss at 1.3  $\mu\text{m}$ . *Electronics Letters*, v. 27, n.15, p.1342-1343, 1991.
- [44] GLEN, R.M. *Polymeric optical fibre*. Chemtronics, v.1, 1986.
- [45] ASKADSKII, A.A. *Prediction of physical properties of polymers, in Polymer Yearbook*. London: R.A. Pethrick, 1987, 43-147 p.
- [46] KULISCH, J., FRANKE, H. Fabrication of lightguides in in-difused bulk PMMA. *Applied Physics A*, v. 50, p. 425-430, 1990.
- [47] DERWENT INNOVATIONS INDEX, Disponível em [http:// www.unicamp.br/inova](http://www.unicamp.br/inova), acesso em 16 novembro 2005.
- [48] UEMIYA, T., UENISHI, N., MIZOGUCHI, A., HATTORI, Y. *Forming thin film on end surface of fibre – by cutting fibre under reduced pressure and forming thin film of organic or inorganic cpd., useful for optical fibres*. EP473140-A; JP4107509-A; CA2049916-A; US5192579-A; EP473140-A3; EP473140-B1; DE69114615-E; CA2049916-C, 1992.
- [49] HEMING, M., HOCHHAUS, R., KERSTEN, R., KRAUSE, D., OTTO, J., PAQUET, V., SEGNER, J., FATTINGER, C. *Optical waveguides having high strenght and refractivity – comprising plastic or highly organic planar substrate, useful as optical trasnducers for surface sensors esp.bio-sensor*. DE4228853-C; EP533074-A; DE4228853-A; EP533074-A1; DE4228853-A1; CA2078612-A; DE4228853-C2; JP5273427-A; US5369722-A; US5480687-A; EP533074-B1; DE59209662-G; CA2078612-C; ES2136068-T3, 1993.
- [50] LE BELLAC, D., BERNARD, C. *Deposition of hidrophobic-oleophobic coating on substrate, involves ionizing coating precursor in vapor phase, deposition ionized material on substrate by lowering temperature of substrate to form coating*. US6389642-B1, 2002.
- [51] GUO, L.J., CHAO, C., *Manufacture of micro resonator useful in integrated photonic circuits by forming inversed pattern of shape in mold, imprinting inversed patterned of mold into polymer layer of substrate, and curing polymer layer*. US2003217804-A1; WO2003100487-A1; AU;2003253613-A1, 2004.
- [52] SCOTT, R.P.W. *Techniques and practice of chromatography*. V. 70. New York: Marcel Dekker, 1995.
- [53] CANEVAROLO, S.V. *Técnica de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2003.

- [54] Polymer Application Solutions, Waters Applications. Disponível em [http://www.waters.co.jp/application/product/gpc/gpc\\_intr.html](http://www.waters.co.jp/application/product/gpc/gpc_intr.html), acesso em 01 dezembro 2005.
- [55] PERKIN ELMER, Manual FT-IR Spectroscopy – Horizontal ATR Accessory, 1996.
- [56] KAWANO, Y. *Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho*. In CANEVAROLO, S.V., 2003. *Técnica de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, p. 17-39.
- [57] JOHNSTON, E.E., RATNER, B.D. Surface characterization of plasma deposited organic thin films. *Journal of Electron Spectroscopy*, v. 81, p. 303-314, 1996.
- [58] GARBASSI, F., MORRA, M., OCCHIELLO, E. *Polymer surfaces – from physics to technology*. Chichester: John Wiley & Sons, 1994, 462 p.
- [59] BAE, I.S., CHO, S.H., LEE, S.B., KIM, Y., BOO, J.H. Growth of plasma-polymerized thin films by PECVD method and study on their surface and optical characteristics. *Surface & Coatings Technology*, v. 193, p. 142-146, 2005.
- [60] d' AGOSTINO, R., COLAPRICO, V., FAVIA, P., FRACASSI, F., PALUMBO, F. Plasma deposition and plasma treatments of polymers for various applications. *Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo*, v.20, nº1e 2, p.41-45, 2001.
- [61] GURUVENKET, S., RAO, G.M., KOMATH, M., RAICHUR, A. M. Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene. *Applied Surface Science*, v. 236, p. 278-284, 2004.
- [62] CAM-MICRO. Contact Angle Meter Model CAM- MICRO, Operating Manual, Tantec Inc., p. 1-18, 1996.
- [63] Kaminska, A, Kaczmarek, H., Kowalon, J. The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action. *European Polymer Journal*, v. 38, p. 1915-1919, 2002.
- [64] CONRADY, A.E. *Applied optics and optical designs*. Parte 1. New York: Dover Publications, 1985.
- [65] OLIVEIRA, M.J. *Microscopia óptica*. In CANEVAROLO, S.V., 2003. *Técnica de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, p. 147-164.
- [66] GONÇALVES, M.C. *Microscopia eletrônica de varredura*. In CANEVAROLO, S.V., 2003. *Técnica de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, p.165-175
- [67] REIMER, L. *Scanning electron microscopy*. Alemanha: Springer Verlag, 1985.
- [68] GEDDE, U.F. *Polymer physics*. Londres: Chapman & Hall, 1995.

- [69] GOLDSTEIN, J.I., NEWBURY, D.E., ECHLIN, P., JOY, D.C., ROMING, A.D., LYMAN, C.E., FIORI, C., LIFSHIN, E. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. New York: Plenum Press, 1992.
- [70] PASCUAL, R., CRUZ, L.R.O., FERREIRA, C.L., SANTOS, O.J., GOMES, D.T. Utilização do microscópio de varredura na caracterização de filmes finos. *Simpósio brasileiro de microscopia eletrônica e técnicas associadas na pesquisa de materiais*. São Paulo, p. 111-114, 1988.
- [71] ZANETTE, S.I., CARIDE, A. O. As novas imagens da matéria. *Ciência hoje*, v.27, p. 32-38, 2000.
- [72] BERNARDES, R. MATTOSO, L.H.C. *Microscopia de força atômica*. In CANEVAROLO, S.V, 2003. *Técnica de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, p. 201-207.
- [73] CARIDE, A. O., ZANETTE, S.I. A microscopia do novo milênio. Nanoscopia. Disponível em <http://www.cbpf.br/Revista>, acesso em 16 abril 2005.
- [74] CHINAGLIA, ELIANE de FÁTIMA. *Caracterização nanoestrutural de filmes finos do grupo IV-B depositados por sputtering magnetron*. São Paulo: Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2002. Tese (Doutorado).
- [75] DOTTO, MARTA ELISA ROSSO. *Universalidade e leis de escalas em amostras de silício atacadas quimicamente*. Campinas: Instituto de Física Gleb Wataglin, Universidade Estadual de Campinas, 2003. Tese (Doutorado).
- [76] Manual Dektak 6M. Versão 8.30.005, 2002.
- [77] NETO, B.B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. *Planejamento e otimização de experimentos*. 2º ed., Campinas: Editora da Unicamp, 1995.
- [78] GOUVEIA, Marco Antonio Saraiva. Conversa com o fabricante da Atofina Brasil, mensagem recebida por <giaconbr@yahoo.com.br>, 01 agosto 2002.
- [79] van KREVELEN, D.W. *Properties of polymers*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1990.
- [80] BARTOM, A.F.M. *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*. Florida: CRC Press, 1988.
- [81] CHANDA, M., ROY, S.K. *Plastics technology handbook*. New York: Marcel Dekker, 1987.
- [82] FELTRE, R. *Fundamentos da química*. 1º ed. São Paulo: Editora Moderna, 1991.
- [83] MEYERHOFER, D. Characteristics o resist films produced by spinning. *Journal Applied Physics*, v.49, p. 3993-3997, 1978.

- [84] Advances in Sol-Gel Technology. Disponível em <http://www.ceramicindustry.com>, acesso em 04 julho 2005.
- [85] MARK, H.F., BIKALES, N.M., OVERBERGER, C.G., MENGES, G. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. V.17. 2ª ed. New York: A Wiley Interscience Publication, 1989, 537 p.
- [86] MIRacle™. Manual. Installation and user guide, 2000.
- [87] HASS, D.E., QUIJADA, J.N., PICONE, S.J., BIRNIE, P. Effect of solvent evaporation rate on “skin” formation during spin coating of complex solutions, 2000. *IN SPIE. Proceedings*, 3943, Sol-Gel Optics V, 2000, p. 280-284.
- [88] VARGO, T.G., GARDELLA, J.A. Multitechnique surface spectroscopic studies of plasma modified polymers III. H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O plasma modified poly (methyl metacrylate). *Journal of Polymer Science*, v. 27, n. 4, p. 1267-1289, 1989.
- [89] BREWIS, D.M. Surface analysis and pretreatment of plastics and metals. *Applied Science*, 1982.
- [90] COLTHUP, N.B. *Introduction to infrared and raman spectroscopy*. London: Academic Press, 1975.
- [91] YAMAMURA, M., TAKATOSHI, NISHIO, KAJIWARA, T., ADACHI, K. Evaporation-induced pattern formation in polymer films via secondary phase separation. *Chemical Engineering Science*, v. 57, p.2901-2905, 2004.
- [92] KLEINKE, M.U., TESCHKE, O., TENAM, M.A. Pattern formation on aluminum electrodes. *Journal Electrochemical Society*, v.138, p. 2763-2770, 1991.
- [93] MURAKAMI, Mauro. Conversa sobre MEV, mensagem recebida por <giovana\_padilha@yahoo.com.br>, 27 outubro 2005.
- [94] HARTING, C., KLEPPINGER, R., JUNGNICHEL, B.J. Kerr-effect measurements on poly (vinylidene fluoride), poly (methyl methacrylate) and their blends. *Polymer*, v. 16, p. 4553-4559, 1995.
- [95] MARK, H.F., BIKALES, N.M., OVERBERGER, C.G., MENGES, G. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, v. 16. 2ª ed. New York: A Wiley Interscience Publication, 1989, 737 p.
- [96] ZHAO, Y., WANG, F., CUI, Z.C., ZHENG, J., ZHANG, H.M., ZHANG, D.M., LIU, S.Y., YI, M.B. Study of reactive ion etching process to fabricate the PMMA-based polymer waveguide. *Microelectronics Journal*, v. 35, p.605-608, 2004.

## ANEXO A

### A.1 ESTUDO DOS SOLVENTES

#### A.1.1 MIBK+Xileno

A espessura dos filmes utilizando a mistura MIBK + Xileno é apresentada na Tabela A1. Com essas condições de processo não foi possível alcançar a espessura desejada. Além disso, a mistura apresentou alto tempo de dissolução do PMMA.

**Tabela A1-Espessura dos filmes de PMMA após solubilização em MIBK + Xileno.**

<i>Concentração da solução (%)</i>	<i>Rotação do Spin-Coating (rpm)</i>	<i>Espessura dos filmes de PMMA (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
10	1000	1,69
20	1000	7,57
10	2000	0,45
20	2000	5,21
15	1500	3,42
15	1500	4,16
15	1500	5,55

Os resultados do tratamento estatístico com 95% de confiança para a variável resposta espessura dos filmes são mostrados na Tabela A2. Os efeitos individuais dos fatores concentração da solução e rotação do *Spin-Coating*, bem como suas interações, são determinados pelos resultados do teste p, que apresentou um grau de correlação de  $R^2 = 0,91$ .

Os resultados do teste p, para este experimento, indicam que a variável concentração da solução foi significativa ( $p < 0,05$ ). Enquanto que para a variável rotação do *Spin-Coating*, bem como para a interação entre concentração e rotação o efeito não foi

significativo ( $p > 0,05$ ). Esses resultados podem ser confirmados na Tabela A3 através da Análise de Variância (ANOVA) com os valores do teste F.

**Tabela A2-Efeitos estimados dos fatores concentração da solução (MIBK + Xileno) e rotação do Spin-Coating para a variável resposta espessura dos filmes;  $R^2 = 0,91247$ .**

	<i>efeito</i>	<i>desvio</i>	<i>t(2)</i>	<i>p</i>
édia Global	4,01	0,41	9,80	0,01
(1) Concentração	5,32	1,08	4,92	0,04
(2) Rotação	-1,80	1,08	-1,66	0,24
Interação	-0,56	1,08	-0,52	0,66

**Tabela A3-Resultados da ANOVA para a variável espessura dos filmes;  $R^2 = 0,91247$ .**

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	31,85	3	10,62	10,41
Resíduo	3,06	3	1,02	
Falta de ajuste	0,72	1	0,72	
Erro Puro	2,34	2	1,17	
Total	34,91			

$$F_{0,95; 3,3} = 9,28$$

$$F_{0,95; 1,2} = 18,51$$

A partir do resultado do teste F, pode-se notar que o valor de F calculado ( $F=10,41$ ) foi maior do que o valor tabelado ( $F_{0,95; 3,3} = 9,28$ ), para 95% de confiança. A análise de significância do modelo determinado usando os valores do teste F é apropriada por mostrar que o modelo está bem ajustado às observações, mas ainda não é suficiente devido à fonte de variação da falta de ajuste na ANOVA. Então foi feito um novo teste, usando as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro e a equação A1 para obter os valores de F calculado. No valor de F tabelado foram utilizados os seus respectivos graus de liberdade.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MS_{\text{faj}}}{MS_{\text{Sep}}} = \frac{0,72}{1,17} = 0,62 \quad \text{Equação A 1}$$

onde:  $MS_{\text{faj}}$  = média quadrática da falta de ajuste

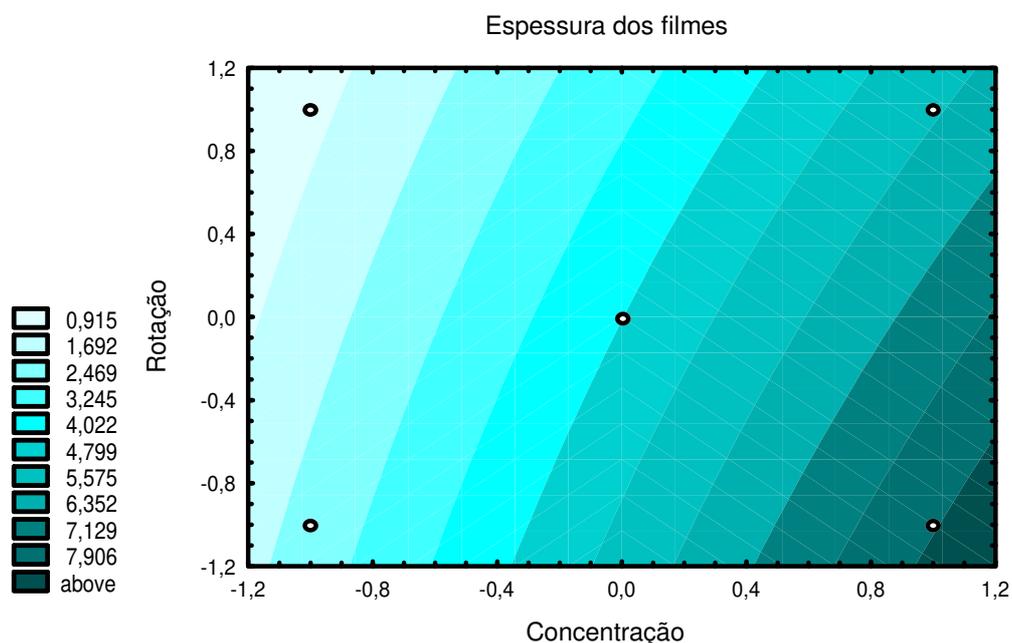
$MS_{\text{Sep}}$  = média quadrática do erro puro

Com esses resultados pode-se concluir que o valor de F calculado ( $F=0,62$ ) é muito menor que F tabelado ( $F_{0,95; 1,2}=18,51$ ), e que não há evidência de falta de ajuste significativa para o modelo. O modelo matemático para a espessura em função das variáveis de processo, concentração e rotação, é dado pela equação A2. Este modelo é válido dentro das condições de processo estudadas.

$$\text{espessura} = 4,00 + 2,66 * X_1 - 0,90 * X_2 - 0,28 * X_1 * X_2 \quad \text{Equação A 2}$$

onde:  $X_1 = \frac{\text{concentração} - 15}{5}$  e  $X_2 = \frac{\text{rotação} - 1500}{500}$  representam os valores dos dois fatores.

Na análise das curvas de nível (Figura A1), verifica-se que existe uma tendência para valores mais altos de espessuras em menores rotações do *Spin-Coating* e maiores concentrações da solução, no intervalo de níveis dos fatores investigados.



**Figura A1**–Curvas de nível para a variável resposta espessura (MIBK + Xileno). Níveis de concentração: (-1 = 10%), (0 = 15%), (+1 = 20%). Níveis de rotação: (-1 = 1000 rpm), (0 = 1500 rpm), (+1 = 2000 rpm).

### A.1.2 Xileno

As espessuras dos filmes de PMMA após a evaporação total do Xileno como solvente são apresentadas na Tabela A4. O Xileno também apresentou alto tempo de dissolução do PMMA e as espessuras obtidas foram menores do que o esperado nessas condições de processo estudadas. Na Tabela A5 são apresentados os resultados do tratamento estatístico com 95% de confiança para a variável resposta espessura dos filmes. Os efeitos individuais dos fatores concentração da solução e rotação do *Spin-Coating*, bem como suas interações, são determinados pelos resultados do teste p, que apresentou um grau de correlação de  $R^2 = 0,79$ . Para este experimento, os resultados do teste p indicaram a variável de processo: concentração da solução, como significativa ( $p < 0,05$ ), enquanto que não foram significativas a variável rotação e a interação rotação e concentração ( $p > 0,05$ ). Isto também pode ser observado na Tabela A6, com os valores do teste F da Análise de Variância (ANOVA).

Tabela A4 - Espessura dos filmes de PMMA após solubilização em Xileno.

<i>Concentração da solução (%)</i>	<i>Rotação do Spin-Coating (rpm)</i>	<i>Espessura dos filmes de PMMA (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
10	1000	1,99
20	1000	7,70
10	2000	1,48
20	2000	4,86
15	1500	1,77
15	1500	2,56
15	1500	2,04

Tabela A5 - Efeitos estimados dos fatores concentração da solução (Xileno) e rotação do Spin-Coating para a variável resposta espessura dos filmes;  $R^2 = 0,79479$ .

	<i>efeito</i>	<i>desvio</i>	<i>t(2)</i>	<i>p</i>
Média Global	3,20	0,15	21,09	0,00
(1) Concentração	4,55	0,40	11,32	0,01
(2) Rotação	-1,68	0,40	-4,17	0,05
Interação	-1,17	0,40	-2,90	0,10

Tabela A6 - Resultados da ANOVA para a variável espessura dos filmes;  $R^2 = 0,79479$ .

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	24,82	3	8,27	3,86
Resíduo	6,41	3	2,14	
Falta de ajuste	6,09	1	6,09	
Erro Puro	0,32	2	0,16	
Total	31,23			

$$F_{0,95; 3,3} = 9,28$$

Usando as condições de processo do solvente Xileno, pode-se notar que o valor de F calculado ( $F=3,86$ ) foi menor do que o valor tabelado ( $F_{0,95;3,3}=9,28$ ). Neste caso, não é

necessário fazer o novo teste F, já que este resultado permite concluir que o modelo não está bem ajustado às observações. A partir disso, para alcançar valores mais confiáveis, deve-se ajustar as condições estudadas e fazer um novo planejamento. O modelo matemático, bem como o diagrama de contorno não foi mostrado devido à falta de ajuste do modelo nessas condições de processo.

### A.1.3 Clorofórmio

A espessura dos filmes utilizando o Clorofórmio é apresentada na Tabela A7. Na condição de processo 1500 rpm e 15% de sólidos em solução a espessura do filme de PMMA foi próxima da esperada para este trabalho (10  $\mu\text{m}$ ).

**Tabela A7 - Espessura dos filmes de PMMA após solubilização em Clorofórmio.**

<i>Concentração da solução (%)</i>	<i>Rotação do Spin-Coating (rpm)</i>	<i>Espessura dos filmes de PMMA (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
10	1000	6,02
20	1000	23,17
10	2000	4,48
20	2000	16,48
15	1500	10,58
15	1500	11,56
15	1500	12,41

Os resultados do tratamento estatístico com 95% de confiança para a variável resposta espessura dos filmes são mostrados na Tabela A8. Os efeitos individuais dos fatores concentração da solução e rotação do *Spin-Coating*, bem como suas interações, são determinados pelos resultados do teste p, que apresentou um grau de correlação de  $R^2 = 0,99$ . Nesses resultados, observou-se uma diferença significativa (95% de confiança) para a

espessura dos filmes em relação à concentração da solução ( $p = 0,01$ ), e uma menor significância em relação à rotação do *Spin-Coating* ( $p = 0,04$ ). No entanto a interação entre concentração e rotação não foi significativa ( $p = 0,11$ ). Esses valores são confirmados pela Análise de Variância (ANOVA) na Tabela A9.

**Tabela A8 - Efeitos estimados dos fatores concentração da solução (Clorofórmio) e rotação do *Spin-Coating* para a variável resposta espessura dos filmes;  $R^2 = 0,98554$ .**

	<i>efeito</i>	<i>desvio</i>	<i>t(2)</i>	<i>p</i>
Média Global	12,10	0,35	34,96	0,00
(1) Concentração	14,58	0,92	15,92	0,01
(2) Rotação	-4,12	0,92	-4,50	0,04
Interação	-2,58	0,92	-2,81	0,11

**Tabela A9 - Resultados da ANOVA para a variável espessura dos filmes;  $R^2 = 0,98554$ .**

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	235,99	3	78,66	68,4
Resíduo	3,46	3	1,15	
Falta de ajuste	1,78	1	1,78	
Erro Puro	1,68	2	0,84	
Total	239,46			

$$F_{0,95; 3,3} = 9,28$$

$$F_{0,95; 1,2} = 18,51$$

A partir do resultado do teste F, pode-se notar que o valor de F calculado ( $F=68,4$ ) foi maior do que o valor tabelado ( $F_{0,95; 3,3}=9,28$ ), para 95% de confiança. Fazendo-se um novo teste F, a partir da equação A1, usando as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro, o valor de F calculado foi de 2,12, apresentando um valor menor do que o valor

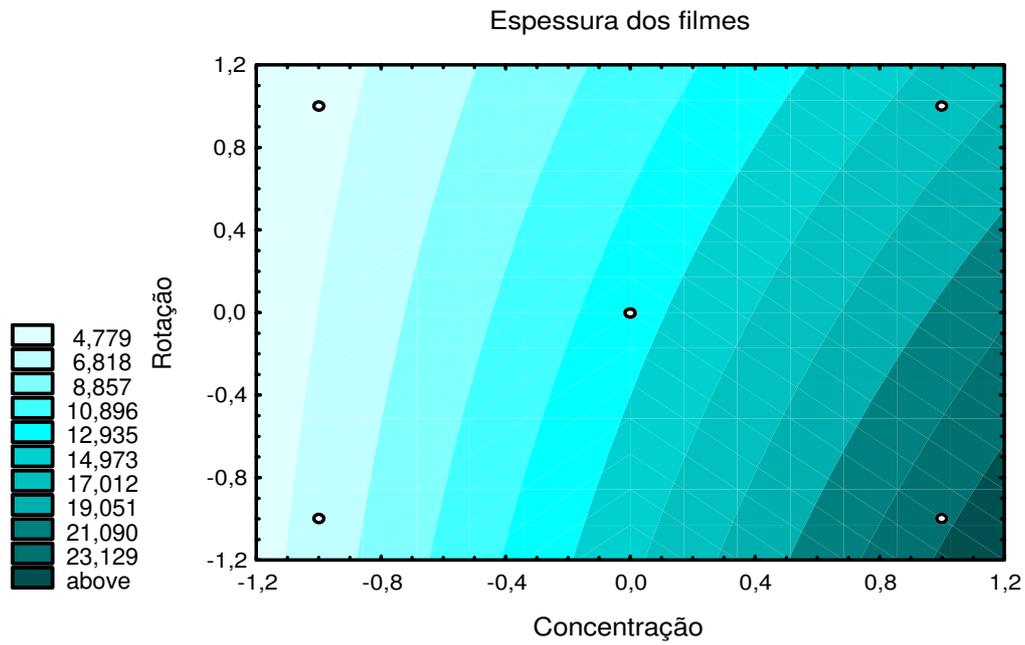
de F tabelado ( $F_{0,95; 1,2}=18,51$ ), indicando que não há evidência de falta de ajuste significativa para o modelo

O modelo matemático para a espessura em função das variáveis de processo, concentração e rotação, é dado pela equação A3.

$$espessura = 12,1 + 7,28 * X_1 - 2,05 * X_1 - 1,29 * X_1 * X_2 \quad \text{Equação A 3}$$

onde:  $X_1 = \frac{concentração - 15}{5}$  e  $X_2 = \frac{rotação - 1500}{500}$  representam os valores dos dois fatores.

No intervalo de níveis dos fatores investigados, neste estudo, observou-se que existe uma tendência para valores mais altos de espessuras a menores rotações do *Spin-Coating* e maiores concentrações de sólidos na solução. Isto pode ser observado através das curvas de nível (Figura A2) para a variável resposta espessura dos filmes. Analisando as curvas de contorno, verificou-se a região próxima à espessura de interesse (10  $\mu\text{m}$ ), então foi feita uma interpolação para determinar a correta concentração da solução e rotação do *Spin-Coating*. A partir disto, usando o modelo de primeira ordem, não linear para a variável espessura dos filmes (Equação A3), foi possível calcular o exato valor que foi usado neste trabalho: 1900 rpm (rotação do *Spin-Coating*) e 15,36% (concentração de sólidos na solução) para filmes com 10  $\mu\text{m}$  de espessura.



**Figura A2 - Curvas de nível para a variável resposta espessura (Clorofórmio). Níveis de concentração: (-1 = 10%), (0 = 15%), (+1 = 20%). Níveis de rotação: (-1 = 1000 rpm), (0 = 1500 rpm), (+1 = 2000 rpm).**

## ANEXO B

### B.1 LIMPEZA DAS LÂMINAS DE SILÍCIO

Para garantir uma limpeza mais eficaz foi utilizada a técnica conhecida como “Limpeza MOS”. As lâminas de silício utilizadas no segundo estudo de fluoração por plasma passaram somente por uma parte do procedimento para a retirada de gordura e impurezas com a seguinte seqüência de etapas. As lâminas foram imersas nas seguintes soluções:

1. água deionizada/detergente especial (Merck- Extraction-Neutro) a 80°C/ultrassom por 1 minuto (1 repetição)
2. água deionizada/ultrassom por 1 minuto ( 3 repetições)
3. acetona a 100°C/ultrassom por 1 minuto (3 repetições)
4. álcool etílico absoluto a 100°C/ultrassom por 1 minuto (3 repetições)
5. água deionizada /ultrassom por 2 minutos (6 repetições)
6. secagem das lâminas com nitrogênio super seco.

É importante ressaltar que todos os produtos químicos utilizados foram de grau eletrônico. As etapas orgânicas e inorgânicas para o procedimento completo da limpeza não foram utilizadas pela possível interferência na qualidade dos filmes poliméricos depositados, por isso não foram descritas neste trabalho.

## ANEXO C

### C.1 GRAVIMETRIA

#### C.1.1 Procedimento para o cálculo da área do filme polimérico

##### C.1.1.1 Para o papel

Recortou-se 3 áreas iguais à área de cada lâmina de silício onde foi depositada a solução polimérica. Em seguida esses pedaços foram pesados em balança com precisão  $10^{-5}$  g. Com a densidade aparente do papel ( $75 \text{ g/m}^2$ ) (fornecida pelo fabricante e confirmada através da gravimetria) foi possível calcular a área do papel ( $A_p$ ), que é a mesma do filme polimérico que foi depositado sobre o substrato ( $A_{fp}$ ) e do filme polimérico tratado por plasma ( $A_{ff}$ ).

$$dap = \frac{mp}{Ap} \quad \text{Equação C 1}$$

onde:

$dap$  = densidade aparente do papel ( $\text{g/cm}^2$ )

$mp$  = massa do papel (g)

$Ap$  = área do papel (cm)

#### C.1.2 Procedimento para cálculo da espessura dos filmes de PMMA antes e após a fluoração.

##### C.1.2.1 Antes da fluoração sobre o PMMA

Pesaram-se as lâminas de silício ( $ms$ ) antes do processo de deposição da solução polimérica. Com a deposição dos filmes por *Spin-Coating*, as lâminas de silício foram novamente pesadas após a evaporação total do solvente, foi feita uma subtração da massa

da lâmina de silício depositada com PMMA ( $m_{sp}$ ) e a massa da lâmina de silício para determinação da massa do filme polimérico ( $m_{fp}$ ).

$$m_{fp} = m_{sp} - m_s \quad \text{Equação C 2}$$

Usando a densidade do filme de PMMA ( $d_{PMMA^*}$ ), a massa do filme polimérico e o volume, pode-se determinar a espessura do filme depositado sobre o substrato de silício.

$$d_{pmma} = \frac{m_{fp}}{v} \quad \text{Equação C 3}$$

O volume  $v$  é dado por:

$$v = A_{fp} * e \quad \text{Equação C 4}$$

onde:

$A_{fp}$  = área do filme ( $\text{cm}^2$ )

$e$  = espessura do filme ( $\mu\text{m}$ )

Substituindo a equação C4 em C3, tem-se:

$$d_{pmma} = \frac{m_{fp}}{A_{fp} * e} \quad \text{Equação C 5}$$

assim:

$$e = \frac{mfp}{Afp * dpmma} \quad \text{Equação C 6}$$

### C.1.2.2 Após a fluoração por plasma sobre o PMMA

Após o processo de fluoração sobre os filmes de PMMA, as lâminas foram novamente pesadas para determinar a espessura dos filmes fluorados ( $mff$ ). Para isso, fez-se a subtração da massa da lâmina de silício depositada com PMMA + filme fluorado ( $mspf$ ) e da massa da lâmina de silício depositada com PMMA.

$$mff = mspf - msp \quad \text{Equação C 7}$$

Usando a densidade do polímero parcialmente fluorado (PVDF) ( $d_{FLUOR}^{**}$ ), a massa do filme polimérico fluorado e o volume, pode-se determinar a espessura do filme fluorado ( $eff$ ) formado sobre o filme de PMMA.

$$dfluor = \frac{mff}{v} \quad \text{Equação C 8}$$

Como  $Afp$  é igual à  $Aff$ , substituindo C4 em C8, tem-se:

$$eff = \frac{mff}{Aff * dfluor} \quad \text{Equação C 9}$$

\* densidade do PMMA: 1,19g/cm<sup>3</sup>.

\*\* densidade representativa do PVDF: 1,75-1,80 g/cm<sup>3</sup>.

Para conhecer a confiabilidade dos valores obtidos por gravimetria, foi feito um cálculo de propagação de erros. A partir desses cálculos, os valores obtidos apresentam um erro de cálculo de 5% para mais ou para menos.

## ANEXO D

### D.1 MODELO MATEMÁTICO SIMPLIFICADO

O objetivo de retirar os fatores pouco significativos do planejamento é a facilidade de obter dados ao utilizar a equação matemática simplificada dentro das condições de processo estudadas.

#### D.1.1 Ângulo de contato dos filmes obtidos no 1º estudo

Os resultados do teste p, nessas condições de processo são apresentados na Tabela D1. O coeficiente de determinação obtido neste planejamento foi de 0,91.

**Tabela D 1 - Efeitos estimados dos fatores pressão e tempo para a variável ângulo de contato,  $R^2=0,90822$ .**

	<i>efeito</i>	<i>desvio</i>	<i>t(2)</i>	<i>p</i>
Média Global	95,27	0,70	135,81	0,00
Pressão	9,57	1,52	6,31	0,02

Os resultados da Análise de Variância (ANOVA) com o teste F são mostrados na Tabela D2. Para a confiabilidade do método, foi feito um novo teste F, utilizando as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro (Equação D1), com os seus respectivos graus de liberdade, para obter o valor de F calculado.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MS_{\text{faj}}}{MS_{\text{ep}}} = \frac{2,78}{2,33} = 1,19$$

**Equação D 1**

O modelo matemático para o ângulo de contato em função das variáveis de processo do plasma: pressão e tempo é dado pela Equação D2. A representação do gráfico da Equação D2, na forma de curvas de nível, é visto na Figura D1.

**Tabela D 2 - Resultados da ANOVA para a variável ângulo de contato;  $R^2 = 0,90822$ .**

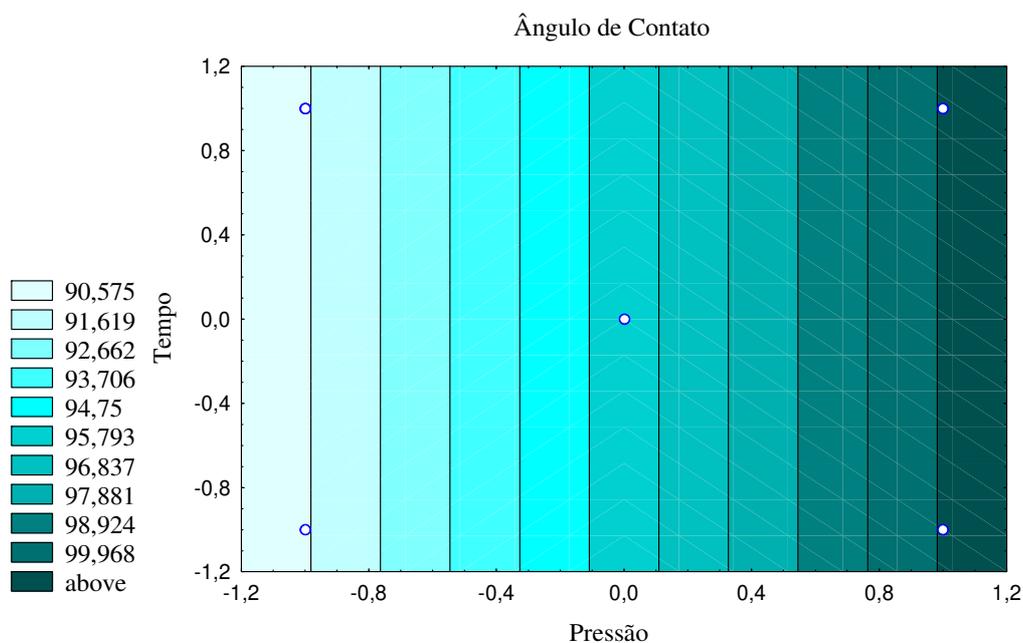
<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	137,28	1	137,28	49,38
Resíduo	13,87	5	2,78	
Falta de ajuste	6,98	3	2,33	
Erro Puro	6,89	2	3,45	
Total	151,15			

$$F_{1,5;0,95} = 6,61$$

$$F_{3,2;0,95} = 19,16$$

$$\hat{\text{ângulo}} = 95,27 + 4,78 * X_1$$

**Equação D 2**



**Figura D 1 - Curvas de nível para a variável resposta ângulo de contato. Níveis de pressão: (-1 = 0,1 torr), (0 = 0,3 torr), (+1 = 0,5 torr). Níveis de tempo: (-1 = 10 min), (0 = 15 min), (+1 = 20 min).**

### D.1.2 Espessura dos filmes fluorados obtidos no 2º estudo

Os efeitos das variáveis pressão e tempo sobre a espessura dos filmes fluorados são apresentados na Tabela D3. Os resultados da Análise de Variância (ANOVA), disponível na Tabela D4, mostram os valores do teste F.

**Tabela D 3 - Efeitos estimados dos fatores pressão e tempo para a variável resposta espessura dos filmes fluorados,  $R^2=0,81788$ .**

	<i>efeito</i>	<i>desvio</i>	<i>t(2)</i>	<i>p</i>
Média Global	0,64	0,04	16,21	0,00
(1) Pressão (L)	0,55	0,09	6,03	0,03
(2) Tempo (L)	0,58	0,09	6,27	0,02

**Tabela D 4 - Resultados da ANOVA para a variável espessura dos filmes;  $R^2 = 0,81788$ .**

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	1,27	2	0,64	16,00
Resíduo	0,29	8	0,04	
Falta de ajuste	0,25	6	0,04	
Erro Puro	0,04	2	0,02	
Total	1,56			

$$F_{2,8;0,95}=4,46$$

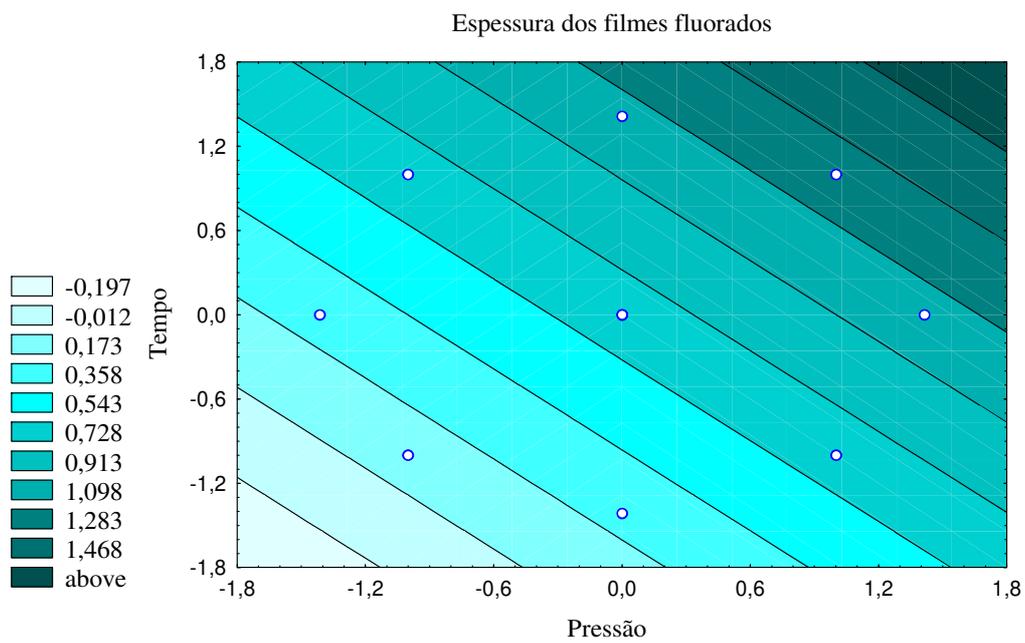
$$F_{6,2;0,95}= 19,33$$

Para comprovar que não há evidência de falta de ajuste significativa para o modelo, foi feito um novo teste usando as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro, obtendo-se um valor de F calculado ( $F= 2,0$ ) menor do que o valor tabelado. A Equação D3 representa o modelo obtido e estatisticamente significativo a 95% de confiança. Este modelo é em função das variáveis de processo pressão e tempo e aplicado dentro do intervalo dos níveis das variáveis de processo estudados. As curvas de nível da

Figura D2 foram obtidas com o modelo matemático dos efeitos das variáveis da Tabela D4, com a correlação de  $R^2=0,82$ .

$$espessura = 0,64 + 0,28 * X_1 + 0,29 * X_2$$

Equação D 3



**Figura D 2 - Curvas de nível para a variável resposta espessura dos filmes fluorados. Níveis de pressão: (- $\alpha$  = 0,217 torr), (-1 = 0,3 torr), (0 = 0,5 torr), (+1 = 0,7 torr), (+ $\alpha$  = 0,783 torr). Níveis de tempo: (- $\alpha$  = 15,86 min), (-1 = 20 min), (0 = 30 min), (+1 = 40 min), (+ $\alpha$  = 44,14 min).**

## ANEXO E

## E.1 ESPECTROS DE FTIR-ATR

## E.1.1 Primeiro estudo

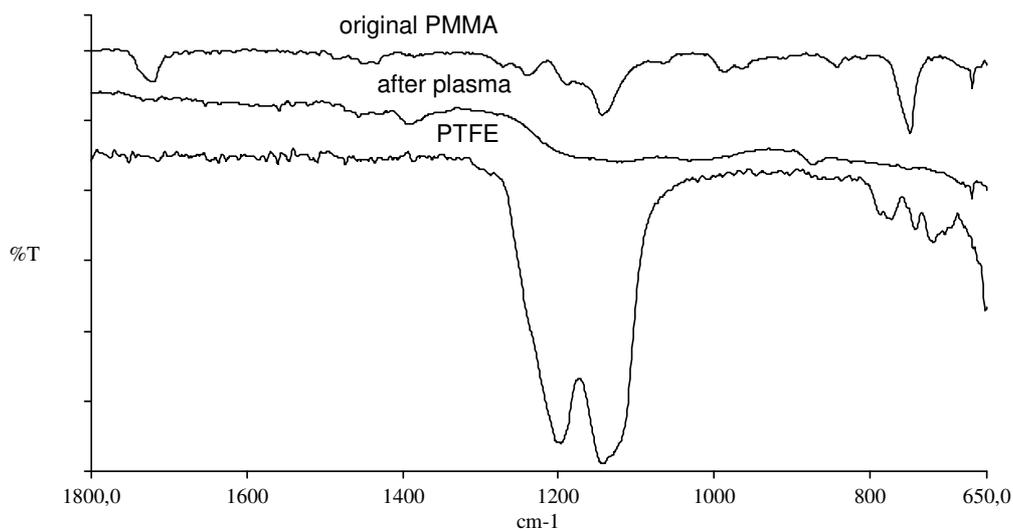


Figura E 1 - Espectro comparativo de FTIR-ATR da amostra original de PMMA, após a fluoração (condição 0,5 torr em 20 minutos) e de PTFE.

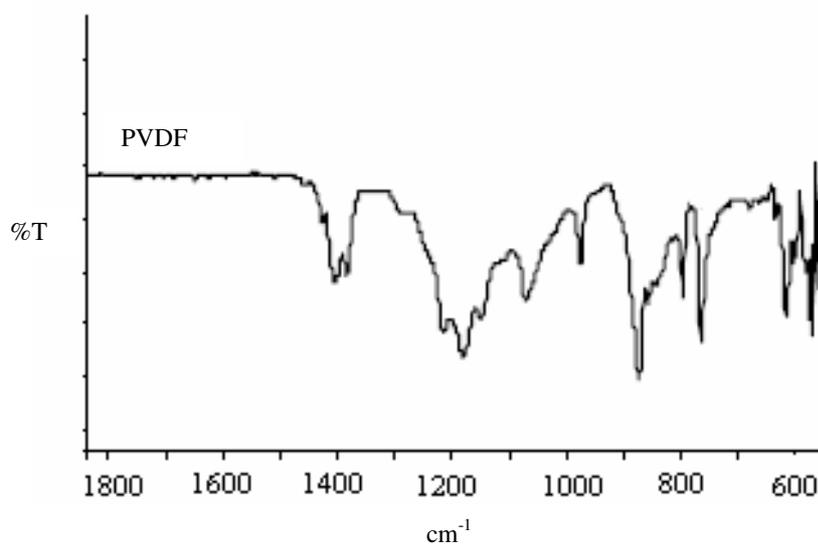


Figura E 2 – Espectro do PVDF.

## E.1.2 Segundo estudo

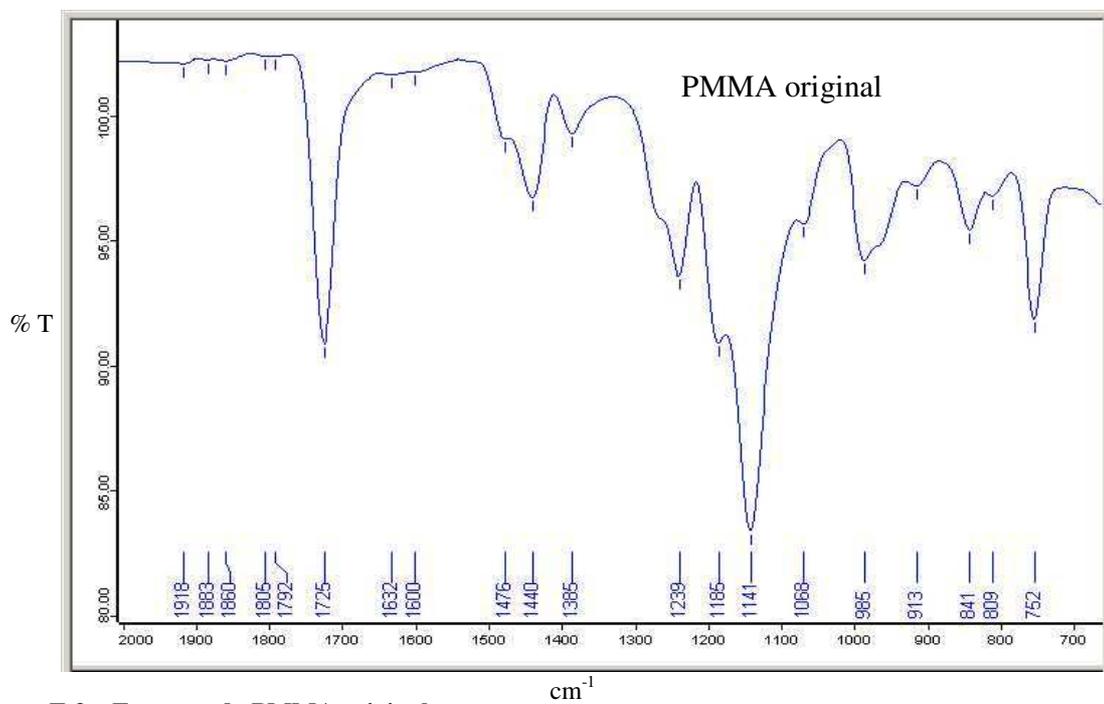


Figura E 3 – Espectro do PMMA original.

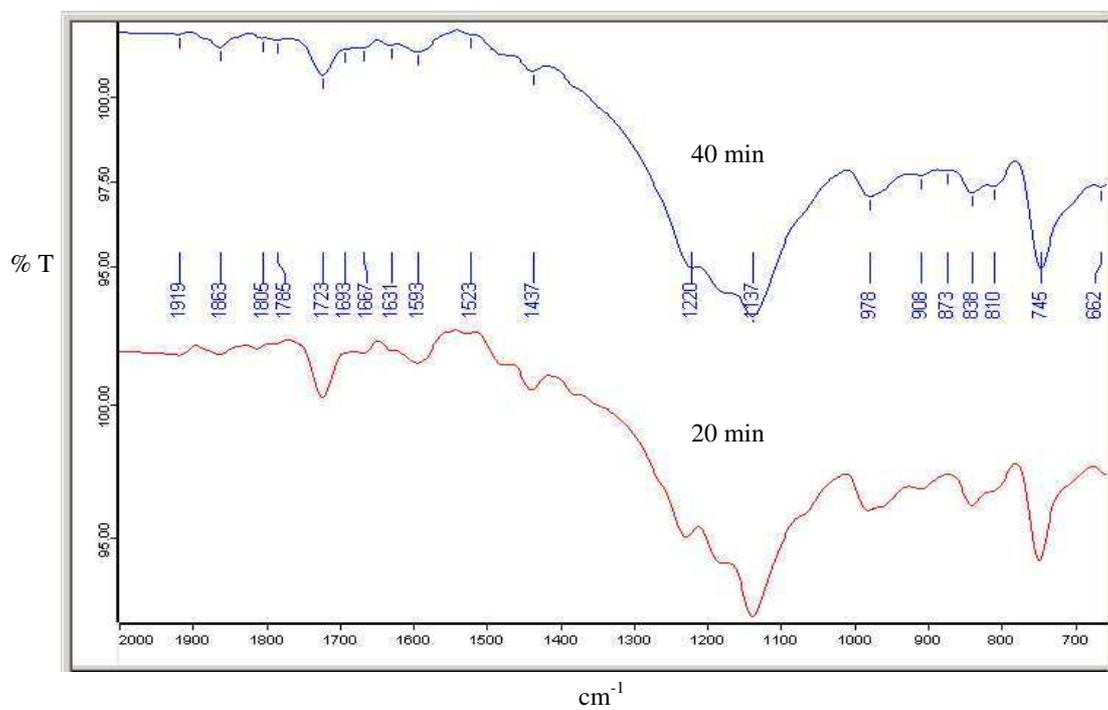


Figura E 4 – Espectro de FTIR-ATR das amostras fluoradas (0,3 torr em 20 e 40 minutos).

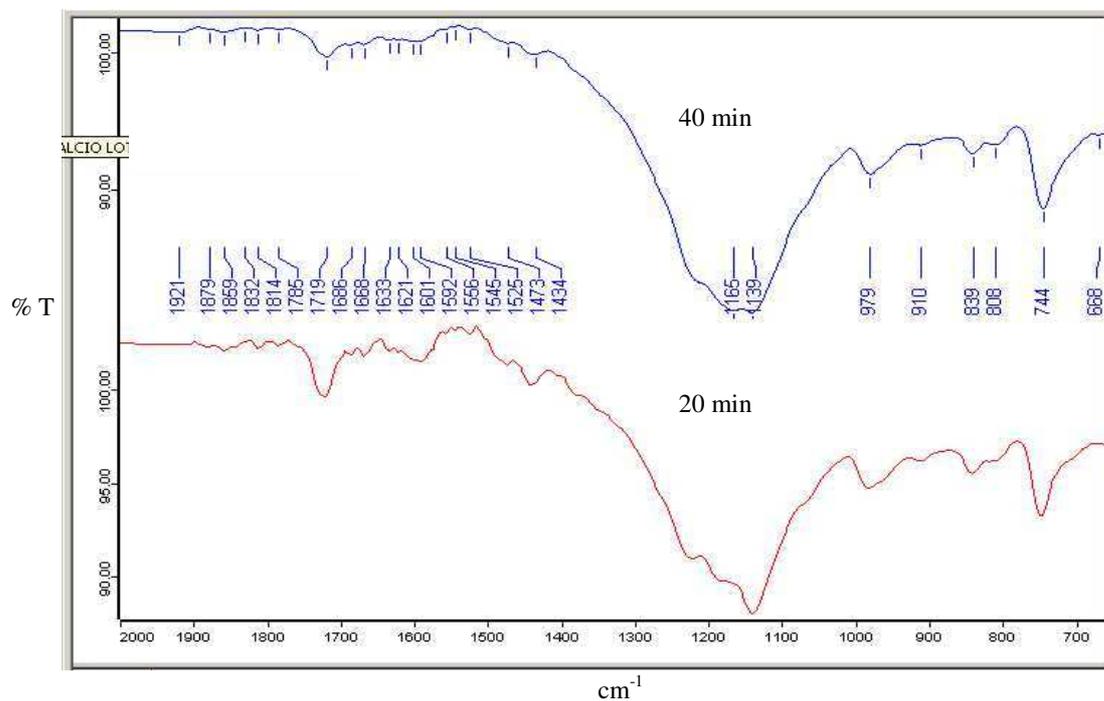


Figura E 5 - Espectro de FTIR-ATR das amostras fluoradas (0,7 torr em 20 e 40 minutos).