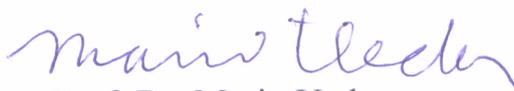


Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

**André Ricardo Marcondes**

**MODIFICAÇÃO DE FILME DE POLIIMIDA UTILIZADO EM  
APLICAÇÕES ESPACIAIS POR MEIO DE IMPLANTAÇÃO  
IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE NITROGÊNIO**

**Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:**



Prof. Dr. Mario Ueda  
Orientador



Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho  
Coorientador

Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava  
Pró-Reitor de Pós-Graduação

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
2017

## Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

### Divisão de Informação e Documentação

Marcondes, André Ricardo  
Modificação de filme de poliimida utilizado em aplicações espaciais por meio de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio/ André Ricardo Marcondes.

São José dos Campos, 2017.

250f.

Tese de doutorado – Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2017.  
Orientador: Prof. Dr. Mario Ueda

1. Poliimida 2. Polímeros 3. Implantação de íon. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Marcondes, André Ricardo. **Modificação de filme de poliimida utilizado em aplicações espaciais por meio de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio.** 2017. 250f. Tese de doutorado em Física – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: André Ricardo Marcondes

TÍTULO DO TRABALHO: Modificação de filme de poliimida utilizado em aplicações espaciais por meio de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2017

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

---

André Ricardo Marcondes

Rua Arnaldo Ricardo Monteiro, 147

CEP: 12245-110, São José dos Campos - SP

**MODIFICAÇÃO DE FILME DE POLIIMIDA UTILIZADO EM  
APLICAÇÕES ESPACIAIS POR MEIO DE IMPLANTAÇÃO  
IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE NITROGÊNIO**

**André Ricardo Marcondes**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Gilberto Petraconi Filho	Presidente	-	ITA
Prof. Dr.	Mario Ueda	Orientador	-	ITA
Prof. Dr.	Argemiro Soares da Silva Sobrinho	Coorientador	-	ITA
Prof. Dr.	Douglas Marcel Gonçalves Leite	Membro Interno	-	ITA
Prof. Dr.	Rogério de Moraes Oliveira	Membro Externo	-	INPE
Profa. Dra.	Leide Lili Gonçalves de Silva Kostov	Membro Externo	-	FATEC

**ITA**

Dedico este trabalho àqueles que estão sempre ao meu lado,  
em especial à minha Mãe Neusa Helena, à minha esposa Lourdes,  
aos meus filhos Gabriela e Augusto Ricardo  
e à minha neta Carolina que completa um ano de vida.

## Agradecimentos

Aos meus pais, em primeiro lugar, pela posição que ocupam em minha vida.  
À minha esposa Lourdes pelo amor e companheirismo ao longo de trinta anos.

Aos meus filhos Gabriela e Augusto Ricardo pelo estímulo e motivação que representam em minha vida.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Mario Ueda e Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho pela orientação, esforço, apoio e compreensão demonstrados ao longo de todo o desenvolvimento dos trabalhos.

À Dra. Carina Barros Mello pelos tratamentos realizados no sistema 3IP&D com PVD Ionizado.

À Dra. Nazir Monteiro dos Santos pelo apoio nas análises dos dados de XPS

À M<sup>a</sup>. Renata Rapuano pelo auxílio na obtenção dos dados de FTIR.

Ao Prof. Dr. João Paulo Barros Machado do LABAS/INPE e ao Prof. Dr. Walter Miyakawa do IEAv por suas contribuições na obtenção das imagens de AFM.

À colega Maria Lúcia Brison pelo auxílio na obtenção dos dados de MEV, EDS e MEV-FEG

Ao Prof. Dr. José Osvaldo Rossi por sua contribuição na realização das medidas de tensão de ruptura.

À colega Cristiane Stegemann pelo auxílio na operação do goniômetro do ITA.

A todos os demais professores e colegas do ITA que estiveram comigo nas aulas, estudos, provas, pesquisas e discussões ao longo desses cinco anos.

*“A satisfação está no esforço e não apenas na realização final”.*

(Mahatma Gandhi)

## Resumo

Este trabalho apresenta os resultados de deposição de camada de óxido de silício sobre filme de poliimida aluminizada (Kapton<sup>®</sup>), por meio de *magnetron sputtering* ionizado (iPVD), como um potencial meio de proteção do Kapton contra a erosão em ambiente espacial. O trabalho apresenta também os resultados do estudo das modificações de superfície promovidas no Kapton por meio de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) de nitrogênio como um meio de preparação da superfície do polímero para processos posteriores de deposição de filmes como, por exemplo, o óxido de silício por iPVD. Os tratamentos por 3IP são realizados e estudados com o uso de dois tipos de porta-amostras: cilíndrico e tubular, que representam o uso de dois tratamentos 3IP distintos e com densidades de plasma diferentes. Em função da remoção indesejável da camada de alumínio do filme de Kapton em alguns tratamentos, tratamentos 3IP assistidos por malha metálica são estudados como solução do problema e os resultados desses tratamentos são comparados com os resultados do tratamento sem o uso da malha metálica. Alguns tratamentos 3IP com suporte tubular são realizados com o uso de campo magnético e os resultados do confinamento magnético dos elétrons na modificação superficial do Kapton são estudados e comparados com os resultados dos tratamentos sem o uso de campo magnético. As amostras de Kapton resultantes dos tratamentos iPVD e 3IP são analisadas quanto às modificações das propriedades físicas, químicas, ópticas e elétricas. De um modo geral, a deposição de filme de óxido de silício parece não alterar as propriedades termo-ópticas características do Kapton. Mas as análises do filme depositado por iPVD indicaram possível problema de aderência do filme, razão pela qual identificou-se a necessidade de tratamento prévio da superfície do Kapton, por meio do tratamento 3IP. Os diversos tratamentos 3IP realizados mostraram que os tratamentos com o uso de malha metálica são melhores quanto à manutenção das propriedades termo-ópticas do material, além de evitar o problema de degradação do filme de alumínio. Os tratamentos em plasma menos denso resultaram em diminuição da rugosidade da superfície do Kapton, enquanto os tratamentos em plasmas mais denso resultaram em aumento da rugosidade. O estudo mostra que os diversos tratamentos 3IP analisados promoveram significativas modificações físicas, químicas e estruturais na superfície do Kapton, sendo que os tratamentos com maior ciclo de trabalho (*duty cycle*) e maior densidade de plasma são os que parecem promover maiores modificações na superfície e nas propriedades do Kapton. O estudo

também demonstrou que o tratamento 3IP, de um modo geral, aumenta a energia livre de superfície do Kapton e também sua rigidez à ruptura superficial do dielétrico, dois resultados que apresentam vantagens quanto ao tratamento posterior do Kapton por deposição de filme de óxido de silício e quanto ao desempenho elétrico do Kapton no espaço. Outros resultados que são apresentados referem-se ao entendimento dos fenômenos envolvidos no carregamento eletrostático do polímero e à alteração temporal das modificações químicas da superfície do polímero após o tratamento 3IP.

## Abstract

*This work presents the results of deposition of silicon oxide layer on aluminized polyimide film (Kapton™) by means of ionized magnetron sputtering (iPVD). The silicon oxide layer is known as a promising protection layer of the Kapton against space erosion. The work also presents the study results of the surface modification in the Kapton by means of nitrogen plasma immersion ion implantation (PIII), which was used as a preparation of the Kapton for a subsequent film deposition process, as the iPVD of silicon. The PIII treatments are performed and studied by means of two types of sample holder, a cylindrical one, and a tubular one, what means that the samples are treated by two different PIII treatments, each one with a distinct plasma density. Due to the undesirable removal of the aluminum layer of the pristine Kapton, mesh assisted PIII treatments are studied as a solution to the problem and their results are compared to the results of the PIII treatments without the mesh. Some PIII treatments with tubular support are conducted with the use of magnetic field and the results of the magnetic confinement of the electrons in the surface modification of the Kapton are studied and compared with the results of the treatments without the use of the magnetic field. The Kapton samples resulting from the iPVD and PIII treatments are analyzed for changes in the physical, chemical, optical and electrical properties. In general, the deposition of a silicon oxide film does not appear to alter the characteristic optical properties of Kapton. However, the analyses of the film deposited by iPVD have indicated a possible problem of adhesion of the film, which is why we identified the need for pretreatment of the Kapton surface, with 3IP treatment being chosen. The various PIII treatments performed have shown that the treatments with the use of mesh are better for keeping unchanged the thermo-optical properties of the material, besides avoiding the problem of the degradation of the aluminum film. Less dense plasma treatments resulted in decreased Kapton surface roughness while denser plasma treatments resulted in increased roughness. The study shows that the various PIII treatments studied have promoted significant physical, chemical and structural changes in the Kapton surface, and the treatments with higher duty cycle and higher plasma density seem to promote greater modifications in the surface and in the properties of the Kapton. The study has also shown that the PIII treatment generally increases the free surface energy of Kapton and also its rigidity to the surface rupture of the dielectric, two results that present*

*advantages regarding the later treatment of Kapton by deposition of silicon oxide film and about Kapton's electrical performance in space. Other results that are presented refer to the understanding of the phenomena involved in the electrostatic charging of the polymer surface and the temporal alteration of the chemical modifications of the surface of the polymer after the PIII treatment.*

## Lista de Abreviaturas e Siglas

3IP&D	Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
DC	<i>Direct Current</i>
ECR	<i>Electron Cyclotron Resonance</i>
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
FEP	<i>Fluorinated Ethylene Propylene</i>
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
ICP	<i>Inductively coupled plasma</i>
IIP ou 3IP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
iMS	<i>Ionized Magnetron Sputtering</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
iPVD	<i>Ionized Physical Vapor Deposition</i>
LABAP	Laboratório Associado de Plasma
LEO	<i>Low Earth Orbit</i>
LIT	Laboratório de Integração e Teste
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MLI	<i>Multilayer Insulation</i>
MS	<i>Magnetron Sputtering</i>
OA	Oxigênio Atômico
ODA	<i>4,4'-oxydianiline</i>
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
PI	Poliimida

PMDA	<i>Pyromellitic dianhydride</i>
PVC	<i>Polyvinil Chloride</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
RF	Rádio Frequência
SFE	<i>Surface Free Energy</i>
SRIM	<i>Stopping and Range of Ions in Matter</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TRIM	<i>Transport of Ions in Matter</i>
UR	Umidade Relativa
UV	Ultravioleta
VUV	Ultravioleta de Vácuo
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

## Lista de Símbolos

$A_w$	Absorção de radiação eletromagnética como função da frequência
$\vec{E}$	Vetor campo elétrico
$h$	Constante de Planck
$I_0$	Intensidade da luz incidente
$I_r$	Intensidade da luz refletida
$Ra$	Rugosidade superficial média
$Rms$	Rugosidade quadrática média
$R_w$	Refletância de radiação eletromagnética como função da frequência
$Tg$	Temperatura de transição vítrea
$T_w$	Transmitância de radiação eletromagnética como função da frequência
$w$	Frequência em geral
$w_{pe}$	Frequência de plasma
$\alpha$	Absorção solar
$\gamma_l$	Energia livre da superfície de um líquido
$\gamma_s$	Energia livre de superfície de um sólido
$\gamma_{SE}$	Coefficiente de emissão de elétrons
$\gamma_{sl}$	Energia livre da interface sólido-líquido
$\varepsilon$	Autovalor da energia de ligação de um elétron no átomo
$\varepsilon_H, \varepsilon_\lambda$	Emissividade térmica no infravermelho
$\varepsilon_w$	Absortividade de radiação eletromagnética como função da frequência
$\theta$	Ângulo
$\lambda$	Comprimento de onda
$\lambda_D$	Comprimento de Debye

- $\mu_i$  Momento de dipolo elétrico
- $\nu$  Frequência da partícula ou radiação

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>1.1</b>	<b>Motivação .....</b>	<b>17</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>21</b>
<b>1.3</b>	<b>Organização do Trabalho .....</b>	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>23</b>
<b>2.1</b>	<b>Polímeros, Poliimida e o Ambiente Espacial.....</b>	<b>23</b>
2.1.1	Polímeros .....	23
2.1.2	Poliimida.....	27
2.1.3	Poliimida e o Ambiente Espacial .....	31
<b>2.2</b>	<b>Plasmas e Tratamentos a Plasma .....</b>	<b>38</b>
2.2.1	Plasmas .....	38
2.2.2	Deposição por PVD Ionizado .....	44
2.2.3	Implantação Iônica por Imersão em Plasma.....	48
2.2.4	Implantação Iônica em Polímeros: Aspectos Químicos .....	58
2.2.5	Implantação Iônica em Polímeros: Propriedades Elétricas .....	64
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>67</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>67</b>
<b>3.2</b>	<b>Aparato Experimental.....</b>	<b>68</b>
3.2.1	Deposição de Óxido de Silício por meio de PVD Ionizado .....	68
3.2.2	Tratamento por Implantação Iônica por Imersão em Plasma .....	71
<b>3.3</b>	<b>Técnicas de Caracterização .....</b>	<b>82</b>
3.3.1	Medidas de Propriedades Termo-Ópticas.....	82
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) .....	83
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG).....	84
3.3.4	Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	84
3.3.5	Difração de Raios X (DRX) .....	85
3.3.6	Perfilometria Ótica .....	85
3.3.7	Espectroscopia Raman.....	85
3.3.8	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	86
3.3.9	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) .....	86

3.3.10	Medida de Energia Livre de Superfície .....	87
3.3.11	Medida de Tensão de Ruptura Superficial .....	88
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>97</b>
<b>4.1</b>	<b>Deposição de Óxido de Silício por meio de PVD Ionizado.....</b>	<b>97</b>
4.1.1	Amostras Tratadas .....	97
4.1.2	Resultados.....	98
<b>4.2</b>	<b>Tratamento por Implantação Iônica por Imersão em Plasma .....</b>	<b>109</b>
4.2.1	Amostras Tratadas Com o Uso de Porta-Amostra Cilíndrico .....	109
4.2.2	Amostras Tratadas em Suporte Tubular Metálico .....	155
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>201</b>
<b>5.1</b>	<b>Deposição de Óxido de Silício por meio de PVD Ionizado.....</b>	<b>201</b>
<b>5.2</b>	<b>Tratamento por Implantação Iônica por Imersão em Plasma .....</b>	<b>201</b>
5.2.1	Amostras Tratadas Com o Uso de Porta-Amostra Cilíndrico (plasma de baixa densidade por descarga luminescente) .....	201
5.2.2	Amostras Tratadas em Suporte Tubular Metálico (plasma de alta densidade por descarga de catodo oco).....	203
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>206</b>
	<b>PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>207</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>209</b>
	<b>APÊNDICE A - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) / ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS) .....</b>	<b>216</b>
	<b>APÊNDICE B - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG) .....</b>	<b>220</b>
	<b>APÊNDICE C - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) .....</b>	<b>221</b>
	<b>APÊNDICE D - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....</b>	<b>226</b>
	<b>APÊNDICE E - PERFILOMETRIA ÓTICA .....</b>	<b>231</b>
	<b>APÊNDICE F - ESPECTROSCOPIA RAMAN .....</b>	<b>233</b>
	<b>APÊNDICE G - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....</b>	<b>237</b>
	<b>APÊNDICE H - ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS) .....</b>	<b>243</b>
	<b>APÊNDICE I - MEDIDA DE ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE .....</b>	<b>248</b>

# 1 Introdução

## 1.1 Motivação

Polímeros são utilizados atualmente em várias aplicações em sistemas espaciais, tais como revestimentos de controle térmico, adesivos, fitas, compostos de encapsulamento, materiais de amortecimento, vedantes e em isolamento térmico em estruturas de compósitos. Os tipos de polímeros tipicamente utilizados no espaço incluem polisiloxanos (silicones), epóxis, poliuretanos, poliésteres, acetais, acrílicos, poliamidas, fluorocarbonos e poliimidas.

A isolamento térmico de sistemas espaciais é comumente feita por meio de mantas isolantes, que compõem o chamado sistema de controle térmico passivo. As mantas isolantes utilizadas em sistemas espaciais são constituídas de várias camadas de filmes isolantes, metalizados em uma ou em ambas as faces, e têm a função de regular as trocas de calor entre o interior do sistema espacial e o espaço exterior, mantendo a temperatura dos equipamentos embarcados dentro de limites de temperatura especificados, normalmente entre 5 e 40°C [1]. Geralmente, a face externa da manta isolante, a que fica em contato direto com o ambiente espacial, é composta de um polímero metalizado, comumente a poliimida metalizada com alumínio em uma das faces. Polímeros são, em geral, susceptíveis à degradação quando em contato com os vários agentes agressivos presentes no ambiente espacial. Dentre esses agentes destacam-se, em ambiente de baixa órbita, abaixo de mil quilômetros, o oxigênio atômico (OA), a radiação ultravioleta, a ciclagem térmica com extremos de temperaturas de -120°C a +120°C, e micrometeoritos e detritos espaciais. Em ambiente de órbita média, entre mil e 35 mil quilômetros, e em alta órbita, acima de 35 mil quilômetros, a presença de OA se torna sensivelmente reduzida (a 100 quilômetros de altitude a concentração de OA é de cerca de  $10^{14} \text{ m}^{-3}$  e a 900 quilômetros a concentração cai para até  $10^8 \text{ m}^{-3}$ , dependendo da intensidade da atividade solar [2]). Em ambiente de média e, principalmente, de alta órbita, outro agente bastante agressivo, especialmente aos materiais poliméricos em contato direto com o espaço, é constituído das chamadas partículas energéticas carregadas, também conhecidas por radiação ionizante, uma vez que ionizam átomos do material à medida que passam através do mesmo. Tal radiação é composta de elétrons, prótons e fótons de alta energia tais como raios X e raios Gama. As principais fontes de radiação ionizante são os raios cósmicos galácticos, as erupções solares e as partículas presas no cinturão de radiação da Terra. Polímeros sujeitos

à radiação ionizante sofrem degradação acelerada de suas propriedades funcionais e estruturais, incluindo erosão, perda de massa e alteração de características termo-ópticas, essa última comprometendo diretamente a função principal do elemento de controle térmico que é a de regular a absorção e a perda de calor pelo sistema espacial.

A poliimida na forma de filme, mais conhecida comercialmente como Kapton<sup>®</sup> (marca registrada DuPont), é um material amplamente utilizado na confecção de mantas multicamadas isolantes (do inglês *multilayer insulation* ou MLI) devido à combinação única de propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, que tornam esse material especialmente adequado para resistir ao ambiente espacial. Por ser um material mecânica e termicamente muito resistente (a poliimida suporta até 400°C sem apresentar degradação de propriedades) e por apresentar propriedades termo-ópticas adequadas aos projetos de mantas de isolamento térmica, ou seja, valores de emissividade no infravermelho e absorção solar que permitem a confecção de mantas com espessuras otimizadas, a poliimida, na forma de filme, tem sido amplamente utilizada como camada externa dos MLI's. A Figura 1.1 ilustra a composição de uma manta de MLI e sua utilização em um satélite.

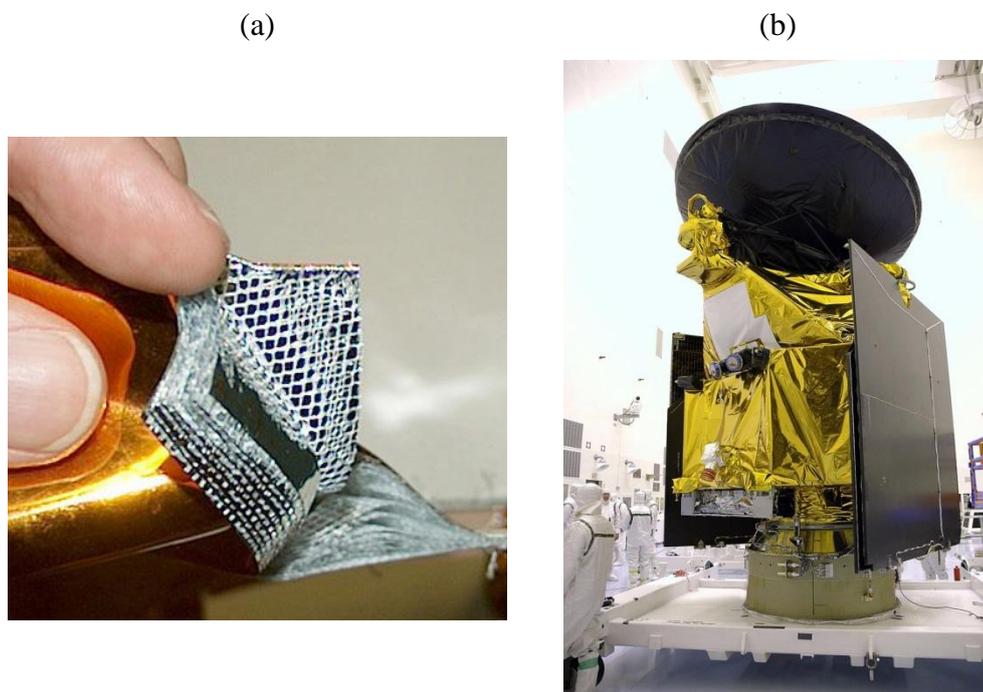


Figura 1.1 - (a) foto do perfil de uma manta multicamada isolante onde se pode ver o Kapton, em dourado, compondo a camada mais externa da manta (<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1892822>); (b) MLI revestindo a parte exterior de um satélite (<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=251122>).

Ainda que termicamente estável nas faixas de temperaturas que encontra no ambiente espacial e mecanicamente resistente o suficiente para suportar o manuseio durante as etapas de confecção e montagem da manta no sistema espacial, a poliimida apresenta degradação de propriedades ao longo de sua vida útil no espaço. Em ambiente de baixa órbita, a poliimida é atacada pelo oxigênio atômico que colide com os sistemas espaciais em velocidades elevadas, o que se traduz por choques com energia de impacto da ordem de  $4,5 \text{ eV} \pm 1 \text{ eV}$  em uma órbita de 400 quilômetros, resultando em uma taxa de erosão da poliimida de aproximadamente  $3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{átomo}$  [3]. A maioria dos polímeros tem taxas de erosão por OA entre 1 e  $4 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{átomo}$  [4]. Materiais que apresentam taxas de erosão na faixa de  $10^{-24} \text{ cm}^3/\text{átomo}$  não são considerados adequados para uso em ambiente de baixa órbita.

Os polímeros, em geral, são susceptíveis à degradação devido à radiação ultravioleta proveniente do sol. Entretanto, o Kapton apresenta poucas mudanças em suas propriedades quando exposto a esse tipo de radiação [3].

Em ambiente de média e alta órbita, o principal agente agressivo ao Kapton é a radiação ionizante. Essa radiação interage com os núcleos atômicos e nuvens eletrônicas, sem uma interação específica com determinados tipos de ligações químicas, como ocorre com a radiação ultravioleta [3]. A radiação ionizante, à medida que se acumula no material polimérico, promove a degradação de suas propriedades físicas e mecânicas. O Kapton, como camada mais externa dos MLIs, recebe, ao longo de sua vida útil no espaço, doses de radiação ionizante que tendem a endurecê-lo, devido à formação de ligações cruzadas entre as moléculas, e a torná-lo quebradiço, devido ao processo de cisão das macromoléculas. A radiação ionizante no espaço também dá origem a outro importante fenômeno característico de materiais dielétricos: o carregamento eletrostático. A concentração localizada de cargas leva à ocorrência de descargas eletrostáticas que podem danificar tanto o material onde tais cargas se acumulam quanto outros materiais, componentes e equipamentos adjacentes.

O plasma de baixa densidade que se forma em volta de sistemas espaciais também causa a acumulação de cargas, normalmente negativas, nas superfícies. Os elétrons possuem, em geral, maior energia térmica do que os íons e tendem a impactar em todas as superfícies, enquanto os íons tendem a impactar apenas nas superfícies frontais em relação ao movimento. Esse acúmulo de cargas leva à formação de campos elétricos que, ao atingirem determinada intensidade, podem levar à ocorrência de descargas eletrostáticas danosas ao sistema espacial.

Diante dos vários modos e mecanismos de degradação aos quais o Kapton está sujeito nas aplicações espaciais, diversos experimentos e pesquisas têm sido realizados nas últimas

décadas visando-se a melhoria do desempenho do Kapton, principalmente quanto ao aumento da:

- i. Resistência à erosão em presença do oxigênio atômico.
- ii. Rigidez dielétrica superficial.

O custo do desenvolvimento de novos materiais poliméricos para uso no espaço é geralmente elevado em função da restrição imposta por um conjunto de propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas que devem ser otimizadas dentro de intervalos, muitas vezes, incompatíveis entre si. Assim, tem havido ao longo das últimas décadas um interesse crescente em processos de modificação de superfície que possam melhorar o desempenho de polímeros que já possuem um relevante histórico em aplicações espaciais, como é o caso do Kapton.

Os processos de modificação de superfície desenvolvidos até o presente têm-se concentrado em duas grandes categorias [14]:

- i. Processos para proteção de materiais, filmes e estruturas.
- ii. Processos que visam à modificação ou a criação de novas propriedades funcionais nas superfícies tratadas.

No primeiro caso, um dos processos adotados para a proteção de materiais poliméricos dos agentes agressivos do espaço tem sido a aplicação de uma camada protetiva inorgânica de óxido de silício ou alumínio. Métodos físicos e químicos de deposição e/ou formação dessa camada de óxido sobre o Kapton têm sido adotados. Tais camadas são, usualmente, pouco reativas em presença do oxigênio atômico, mas, devido à ciclagem térmica estressante no espaço, tais camadas têm, muitas vezes, apresentado problemas de rachadura e lascamento devido às diferenças de coeficiente de expansão térmica entre o substrato (Kapton) e a camada protetora de óxido, fazendo com que o Kapton fique, com o tempo, progressivamente exposto ao oxigênio atômico e ao processo de erosão.

No segundo caso, temos, dentre outros, os processos de implantação iônica que visam promover modificações estruturais e funcionais na superfície do Kapton por meio da implantação de íons. Neste caso, a implantação pode se dar por meio de feixe de íons ou por implantação iônica por imersão em plasma (IIIP ou 3IP).

O processo 3IP se constitui numa técnica relativamente nova para a realização de implantação de íons em diversos tipos de substratos, incluindo materiais dielétricos. Essa técnica apresenta vantagens técnicas e econômicas sobre a implantação por feixe de íons. O processo 3IP pode ser ainda combinado com processos de deposição para se realizar um processo de implantação iônica por imersão em plasma e deposição (3IP&D).

Processos de tratamento por 3IP e 3IP&D são processos em uso corrente em diversos laboratórios no Brasil, incluindo o Laboratório Associado de Plasma (LABAP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Alguns estudos envolvendo filmes de Kapton sem a presença da camada de alumínio têm sido conduzidos no LABAP com vistas às aplicações espaciais do Kapton [5,6,7,8]. Entretanto, nenhum estudo tem sido feito até o presente utilizando-se o tratamento 3IP do Kapton aluminizado.

Tendo-se em vista que o filme de Kapton aluminizado em uma das faces é o tipo de filme mais amplamente utilizado nos MLIs dos satélites integrados e testados pelo INPE, identificou-se a possibilidade do estudo da influência do tratamento 3IP nas propriedades do Kapton aluminizado em uma das faces, com vistas à possibilidade de melhoria de suas propriedades, especialmente aumento da resistência à erosão por oxigênio atômico e diminuição da ocorrência de descargas eletrostáticas na superfície do filme.

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem os seguintes objetivos:

- i. Estudar o efeito do tratamento 3IP de nitrogênio na morfologia, estrutura, composição química, energia de superfície e rigidez dielétrica superficial do filme de Kapton aluminizado.
- ii. Estudar a viabilidade da aplicação de camada de óxido de silício pelo processo de Deposição Física de Vapor Ionizado (iPVD, do inglês *Ionized Physical Vapour Deposition*) como camada protetora para o Kapton aluminizado.
- iii. Avaliar o efeito do tratamento 3IP e do tratamento por iPVD nas propriedades termo-ópticas de Kapton aluminizado.
- iv. Estudar o fenômeno de degradação do filme de alumínio presente no Kapton submetido ao tratamento 3IP e encontrar meios de evitar essa degradação.

### 1.3 Organização do Trabalho

Este trabalho está dividido em seis capítulos.

O capítulo 1 traz a introdução ao trabalho, apresentando sua motivação, objetivos e organização.

No capítulo 2 são apresentados os principais conceitos que fornecem a base teórica para o entendimento do trabalho. São apresentados os conceitos relativos à constituição dos polímeros e a influência do ambiente espacial e da implantação de íons sobre esse tipo de material. São apresentados também os conceitos envolvidos nas técnicas de tratamento adotadas: o tratamento 3IP e o PVD ionizado.

No capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados, os sistemas de tratamento e os procedimentos experimentais adotados.

No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais obtidos e a discussão dos mesmos com base na revisão bibliográfica apresentada no capítulo 2.

O capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho em conformidade com os resultados obtidos.

O capítulo 6 é dedicado às sugestões para trabalhos futuros, em continuidade ao trabalho apresentado nesta tese.

Nos Apêndices A a I são apresentados os conceitos teóricos necessários para o entendimento das técnicas de caracterização e medição utilizadas, bem como de seus resultados.

## 2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os conceitos teóricos relacionados aos assuntos envolvidos neste trabalho. São apresentados os princípios fundamentais a respeito de polímeros e sua utilização no ambiente espacial, a respeito de plasmas e dos tratamentos por implantação iônica por imersão em plasma e por deposição física de vapor ionizada. Os conceitos teóricos necessários para o entendimento das técnicas de medição e caracterização utilizadas: microscopia de força atômica (AFM), perfilometria ótica, difração de Raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), goniometria, medição de propriedades termo-ópticas e medição de tensão superficial de ruptura de dielétrico, são apresentados nos Apêndices A a I.

### 2.1 Polímeros, Poliimida e o Ambiente Espacial

#### 2.1.1 Polímeros

Um polímero é uma macromolécula composta de muitas unidades que se repetem, os chamados monômeros (do grego *mono*, “um” e *meros*, "parte"). A massa molar de um polímero é, em geral, elevada (acima de dez mil, podendo chegar a dez milhões [10]). O comprimento das macromoléculas e o tipo de grupo funcional presente no monômero são determinantes das propriedades dos polímeros. Polímeros são sintetizados, majoritariamente, a partir do petróleo.

Em uma macromolécula, a ligação intramolecular predominante é a chamada ligação covalente. Entre macromoléculas de cadeias distintas, ou mesmo entre segmentos de uma mesma cadeia, aparecem forças secundárias fracas, chamadas intermoleculares, que aumentam de intensidade com a presença de grupos polares (aqueles formados por átomos de eletronegatividade diferentes) e diminuem com o aumento da distância entre as macromoléculas. Átomos da família dos halogênios (flúor, cloro, bromo, iodo) e também átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre são mais eletronegativos que o átomo de carbono e, quando presentes na macromolécula, tornam-na polar. As forças intermoleculares mais

comuns são as chamadas Forças de van der Waals, normalmente oriundas de uma interação dipolo-dipolo, um dipolo induzido ou uma ponte de hidrogênio. A Figura 2.1 ilustra a formação de uma força intermolecular do tipo dipolo-dipolo.

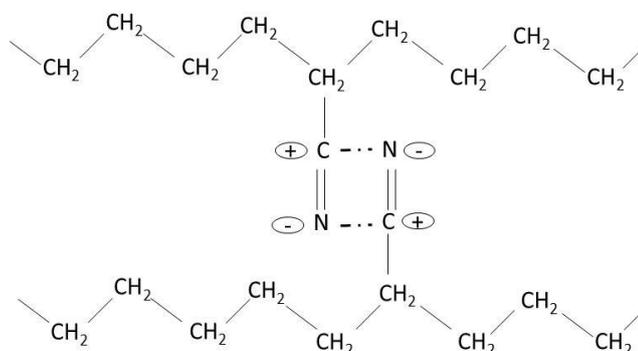


Figura 2.1 – Interação entre dois dipolos permanentes da poliacrilonitrila PAN [10]. O átomo de nitrogênio é mais eletronegativo que o átomo de carbono e atrai para si os elétrons da ligação carbono-nitrogênio, ficando com carga mais negativa e deixando o carbono com carga mais positiva.

O número de pontos reativos de uma molécula define sua funcionalidade. Somente monômeros constituídos de moléculas que são, ao menos, bifuncionais podem produzir polímeros. A polimerização de monômeros bifuncionais leva à formação de polímeros com cadeias de macromoléculas lineares, as quais tendem a dobrar sobre si mesmas, criando uma estrutura em forma de novelo. Polímeros lineares são, em geral, termoplásticos, ou seja, apresentam a propriedade de plasticidade, ou capacidade de amolecimento e moldagem, acima de sua temperatura de transição vítrea, sem degradação de suas propriedades após o resfriamento. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é a temperatura (ou faixa de temperatura) na qual um material amorfo ou semicristalino passa de um estado duro e frágil (vítreo) para um estado viscoso ou emborrachado. Moléculas polifuncionais (funcionalidade  $\geq 3$ ) produzem uma rede tridimensional característica dos polímeros termorrígidos, ou seja, aqueles que normalmente se degradam antes de atingir a  $T_g$ . A presença de grande número de ligações cruzadas entre cadeias é uma característica dos polímeros termorrígidos. Tais ligações são covalentes e tendem a se romper quando o polímero é aquecido acima de sua  $T_g$ , razão pela qual o polímero termorrígido sofre degradação de suas propriedades acima dessa temperatura.

Os polímeros são classificados com relação à estrutura do estado sólido em amorfos, semicristalinos e cristalinos, dependendo de como as cadeias moleculares estão organizadas. Quanto mais alinhados os segmentos de cadeia em um arranjo tridimensional perfeito, mais cristalina é a estrutura do polímero. Em termos práticos, assume-se que existem apenas duas fases bem definidas em qualquer polímero: a fase amorfa e a fase cristalina. O grau de cristalinidade de um polímero depende da quantidade, em volume, de regiões cristalinas, de regiões amorfas e de regiões intermediárias (regiões de transição entre as fases amorfa e cristalina). Polímeros que não apresentam qualquer região cristalina são classificados como amorfos. A morfologia de um polímero é crucial na determinação de suas propriedades, bem como na determinação do movimento molecular que ocorre no interior do mesmo.

A cristalinidade de um polímero é fortemente determinada pela linearidade de suas moléculas. Quanto mais lineares as macromoléculas, mais cristalino tenderá a ser o polímero. E se houver ramificações nas macromoléculas, quanto menores os grupos ramificados, maior será a cristalinidade. A maior parte das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos depende do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Maior cristalinidade significa maiores temperaturas de fusão e de transição vítrea, maior resistência química, maior resistência à abrasão e maior estabilidade dimensional [10].

A morfologia dos cristais poliméricos possui dois modelos. Um deles é o modelo da micela franjada, no qual se assume que os polímeros semicristalinos são constituídos de duas fases distintas: cristalitos pequenos, da ordem de 100 nm, dispersos numa matriz amorfa. O modelo sugere a ocorrência de ‘cristalitos fibrilares’ que podem crescer tanto paralela quanto perpendicularmente ao eixo da cadeia. Cada eixo passa, tipicamente, através de vários cristalitos e pequenos cristalitos podem ser assim conciliados com cadeias longas [11]. A Figura 2.2 ilustra este modelo.

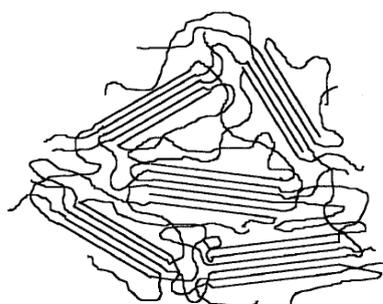


Figura 2.2 – Diagrama esquemático do modelo da micela franjada [11].

Outro modelo morfológico é o modelo das cadeias dobradas, lamelas ou cristal único, onde se considera que as cadeias de macromoléculas estão dobradas regularmente sobre si mesmas, formando planos de dobramentos. A Figura 2.3 ilustra o modelo das cadeias dobradas.

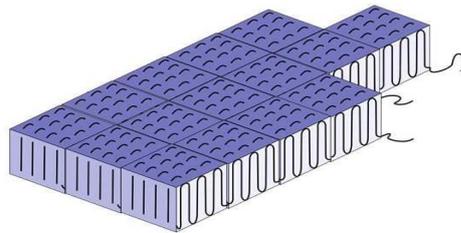


Figura 2.3 – Modelo de cristalização segundo a teoria das cadeias dobradas [12].

Os modelos apresentados, vistos em escala nanométrica, se organizam em uma escala maior, dando origem a estruturas macroscópicas organizadas. A estrutura macroscópica mais conhecida é a esferulítica. Os esferulitos se formam devido à cristalização se dar em núcleos individuais, que se desenvolvem radialmente durante a etapa de resfriamento do processo de produção do polímero. Os esferulitos apresentam tamanhos e formas variadas, e são tão importantes para se entender o comportamento e propriedades dos polímeros quanto as estruturas de grão o são para o entendimento dos materiais policristalinos. A estrutura de um esferulito é apresentada na Figura 2.4.

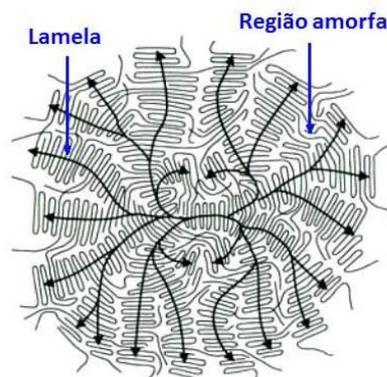


Figura 2.4 - Modelo esquemático de um esferulito. Um esferulito consiste de pilhas de agregados de cristal lamelar (fibrilas) que crescem radialmente [12].

### 2.1.2 Políimida

As poliimidas (PI) pertencem à classe de polímeros conhecidos como de alto desempenho devido, principalmente, à elevada estabilidade térmica desses materiais. As poliimidas são obtidas a partir do grupo funcional imida, cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 2.5.

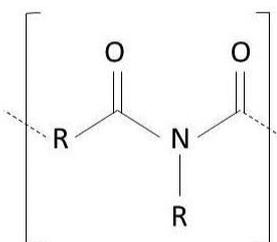


Figura 2.5 – Estrutura química geral de uma imida. Observa-se que existem dois grupos carbonila (um átomo de carbono e um de oxigênio, ligados por uma ligação dupla) ligados ao mesmo átomo de nitrogênio.

Pesquisas concentradas na síntese de poliimidas têm sido realizadas desde o início do século XX. A química da poliimida é um campo vasto, que inclui uma grande variedade de monômeros baseados na imida, e diferentes métodos de síntese. Atualmente, o método mais difundido para a obtenção de poliimidas aromáticas é o método pioneiro, em duas etapas, via poli(ácido âmico) desenvolvido pela DuPont em 1950. A reação de obtenção do poli(ácido âmico) se dá pela adição de uma diamina e um dianidrido em um solvente polar aprótico, como o N,N-dimetilacetamida. Neste caso, o poli(ácido âmico) é rapidamente formado em temperatura ambiente, de acordo com a reação mostrada na Figura 2.6.

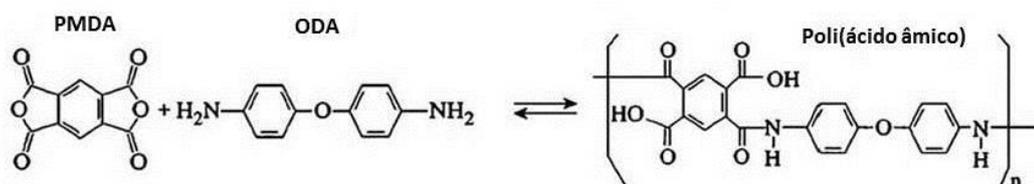


Figura 2.6 – Reação de formação do poli(ácido âmico) a partir dos reagentes dianidrido piromelítico (*pyromellitic dianhydride*, PMDA) e 4,4'-oxidianilina (*4,4'-oxydianiline*, ODA) [13].

Uma vez obtido o poli(ácido âmico), o mesmo é convertido em poliimida por meio da chamada reação de imidização térmica, com a remoção de solventes e água. A Figura 2.7 ilustra a reação de formação da poliimida por condensação.

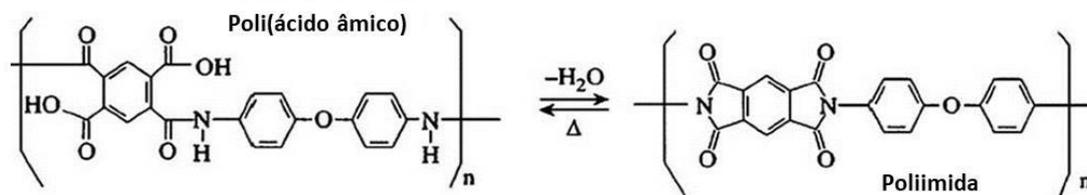


Figura 2.7 – Reação de formação da poliimida 4,4'-oxidifenileno pirometilimida (Kapton) pelo método de condensação [13]

A reação de imidização térmica é a mais adequada para a preparação de poliimidas na forma de filme, revestimento, fibra ou pó.

A poliimida obtida pelo método descrito acima é constituída de macromoléculas com uma espinha dorsal aromática rígida, e com fortes interações entre as cadeias, o que confere a esse tipo de poliimida características de um polímero termofixo, tais como elevada estabilidade térmica e altas resistências química e mecânica. Essa poliimida apresenta ainda excelentes propriedades ópticas, de isolamento elétrica e de resistência à radiação, mesmo em altas temperaturas, em comparação com outros tipos de polímeros.

O Kapton é um polímero que, além de apresentar um conjunto único de propriedades, é capaz de manter tais propriedades dentro de uma faixa de temperatura que vai de  $-269^{\circ}\text{C}$  a  $+400^{\circ}\text{C}$  [14]. A presença de grupos de moléculas com elevada simetria e polaridade promove fortes interações intra e intermoleculares, que se originam devido à formação de complexos de transferências de cargas (uma fração da carga eletrônica de duas ou mais moléculas ou de diferentes partes de uma mesma molécula é transferida entre as partes ou moléculas) e polarização eletrônica [15]. A presença de anéis aromáticos com ligações cíclicas e a formação de complexos de transferência de carga tornam a poliimida obtida por condensação o material ideal para aplicações espaciais. Por exemplo, o Kapton de  $25\mu\text{m}$  de espessura apresenta as seguintes propriedades [15]:

- i. Elevada resistência à tração (231 MPa, @  $23^{\circ}\text{C}$ ).
- ii. Estabilidade dimensional (coeficiente térmico de expansão linear de  $20\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ , @  $23^{\circ}\text{C}$ ). ( $1\text{ ppm}/^{\circ}\text{C} = \mu\text{in}/\text{in.}^{\circ}\text{C}$ )

- iii. Estabilidade química.
- iv. Elevada rigidez dielétrica (303 kV/mm, @ 23°C e 50% UR).

Tais propriedades são essenciais em materiais que se destinam a operar no ambiente espacial, onde a presença de agentes agressivos submete o material à considerável estresse mecânico (micrometeoritos e detritos), térmico (ciclagem térmica), químico (erosão pelo OA) e elétrico (carregamento eletrostático).

As propriedades termo-ópticas de um material utilizado no controle térmico de um sistema espacial são de suma importância. A energia da radiação eletromagnética que incide em um sistema espacial é convertida, principalmente, em energia térmica, tornando crucial o balanço desse tipo de energia em sistemas espaciais. O projeto do sistema de controle térmico deve levar em conta as amplitudes, os ângulos de incidência e os comprimentos de onda do fluxo de energia que incide num sistema espacial ao longo de toda a missão. Atenção especial deve ser dada aos extremos de temperatura entre as faces do veículo espacial que se voltam para o Sol e aquelas que ficam voltadas para o espaço negro, e também entre fases de iluminação solar e eclipses. No espaço, devido à baixa densidade de partículas, o processo de troca térmica por convecção é desprezível e o calor é trocado, essencialmente, pelo processo de radiação. Nos sistemas de controle térmico de sistemas espaciais, o calor trocado por radiação é influenciado pela seleção adequada de superfícies termo-ópticas e pela transferência de calor por condução através dos materiais selecionados [16].

A radiação de calor é o transporte de energia por meio de ondas eletromagnéticas na faixa entre 100 nm e 100  $\mu$ m. Um corpo emite energia para o espaço semiesférico a partir de sua superfície e a intensidade dessa irradiação, que depende das propriedades da superfície radiante, expressa a emissividade da superfície ou sua habilidade para irradiar.

Quando um corpo é exposto à radiação, uma parte será absorvida, uma parte será refletida e uma parte será transmitida através do corpo. A energia que impacta no corpo segue a expressão:

$$\alpha + \beta + \gamma = 1 \quad (2.1)$$

onde,

$\alpha$  = absorção solar

$\beta$  = reflexão

$\gamma$  = transmissão

Em sistemas espaciais, a transmissão possui pouca importância, uma vez que os materiais termicamente relevantes que são utilizados não são translúcidos.

A absorção solar,  $\alpha$ , define a capacidade da superfície de absorver radiação no espectro solar, no qual 97% da energia está localizada nos comprimentos de onda entre 0,2 e 2,8  $\mu\text{m}$ , com um máximo em cerca de 0,48  $\mu\text{m}$  [16]

A lei da radiação de Kirchoff postula que uma superfície arbitrária absorve energia na mesma intensidade em que a emite, desde que as distribuições espectrais das radiações absorvidas e emitidas sejam equivalentes. Portanto:

$$\alpha_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \quad (2.2)$$

A emissividade solar depende da temperatura do corpo radiante. Para a faixa de temperatura aplicável aos sistemas espaciais, valores de emissividade de cerca de 300 K podem ser adotados. Consequentemente, e de acordo com a lei do deslocamento de Wien, a radiação, nesse caso, se localiza dentro da banda de infravermelho, com um máximo em torno de 8  $\mu\text{m}$ . Dentro da banda de infravermelho ( $\lambda$  entre 1 e 100  $\mu\text{m}$ ), 95% da energia total radiante se encontra dentro da largura de banda de  $\lambda$  entre 5 e 50  $\mu\text{m}$ , o que define a emissividade térmica  $\varepsilon$  [16].

A Tabela 2.1 apresenta valores dos coeficientes de absorção solar e de emissividade do Kapton aluminizado e de alguns materiais comumente utilizados no espaço.

Tabela 2.1 – Absorção solar,  $\alpha$ , e emissividade no infravermelho,  $\varepsilon_H$ , do Kapton aluminizado e de outros materiais utilizados em sistemas espaciais [17].

<b>Material</b>	<b>Absorção Solar (<math>\alpha</math>)</b>	<b>Emissividade Semiesférica a 300K (<math>\varepsilon_H</math>)</b>
<b>Tinta branca YB71</b>	0,18	0,90
<b>Tinta preta Z306</b>	0,96	0,91
<b>Kapton aluminizado 1 mil*</b>	0,38	0,67
<b>Alumínio (camada depositada por vapor)</b>	0,08	0,02

(\*) 1 mil = 25  $\mu\text{m}$

As tintas branca e preta, citadas na Tabela 1, são utilizadas também no controle térmico de sistemas espaciais. A tinta branca apresenta baixa absorção de energia solar na faixa de energia até  $0,48 \mu\text{m}$ , mas uma elevada absorção na faixa do infravermelho. Assim, de acordo com a Eq. (2.1), uma superfície revestida com esse tipo de tinta absorve pouca quantidade de energia solar, mas emite uma elevada quantidade de energia na faixa do infravermelho, fazendo com que a superfície se resfrie quando exposta diretamente ao sol. Tais tintas são, portanto, indicadas para serem usadas em dissipadores de calor de sistemas espaciais. Já as tintas pretas apresentam, em toda a banda espectral solar, valores elevados de absorção solar e de emissividade. Tais tintas são, portanto, utilizadas no interior de sistemas espaciais para garantir uma boa troca de calor por radiação. O Kapton aluminizado, utilizado como camada externa de MLIs, apresenta propriedades de absorção e emissão adequadas ao projeto e dimensionamento de MLIs e à operação dos sistemas espaciais dentro dos extremos de temperatura presentes no espaço.

### **2.1.3 Poliimida e o Ambiente Espacial**

Uma das principais justificativas para o uso de polímeros em aplicações espaciais é a alta razão resistência-peso apresentada por esse tipo de material. Os metais são mais densos e as cerâmicas mais frágeis que a maioria dos polímeros. A densidade de um material é fator determinante para seu uso em sistemas espaciais, uma vez que missões espaciais sempre apresentam restrições de peso em função dos custos envolvidos nas etapas de integração, teste e lançamento dos sistemas espaciais.

Conforme discutido no capítulo 1, o ambiente espacial é particularmente agressivo aos polímeros, pois apresenta, em função da órbita ou altitude, um grande número de agentes potencialmente danosos a esse tipo de material.

A poliimida é um polímero que possui um conjunto de propriedades físicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas que a tornam ideal para aplicações espaciais que, quase sempre, exigem um material leve, mecanicamente resistente e termicamente estável.

Nesta seção são apresentados em detalhes os principais agentes agressivos ao Kapton no espaço.

### 2.1.3.1 Radiação UV

A energia da radiação ultravioleta (UV), na faixa de 100 a 400 nm, é de cerca de apenas 8% da energia total proveniente do Sol na faixa 0,115 a 50  $\mu\text{m}$ . Mas essa radiação ultravioleta apresenta energia suficiente para quebrar ligações químicas nos polímeros, tais como as ligações C – C, C – O e de outros grupos funcionais. A energia do UV de vácuo (VUV), na faixa abaixo de 200 nm, é mais elevada que na faixa do UV médio (200-400 nm) e causa processos de perda de energia nos polímeros, com quebra de ligações e excitações, mas sem provocar deslocamentos atômicos. Outras alterações que podem ser causadas nos polímeros pela radiação VUV são a cisão de moléculas, a liberação de voláteis, que causa perda de massa, e a formação de ligações cruzadas, que modificam quimicamente a superfície sem causar perda de massa. Com isso, a radiação UV é potencialmente danosa às propriedades mecânicas e termo-ópticas dos polímeros. O potencial danoso é ainda maior quando se considera a ação sinérgica entre a radiação UV e o OA presente no espaço [18].

A absorção de um fóton de radiação UV por uma molécula orgânica leva a molécula a um estado excitado. Se o estado de excitação for suficientemente alto, a molécula pode sofrer cisão, gerando radicais intermediários reativos que podem se difundir no material por várias distâncias atômicas, dependendo do tipo de material e de sua temperatura, o que aumenta as chances de novas reações. Esses radicais intermediários oriundos da radiação UV podem reagir com radicais intermediários, oriundos de reações provocadas pela oxidação devido ao impacto com o OA, dando origem a um processo de foto-oxidação que pode promover descoloração e reduzir a transparência do material polimérico. As modificações químicas que decorrem dessas reações entre radicais intermediários provenientes da radiação UV e da oxidação pelo OA podem levar à formação de grupos polares que afetam as propriedades elétricas do material [24].

A Figura 2.8 apresenta um esquema geral das reações típicas originadas pela radiação UV em polímeros.

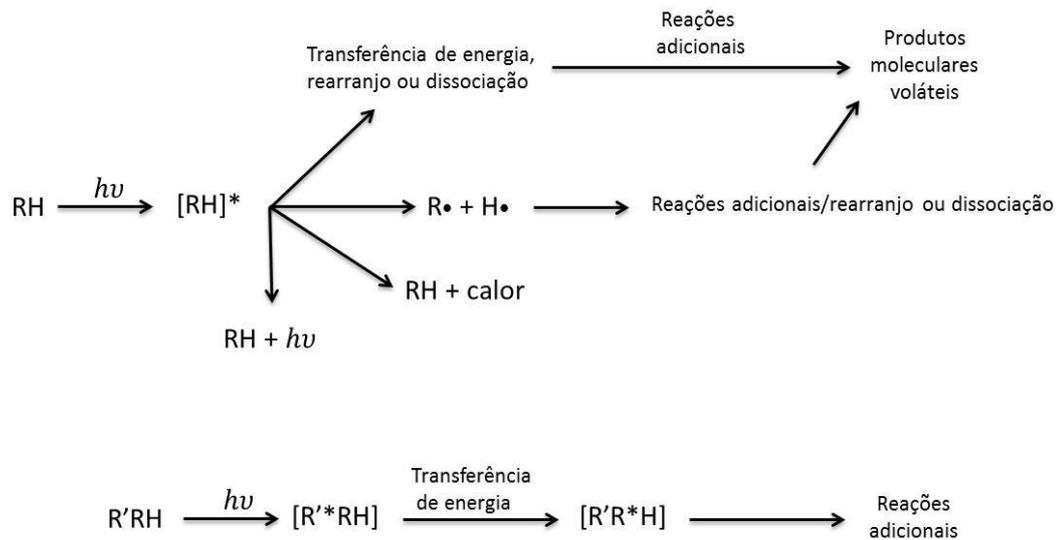


Figura 2.8 – Mecanismos prováveis de degradação de materiais orgânicos por meio da radiação UV [24].

### 2.1.3.2 Radiação Ionizante

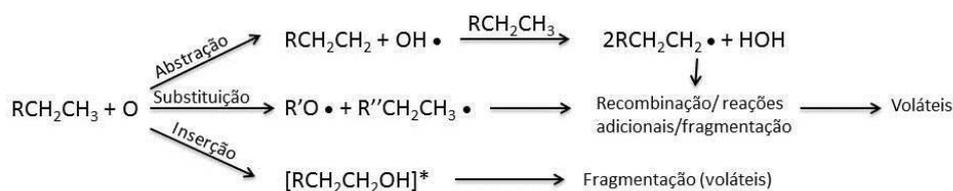
As principais fontes de radiação de alta energia no espaço são a radiação aprisionada no cinturão de Van Allen, os raios cósmicos e as partículas provenientes de eventos solares. Incluem-se nessa radiação de alta energia elétrons de alta energia (até vários MeV), prótons (até várias centenas de MeV), partículas alfa, íons pesados e fótons de alta energia [19]. A radiação ionizante incidente causa ionização, excitações de fônons e deslocamentos atômicos, os quais podem resultar em significativa degradação do material. O tipo e o grau do dano sofrido por um polímero devido à radiação ionizante dependem de vários fatores, como o tipo de radiação, a dose e a taxa de dose de radiação, a presença de oxigênio atômico e a ocorrência de alta temperatura [20]. Muitas das propriedades de um material dielétrico podem ser afetadas pela radiação ionizante e, frequentemente, existe uma correlação entre as propriedades elétricas, mecânicas, físicas e químicas [21]. Por exemplo, mudanças nas propriedades elétricas de um material dielétrico estão, em geral, associadas a reações químicas ou degradação mecânica [22]. As degradações mecânicas, por sua vez, estão relacionadas ao estado físico do material, o qual é determinado por sua estrutura química [23]. Nos materiais poliméricos em particular, as ligações cruzadas e as cisões nas macromoléculas são tidas como as grandes responsáveis pelas alterações na estrutura química do material [20].

Dentre as propriedades elétricas de grande importância para o bom desempenho e vida útil longa de um material dielétrico está a rigidez dielétrica, que representa a capacidade do material de suportar elevados campos elétricos sem sofrer danos que prejudiquem sua integridade e desempenho.

### 2.1.3.3 Oxigênio Atômico

Os efeitos atmosféricos sobre os sistemas espaciais são relevantes apenas em distâncias próximas da superfície do planeta. Consequentemente, os efeitos da atmosfera da Terra só são considerados em sistemas espaciais que operam em LEO (*Low Earth Orbit* / baixa órbita terrestre), normalmente entre 200 e 700 km.

A concentração de OA na atmosfera residual presente em altitudes de LEO cria um ambiente consideravelmente agressivo aos materiais de um sistema espacial. Nessas altitudes, a atmosfera consiste, basicamente, de OA (~80%) e nitrogênio molecular (~20%) [18]. O OA, formado pela fotodissociação do oxigênio molecular presente na camada superior da atmosfera, é extremamente agressivo aos polímeros devido ao efeito conjugado de sua elevada reatividade química com a elevada energia de colisão com as superfícies frontais (em relação à direção do movimento) dos sistemas espaciais. Em LEO, os sistemas espaciais orbitam com velocidade, relativa aos átomos de OA, de cerca de 8 km/s, o que leva à energias de impacto de até 5 eV [16,18]. O principal efeito nos materiais expostos ao OA é a erosão, com a cisão de ligações químicas e a formação de óxidos estáveis. Com a erosão, produtos voláteis condensáveis também são formados, levando à remoção de matéria da superfície do material e, no caso de polímeros, também ao encolhimento e ao enrugamento [16]. A Figura 2.9 ilustra as reações possíveis entre polímeros orgânicos típicos e o OA.



(a) Alcanos

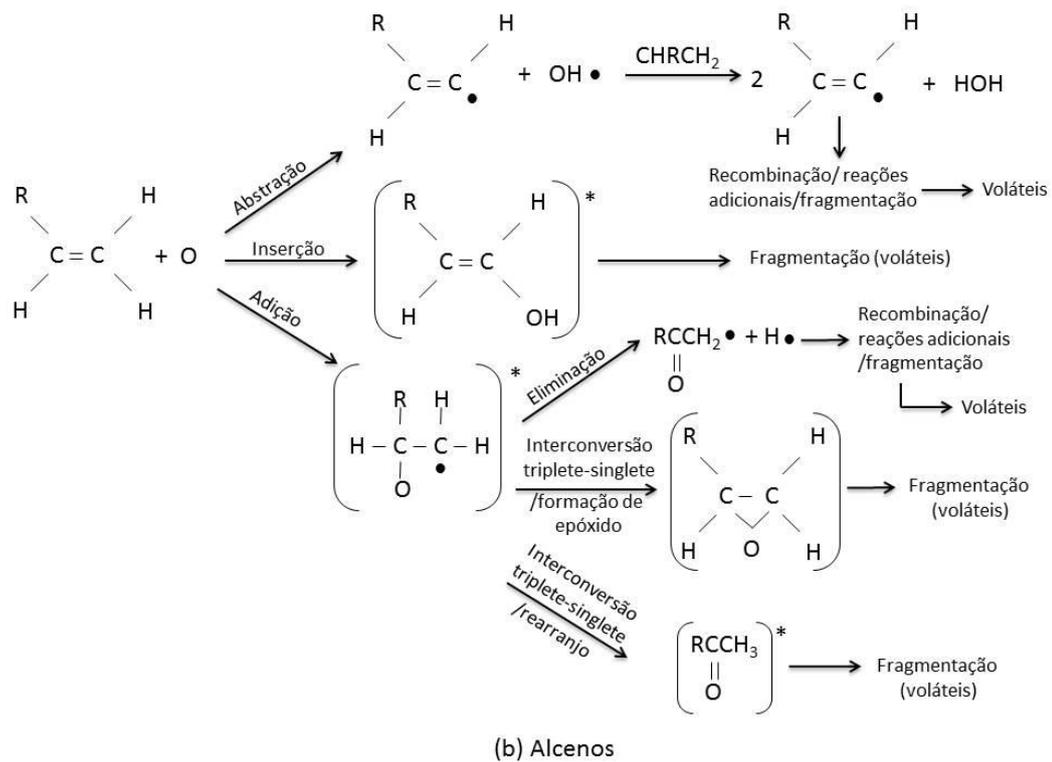


Figura 2.9 – Mecanismos possíveis de reações entre o OA e (a) alcanos ; (b) alcenos. A reação mais provável é a da abstração do hidrogênio, a qual apresenta menor energia de dissociação [24]. [(\*) molécula em um estado excitado]

A erosão de materiais é prejudicial aos sistemas espaciais, uma vez que o material removido pode se depositar em outras partes do sistema como, por exemplo, em lentes óticas, o que pode comprometer significativamente o desempenho da missão. Outro efeito decorrente do processo de erosão é a degradação irreversível das propriedades óticas, mecânicas, elétricas e térmicas dos materiais atacados.

Vários materiais têm sido estudados nas últimas décadas, em voo ou em experimentos em terra, quanto aos efeitos do OA. Hoje, se sabe que a interação do OA com polímeros resulta em erosão da superfície e em mudanças na composição química, na morfologia de superfície e nas propriedades óticas dos polímeros [18].

O Kapton é altamente reativo em ambiente LEO. A causa de sua degradação está provavelmente ligada à quebra da estrutura espinhal de suas macromoléculas, o que não ocorre com o Teflon® FEP (etileno propileno fluorado, marca registrada DuPont), um copolímero de hexafluorpropileno e tetrafluoretileno, também utilizado na confecção de MLIs, mas que, devido à estrutura de suas moléculas, é atacado pelo OA preferencialmente

nos grupos laterais, e não na estrutura espinhal das macromoléculas. A Figura 2.10 apresenta as fórmulas estruturais do Kapton e do Teflon FEP.

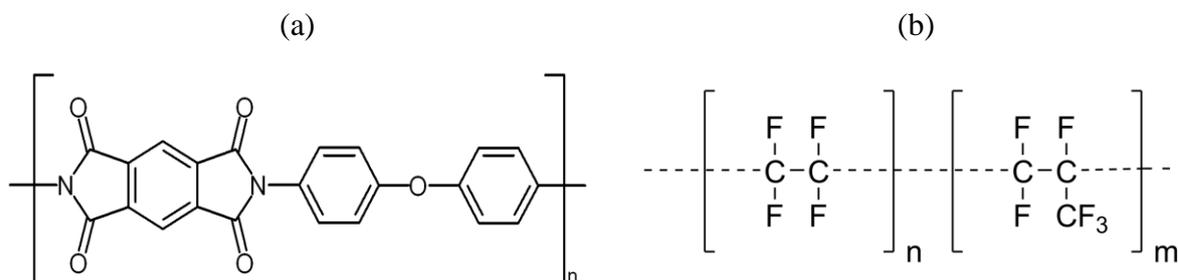


Figura 2.10 – Fórmulas estruturais de (a) poliimida (Kapton); (b) FEP [24]. A fórmula estrutural do Kapton é caracterizada pela presença de anéis aromáticos e anéis imida



Presume-se que a diferença das reatividades do Kapton e do Teflon FEP com o OA esteja relacionada aos diferentes mecanismos de oxidação, que são determinados pela estrutura da cadeia polimérica e pelas energias de dissociação das várias ligações presentes nessas cadeias. A Tabela 2.2 apresenta a energia de dissociação de várias ligações típicas presentes em polímeros orgânicos.

Tabela 2.2 – Energia de dissociação das ligações químicas comumente presentes em materiais poliméricos [24].

Ligação Química	Energia de Dissociação (eV)	Material Típico
C–H	3,5-4,4	Polímeros alifáticos
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –H	4,8	Polímeros aromáticos
–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –C(=O)–	3,9	Kapton, Mylar
–C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> –H	4,8	Compostos aromáticos
C=C	6,3	Compostos alifáticos
C≡C	8,7	Compostos alifáticos
O=CO	5,5	Ácido carboxílico
C=O	7,7-7,8	Aldeídos, cetonas
–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –	3,9	Mylar, polietileno e compostos alifáticos

$\text{CF}_3\text{-CF}_3$	4,3	FEP Teflon
$\text{-CF}_2\text{-F}$	5,5	FEP Teflon
$\text{C-N}$	3,2	Kapton
$\text{C-S}$	2,8	Borracha vulcanizada
$\text{-Si-O-}$	8,3	Silicones e $\text{SiO}_2$
$\text{-Si-CH}_3$	3,1	Silicones
$\text{-Al-O-}$	5,3	Camada protetora

De acordo com a Tabela 2.2, vê-se que a cisão da ligação C – C presente no FEP Teflon ocorre com uma energia de 4,3 eV e a cisão da ligação C – C presente no polietileno ocorre com uma energia de 3,9 eV. O polietileno e o Kapton possuem taxas de erosão muito próximas [24]. E pode-se ver também que algumas das energias das ligações presentes no Kapton estão abaixo de 4,0 eV. Com isso, no espaço, o Kapton acaba sendo atacado por uma quantidade maior de átomos de OA que possuem energia acima da energia de dissociação de algumas de suas ligações, do que o FEP Teflon que é atacado por uma quantidade menor de átomos de OA que possuem energia acima da energia de dissociação das ligações presentes na espinha dorsal de suas macromoléculas (4,3 eV).

Os valores de energia de dissociação apresentados na Tabela 2.2 ajudam a entender porque o Kapton e o Mylar© (marca registrada DuPont) apresentam taxas de erosão mais elevadas em ambiente LEO em comparação com outros polímeros, uma vez que as energias de dissociação das moléculas que compõem a espinha dorsal de suas macromoléculas estão abaixo da energia média (4,5 eV) dos átomos de OA que impactam nos sistemas espaciais.

Experimentos realizados com o Kapton exposto ao ambiente espacial LEO mostraram que o número de ligações C – O na superfície do material aumentam, enquanto o número de ligações C – C diminuem. Isso indica que os anéis aromáticos e os anéis imida do Kapton sofrem oxidações que levam à quebra da espinha dorsal das macromoléculas [24].

A borracha de silicone é exemplo de um polímero com baixa taxa de erosão pelo OA, o que pode ser explicado pela formação de uma fina camada óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) sobre a borracha, a qual é resistente ao ataque pelo OA.

## 2.2 Plasmas e Tratamentos a Plasma

### 2.2.1 Plasmas

Um plasma pode ser definido como um gás em estado praticamente neutro e composto de partículas neutras e carregadas que apresentam um comportamento coletivo, sendo o comportamento caracterizado como coletivo quando o movimento das partículas não depende apenas das condições locais em torno das partículas, mas também do estado do gás ou plasma em regiões distantes daquelas partículas [25].

Quando consideramos o efeito da força Coulombiana entre duas partículas A e B carregadas e separadas por uma distância  $r$ , sabemos que essa força diminui com  $1/r^2$ . No entanto, para um dado ângulo sólido (ou seja,  $\Delta r/r = \text{constante}$ ), o volume de plasma em B que pode afetar A aumenta com  $r^3$ , como ilustrado pela Figura 2.11[25].

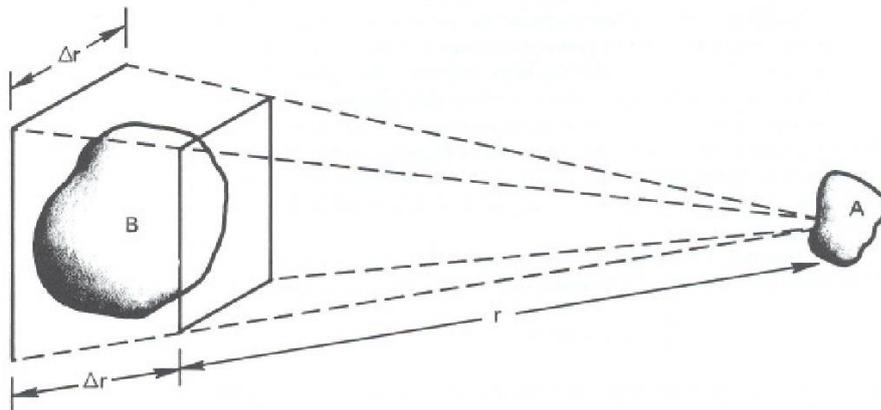


Figura 2.11 – Ilustração das forças eletrostáticas de longo alcance em um plasma [25].

Isso explica como os elementos de um plasma exercem forças eletrostáticas uns sobre os outros mesmo a grandes distâncias. Tais forças Coulombianas de longo alcance conferem ao plasma possibilidades de movimentos e interações muito além daquelas possíveis em um gás neutro, o que nos leva ao conceito de plasma não-colisional, no qual os efeitos das forças eletromagnéticas de longo alcance superam os efeitos das forças oriundas de colisões locais a tal ponto de os efeitos de forças locais poderem ser desconsiderados.

Plasmas são frequentemente chamados de quarto estado da matéria porque, em temperaturas suficientemente altas, as moléculas de um gás podem se decompor para dar

origem a um gás de átomos que podem se mover livremente em direções aleatórias, com relativamente poucas colisões entre os átomos.

### 2.2.1.1 Neutralidade Macroscópica

Uma característica dos plasmas é a neutralidade macroscópica. Essa neutralidade ocorre quando, no interior de um plasma, os campos de cargas em um espaço microscópico qualquer se cancelam de modo a não existir carga espacial líquida em qualquer região macroscópica.

Desvios da neutralidade elétrica macroscópica podem ocorrer num plasma, mas apenas até uma distância na qual haja equilíbrio entre a energia térmica da partícula, a qual tende a perturbar a neutralidade elétrica, e a energia potencial eletrostática resultante de qualquer separação de cargas. Na ausência de forças externas, o plasma não pode suportar desvios da neutralidade elétrica em distâncias maiores do que essa distância característica.

### 2.2.1.2 Blindagem Debye

Para manter a neutralidade macroscópica, todo plasma apresenta um comportamento característico, que é a capacidade de blindar potenciais elétricos devido à disponibilidade de cargas elétricas positivas e negativas livres no plasma. Esta blindagem ocorre a uma distância chamada de *comprimento de Debye*,  $\lambda_D$ , que é a distância na qual se forma uma nuvem não neutra de cargas elétricas. A região ocupada por essa nuvem de cargas não balanceadas é chamada de *bainha de plasma*. O comprimento de Debye representa a distância na qual a influência do campo elétrico de uma carga individual (ou de uma superfície com algum potencial diferente de zero) é sentida pelas outras partículas carregadas do plasma. A blindagem de campos eletrostáticos, ou blindagem Debye, decorre diretamente do comportamento coletivo apresentado pelas partículas do plasma e é um efeito característico de todos os plasmas, apesar de não ocorrer em todos os meios que contêm partículas carregadas.

O comprimento de Debye impõe uma condição necessária para a existência de um plasma, uma vez que as dimensões físicas do sistema no qual o plasma se forma devem ser tais que permitam a plena formação da bainha de plasma. De outro modo, se não houver espaço suficiente para que o efeito de blindagem Debye ocorra, o conjunto das partículas carregadas não poderão exibir o comportamento de plasma.

Em um plasma, os elétrons possuem maior temperatura ou energia cinética por apresentarem maior mobilidade. Assim, são os elétrons que definem a espessura da bainha de plasma. A flutuação do potencial elétrico que aparece na bainha de plasma decorre diretamente da conversão da energia cinética das partículas em energia potencial eletrostática [25,26].

### 2.2.1.3 Esfera de Debye e Frequência de Plasma

Além da neutralidade macroscópica e da necessidade do plasma ter dimensão característica muito maior que  $\lambda_D$ , há outras duas condições ou critérios que devem ser atendidos para que um meio com partículas carregadas possa ter o comportamento característico de um plasma. Um terceiro critério para a definição de plasma determina que a distância média entre os elétrons seja muito menor que  $\lambda_D$ , uma vez que o efeito de blindagem é resultado do comportamento coletivo das partículas dentro de um elemento de volume da dimensão do comprimento de Debye ou, mais precisamente, dentro de uma esfera com raio igual ao comprimento de Debye, chamada de *esfera de Debye*. E, finalmente, o quarto critério está ligado à frequência de oscilação dos elétrons no plasma. Na média, o plasma mantém, macroscopicamente, a neutralidade de cargas. Mas, se houver qualquer separação de cargas, por exemplo, por algum meio externo ao plasma, forma-se imediatamente um campo elétrico interno que tende a trazer os elétrons a sua posição de equilíbrio para se reestabelecer a neutralidade elétrica do plasma. Entretanto, supondo-se que a força externa que causou a perturbação tenha sido removida, os elétrons, devido à sua inércia, são acelerados de volta e vão além de sua posição de equilíbrio, estabelecendo-se com isso um novo campo elétrico, em sentido contrário, que tende a trazer os elétrons de volta à posição de equilíbrio. Segue-se, assim, uma sequência de movimentos que se repetem periodicamente, com contínua transformação de energia cinética em energia potencial e vice-versa, resultando numa oscilação dos elétrons em torno dos íons, que possuem massa muito maior. A frequência com que esta oscilação ocorre é chamada de *frequência de plasma*,  $w_{pe}$ . As colisões entre os elétrons e as partículas neutras do gás tendem a amortecer essa frequência de oscilação coletiva dos elétrons. Para que os elétrons se comportem de modo independente e não entrem em equilíbrio térmico com as partículas neutras, é necessário que a frequência de colisões entre os elétrons e as partículas neutras seja inferior à frequência do plasma. Esse é o quarto critério para a existência de plasma, pois, de outro modo, com os elétrons em equilíbrio

térmico com as partículas neutras, poder-se ia tratar todo o meio como consistindo apenas de um gás neutro [26].

#### 2.2.1.4 Tipos de Plasma

Na Terra, plasmas ocorrem naturalmente em algumas circunstâncias, por exemplo, quando temos os raios e os fenômenos da Aurora Boreal. Além da atmosfera, a Terra é rodeada pela magnetosfera, um sistema de plasma formado pela interação do campo magnético da Terra com o vento solar que é também um plasma tênue, formado principalmente por prótons e elétrons emitidos pelo Sol. Temos ainda a ionosfera, um manto de plasma formado na atmosfera, em altitudes entre 60 quilômetros e alguns milhares de quilômetros, devido à ionização de constituintes da atmosfera pela intensa radiação UV e de raios X provenientes do Sol. O próprio Sol é feito de plasma, assim como a maior parte das estrelas do universo, de modo que o estado de plasma é o estado dominante do universo visível. Mas existem também os plasmas formados pelo homem, em laboratório e em escala industrial. Os primeiros são utilizados em pesquisas e estudos ligados à fusão termonuclear controlada e à ciência e tecnologia dos plasmas. Os segundos são utilizados há décadas em diversos processos industriais, dos quais se destacam a fabricação de circuitos integrados, de lâmpadas de neon e fluorescentes, de ferramentas de corte e a propulsão espacial.

Os tipos de plasmas que ocorrem na natureza e os formados pelo homem variam em função da temperatura e da densidade dos elétrons. Os elétrons são as partículas mais energéticas e com maior mobilidade presente nos plasmas, definindo assim a maior parte de suas características. A Figura 2.12 apresenta as regiões de diversos tipos de plasma em função da densidade e da temperatura dos elétrons do plasma.

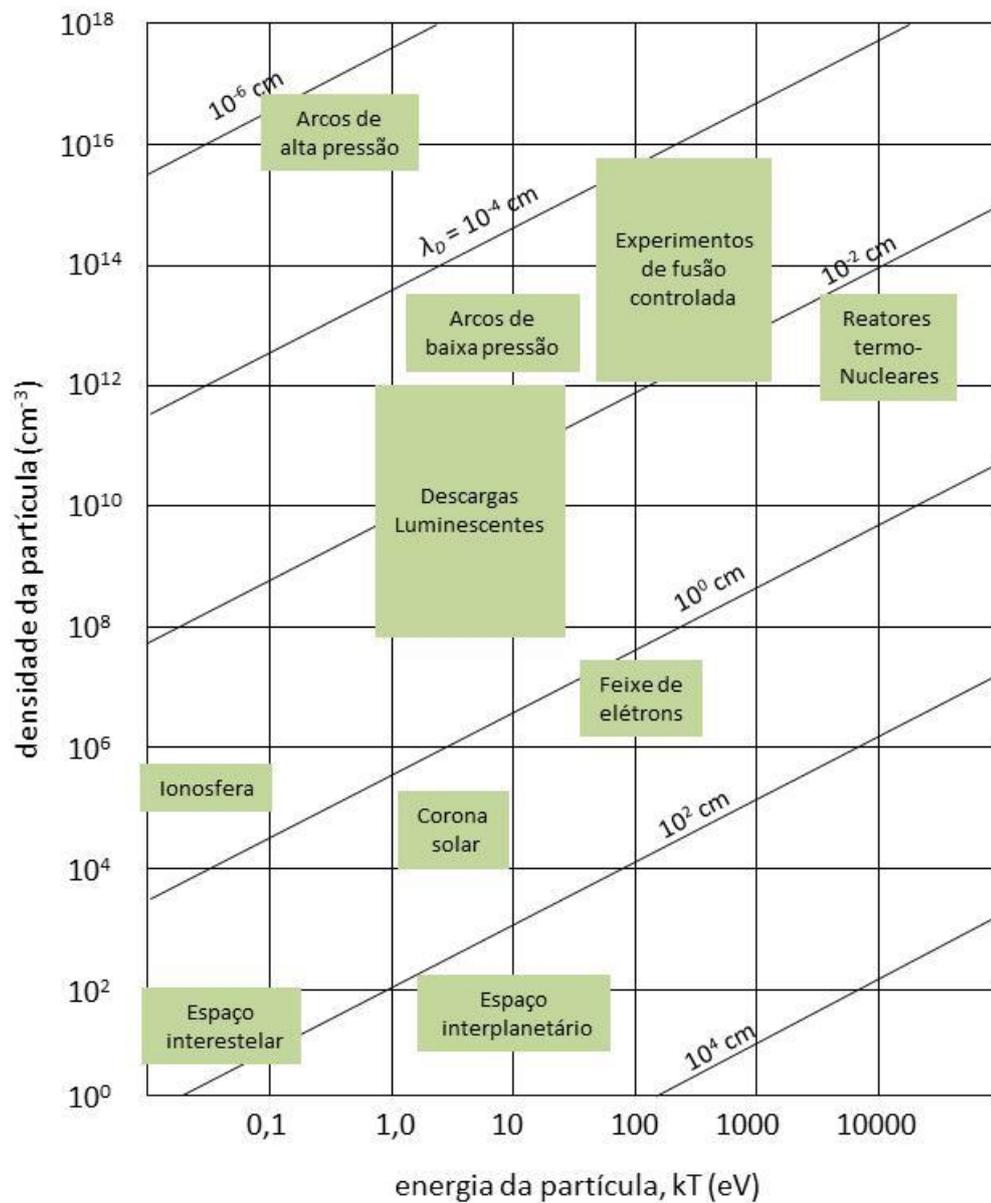


Figura 2.12 – Regiões dos tipos de plasmas mais conhecidos [26, 27].

### 2.2.1.5 Tratamentos a Plasma

Neste trabalho estamos interessados nos plasmas de laboratório formados por descargas em gases conhecidas como descargas luminescentes e que são amplamente utilizadas em tecnologias de processamento a plasma. Uma descarga simples é mostrada esquematicamente na Figura 2.13. Nessa descarga, uma fonte de tensão fornece corrente através de um gás de baixa pressão por meio de dois eletrodos. A corrente circula através do gás quando a tensão aplicada é suficientemente alta para promover a ruptura do gás, ou seja, promover o aparecimento de uma quantidade mínima de elétrons e íons que permitam manter

o gás constantemente ionizado. Normalmente, esse tipo de ionização gera um gás fracamente ionizado, ou seja, aquele em que a densidade do plasma é apenas uma pequena fração da densidade do gás neutro.

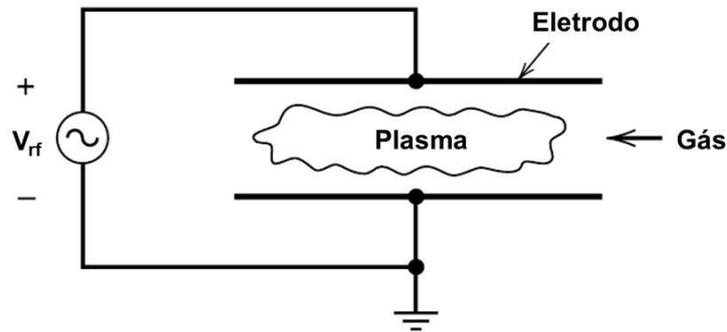


Figura 2.13 – Esquema de uma descarga com formação de plasma [28].

Descargas de baixa pressão, entre 1 e  $10^{-3}$  mbar, são caracterizadas pela temperatura de elétrons entre 1 e 10 eV e densidade de elétrons entre  $10^8$  e  $10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$  [28]. Nessas descargas, um gás de alimentação é continuamente transformado num gás fracamente ionizado, formando íons positivos, reagentes quimicamente reativos, precursores de deposição etc., os quais agem física ou quimicamente na superfície de um substrato. O fluxo de energia presente no substrato, devido ao bombardeamento de íons e outras espécies reativas, visa principalmente promover modificações químicas no material e não aquecê-lo.

Ainda que nesse tipo de descarga o gás seja fracamente ionizado, com a concentração de íons e de elétrons podendo ser até cinco ordens de magnitude menor que a concentração do gás neutro, as partículas carregadas têm um papel fundamental na manutenção da descarga e no processamento do substrato. Os elétrons possuem temperatura maior que a dos íons e são, por isso, responsáveis pela dissociação do gás de alimentação, o que dá origem a espécies quimicamente ativas que reagem na superfície do substrato. Os elétrons também são responsáveis pela ionização do gás, dando origem aos íons positivos que posteriormente bombardeiam o substrato [28].

Descargas de plasmas quimicamente reativos são usadas para modificar as propriedades de superfície de uma ampla gama de materiais. O processamento a plasma apresenta duas características fundamentais que tornam esse tipo de processamento de especial interesse na pesquisa e na indústria [29]:

- i. Com o tratamento a plasma, podem-se atingir temperaturas e densidades de energia que não são possíveis por métodos químicos ou outros métodos físicos.
- ii. Num ambiente de plasma podem-se produzir espécies quimicamente ativas (fótons visíveis e fótons UV, elétrons, íons, radicais livres, átomos reativos, estados atômicos excitados e fragmentos moleculares reativos) que podem dar início a alterações físicas e a reações químicas que dificilmente seriam obtidas por meio de reações químicas ordinárias.

Existem hoje muitos tipos de processos baseados em plasmas. Os processos que envolvem reações heterogêneas, com interação entre o plasma e uma superfície sólida (ou até líquida, em alguns casos), podem ser divididos em três categorias [30]:

- i. Processos em que material é removido da superfície do substrato. Nesse caso temos a corrosão e a ablação baseadas em plasma. A corrosão a plasma é conhecida como *plasma etching*.
- ii. Processos em que material é adicionado à superfície do substrato na forma de filme fino. Tais processos são conhecidos geralmente por deposição química em fase vapor estimulada por plasma (PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), mas incluem também outros processos de deposição física de vapor (PVD – *Physical Vapour Deposition*).
- iii. Processos em que material não é adicionado ou removido da superfície do substrato em quantidades significativas, mas nos quais a superfície é química e/ou fisicamente modificada durante sua exposição ao plasma.

Veremos a seguir dois processos de tratamento a plasma que foram utilizados neste trabalho, o PVD ionizado e o 3IP e que são classificados, respectivamente, de acordo com os itens “ii” e “iii” acima.

### **2.2.2 Deposição por PVD Ionizado**

A sigla PVD engloba uma variedade de métodos de deposição em vácuo utilizados na deposição de filmes finos por meio da condensação de uma espécie, em forma de vapor, em uma dada superfície. No processo PVD, as partículas a serem depositadas são primeiramente

levadas ao estado gasoso por meio de um processo físico, por exemplo, por evaporação térmica ou por um processo de impacto (*sputtering*) de um alvo em uma câmara de vácuo.

No processo básico de *sputtering*, um alvo (ou catodo) é bombardeado por íons energéticos, geralmente de um gás nobre, gerados por um plasma de descarga luminescente, situado à frente do alvo. Os elétrons presentes na descarga são acelerados pelo campo elétrico em direção ao anodo e produzem, assim, íons adicionais através da ionização dos átomos neutros. Os íons são acelerados em direção ao catodo, onde produzem elétrons secundários, os quais, por sua vez, produzem novos íons no gás por meio de ionização colisional, uma produção de íons que compensa a perda de íons no catodo. Assim, a descarga consegue se autossustentar. O bombardeamento dos íons no catodo causa a remoção de átomos do alvo, que, então, se condensam no substrato como um filme fino. As partículas ejetadas do catodo são, em geral, mais de 95% neutras e suas energias médias são consideravelmente mais altas que as energias de átomos termicamente evaporados. Entretanto, o processo básico de *sputtering* é limitado pela baixa taxa de deposição, pela baixa eficiência de ionização pelo plasma e pelo significativo aquecimento do substrato. Estas limitações levaram ao desenvolvimento do *magnetron sputtering* (MS) [31].

Os *Magnetrons* se baseiam no fato de que um campo magnético paralelo à superfície do alvo confina o movimento dos elétrons secundários nas proximidades do alvo. Assim, magnetos são arranjados de tal modo que um polo fica posicionado no eixo central do alvo e o outro polo, formado por um anel de magnetos, fica em torno da borda externa do alvo, conforme mostrado na Figura 2.14.

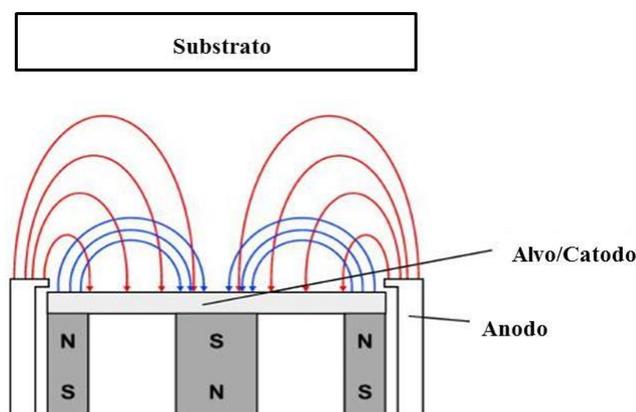


Figura 2.14 - Ilustração do modo de operação do *Magnetron Sputtering*. As linhas de campo em vermelho representam o campo elétrico formado entre catodo e anodo e as linhas de campo em azul representam o campo magnético formado entre os polos do magneto.

O confinamento dos elétrons por meio do campo magnético aumenta substancialmente a probabilidade de ocorrência de uma colisão ionizante entre um elétron e um átomo neutro do gás, promovendo aumento da eficiência de ionização, o que resulta num plasma mais denso na região do alvo. O aumento da densidade de íons se traduz em aumento do bombardeamento do alvo, aumento da taxa de *sputtering* e, conseqüentemente, maiores taxas de deposição de material do alvo no substrato. No modo *magnetron*, a eficiência de ionização e a densidade do plasma na região do alvo são maiores. Assim, pode-se trabalhar com descargas em pressões e tensões de operação menores do que aquelas usadas em processos de *sputtering* convencional.

Em uma descarga de *magnetron sputtering* DC convencional, quando o alvo é composto de um material isolante, existe o problema do acúmulo de cargas no alvo em função do bombardeamento de íons e emissão de elétrons secundários. Esse acúmulo de cargas pode ser evitado por meio do uso de ondas de RF (Rádio Frequência) para a geração do plasma. Neste processo, a polarização anodo-catodo é variada a uma frequência elevada, usualmente 13,56 MHz.

O processo chamando de *magnetron sputtering* ionizado (iMS ou ainda iPVD) baseia-se na geração de uma segunda descarga que dá origem a um plasma denso na região entre o alvo e o substrato. Com isso, uma fração significativa dos átomos arrancados do alvo é ionizada ao atravessar o plasma mais denso. O crescimento do filme ocorre por deposição direta a partir de um plasma de íons metálicos.

Para gerar uma descarga altamente ionizada, uma fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP, *Inductively coupled plasma*) pode ser adicionada à região entre o catodo (onde está o *magnetron sputtering*) e o substrato. Plasmas acoplados indutivamente são plasmas nos quais a energia é fornecida por uma corrente elétrica produzida por indução eletromagnética, ou seja, por um campo magnético variável. Nesse caso, uma bobina indutiva não ressonante é posicionada paralela ao catodo de um *magnetron sputtering* DC convencional, imersa no plasma ou adjacente a ele. A bobina indutiva que atua como uma antena é operada em alta frequência, geralmente 13,56 MHz, usando uma fonte de RF. Descargas ICP operam usualmente na faixa de pressão entre 1 e 10 mTorr e com potência entre 200 e 1000 W, resultando em densidade de elétrons da ordem de  $10^{16}$  a  $10^{18}$  m<sup>-3</sup> e que aumenta linearmente com o aumento da potência [32].

Esse tipo de técnica permite que os íons metálicos sejam acelerados em direção ao substrato, a partir da bainha, com incidência normal à superfície e pequena divergência angular [33].

Num *magnetron sputtering* convencional, a maioria das espécies formadas na descarga é neutra, com uma pequena fração de íons. Partículas neutras energéticas são difíceis de controlar e podem resultar na formação de um filme que apresenta grande desordem. O uso do *magnetron sputtering* ionizado, com uma descarga RF do tipo ICP na região entre o alvo e o substrato, apresenta a vantagem de ionizar as partículas que são arrancadas do alvo, ionização essa que pode chegar a 85% [33]. Essa vantagem torna a técnica passível de ser usada como fonte de íons metálicos para implantação iônica durante o crescimento do filme.

Dentre as vantagens da técnica de PVD ionizado destacam-se a melhor qualidade do filme formado, incluindo sua densidade e adesão ao substrato, a possibilidade de deposição em substratos com formatos complexos, o melhor controle da reatividade no caso de deposição de compostos, a redução da temperatura de deposição e a possibilidade do direcionamento do material a ser depositado em áreas específicas do substrato [32].

A Figura 2.15 apresenta o diagrama esquemático de uma câmara de tratamento por iPVD.

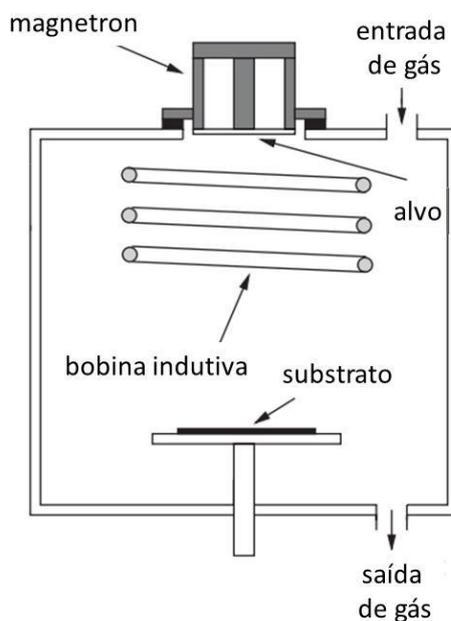


Figura 2.15 – Diagrama esquemático de uma câmara de tratamento por iPVD na qual uma descarga acoplada indutivamente e dirigida por RF é formada paralelamente ao catodo, na região entre o catodo e o anodo [32].

### 2.2.3 Implantação Iônica por Imersão em Plasma

Nesta seção são apresentados os principais conceitos ligados à implantação de íons em materiais sólidos e às técnicas de implantação iônica convencional e por imersão em plasma.

#### 2.2.3.1 Implantação de íons

A implantação de íons em laboratório teve início entre o final de século XIX e o início do século XX. Ao longo do século passado, pode-se assistir o desenvolvimento do tratamento teórico da implantação de íons em sólidos, e também a construção de inúmeras instalações com implantadores iônicos de laboratório e industriais.

Na segunda metade do século XX, o desenvolvimento da ciência e tecnologia de implantação de íons foi dominado pelas aplicações na indústria de semicondutores. No início da década de 1970, a implantação de íons começou a substituir a difusão como método primário de dopagem do silício. Hoje em dia, existem mais de 8000 sistemas de implantação na indústria de semicondutores, a maior parte deles utilizados na manufatura de pastilhas (*chips*) avançadas de silício. Esse tipo de aplicação envolve cerca de 40 a 60 passos de implantação, com o emprego de até 20 diferentes espécies diferentes, com energias de algumas centenas de eV a vários MeV, e fluências de íons de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  a  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  [34,35]. Neste mesmo período, houve também significativa atividade na aplicação da implantação de íons em outros tipos de materiais, como metais, cerâmicas e polímeros. Entretanto, tais aplicações, ainda que apresentem resultados relevantes na melhoria do desgaste e corrosão de metais, sempre estiveram limitadas pela baixa corrente de íons e as reduzidas dimensões das câmaras de tratamento e, conseqüentemente, das peças tratadas. Essas limitações técnicas se impuseram assim como barreiras para o desenvolvimento de sistemas comerciais de tratamento por implantação de íons em materiais não semicondutores. Foi nesse contexto de limitações da implantação de íons, feita até então por feixe de íons, da necessidade de melhoria na tribologia de muitos materiais e também da necessidade de implantação de íons de baixa energia ( $\leq 1 \text{ keV}$ ) na indústria de semicondutores que o conceito de implantação de íons por imersão em plasma (3IP) surgiu. [36].

### 2.2.3.2 Implantação de Íons por Feixe e por Imersão em Plasma

Os primeiros trabalhos envolvendo o tratamento 3IP datam do início da década de 1980. Inicialmente chamada de implantação iônica com fonte de plasma (PSII, do inglês *Plasma Source Ion Implantation*), essa técnica é hoje mundialmente conhecida como implantação de íons por imersão em plasma, para diferenciá-la da implantação convencional por feixe de íons, que abrange íons obtidos a partir de fontes de plasmas.

O processamento de materiais por feixe de íons se dá com a introdução de átomos na camada superficial de um substrato sólido. Essa introdução ocorre por meio do bombardeamento do material com íons energéticos (alguns eV a vários MeV).

No processo de implantação de íons, os íons são acelerados por meio de uma elevada diferença de potencial e são injetados num sólido. Muitas das propriedades de um material sólido podem ser alteradas com a presença de certa quantidade de átomos estranhos ao material. Propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, químicas e magnéticas são modificadas, e podem até ser completamente redefinidas pela presença de átomos estranhos. O uso de íons energéticos possibilita a introdução de uma ampla diversidade de espécies atômicas na superfície sólida, independentemente de aspectos termodinâmicos, o que permite a obtenção de concentrações e distribuições de impurezas que sejam de especial interesse, e que dificilmente poderiam ser obtidas por outro meio. Assim, o processamento por feixe de íons se constitui num método de introdução de dopantes no retículo do material em condições diferentes daquelas definidas pelo equilíbrio termodinâmico e pela cinética de difusão. Os principais fatores que determinam um processo bem sucedido de implantação de íons são:

- i. A faixa de distribuição das energias dos íons.
- ii. A extensão e natureza da desordem reticular criada.
- iii. A localização dos íons energéticos no retículo cristalino.

Além da possibilidade da formação de materiais na superfície do substrato sólido em condições fora do equilíbrio, a implantação de íons apresenta outras vantagens em relação às demais técnicas de modificação de superfície [37]:

- i. As propriedades superficiais podem ser modificadas seletivamente, ou seja, sem a modificação das propriedades do interior do material.

- ii. Não ocorrem problemas ligados a falhas nas ligações químicas ou delaminação da camada superficial modificada.
- iii. Não sendo um processo de revestimento, não existem problemas associados a alterações dimensionais da peça tratada.
- iv. O perfil de concentração das espécies implantadas pode ser facilmente alterado pela alteração da energia de implantação.
- v. Por ser um processo de tratamento em baixa temperatura, não ocorrem alterações dimensionais significativas na peça tratada devido à distorção térmica, e a degradação do acabamento de superfície, quando ocorre, é mínima, ou mesmo nula.

A implantação convencional por feixe de íons, desenvolvida para atender às demandas da indústria de semicondutores e de processamento de materiais, sempre apresentou uma série de limitações técnicas e desafios que acabaram por levar ao aparecimento da implantação iônica por imersão em plasma. Dentre as limitações da implantação por feixe de íons em aplicações metalúrgicas, destacam-se [36, 37]:

- i. O feixe de íons possui uma pequena área de seção transversal. O aquecimento dos substratos é comum e exige o uso de dissipadores de calor que limitem o aquecimento do substrato.
- ii. Peças tridimensionais com formatos complexos exigem muita manipulação para que o feixe possa atingir todos os pontos de sua superfície.
- iii. O tempo de tratamento se torna elevado para peças que possuem grandes áreas.
- iv. O custo dos implantadores é, em geral, elevado em função de sua arquitetura que exige um sistema de geração de plasma, um sistema de extração e aceleração de íons e um sistema de direcionamento dos íons.
- v. A corrente do feixe é baixa, o perfil de implantação é, em geral, não uniforme e a eficiência da energia por íon implantado é reduzida.

A tecnologia da implantação iônica por imersão em plasma difere radicalmente da implantação por feixe de íons. Um sistema 3IP consiste de uma câmara de vácuo onde a peça a ser tratada é colocada, uma fonte de plasma e um pulsador de alta tensão. A Figura 2.16 apresenta o esquema típico de um sistema 3IP.

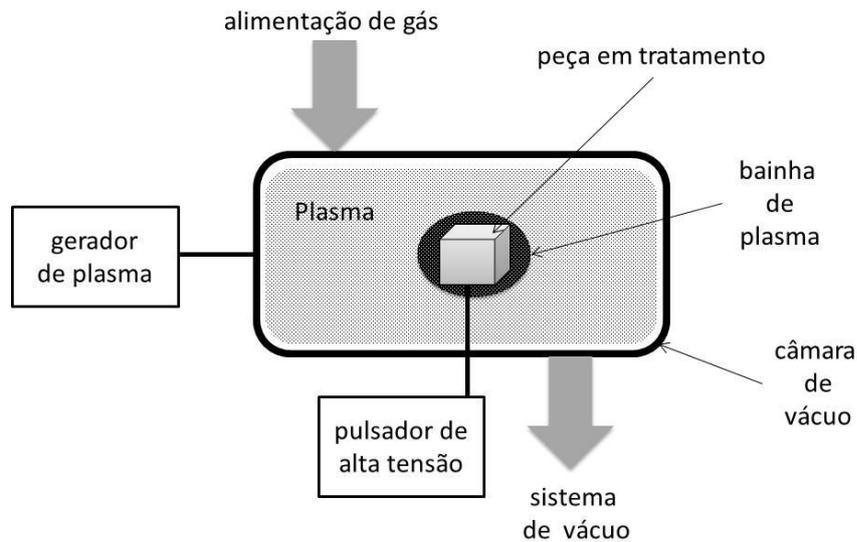


Figura 2.16 – Esquema de um sistema 3IP típico.

A peça a ser tratada, uma vez imersa no plasma, é pulsada com uma alta tensão negativa em relação ao potencial do plasma, que é usualmente próximo do potencial de aterramento das paredes da câmara. A alta tensão negativa acelera os elétrons para longe da amostra e os íons positivos em direção à mesma, criando a bainha de íons positivos em torno da amostra e promovendo a implantação dos íons.

Existem várias fontes de geração de plasma em processos 3IP. Dentre os mais utilizados, destacam-se o filamento aquecido, a rádio frequência (RF), a ressonância ciclôtrônica de elétrons (ECR, do inglês *Electron Cyclotron Resonance*), *magnetron*, descarga luminescente independente e descarga luminescente resultando da pulsação da própria peça ou suporte [36].

No tratamento 3IP, a tensão dos pulsos é ajustada entre 1 e 100 kV. A polarização pulsada das peças é adotada com o intuito de se evitar a formação de arcos elétricos durante o tratamento, uma vez que a duração do pulso pode ser ajustada para ter duração menor que o tempo necessário para a formação do arco, desde que a densidade do plasma seja suficientemente baixa. A polarização pulsada também permite que a concentração de íons na bainha de plasma que se forma em volta da peça em tratamento possa ser reestabelecida durante os intervalos em que os pulsos estão desligados [36].

As vantagens do tratamento 3IP em relação ao tratamento por feixe de íons são [36, 38]:

- i. Uma bainha de plasma se forma em torno de toda a amostra e os íons bombardeiam toda a peça de uma só vez, fazendo com que os íons sejam facilmente implantados, mesmo em peças grandes e de formato complexo, desde que as dimensões da bainha de plasma sejam pequenas comparadas às menores dimensões da amostra. Com isso, elimina-se o problema de linha de visada apresentado pela implantação por feixe de íons e a necessidade de manipulação da peça durante o tratamento.
- ii. Como os íons são acelerados através da bainha de plasma em direção normal à superfície tratada, o tratamento 3IP elimina o problema de dose retida (quantidade de íons implantados por unidade de área), característico do tratamento convencional por feixe de íons. Nesse último, o ângulo de incidência do feixe, se elevado (acima de 20 ou 30°), provoca também o *sputtering* da amostra, processo que pode até prevalecer sobre o da implantação, diminuindo a dose retida.
- iii. O tempo de tratamento independe do tamanho da peça tratada, uma vez que toda a superfície é tratada ao mesmo tempo.
- iv. A temperatura de tratamento é, em geral, menor, especialmente se os pulsos aplicados são de baixa frequência e curta duração.
- v. O tratamento 3IP pode ser facilmente combinado com processos de deposição. Essa combinação permite elevar ainda mais a dose retida quando se utiliza a deposição de íons nos intervalos entre os pulsos [39].
- vi. O carregamento eletrostático em materiais isolantes pode ser neutralizado pela presença do plasma.
- vii. Sistemas 3IP são relativamente simples, exigem investimento de capital sensivelmente menor, são fáceis de operar e apresentam baixo custo de manutenção [40].
- viii. Podem apresentar fluxo de implantação tão alto quanto  $10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  e energias de implantação entre 1 keV e 300 keV [40].

Apesar das vantagens apresentadas acima, o tratamento 3IP apresenta alguns inconvenientes [40]:

- i. Não é possível fazer a separação de massa dos íons implantados, de modo que impurezas indesejáveis presentes no plasma podem ser implantadas.
- ii. A emissão de elétrons secundários limita a eficiência desse processo, além de emitir raios X.
- iii. O acompanhamento da dose implantada, durante a execução do tratamento, é difícil.

- iv. A distribuição de energia de implantação não é homogênea.

A distribuição de energia de implantação dos íons e a fluência (número total de íons por unidade de área implantada) são os dois aspectos mais importantes do processo de implantação iônica na determinação das modificações obtidas na superfície do substrato. A fluência varia linearmente com o tempo de implantação. A distribuição de energia dos íons que impactam na superfície é determinada pela:

- i. Forma do pulso de tensão aplicado.
- ii. Limitação na tensão da superfície devido à constante dielétrica do alvo e ao carregamento da superfície, parâmetros relevantes quando se trata de materiais isolantes.
- iii. Extensão na qual os íons colidem com outras espécies, incluindo as moléculas do gás na bainha.

#### 2.2.3.3 Interação Íon-Sólido

Quando um íon energético penetra em um sólido, ele sofre uma série de colisões com os elétrons e átomos da material, perdendo energia em consequência dessas colisões. A perda de energia é determinada pelas interações Coulombianas com os átomos e elétrons do sólido. Nesse caso, distinguem-se dois mecanismos básicos de perda de energia:

- i. **Colisões nucleares**, que envolvem grande perda de energia e significativa deflexão angular das trajetórias dos íons. Esse processo causa desordem na estrutura do sólido, uma vez que desloca os átomos de suas posições originais.
- ii. **Colisões eletrônicas**, nas quais o íon excita ou remove elétrons dos átomos do sólido. Essas colisões envolvem uma perda muito menor de energia por colisão, deflexão quase desprezível da trajetória do íon e quase nenhuma desordem na estrutura do sólido.

As colisões nucleares dão origem ao **freamento nuclear**, que decorre das colisões elásticas entre o íon implantado e os átomos do sólido.

As colisões eletrônicas dão origem ao **freamento eletrônico**, que decorre das colisões inelásticas entre o íon implantado e os elétrons dos átomos do sólido.

Um íon implantado, penetrando em um sólido com uma energia cinética inicial de 100 keV, será totalmente freado numa escala de tempo da ordem de  $10^{-13}$  s, devido às colisões nucleares e eletrônicas. À medida que o íon perde energia cinética, até vir a ficar totalmente parado no retículo cristalino, ele causa uma série de colisões que possuem energia suficiente para deslocar os átomos do sólido de suas posições originais na estrutura cristalina. Os átomos deslocados pelo íon incidente podem, por sua vez, deslocar outros átomos, gerando uma cascata de colisões atômicas. Esses deslocamentos levam a uma distribuição de vazios, átomos intersticiais e outros tipos de desordens estruturais na região em torno do percurso ou traço do íon [36].

Durante o processo de colisões em cascata, à medida que acontecem sucessivas colisões entre os átomos do sólido, chega-se a um ponto no qual o átomo deslocado não tem energia suficiente para provocar um novo deslocamento. A partir desse ponto, as colisões resultam apenas em transferência de energia abaixo do nível de ruptura das ligações entre os átomos, causando, então, aumento de amplitude de vibração dos átomos, sem que os mesmos sejam removidos de suas posições originais. A energia vibracional é dividida entre os átomos adjacentes e dissipada como vibrações da estrutura ou “calor”. Após cerca de  $10^{-12}$  s é atingido um estado de equilíbrio dinâmico no qual a distribuição de energia vibracional se aproxima da função de Maxwell-Boltzmann [36].

Os deslocamentos atômicos que resultam do recuo energético de átomos podem ficar altamente concentrados em pequenas regiões, que passam a apresentar uma concentração de defeitos muito acima do valor de equilíbrio do material. Se os defeitos são produzidos em temperaturas onde eles apresentam mobilidade e podem, até certo ponto, se retirar da posição onde foram formados, o equilíbrio entre a taxa de formação e a taxa de aniquilação de defeitos leva a um estado permanente de excesso de concentração de defeitos. Uma vez que a difusividade atômica é proporcional à concentração de defeitos, um excesso de concentração de defeitos leva a um aumento do processo difusional, tipicamente chamado de difusão estimulada por radiação.

Os defeitos na estrutura causados pelo deslocamento e recuo de átomos e elétrons formam um campo na superfície do substrato chamado de *spur* do íon penetrante, que é a região do material estimulada pela penetração do íon. Essa região apresenta-se com a forma de uma gota, estreita no ponto de entrada do íon, larga na cintura e obtusa no final.

Geralmente, os códigos TRIM e SRIM, baseados no método de cálculo de Monte Carlo, são usados para a simulação de efeitos de implantação de íons em sólidos, incluindo polímeros. Simulações de efeitos de implantação de dez e de mil íons de nitrogênio em

polietileno, calculadas com o código TRIM, podem ser vistas nas Figuras 2.17 e 2.18, respectivamente. O íon penetra no polímero e colide com átomos de carbono e hidrogênio fazendo-os recuar. Com energia suficientemente alta, os átomos recuados se deslocam e colidem com outros átomos de carbono e nitrogênio, formando-se uma árvore de colisões.

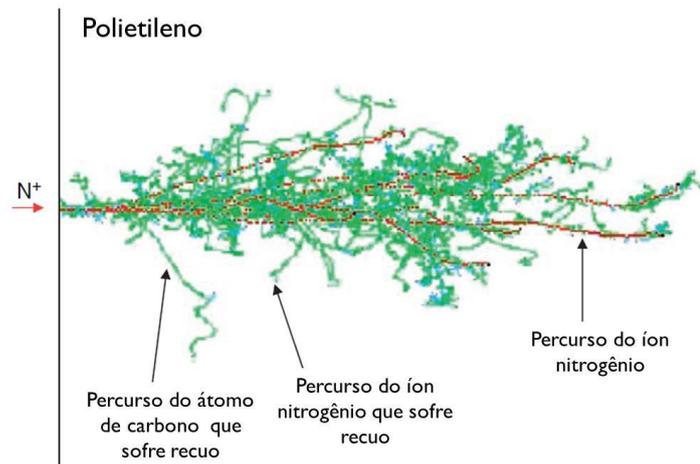


Figura 2.17 - Resultado do cálculo pelo código TRIM para dez íons penetrantes. (Alvo: polietileno. Íons penetrantes: nitrogênio. Energia dos íons: 20 keV) [41].

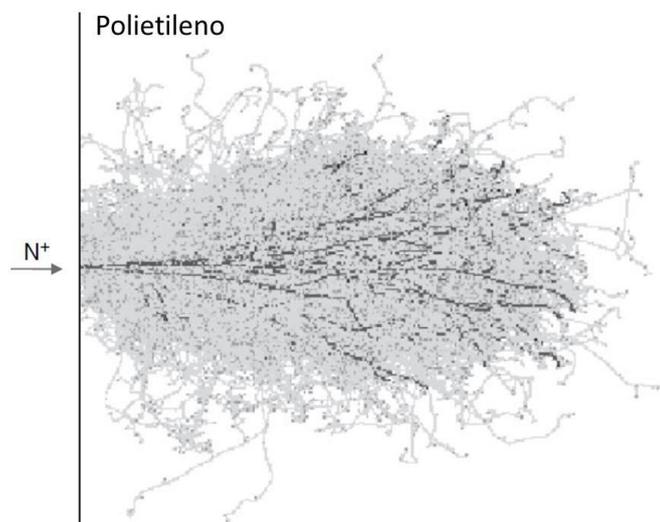


Figura 2.18 - Resultado do cálculo pelo código TRIM para mil íons penetrantes. (Alvo: polietileno. Íons penetrantes: nitrogênio. Energia dos íons: 20 keV) [41].

No polietileno, um átomo de hidrogênio que sofre recuo deixa um átomo de carbono com um elétron desemparelhado, o qual é fortemente atraído para formar um par com outro elétron desemparelhado, como ilustrado pela Figura 2.19.

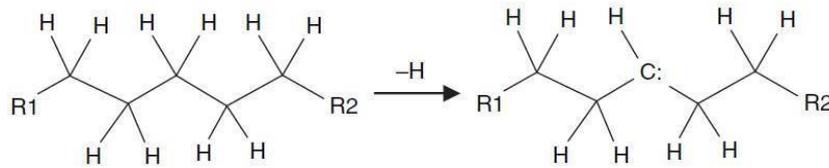


Figura 2.19 – Recuo de um átomo de hidrogênio do polietileno e formação de um radical livre a partir de um carbono com um elétron desemparelhado [41].

Já um átomo de carbono que sofre recuo, como mostrado na Figura 2.20, gera quatro elétrons desemparelhados: dois nos átomos de hidrogênio e dois nos átomos de carbono vizinhos. Fica claro que para se analisar o número total de radicais livres formados, a estrutura da macromolécula do polímero deve ser levada em conta.

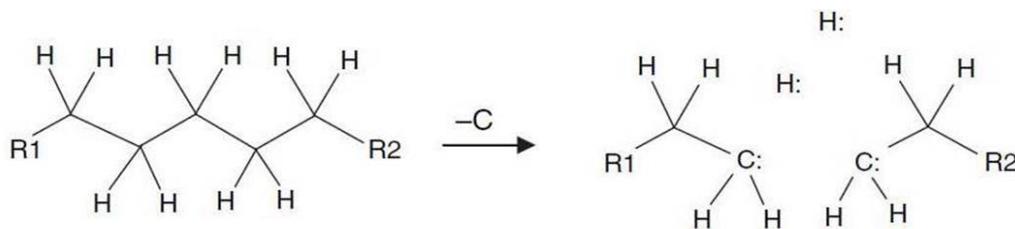


Figura 2.20 – Recuo de um átomo de carbono do polietileno e formação de quatro radicais livres a partir de dois átomos de carbono e dois átomos de hidrogênio com elétrons desemparelhados [41].

Um íon implantado causa ionização do substrato, e sua capacidade de ionizar é muito maior do que a capacidade de ionizar dos átomos do substrato que sofrem recuo. Os elétrons livres que aparecem devido aos eventos de ionização podem deixar o substrato, o que fornece carga elétrica adicional ao substrato. Tais elétrons são chamados de elétrons secundários, fenômeno que discutiremos adiante.

Usualmente, o íon implantado gera uma grande quantidade de elétrons que se espalham pelo material, de modo que o carregamento elétrico causado por um íon que chega é menor que o carregamento elétrico causado pela liberação de elétrons dos átomos do material. Os elétrons livres com alta energia podem penetrar em camadas mais profundas do substrato, em relação à profundidade de penetração do íon. A colisão de tais elétrons com as macromoléculas do polímero podem causar transformações estruturais em camadas profundas [41].

A implantação de íons também gera certa quantidade de fônons. Mas a maior parte dos fônons é gerada pelo recuo dos átomos do substrato. A excitação dos fônons pode ser interpretada, em termos termodinâmicos, como a temperatura vibracional das macromoléculas, uma temperatura que aumenta muito rapidamente e cai também em um intervalo de tempo extremamente curto, da ordem de 100ns, conforme indicam algumas simulações [41]. Em regimes pulsados, onde a densidade de corrente é alta, pode ocorrer um superaquecimento do substrato, o que é indesejável quando se trata de materiais poliméricos.

#### 2.2.3.3.1 *Sputtering*

Um fenômeno de extrema relevância quando se considera a interação íon-sólido em processos de implantação iônica é o da erosão de átomos da camada mais superficial da amostra devido ao bombardeamento por partículas energéticas. Esse fenômeno é chamado de *sputtering*. O processo de *sputtering* é um método consagrado de limpeza de superfície de materiais e também um limitante da concentração máxima de átomos que podem ser implantados e retidos em um sólido. O número de átomos removidos pelo *sputtering*, em relação ao número de íons incidentes, se situa, tipicamente, entre 0,5 e 20, e depende da espécie e energia do íon, do tipo de substrato e do ângulo de incidência do íon durante o bombardeamento [36].

Processos de freamento de íons em materiais sólidos são estocásticos. Assim, a sequência de colisões, a deflexão do íon e o comprimento do caminho que o íon percorre no material até ser totalmente parado variam aleatoriamente de íon para íon, de modo que dois íons com a mesma energia e mesmo ângulo de incidência, num mesmo tipo de substrato, não serão parados, necessariamente, no mesmo lugar, ou não percorrerão caminhos de mesmo comprimento, ainda que tal possibilidade não possa ser de todo excluída.

#### 2.2.3.3.2 Emissão de Elétrons Secundários

Uma característica importante do processo 3IP é a emissão de elétrons secundários. Os íons de alta energia que bombardeiam a superfície do sólido transferem grande quantidade de energia nas camadas mais externas da superfície do material. Parte dessa energia causa a emissão de elétrons dos átomos do material. Como íons e elétrons têm cargas contrárias, os elétrons negativos ejetados dos átomos são acelerados para longe da superfície do material pelo mesmo campo elétrico que acelera os íons do plasma em direção ao substrato. O

coeficiente de emissão de elétrons,  $\gamma_{SE}$ , que representa o número de elétrons emitidos por íon incidente, pode ser muito alto, dependendo do material e da energia dos íons. Íons de nitrogênio com energia de 20 keV incidente em grafite, num tratamento 3IP, apresentam  $\gamma_{SE}$  igual a 8,6 [36].

A corrente dos elétrons de alta energia causa vários problemas. Tanto o fluxo de íons quanto o de elétrons representam corrente que deve ser fornecida pelo sistema pulsador de alta tensão:

$$I_{total} = I_i + I_{SE} = (1 + \gamma_{SE})I_i \quad (2.3)$$

onde,

$I_{total}$  = corrente elétrica total fornecida pelo pulsador

$I_i$  = corrente elétrica definida pelo fluxo de íons

$I_{SE}$  = corrente elétrica definida pelo fluxo de elétrons secundários

Assim, se  $\gamma_{SE} = 10$ , então 91% da corrente é carregada pelos elétrons, enquanto apenas 9% são devidas ao fluxo de íons no substrato. Com isso, o pulsador de alta tensão deve fornecer uma potência muito acima daquela que é necessária para a implantação dos íons.

Um fenômeno indesejável decorrente da emissão de elétrons secundários, quando se implanta íons de alta energia, é a geração de raios X devido ao impacto dos elétrons com as paredes da câmara de tratamento, processo de geração de raios X conhecido como *Bremsstrahlung*.

#### 2.2.4 Implantação Iônica em Polímeros: Aspectos Químicos

A implantação em um polímero de íons leves e de alta energia, especialmente em baixa fluência, forma grande quantidade de radicais livres devido aos processos de freamento eletrônico. Radicais livres são grupos de átomos combinados numa molécula e que são capazes de manter sua individualidade numa reação e passíveis de serem substituídos integralmente por um elemento químico ou outro radical livre. Radicais livres apresentam valência e são, por isso, bastante reativos e, portanto, precursores de reações químicas. Nos polímeros, o aparecimento de radicais livres traz como consequência a propagação de reações e, conseqüentemente, de modificações para camadas mais internas do substrato, além da profundidade de penetração dos íons.

A energia de dissociação em polímeros não ultrapassa os 10 eV. Uma ligação C – H exige uma energia de 4,3 eV para ser quebrada. Uma ligação C = N exige 9,3 eV [42]. Assim, um íon com dezenas de elétron-volts de energia pode quebrar grande quantidade de ligações em um polímero, dando origem a transformações físicas e químicas no material.

A energia liberada pelo íon durante sua desaceleração ocorre, como vimos, pelos processos de freamento eletrônico e nuclear. O freamento eletrônico, que predomina quando temos a implantação de íons leves e energéticos, leva à formação de radicais livres. O freamento nuclear, que predomina com a implantação de íons pesados e de baixa energia, ocasiona a quebra maciça de ligações e a geração de colisões em cascata por meio da propagação de fônons. Assim, durante sua desaceleração, um íon energético progressivamente altera seu modo de freamento de eletrônico para nuclear ao longo do percurso [42].

Na penetração de um íon, a maior parte de sua energia fica concentrada no traçado principal, o qual se aquece a elevadíssimas temperaturas, predominando no traçado principal os processos de termólise (decomposição molecular devido ao calor). Como certa quantidade dos elétrons, liberados pelo processo de freamento eletrônico, apresenta energia suficiente para deixar o traçado do percurso principal, eles formam traçados secundários dos percursos, criando a chamada região de penumbra. Nessas regiões ocorrem os processos de radiólise (decomposição molecular devido à radiação). Em conjunto, tem-se, na matriz polimérica, um processo global de radiotermólise, com os componentes térmico e radiante interagindo de modo complexo [42].

As reações que ocorrem em polímeros devido aos processos de transferência de energia por implantação de íons são:

- i. **Liberação de gases voláteis:** após as colisões dos íons com a camada superficial do polímero implantado, muitos produtos gasosos podem ser gerados, os quais podem se difundir para camadas mais profundas ou se difundir em direção à superfície do polímero, onde são liberados para o vácuo.
- ii. **Formação de ligações cruzadas:** a ionização de átomos das macromoléculas do polímero permite que uma cadeia polimérica possa se unir à outra por ligações covalentes, como ilustrado por meio da Figura 2.21.

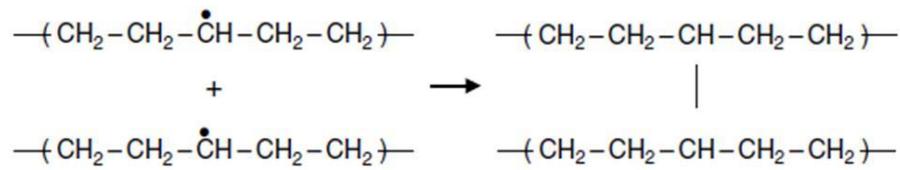


Figura 2.21 – Duas macromoléculas ionizadas ligam-se entre si formando uma ligação covalente cruzada, o que aumenta o tamanho da macromolécula e reduz sua mobilidade [41].

O recuo de átomos também pode dar origem a ligações cruzadas. Átomos de carbono recuados, que penetram no polímero, podem reagir com macromoléculas virgens, como ilustrado por meio da Figura 2.22.

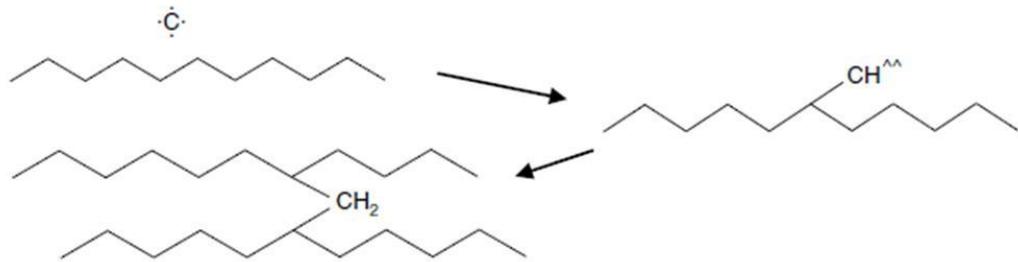


Figura 2.22 – Um átomo de carbono recuado oriundo do bombardeamento iônico do polietileno se liga a uma macromolécula mais interna do material. Essa macromolécula, na forma de um radical livre, se liga a outra macromolécula mais interna formando uma ligação cruzada entre duas macromoléculas subsuperficiais [41].

iii. **Despolimerização ou degradação:** quebra de macromoléculas em moléculas menores, como ilustrado através da Figura 2.23.

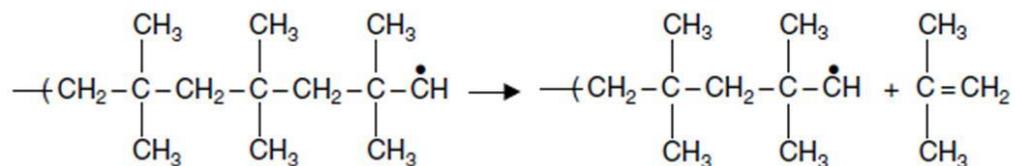


Figura 2.23 – O bombardeamento iônico de uma macromolécula de borracha de butil pode levar à quebra da macromolécula e formação de moléculas menores, incluindo o próprio monômero [41].

- iv. **Insaturação:** formação de ligações duplas ou triplas dentro da cadeia polimérica, como ilustrado através da Figura 2.24.

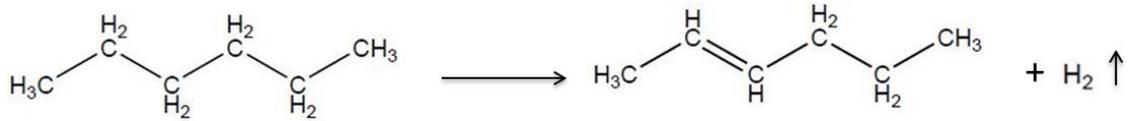


Figura 2.24 – O bombardeamento iônico de uma macromolécula de polietileno pode gerar dois átomos vizinhos de carbono com elétrons desemparelhados, os quais, posteriormente, se ligam formando uma ligação dupla e a liberação de hidrogênio gasoso.

A implantação de íons em altas fluências aumenta a quantidade de átomos de carbono recuados, os quais têm, assim, uma probabilidade maior de encontrar radicais livres, como ilustrado através da Figura 2.25.

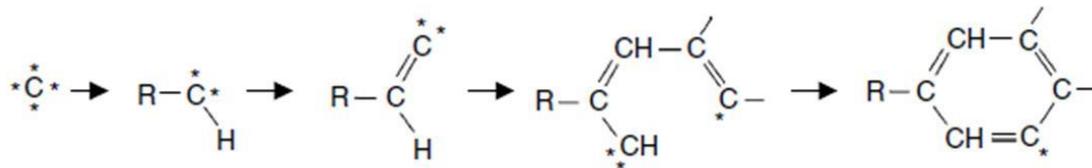


Figura 2.25 – Átomos de carbono recuados se ligam a radicais livres, levando à formação de uma estrutura conjugada (anel aromático) [41].

Com fluência alta, a camada modificada pode ser levada ao ponto de quase não conter as macromoléculas originais e apresentar um predomínio de estruturas conjugadas, ficando o material caracterizado como carbono pirolítico, uma estrutura metaestável onde os cristalitos hexagonais apresentam grande desordem orientacional e translacional, com ligações covalentes entre os planos de moléculas. Nesse caso, os íons não mais colidem com o polímero e passam a colidir com essas estruturas de carbono. O processo de formação do carbono pirolítico é ilustrado por meio da Figura 2.26.

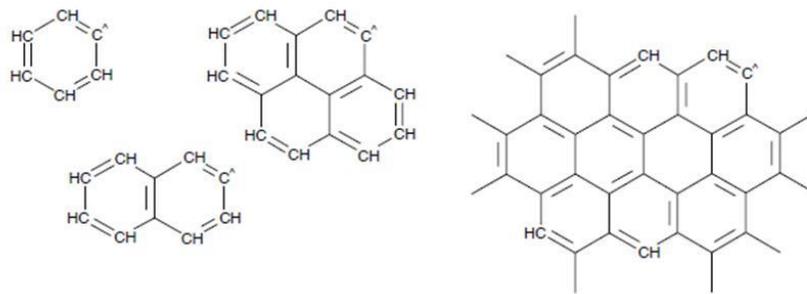


Figura 2.26 – Formação progressiva de estruturas conjugadas de carbono devido à implantação de íons com alta fluência de implantação ( $> 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>) [41].

A implantação de íons com fluência entre  $10^{14}$  a  $10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> em polímeros altera a cor dos mesmos fazendo lembrar um arco-íris. Em fluências acima de  $10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, a superfície do polímero se torna amarelo escuro, chegando a marrom com o aumento da fluência [41]. Fluências da ordem de  $10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup> tornam a superfície muito escura ou como prata.

Assim, a alteração da cor de um polímero tratado por implantação iônica, o que ocorre em praticamente todos os tipos de polímeros, é um meio qualitativo de avaliação da intensidade das modificações causadas na superfície do material. A Figura 2.27 ilustra as alterações de cor em um polímero tratado por 3IP em diferentes condições de fluência de íons.

$4 \times 10^{16}$ íons/cm <sup>2</sup>	
$2 \times 10^{16}$ íons/cm <sup>2</sup>	
$5 \times 10^{15}$ íons/cm <sup>2</sup>	
$2 \times 10^{15}$ íons/cm <sup>2</sup>	
Não tratada	

Figura 2.27 – Exemplo de alterações de cor em amostras de polietileno tratadas por 3IP com diferentes fluências de íons [41]. Os valores de fluência estão indicados na figura.

Nos polímeros em geral, a implantação de íons causa a carbonização da superfície com emissão de compostos gasosos.

#### 2.2.4.1 Instabilidades da Modificação

As ligações livres produzidas em um polímero durante a implantação iônica, e que permanecem assim até o final do tratamento, começam a reagir com o oxigênio do ar assim que o polímero é retirado do vácuo. O processo de oxidação se inicia na superfície e se estende através de toda a camada implantada, formando grupos carbonila,  $\text{C}=\text{O}$ . A alta permeabilidade ao oxigênio resulta do aparecimento de nanoporos que se formam ao longo das trajetórias dos íons implantados e a concentração de oxigênio no material implantado é maior quando se trata o material com doses menores, as quais produzem mais carbonos com elétrons desemparelhados (ligações livres). Quando a dose é mais alta, como já vimos, há a carbonização da camada implantada e, com isso, há maior chance de recombinação das terminações dos carbonos, havendo menor probabilidade de ligação entre o carbono e o oxigênio [42].

Os radicais livres formados em polímeros sobrevivem por longo tempo, variando de dias até meses após o tratamento. Assim, o contato do polímero tratado com o ar promove alteração na estrutura e na composição da camada tratada. A Figura 2.28 ilustra a reação de um macro radical alquila com o oxigênio do ar, com formação de um radical peróxido.

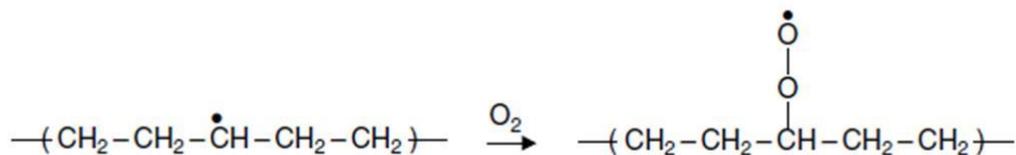


Figura 2.28 – Reação entre um macro radical alquila e uma molécula de oxigênio [41].

Radicais peróxidos são muito reativos e podem reagir com radicais alquila livres formando ligações cruzadas de peróxido, como ilustrado por meio da Figura 2.29.

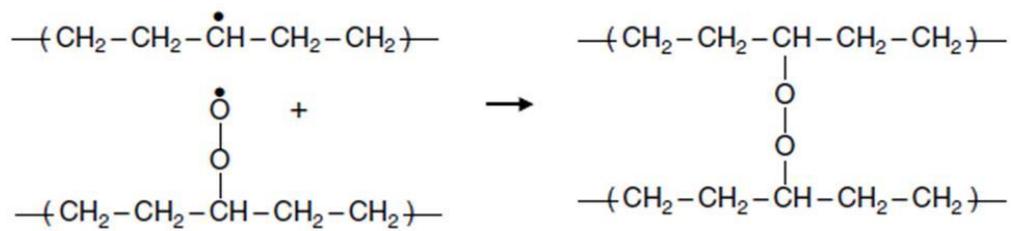


Figura 2.29 – Reação entre um macro radical peróxido e um macro radical alquila dando origem a uma macromolécula com ligação cruzada de peróxido [41].

### 2.2.5 Implantação Iônica em Polímeros: Propriedades Elétricas

É reconhecido na literatura científica que a resistividade elétrica superficial de muitos polímeros pode ser diminuída por meio da implantação de íons. D. VERDIN e M. J. DUCK [43] têm reportado que Kapton implantado com íons de nitrogênio tem apresentado significativa redução na resistividade elétrica superficial, ainda que, conforme demonstra o estudo, haja a tendência da resistividade elétrica do Kapton implantado aumentar ao longo do tempo, retornando eventualmente ao valor do material não tratado. No mesmo estudo, Kapton tratado com implantação de íons de metano e com fluência acima de  $10^{16}$  íons  $\text{cm}^{-2}$  apresentou significativa redução na resistividade elétrica superficial sem que esta aumentasse mesmo após 90 dias do tratamento.

A diminuição da resistividade elétrica - ou aumento da condutividade elétrica - de polímeros submetidos ao tratamento por implantação iônica não está associada à dopagem do material por íons condutores, mas à formação, na camada implantada, de aglomerados de sítios de carbono  $\text{sp}^2$  ligados por ligações  $\pi$  [42]. Por razões energéticas, os sítios  $\text{sp}^2$  tendem a se aglomerar formando esse tipo de ligação [44]. LOH, OLIVER e SIOSHANSI [45] concluíram que o aumento da mobilidade dos portadores de carga ocorre devido ao aumento da sobreposição de orbitais  $\pi$ , aumento esse estimulado pela reorganização molecular e por processos de fusão decorrentes da implantação de íons energéticos.

As modificações que ocorrem num polímero submetido à implantação de íons se dão devido à indução de defeitos na estrutura oriundos de diversos processos físicos e químicos, dentre eles, a cisão de macromoléculas, a formação de ligações cruzadas entre macromoléculas, formação de ligações duplas entre carbonos, formação de radicais livres, localização de cargas e desprendimento de compostos gasosos. A deslocalização de cargas, decorrente desses vários processos, responde pelo aumento da condutividade do polímero,

especialmente pela formação de agregados de sítios  $sp^2$  ligados por ligações  $\pi$ . No caso do Kapton, o bombardeamento de íons quebra, inicialmente, as ligações mais fracas do polímero, aquelas entre carbono e oxigênio, com a formação de CO e CO<sub>2</sub>, os quais, muito provavelmente, se originam da quebra dos grupos carbonila da poliimida. Quando isso ocorre, resta um núcleo de benzeno muito reativo e com vários elétrons desemparelhados ou com sítios de radicais livres. Se moléculas adjacentes sofrem o mesmo processo, elas provavelmente reagirão entre si devido à proximidade. A reação de radicais livres em moléculas adjacentes resulta na formação de ligações carbono-carbono covalentes entre as moléculas. O produto que se forma pode ser visto como uma rede tridimensional com ligações cruzadas aleatórias entre carbonos de unidades aromáticas [45]. A Figura 2.30 sugere um mecanismo de reação baseado no modelo de Bruck [47]. Durante o processo de implantação de íons existe uma progressiva reorganização dos anéis aromáticos que, gradualmente, se fundem em uma rede contínua, com aumento crescente da sobreposição de orbitais  $\pi$  até o ponto em que o estado de semiconductividade é atingido devido a essa organização. Assim, os dados e estudos experimentais indicam que a condutividade elétrica em polímeros pirolíticos, como é o caso do Kapton submetido à implantação de íons energéticos, não depende apenas do movimento dos portadores de carga dentro das moléculas individuais, mas também do movimento de elétrons de uma molécula para outra [47].

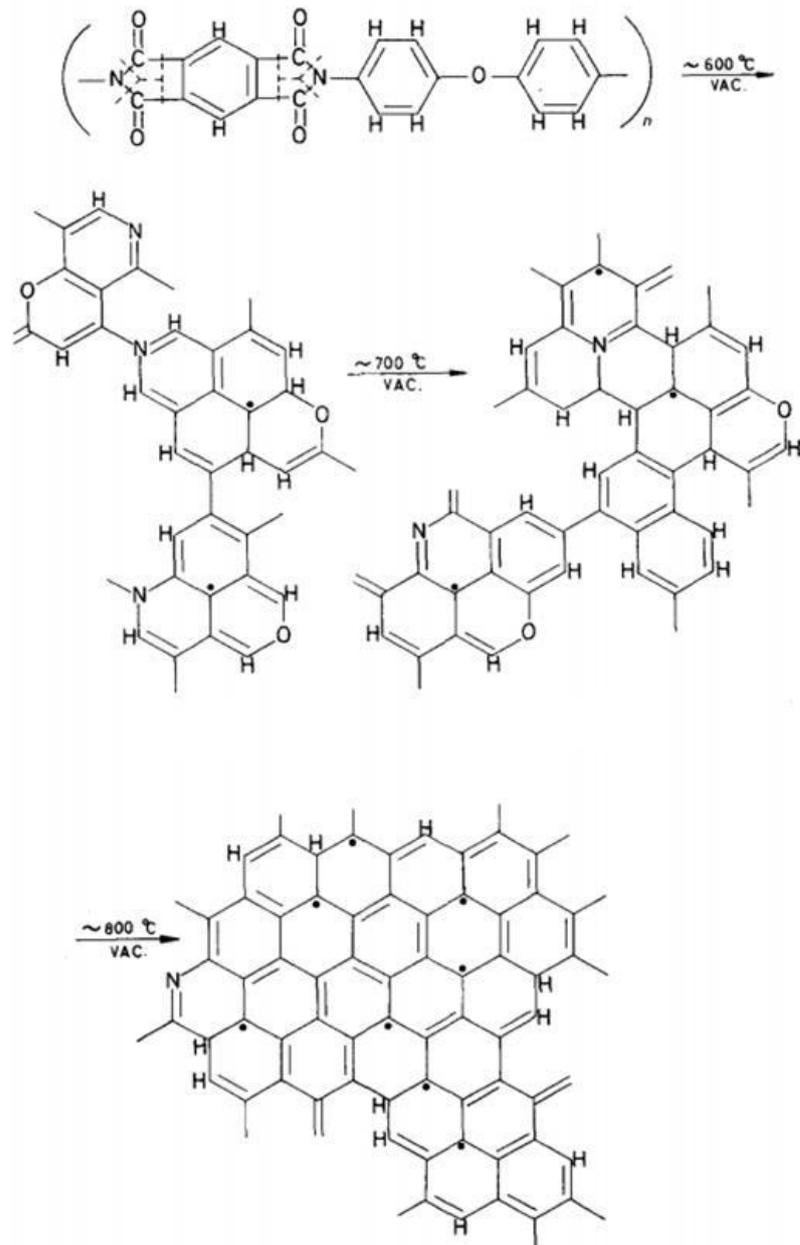


Figura 2.30 – Modelo de reação devido à implantação de íons na poliimida [47].

ROBERTSON e O'REILLY [46] concluíram que o tamanho da banda proibida (*band gap*) varia, grosso modo, inversamente ao tamanho dos clusters de sítios  $sp^2$ .

Diante do exposto, se conclui que a condutividade de polímero tratado por implantação iônica não depende diretamente da espécie de íon implantado, mas sim dos mecanismos de perda e transferência de energia dos íons durante o processo de implantação [42].

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Materiais

A poliimida utilizada neste trabalho foi obtida na forma de filme de espessura 1 mil (25 $\mu\text{m}$ ) aluminizado em uma das faces. O material foi adquirido do fabricante *Sheldahl*, *part number* 146446. Fotos do material, do lado do polímero e do lado do alumínio, são apresentadas na Figura 3.1. O filme de alumínio nativo do material é depositado por processo de *sputtering* e sua espessura nominal é de cerca de 100 nm.

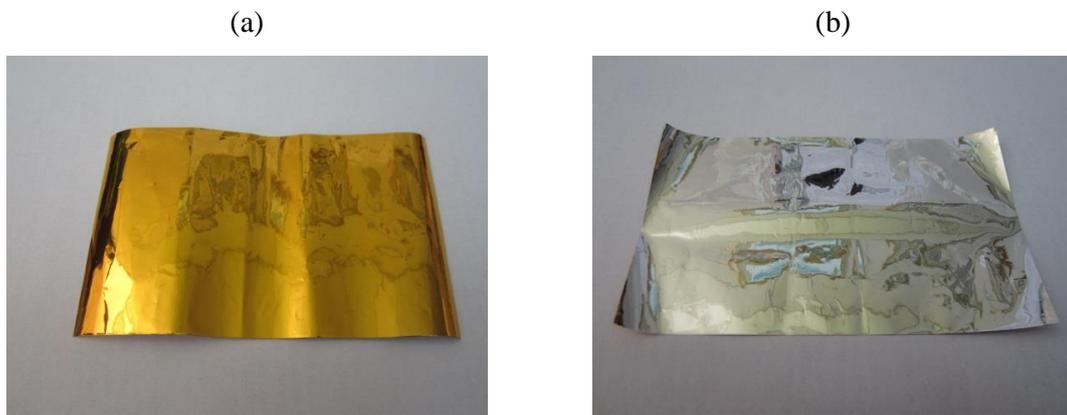


Figura 3.1 – Filme de Kapton de 25  $\mu\text{m}$  de espessura: (a) lado do polímero; (b) lado aluminizado.

Kapton é o nome comercial da poliimida sintetizada a partir da reação entre os monômeros dianidrido pirometílico (PMDA) e 4,4'-oxidifenilamina (ODA). A estrutura molecular da poliimida é apresentada na Figura 3.2.

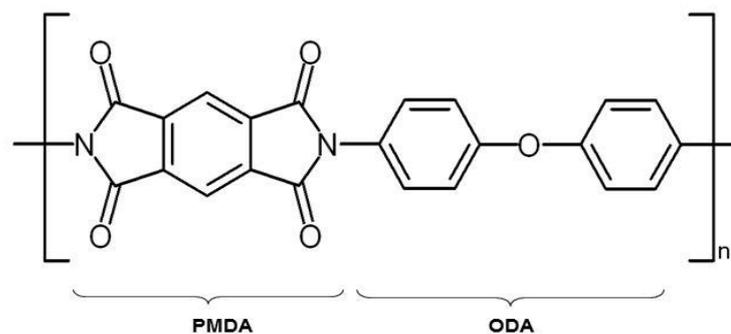


Figura 3.2 - Fórmula estrutural da poliimida sintetizada a partir dos monômeros PMMA e ODA.

Por apresentar anéis aromáticos na cadeia polimérica, esse tipo de poliimida é muito estável termicamente, suportando temperaturas de  $-269^{\circ}\text{C}$  a  $400^{\circ}\text{C}$ , sem prejuízo de suas propriedades. Pela mesma razão, esse tipo de poliimida apresenta também elevada resistência mecânica.

## 3.2 Aparato Experimental

Neste trabalho foram utilizados dois processos de tratamento em três sistemas de tratamento diferentes, conforme mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Tipos de tratamento e sistemas de tratamento utilizados no tratamento superficial do filme de Kapton aluminizado.

<b>Tipo de Tratamento</b>	<b>Sistema</b>
PVD ionizado	<b>3IP&amp;D</b>
3IP	<b>3IP-LAP</b>
3IP	<b>3IP-CE</b>

O tratamento por PVD ionizado teve por objetivo verificar a viabilidade e a qualidade da deposição de um filme de óxido de silício sobre o filme de Kapton, utilizando-se o sistema 3IP&D do LABAP/INPE.

Os tratamentos por 3IP foram conduzidos após a obtenção dos resultados do tratamento por PVD ionizado. O objetivo principal dos tratamentos por 3IP foi o de avaliar a viabilidade de se utilizar esse tipo de tratamento como meio de preparação da superfície do Kapton para processos posteriores de deposição de filme de óxido de silício.

### 3.2.1 Deposição de Óxido de Silício por meio de PVD Ionizado

O primeiro tratamento de filme de Kapton foi realizado utilizando-se a técnica de PVD ionizado com o uso de *Magnetron Sputtering* do sistema 3IP&D, como mostrado na Figura 3.3.

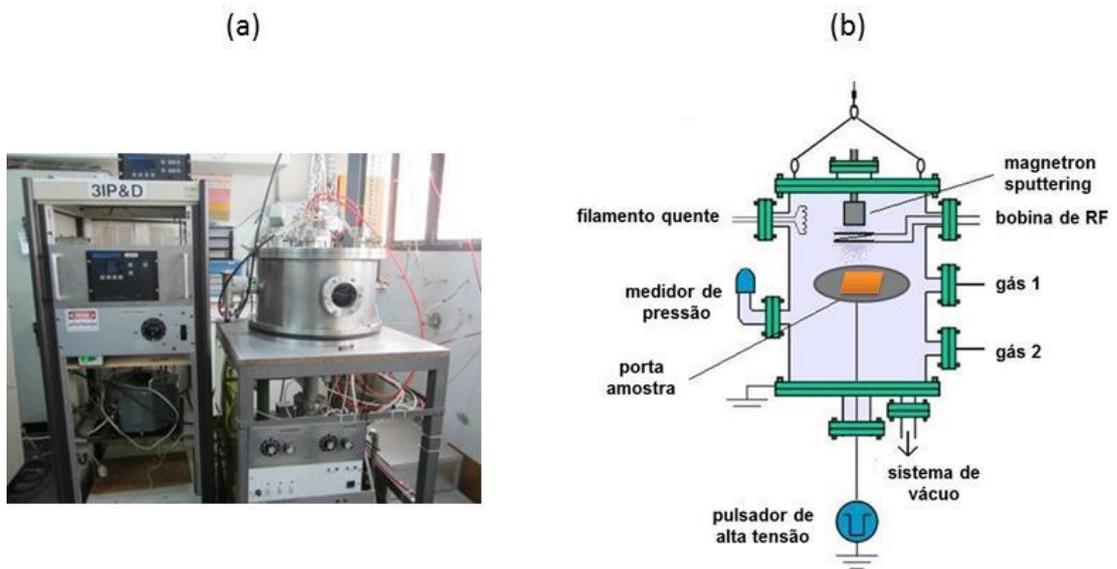


Figura 3.3 – Sistema 3IP&D do Laboratório Associado de Plasma do INPE utilizado para realização de deposição de óxido de silício sobre filme de Kapton por meio da técnica de PVD ionizado: (a) foto do sistema; (b) diagrama esquemático do sistema.

O sistema 3IP&D do LABAP/INPE é composto de uma câmara de aço inoxidável de 53 cm de diâmetro e 30 cm de altura, acoplada a um sistema de vácuo constituído de uma bomba mecânica e uma bomba difusora. O sistema conta ainda com uma fonte de tensão DC para a formação de descarga *glow*, um filamento aquecido, um pulsador de alta tensão e um dispositivo *magnetron sputtering*. O sistema de vácuo permite que o sistema opere com pressões de até  $10^{-5}$  mbar.

As amostras de filme de Kapton aluminizado foram tratadas no sistema 3IP&D utilizando-se alvo de silício e plasma de argônio, com fonte de RF para geração do plasma secundário. O objetivo era promover a deposição de óxido de silício sobre a superfície do Kapton. Uma das amostras e o posicionamento da mesma no porta-amostra podem ser vistos na Figura 3.4. A foto de uma das amostras de filme de Kapton durante o tratamento por PVD ionizado é mostrada na Figura 3.5.

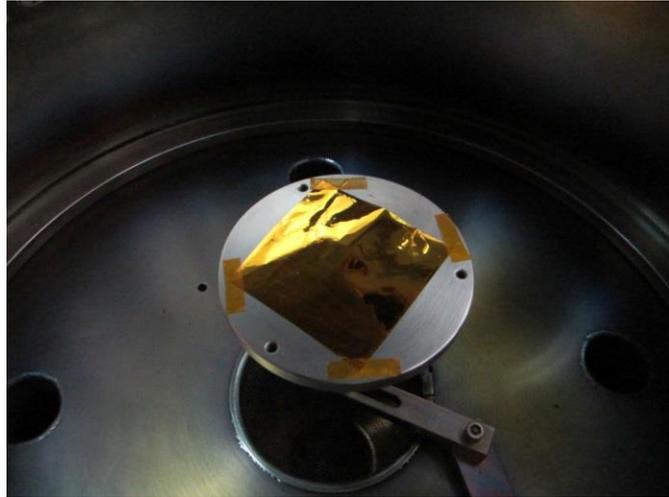


Figura 3.4 – Amostra de filme de Kapton aluminizado posicionado no porta-amostra antes de um dos tratamentos por PVD ionizado no sistema 3IP&D.

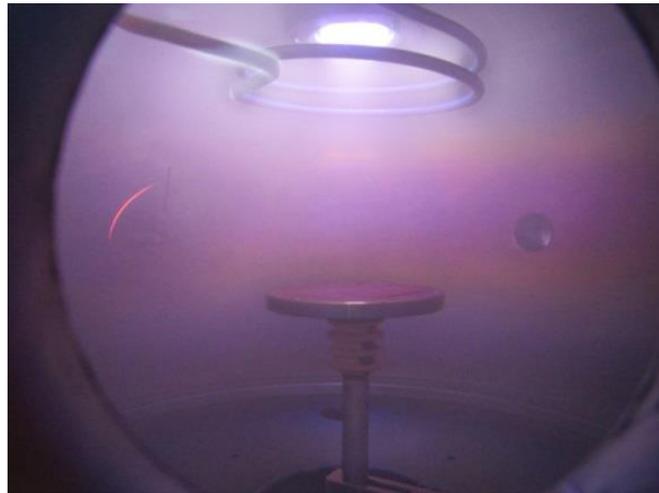


Figura 3.5 – Amostra de filme de Kapton aluminizado durante um dos tratamentos por PVD ionizado no sistema 3IP&D. Pode-se ver na parte de cima da foto o plasma secundário mais denso formado em torno do alvo de silício. Em toda a câmara pode-se ver o plasma de argônio.

Duas amostras de filme de Kapton aluminizado foram tratadas nas condições de tratamento apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições utilizadas nos tratamentos por PVD ionizado de silício sobre filme de Kapton aluminizado.

Parâmetro	Condição
Gás	Argônio
Pressão de trabalho	$6,6 \times 10^{-3}$ mbar
Magnetron DC	350 V; 135 mA
Potência da antena de RF	Aplicada: 160 W / Refletida: 102 W
Tempo de tratamento:	
Tratamento 1	1 h
Tratamento 2	1,5 h

### 3.2.2 Tratamento por Implantação Iônica por Imersão em Plasma

Os tratamentos por 3IP foram realizados em dois sistemas de tratamento do LABAP/INPE: o 3IP-LAP e o 3IP-CE.

#### 3.2.2.1 Sistema 3IP-LAP

O sistema 3IP-LAP é constituído de uma câmara de aço inoxidável, de 27 cm de diâmetro por 40 cm de comprimento, ligada a um sistema de vácuo composto de uma bomba mecânica e uma bomba difusora, ambas da Edwards. Os pulsos de alta tensão são gerados por um pulsador RUP-4 fabricado pela GBS Electronic da Alemanha. A descarga luminescente DC é gerada por uma fonte DC capaz de fornecer até 900 V e 0,6 A. Para reduzir o potencial do plasma, um filamento de tungstênio aquecido é utilizado como fonte de elétrons. Sem essa fonte, o potencial de plasma pode chegar a 350 V. Potências de plasma mais altas podem ser prejudiciais aos materiais em tratamento devido ao fenômeno conhecido como *plasma etching* (corrosão da superfície do material devido a reações entre as espécies do plasma e o próprio material) [48]. O sistema possui ainda duas bobinas magnéticas na parte externa da câmara de tratamento. As bobinas permitem a geração de campo magnético axial na configuração de garrafa magnética, permitindo o confinamento dos elétrons do plasma pelo campo magnético gerado. As bobinas são alimentadas por uma fonte DC capaz de produzir uma corrente nas bobinas de até 30 A [49]. Uma foto e o diagrama esquemático da câmara de tratamento desse sistema são mostrados na Figura 3.6.

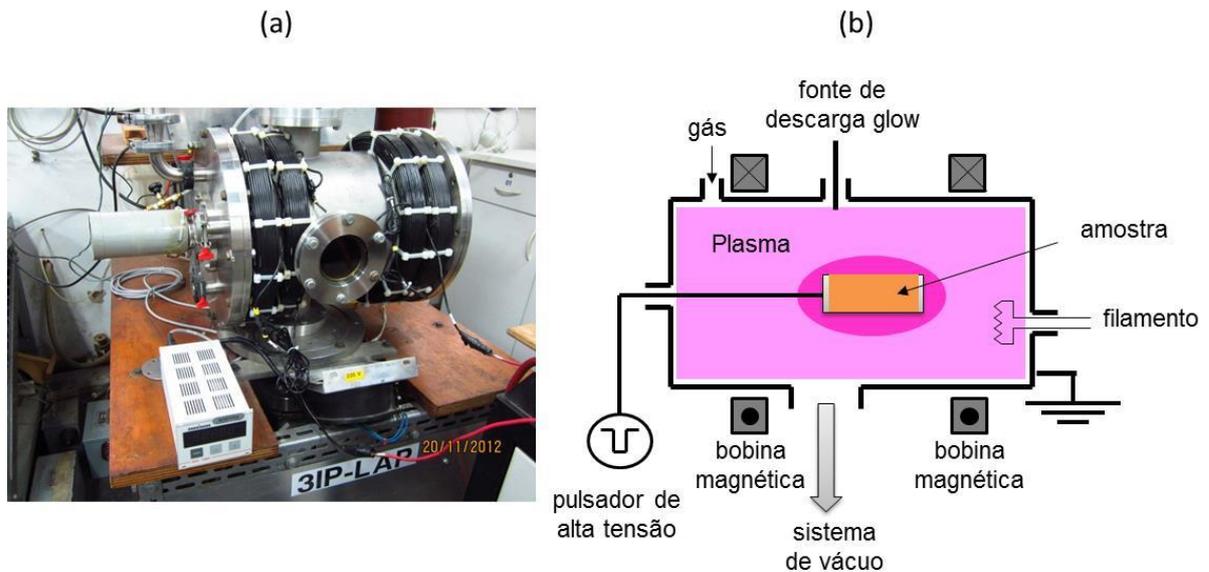


Figura 3.6 – Câmara de tratamento do sistema 3IP-LAP do LABAP/INPE: (a) Foto; (b) diagrama esquemático.

### 3.2.2.2 Sistema 3IP-CE

O sistema 3IP-CE é constituído de uma câmara de vácuo de aço inoxidável, de 80 cm de diâmetro por 1200 cm de comprimento, ligada a um sistema de vácuo composto por um conjunto de três bombas Edwards: mecânica, roots e difusora. Esse conjunto de bombeamento permite que a câmara atinja vácuos de até  $10^{-7}$  mbar. O gás é injetado na câmara através de um fluxímetro MKS com vazão de até 20 SCCM. A descarga de plasma luminescente pode ser gerada por meio de uma fonte DC com o uso de filamento aquecido ou por meio da aplicação de pulsos negativos de alta tensão ao porta-amostra. Nesse último caso, conhecido como descarga luminescente de alta tensão pulsada, não há a necessidade de um sistema separado para a geração do plasma, e o substrato ou o porta-amostra condutivo atua como o catodo da descarga, o que elimina o problema das reações do plasma com um catodo termiônico. Os pulsos de alta tensão são fornecidos por uma fonte de potência pulsada fabricada pela empresa LIITS, com tensão nominal e corrente primária máximas de 1,5 kV e 250 A, respectivamente. A fonte de potência LIITS é ligada a um transformador de pulso de alta tensão fornecido pela STANGENES, permitindo uma saída máxima de 25 kV e 20 A. O sistema pulsador, como um todo, é controlado por corrente, o que torna difícil aumentar muito a potência sem que se atinja o limite de fornecimento de potência da fonte de potência. Conforme declaração do fabricante, o pulsador pode trabalhar com pulsos de duração entre 10 e 50  $\mu$ s, e quanto mais longo o pulso adotado, menor é a tensão que pode ser obtida do

pulsador. O mesmo vale para a frequência, ou seja, quanto maior a frequência dos pulsos, menor a tensão dos mesmos [50]. Uma foto e o diagrama esquemático da câmara de tratamento do sistema 3IP-CE são apresentados na Figura 3.7.

(a)



(b)

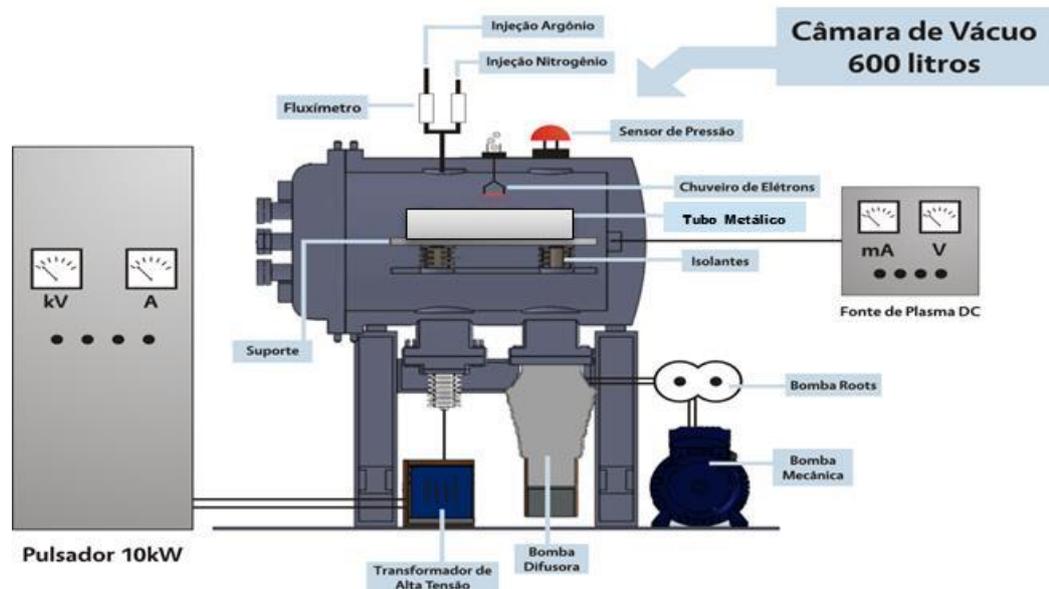


Figura 3.7 - Câmara de tratamento do sistema 3IP-CE do LABAP/INPE: (a) Foto; (b) diagrama esquemático.

### 3.2.2.3 Preparação e Arranjo das Amostras

As amostras de filme de Kapton foram cortadas dos rolos adquiridos do fornecedor. Nenhuma limpeza do filme foi necessária já que o material é fabricado, embalado e desembalado em área limpa classe 8, conforme designação ISO 14644. Todo o manuseio do Kapton foi feito usando-se luvas de látex. As amostras foram cortadas em dois tamanhos diferentes, cada um deles destinado a um dos dois tipos de porta-amostras utilizados e que são mostrados na Figura 3.8.

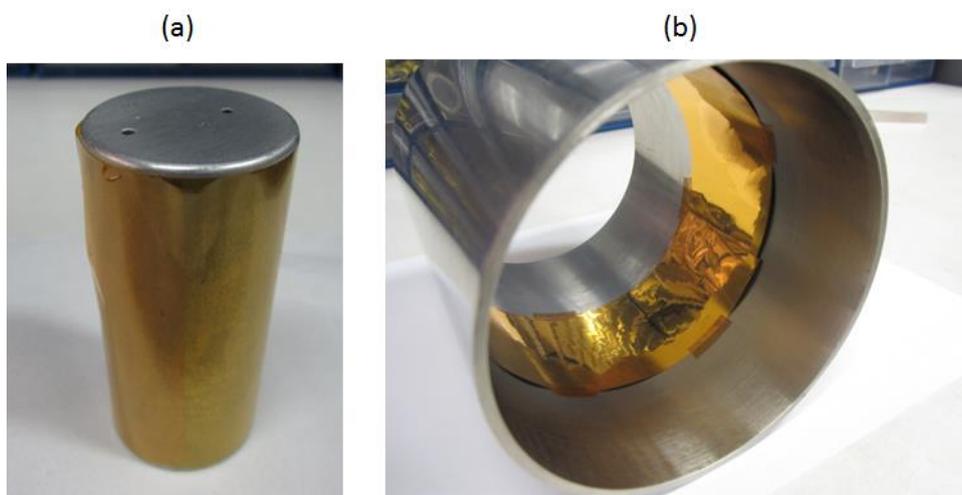


Figura 3.8 – Fotos dos porta-amostras utilizados no tratamento 3IP de filme de Kapton aluminizado: (a) cilindro maciço de alumínio de 4 cm de diâmetro por 8 cm de comprimento; (b) tubo de aço inoxidável de 11 cm de diâmetro por 12 cm de comprimento por 2 cm de espessura. Nas fotos, os filmes de Kapton estão posicionados nos respectivos suportes sem o uso de tela metálica.

Na Figura 3.9 são apresentadas fotos dos filmes de Kapton posicionados nos dois tipos de suporte com o uso da tela metálica de aço inoxidável com 65% de transparência.

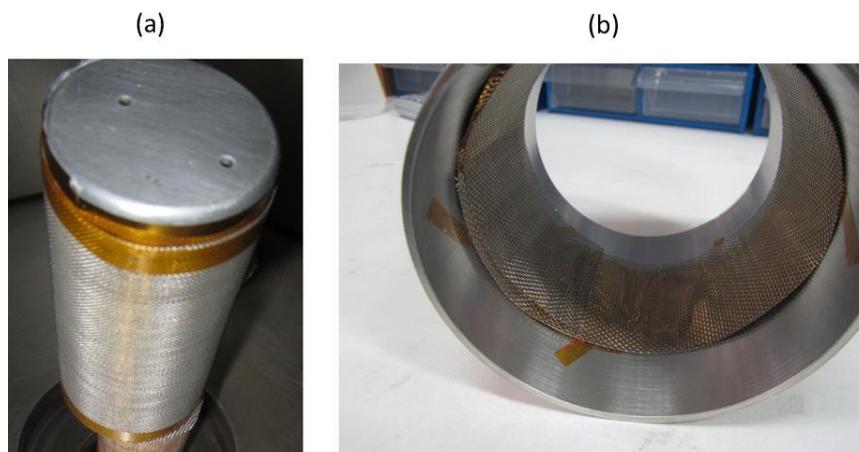


Figura 3.9 – Fotos dos filmes de Kapton posicionados nos porta-amostras com o uso de tela metálica: (a) sobre cilindro maciço de alumínio; (b) dentro de tubo de aço inoxidável.

#### 3.2.2.4 Descrição dos Tratamentos

Na Tabela 3.3 são apresentadas as identificações e condições de tratamento das amostras de filme de Kapton aluminizado tratadas com o uso de porta-amostra cilíndrico. Para cada amostra é indicado se houve o uso de tela metálica durante o tratamento e se houve a remoção do alumínio do filme de Kapton após o tratamento. A remoção da camada de alumínio original do Kapton ocorreu em alguns tratamentos e esse fenômeno se tornou também objeto de estudo no contexto dos trabalhos. O fenômeno é discutido em detalhes na Seção 4.

Os dezenove tratamentos apresentados foram realizados com o uso de porta-amostra cilíndrico e, em sua maioria, no sistema 3IP-CE. Três desses tratamentos foram feitos no sistema 3IP-LAP, visando-se reproduzir, nesse sistema, o fenômeno da remoção do alumínio do Kapton. Esse sistema, em princípio, deveria facilitar a determinação das condições de tratamento que poderiam provocar o fenômeno, especialmente a influência dos parâmetros de pulsação (intensidade, corrente, frequência e largura dos pulsos). Tentou-se avaliar a influência desses parâmetros no sistema 3IP-CE, mas, como já explicado, tal sistema está acoplado a um pulsador controlado por corrente, de modo que, algumas janelas de tratamento, com determinados parâmetros de intensidade, corrente, frequência e largura de pulsos, não podiam ser atingidas por limitações de potência do pulsador.

No universo de dezenove tratamentos, alguns foram especificamente selecionados para a avaliação das modificações promovidas pelo tratamento 3IP na superfície do Kapton, em

especial os tratamentos T0, T9, T10. As amostras desses tratamentos foram analisadas pela maioria dos métodos de caracterização utilizados neste trabalho. As demais foram analisadas especificamente por FTIR, Raman e Medidas de molhabilidade por meio da gota sésil.

Tabela 3.3 – Condições de tratamento de filme de Kapton aluminizado com o uso de porta-amostra cilíndrico.

Identificação	Data	Condições de tratamento	Sistema	Uso de tela metálica	Remoção do Alumínio
T0	01/07/14	Pulso: 5,5 kV;0,4 A;500 Hz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $4,6 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $6,7 \times 10^{-3}$ mbar	3IP-CE	Não	Sim
T1	15/08/14	Pulso; 3,5 kV;0,7 A;3 KHz;12 $\mu$ s; Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $1,7 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $4,8 \times 10^{-3}$ mbar	3IP-CE	Não	Sim
T2	25/09/14	Pulso: 2,5 kV;50 mA;500 Hz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $1,6 \times 10^{-4}$ mbar Pressão tratam.: $6,4 \times 10^{-3}$ mbar	3IP-LAP	Não	Sim
T3	26/09/14	Pulso: 2,5kV;50mA;500Hz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $1,4 \times 10^{-4}$ mbar Pressão tratam.: $6,3 \times 10^{-3}$ mbar	3IP-LAP	Sim	Não
T7	30/01/15	Pulso:2,5 kV;100 mA;500 Hz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $1,2 \times 10^{-4}$ mbar Pressão tratam.: $6,2 \times 10^{-3}$ mbar	3IP-LAP	Não	Não
T9	03/02/15	Pulso: 3,5 kV;2,5 A;3 kHz;10 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $3,0 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $5,2 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do carregador: 50A	3IP-CE	Não	Sim

Identificação	Data	Condições de tratamento	Sistema	Uso de tela metálica	Remoção do Alumínio
T10	04/02/15	Pulso: 3,5 kV;2,0 A;3 kHz;10 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $2,4 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $4,3 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do carregador: 50A	3IP-CE	Sim	Não
T11	09/04/15	Pulso: 2,5 kV;0,5 A;500 Hz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $4,0 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $6,0 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do carregador: 10A	3IP-CE	Não	Não
T12	17/04/15	Pulso: 4,0 kV;1 A;500 Hz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $3 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $7,2 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do carregador: 20A	3IP-CE	Não	Não
T13	17/04/15	Pulso: 5,0 kV;1,5 A;500 Hz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $4,4 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $6,2 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do carregador: 30A	3IP-CE	Não	Não
T14	30/04/15	Pulso: 6,0 kV;0,4 A;500 Hz;10 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $3,0 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $6,8 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do carregador: 10A	3IP-CE	Não	Sim
T15	30/04/15	Pulso: 6,0 kV;0,4 A;500 Hz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 22 min. Pressão base: $3,0 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $7,0 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do Carregador: 20A	3IP-CE	Não	Não

Identificação	Data	Condições de tratamento	Sistema	Uso de tela metálica	Remoção do Alumínio
T16	21/05/15	Pulso: 4,0 kV;2,0 A;1,5 kHz;10 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $3,0 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $6,4 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do carregador: 20A	3IP-CE	Não	Não
T17	21/05/15	Pulso: 3,5 kV;2,0 A;3,0 kHz;10 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $3,0 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $6,2 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do carregador: 50A	3IP-CE	Não	Não
T18	22/05/15	Pulso: 6,5 kV;1,5 A;1,0 kHz;10 $\mu$ s Tempo de tratamento: 30 min. Pressão base: $2,0 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $6,4 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do carregador: 30A	3IP-CE	Não	Não
T19	22/05/15	Pulso: 3,5 kV;1,5 A;3,0 kHz;10 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $3,7 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $8,0 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do carregador: 30A	3IP-CE	Não	Não
T20	26/05/15	Pulso: 5 kV;0,3 A;1,0 kHz;10 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $3,2 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $6,9 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do carregador: 5A	3IP-CE	Não	Não
T21	26/05/15	Pulso: 1,8 kV;0,4 A;1,0 kHz; 50 $\mu$ s Tempo de tratamento: 30 min. Pressão base: $5,0 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $3,3 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do carregador: 5A	3IP-CE	Não	Não

Identificação	Data	Condições de tratamento	Sistema	Uso de tela metálica	Remoção do Alumínio
T22	27/05/15	Pulso: 3,5 kV;1,2 A;3,5 kHz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $3,0 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $9,5 \times 10^{-3}$ mbar Corrente do carregador: 20A	3IP-CE	Não	Não

Na Tabela 3.4 são apresentadas as identificações e condições de tratamento das amostras de filme de Kapton aluminizado tratadas em suporte tubular. Para cada amostra é indicado se houve o uso de tela metálica durante o tratamento e se houve a remoção do alumínio do filme de Kapton após o tratamento.

O tratamento de filme de Kapton em suporte tubular foi motivado pelos estudos que vêm sendo desenvolvidos pelo Grupo 3IP do Laboratório de Plasma do INPE. Ueda e outros [50] têm estudado o uso de um tubo metálico como suporte para o tratamento de componentes industriais no modo de tratamento em batelada. Um plasma do tipo catodo oco é gerado no interior do tubo onde as amostras são colocadas [27]. O tubo é pulsado negativamente e permanece eletricamente isolado da câmara de tratamento. Com isso, um plasma mais denso é gerado no interior do tubo, sem a necessidade de uma fonte externa para a geração do plasma. O uso desta configuração possibilitou avaliar, ainda que apenas de modo qualitativo, a influência da densidade do plasma na ocorrência do fenômeno da remoção do alumínio e nas modificações de superfície do filme de Kapton por meio do tratamento 3IP de nitrogênio, o que lançou alguma luz sobre os possíveis mecanismos envolvidos nesses processos.

Tabela 3.4 – Condições de tratamento de filme de Kapton aluminizado no interior de tubo metálico.

Identificação	Data	Condições de tratamento	Sistema	Uso de tela metálica	Remoção do Alumínio
T23	16/06/15	Pulso: 2,0 kV;1,0 A;1,0 kHz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $8,0 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $1,4 \times 10^{-2}$ mbar Corrente do carregador: 40A	3IP-CE	Não	Sim
T25	14/08/15	Pulso: 2,0 kV;1,4 A;1,0 kHz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $2,0 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $2 \times 10^{-2}$ mbar Corrente do carregador: 40A	3IP-CE	Não	Sim
T26	04/11/15	Pulso: 2,0 kV;1,0 A;1,0 kHz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $2,0 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $2 \times 10^{-2}$ mbar Corrente do carregador: 40A	3IP-CE	Não	Sim
T27	04/11/15	Pulso: 1,7 kV;1,5 A;1,0 kHz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $2,0 \times 10^{-6}$ mbar Pressão tratam.: $3 \times 10^{-2}$ mbar Corrente do carregador: 40A	3IP-CE	Sim	Não
T30	03/05/16	Pulso: 3,0 kV;2,5 A;500 kHz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $2,2 \times 10^{-4}$ mbar Pressão tratam.: $4,2 \times 10^{-2}$ mbar	3IP-LAP	Não	Sim
T31	03/05/16	Pulso: 3,0 kV;2,5 A;500 kHz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $2,9 \times 10^{-4}$ mbar Pressão tratam.: $4,2 \times 10^{-2}$ mbar	3IP-LAP	Sim	Não

Identificação	Data	Condições de tratamento	Sistema	Uso de tela metálica	Remoção do Alumínio
T32	04/05/16	Pulso: 3,0 kV;2,5 A;500 kHz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $2,9 \times 10^{-4}$ mbar Pressão tratam.: $4,2 \times 10^{-2}$ mbar Campo magnético: 30 G	3IP-LAP	Não	Sim
T33d (por dentro do tubo)	04/05/16	Pulso: 3,0 kV;4,5 A;500 kHz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $3,0 \times 10^{-4}$ mbar Pressão tratam.: $4,3 \times 10^{-2}$ mbar Campo magnético: 90 G	3IP-LAP	Não	Sim
T33f (por fora do tubo)				Não	Não
T34	04/11/16	Pulso: 3,0 kV;5,0 A;500 kHz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $4,0 \times 10^{-4}$ mbar Pressão tratam.: $3,6 \times 10^{-2}$ mbar	3IP-LAP	Não	Sim
T35	16/02/17	Pulso: 2,5 kV;1,0 A;500 kHz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $2,7 \times 10^{-4}$ mbar Pressão tratam.: $4,6 \times 10^{-2}$ mbar	3IP-LAP	Não	Sim
T36	16/02/17	Pulso: 2,5 kV;1,3 A;500 kHz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $2,9 \times 10^{-4}$ mbar Pressão tratam.: $4,8 \times 10^{-2}$ mbar	3IP-LAP	Sim	Não
T37s	16/03/17	Pulso: 2,5 kV;2,0 A;500 kHz;30 $\mu$ s Tempo de tratamento: 15 min. Pressão base: $2,8 \times 10^{-4}$ mbar Pressão tratam.: $4,4 \times 10^{-2}$ mbar	3IP-LAP	Não	Sim
T37c				Sim	Não

### 3.3 Técnicas de Caracterização

#### 3.3.1 Medidas de Propriedades Termo-Ópticas

Como a função principal do Kapton aluminizado utilizado na confecção de MLI's é permitir o controle térmico do sistema espacial, esse material deve manter suas propriedades termo-ópticas as mais próximas possíveis dos valores adotados durante a fase de projeto do sistema de controle térmico. Vimos que as duas propriedades de interesse nesse caso são a absorção solar,  $\alpha$ , e emissividade no infravermelho,  $\varepsilon_H$ . Os valores de referência do Kapton aluminizado foram apresentados na Tabela 2.1 ( $\alpha = 0,38$  e  $\varepsilon_H = 0,67$ ).

Neste estudo, esperava-se que os tratamentos por PVD ionizado e por 3IP não alterassem significativamente as propriedades termo-ópticas do Kapton, de modo a não prejudicar sua função térmica no espaço. Para tanto, foram medidas as propriedades termo-ópticas do Kapton não tratado e de amostras de Kapton submetidas a cada um dos dois tipos de tratamentos utilizados.

Como se pretende determinar a absorção (ou absorvidade) solar,  $\alpha$ , e a emissividade no infravermelho,  $\varepsilon_H$ , ou seja, propriedades que dependem do ângulo de incidência da radiação sobre o material, é necessário medir a transmitância, a refletância e a absorbância do material em função do ângulo de incidência da radiação na faixa de 100 nm a 100  $\mu\text{m}$ , que é característica da radiação que possui potencial para aquecer um corpo.

As medidas das propriedades termo-ópticas foram realizadas no Laboratório de Integração e Teste (LIT) do INPE utilizando-se um refletor solar na faixa de 330 a 2500 nm da *Surface Optics Corporation*, modelos 0410-0030 (módulo de comando) e 0410-0039 (cabeça de medição) e um emissômetro ET 100 na faixa de 1,5 a 21 microns, também da *Surface Optics Corporation*, modelos 0410-0030 (módulo de comando) e 0410-0038 (Cabeça de medição). A Figura 3.10 mostra fotos ilustrativas do refletômetro Solar 410 e do emissômetro ET -100 utilizados neste trabalho.



O Solar 410 é um refletômetro portátil utilizado para medida de refletância e absorção solar. Baseado numa esfera integradora, ele mede a refletância total em sete sub-bandas na região de 300 nm a 2500 nm do espectro. A refletância total, a difusa e a especular são fornecidas para os dados a 20° de ângulo de incidência. Vinte e uma medidas são produzidas durante cada aquisição simples. O sinal é normalizado por meio de um padrão interno do equipamento.



O ET-100 mede a refletância direcional em seis bandas na região espectral do infravermelho térmico, em dois ângulos de incidência: 20° e 60°. Baseado nesses valores a emissividade semiesférica total é calculada. O equipamento é calibrado com um cupom dourado especular medido com referência a um cupom medido pela NIST (*National Institute of Standards and Technology /EUA*)

Figura 3.10 – Refletor solar (foto de cima) e emissômetro (foto de baixo) utilizados para as medidas de, respectivamente, absorção solar,  $\alpha$ , e emissividade no infravermelho,  $\epsilon_H$ .

### 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

O embasamento teórico necessário para o entendimento do princípio de operação dessas técnicas pode ser visto no Apêndice A.

#### 3.3.2.1 Equipamento Utilizado

Neste trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-5310, com unidade de EDS associada, localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

### **3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)**

O embasamento teórico necessário para o entendimento do princípio de operação dessa técnica pode ser visto no Apêndice B.

#### **3.3.3.1 Equipamento Utilizado**

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo foram feitas utilizando-se equipamento da marca Zeiss, modelo Ultra Zeiss 55 acoplado ao sistema de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS Detector EDAX Phoenix), localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

### **3.3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)**

O embasamento teórico necessário para o entendimento do princípio de operação dessa técnica pode ser visto no Apêndice C.

#### **3.3.4.1 Equipamentos Utilizados**

Neste trabalho foram utilizados dois equipamentos de AFM:

- a. Equipamento da marca VEECO, modelo Multimode 5, localizado no Laboratório de Materiais e Sensores do INPE. Nesse equipamento, as imagens foram obtidas utilizando-se o modo de contato intermitente e ponta de silício dopado com Antimônio.
- b. Equipamento da marca Shimadzu, model SPM-9600 J3 localizado no Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Nesse equipamento, as imagens foram obtidas utilizando-se o modo de contato intermitente.

### **3.3.5 Difração de Raios X (DRX)**

O embasamento teórico necessário para o entendimento do princípio de operação dessa técnica pode ser visto no Apêndice D.

#### **3.3.5.1 Equipamento Utilizado**

Neste trabalho, a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi feita por difratometria de raios X numa configuração  $\theta/\theta$ , na qual o tubo de raios X e o detector se movem vertical e simultaneamente com velocidade angular ( $2\theta$ /passo) sobre o eixo do suporte (fixo) da amostra. O equipamento utilizado foi o da Panalytical, modelo X'Pert Powder localizado no Laboratório de Materiais e Sensores do INPE. Os parâmetros de análise foram: passo de  $0,02^\circ$ ,  $2\theta$  variando entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , e tempo por passo de 2 segundos.

### **3.3.6 Perfilometria Ótica**

O embasamento teórico necessário para o entendimento do princípio de operação dessa técnica pode ser visto no Apêndice E.

#### **3.3.6.1 Equipamento Utilizado**

As medidas de perfilometria ótica foram realizadas num perfilômetro ótico Veeco modelo NT1100 localizado no Laboratório de Materiais e Sensores do INPE.

### **3.3.7 Espectroscopia Raman**

O embasamento teórico necessário para o entendimento do princípio de operação dessa técnica pode ser visto no Apêndice F. No mesmo apêndice são discutidos alguns pontos relevantes quanto ao uso do espalhamento Raman para a caracterização de polímeros e, em particular, da polimida.

### 3.3.7.1 Equipamento Utilizado

Os dados de espectroscopia de espalhamento Raman foram obtidos por meio de um microscópio Renishaw 2000 trabalhando com um laser de argônio (514,5 nm), localizado no Laboratório de Materiais e Sensores do INPE.

### 3.3.8 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O embasamento teórico necessário para o entendimento do princípio de operação dessa técnica pode ser visto no Apêndice G.

#### 3.3.8.1 Equipamento Utilizado

As medidas de espectroscopia por infravermelho foram realizadas no Laboratório de Integração e Teste (LIT) do INPE. O equipamento utilizado é da marca PerkinElmer, modelo Frontier. As medidas foram obtidas utilizando UATR (reflexão total ultra-atenuada), na faixa de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras por medida para obtenção da média. O software do equipamento é o PerkinElmer Spectrum versão 10.4.1.26.

### 3.3.9 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

O embasamento teórico necessário para o entendimento do princípio de operação dessa técnica pode ser visto no Apêndice H.

#### 3.3.9.1 Equipamento Utilizado

O equipamento XPS utilizado foi o que se encontra no Laboratório de Materiais e Sensores do INPE, um espectrômetro Kratos Axis UltraDLD Electron. As amostras foram excitadas com raios X de uma radiação monocromática do Al  $K_{\alpha 1,2}$  de 1486,6 eV, operada com tensão de aceleração de 20 kV e emissão de 20 mA. A pressão na câmara de análise da amostra foi mantida em  $2,1 \times 10^{-8}$  Torr e o tamanho da área exposta e analisada foi de, aproximadamente, 700 x 300  $\mu\text{m}$  na superfície da amostra. A resolução da energia foi de cerca de 0,5 eV. O espectro de largo intervalo de energia (*survey*) foi obtido com energia de 160 eV, enquanto os espectros de nível central em alta resolução (C 1s, N 1s e O 1s) foram

obtidos com energia de 20 eV e 0,1 eV de passo de incremento. Uma vez que a amostra é isolante, foi utilizado um canhão adicional de elétrons para neutralizar a superfície durante as medidas.

### 3.3.10 Medida de Energia Livre de Superfície

O embasamento teórico necessário para o entendimento do princípio de operação dessa técnica pode ser visto no Apêndice I.

#### 3.3.10.1 Equipamento Utilizado

Neste trabalho foi utilizado um goniômetro ramé-hart, modelo 500 como mostrado na Figura 3.11. O software do equipamento é o DROPimage Advanced, versão 2.4.

Para a medida do ângulo de contato de Young de um líquido, o equipamento permite, por meio de uma pipeta, depositar uma diminuta gota (tipicamente 1 a 2  $\mu\text{L}$ ) sobre a superfície do sólido, de modo que a mira do instrumento esteja tangente à seção transversal da curvatura da gota exatamente no ponto onde os meios sólido, líquido e vapor se encontram. O equipamento, através de uma câmera CCD, captura a imagem da gota depositada sobre a superfície. O software do equipamento identifica o perfil da gota e calcula o ângulo de contato. A medida do ângulo de contato com um líquido polar (água) e outro apolar (diiodometano) permite que o software determine o trabalho de adesão e a energia livre de superfície do material pelas médias harmônica e geométrica, desde que se realizem várias medidas em cada caso. Médias harmônicas são mais adequadas para superfícies de baixa energia superficial como a dos polímeros [51].



Figura 3.11 – Goniômetro *ramé-hart* modelo 500 do departamento de Física do ITA utilizado para medida de ângulo de contato de gota séssil.

### 3.3.11 Medida de Tensão de Ruptura Superficial

A poliimida é um material dielétrico. Materiais dielétricos possuem elevado intervalo (*gap*) na banda de energia, ou seja, uma grande quantidade de energia elétrica é requerida para que os elétrons de um material dielétrico passem da banda de valência para a banda de condução. Materiais dielétricos apresentam uma série de fenômenos dielétricos decorrentes da interação do material com forças externas (campo elétrico, campo magnético, ondas eletromagnéticas, estresse mecânico, estresse térmico etc.). Tais fenômenos incluem a polarização elétrica, a ressonância, a relaxação, o armazenamento e a dissipação de energia, efeitos mecânicos, térmicos e ópticos e suas inter-relações, envelhecimento elétrico e ruptura destrutiva [52]. Neste trabalho estamos especialmente interessados na análise do efeito da ruptura elétrica da poliimida, pois é um fenômeno que possui grande probabilidade de ocorrer no espaço.

Todos os fenômenos elétricos em um material ocorrem devido à atração e repulsão de cargas elétricas. O fenômeno da polarização de dielétricos sujeito a um campo elétrico se dá por meio de cinco tipos básicos de polarização [52]:

- i. Polarização eletrônica
- ii. Polarização atômica ou iônica (também chamada polarização vibracional)
- iii. Polarização dipolar
- iv. Polarização espontânea
- v. Polarização de interface ou de carga espacial

As polarizações eletrônica e atômica são devidas, respectivamente, ao deslocamento elástico das nuvens de elétrons e do retículo vibracional dentro de átomos e moléculas, respectivamente.

A polarização dipolar ou orientacional ocorre em materiais que consistem de moléculas ou partículas com momento de dipolo permanente, o que é comum em polímeros com estruturas assimétricas. O campo elétrico causa a reorientação dos dipolos na direção do campo. A orientação das moléculas envolve certa energia que é requerida para vencer a resistência imposta pelas moléculas adjacentes, de modo que a polarização orientacional é fortemente dependente da temperatura.

A polarização espontânea ocorre apenas em cristais isolados ou cristalitos presentes em materiais policristalinos com estrutura não centrossimétrica, ou seja, naqueles materiais

nos quais o centróide das cargas negativas não coincide com o centróide das cargas positivas. Nesse caso, a diferença entre os centróides dá origem a um momento de dipolo elétrico. Cada célula unitária carrega um momento de dipolo elétrico reversível, espontaneamente orientado paralelamente aos momentos de dipolo das células vizinhas. Esse processo de reação em cadeia é chamado de polarização espontânea.

A polarização elétrica pode ainda ser associada às cargas móveis e confinadas, fenômeno chamado de polarização por carga espacial. Essa polarização ocorre, principalmente, em sólidos amorfos ou policristalinos e naqueles que consistem de pontos de armadilha de carga. Portadores de carga (elétrons, buracos e íons) injetados no material por meio de contatos elétricos ou por meio da implantação iônica podem ficar presos no volume (*bulk*) do material ou nas interfaces e podem ficar impedidos de serem descarregados ou substituídos nos contatos elétricos. Nesse caso, cargas espaciais serão formadas, a distribuição do campo será distorcida e a constante dielétrica média será afetada.

#### 3.3.11.1 Polarização por Salto ou Saltitante

Num material dielétrico, cargas localizadas podem pular de um sítio para o sítio vizinho, criando a polarização por saltos. Essas cargas são capazes de se mover livremente de um sítio para outro por um curto intervalo de tempo, quando então se tornam aprisionadas em algum estado, passando a maior parte do tempo assim. Ocasionalmente, essas cargas realizam um salto, superando a barreira de potencial para outro sítio. De fato, o movimento de íons ou vazios em cristais iônicos e o movimento de elétrons e buracos em vidros e semicondutores amorfos ocorrem, essencialmente, devido ao processo de polarização por salto.

O momento de dipolo por salto pode ser fenomenologicamente similar ao momento de dipolo orientacional, mas tais momentos diferem em suas naturezas. O momento de dipolo orientacional se refere ao momento de dipolo permanente formado pelas cargas reunidas na partícula enquanto o momento de dipolo por salto é o momento formado pela transição de uma partícula carregada separada de um poço de potencial para outro poço de potencial [52].

#### 3.3.11.2 Polarização Interfacial

A carga espacial, ou polarização interfacial, é produzida pela separação de partículas carregadas negativa e positivamente sob a ação de um campo elétrico, a qual forma cargas

espaciais positivas e negativas no volume do material ou nas interfaces entre diferentes materiais. Essas cargas espaciais, por sua vez, modificam a distribuição do campo elétrico.

Em termos temporais a polarização eletrônica ocorre muito mais rápida que a polarização atômica que, por sua vez, é mais rápida que a por salto, que é mais rápida que a polarização por carga espacial.

### 3.3.11.3 Ruptura Elétrica

Grande parte das falhas elétricas em sistemas elétricos e eletrônicos decorre do fenômeno de ruptura elétrica de materiais isolantes que compõem tais sistemas. Toda ruptura elétrica envolve o fenômeno de descarga elétrica, um processo por meio do qual átomos ou moléculas se tornam eletricamente carregados devido à ionização dos portadores de carga por avalanche. Todas as descargas elétricas são prejudiciais aos materiais isolantes uma vez que causam alterações permanentes na estrutura química ou nos elementos constituintes das moléculas do material.

Seitz [53] propôs que a ruptura elétrica em um sólido é similar à que ocorre em um gás, devido principalmente à avalanche de elétrons, um processo de multiplicação de corrente por colisões ionizantes de elétrons de alta velocidade. Assim, o processo eletrônico foi suposto ter um papel importante no processo de ruptura. A injeção de elétron no catodo e os impactos ionizantes tenderiam a se autoestimular, resultando numa grande distorção do campo elétrico. O campo próximo do catodo pode se tornar muitas vezes maior que o campo médio. Esse processo mútuo de realimentação leva finalmente à ruptura do material isolante.

O processo de ruptura elétrica em alta temperatura tem sido atrelado ao processo de ruptura térmica. A ruptura térmica é resultado do aquecimento do material pela corrente elétrica. A destruição do material ocorre quando, a uma dada tensão, a quantidade de calor produzido pela corrente elétrica supera o calor liberado pela superfície do material.

Apesar das inúmeras teorias apresentadas a respeito do processo de ruptura elétrica em sólidos cristalinos, o processo de ruptura elétrica em polímeros permanece ainda sem suficiente tratamento teórico. Polímeros são materiais geralmente amorfos ou semicristalinos, com estrutura química quase sempre heterogênea, com movimentos moleculares, irregularidades estruturais, presença de impurezas e aditivos etc. [54]. Tais variáveis tornam desafiador o entendimento dos processos envolvidos na ruptura elétrica em polímeros.

As propriedades de superfície de um polímero determinam, em grande extensão, a ocorrência de ruptura elétrica superficial no material. Por exemplo, o aumento da rugosidade

ou a introdução de cargas confinadas podem aumentar a isolação de superfície de um material [55]. Assim, espera-se que o tratamento por 3IP em uma dada condição possa alterar as propriedades de superfície da poliimida de modo a melhorar o desempenho desse material quanto à resistência à ruptura elétrica.

#### 3.3.11.4 Aparato Experimental

Um dos principais efeitos associados ao tratamento 3IP de materiais dielétricos é o acúmulo de cargas eletrostáticas na superfície do material. O carregamento eletrostático da poliimida tratada por 3IP foi avaliado por meio da medição da tensão de ruptura superficial, também chamada de tensão de *flashover*.

A medida da tensão de *flashover* foi feita utilizando-se um aparato experimental composto de um circuito oscilatório LC meia onda como mostram os diagramas das Figuras 3.12 e 3.13.

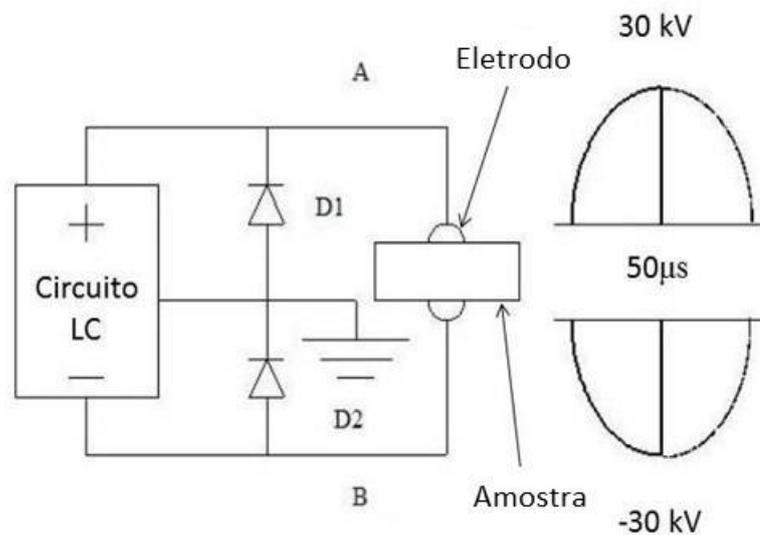


Figura 3.12 – Diagrama esquemático do circuito oscilatório LC para geração de pulso de alta tensão para medida da tensão de ruptura superficial do Kapton [56].

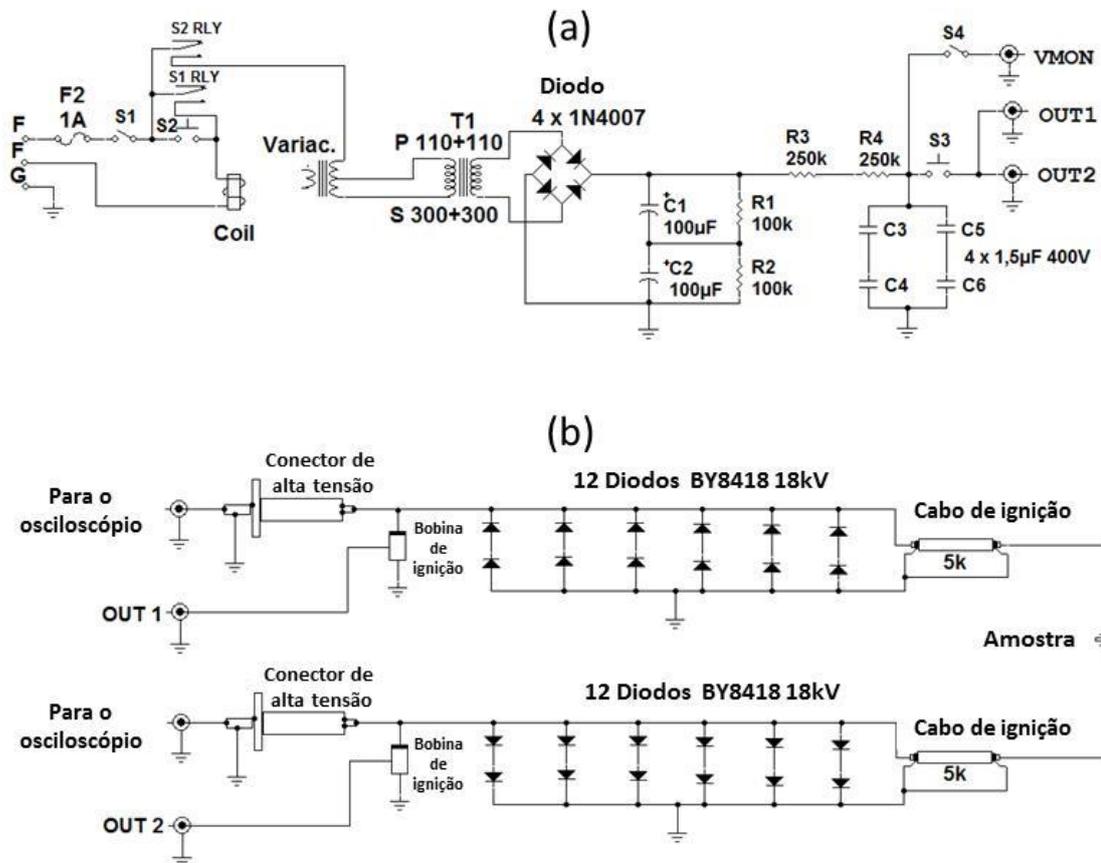


Figura 3.13 – Diagrama elétrico dos circuitos utilizados para geração de pulsos de alta tensão para medida de tensão de ruptura superficial do filme de Kapton: (a) circuito primário composto de uma fonte DC usada para carregar os capacitores C3, C4, C5 e C6, os quais se descarregam nas bobinas de ignição; (b) circuito secundário composto de duas bobinas de ignição e dois bancos invertidos de diodos destinados a retificar os pulsos de alta tensão [57].

Os circuitos mostrados na Figura 3.13 operam por meio da descarga de quatro capacitores de  $1,5 \mu\text{F}/400\text{V}$  ligados ao primário de bobinas de ignição conectadas em paralelo, cuja função é elevar a tensão de saída. Para gerar os pulsos de alta tensão, os enrolamentos secundários das bobinas são pulsados alternadamente. Com a tensão total de carga DC em cada capacitor, um pulso diferencial com pico de até  $60 \text{ kV}$  pode ser aplicado entre os terminais dos eletrodos ligados à amostra. A duração do pulso é da ordem de  $100 \mu\text{s}$ .

A tensão da fonte DC, com fundo de escala de  $750 \text{ V}$ , é aumentada em incrementos suaves até a ruptura superficial do dielétrico. Os capacitores se carregam até o valor fornecido pela fonte DC e o fechamento da chave manual S1 a cada novo incremento da tensão da fonte

permite que pulsos crescentes de alta tensão sejam aplicados à amostra até que ocorra a ruptura elétrica da superfície do dielétrico.

A Figura 3.14 apresenta a foto de amostra de Kapton montada no suporte para a medida de tensão de ruptura superficial e a Figura 3.15 apresenta o desenho esquemático da amostra de Kapton montada no suporte com a indicação da distância entre os eletrodos.

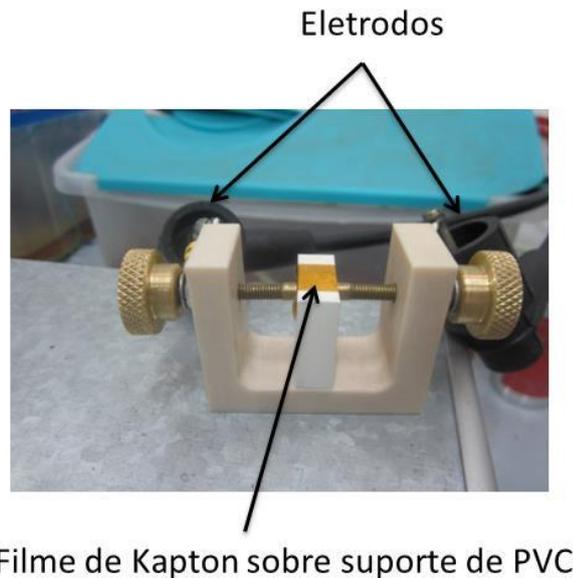


Figura 3.14 - Suporte de PVC com filme de Kapton posicionado entre dois eletrodos para a medida de tensão de ruptura superficial.

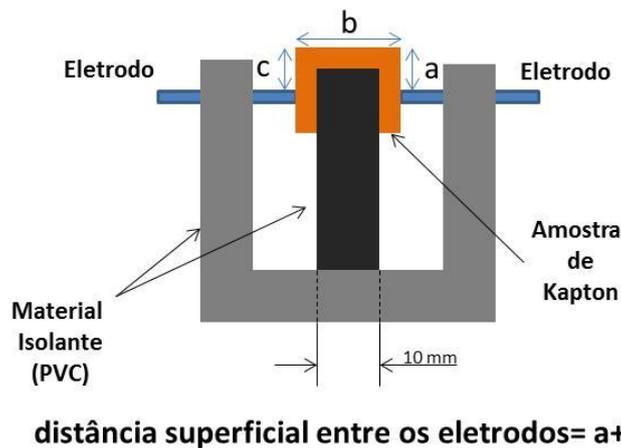


Figura 3.15 - Desenho esquemático da amostra de Kapton montada no suporte com a indicação da distância superficial entre os eletrodos. Essa distância foi mantida fixa (14,35 mm) em todas as medidas realizadas.

Diante de uma diferença de potencial suficientemente alta, a ruptura do dielétrico ocorre pela superfície do filme de Kapton, uma vez que a ruptura pelo interior do mesmo

exigiria, além da ruptura do interior do dielétrico de Kapton também a ruptura do interior do dielétrico do suporte de PVC. A rigidez dielétrica do Kapton é de 3.890 kV/cm e a do PVC é de 300 kV/cm [58]. Considerando-se as espessuras do Kapton (2 x 25 µm) e do PVC (10 mm), a tensão do pulso necessária para romper os dielétricos pelo interior dos mesmos, como representado na Figura 3.16, deveria ser de:

$$3.890 \frac{kV}{cm} \times 0,0050 \text{ cm} + 300 \frac{kV}{cm} \times 1 \text{ cm} \cong 320 \text{ kV}$$

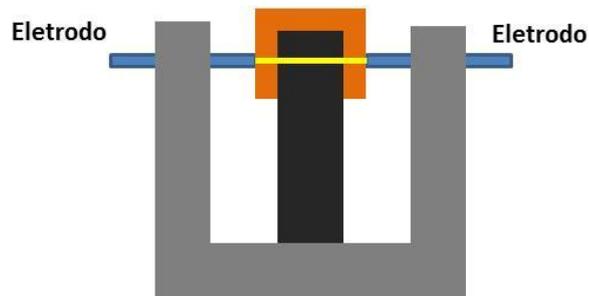


Figura 3.16 - Representação do percurso da descarga (em amarelo) durante a aplicação da diferença de tensão nos eletrodos, supondo-se que a descarga rompesse o interior dos materiais dielétricos existentes entre os dois eletrodos ao invés de ocorrer pela superfície do Kapton.

Mas, se considerarmos que o Kapton é metalizado em uma das faces e a descarga tem que cruzar apenas duas espessuras de 25 µm Kapton cada, percorrendo o percurso mostrado na Figura 3.17, vemos que a tensão necessária para romper o dielétrico nesse caso seria de:

$$3.890 \frac{kV}{cm} \times 0,0050 \text{ cm} \cong 20 \text{ kV}$$

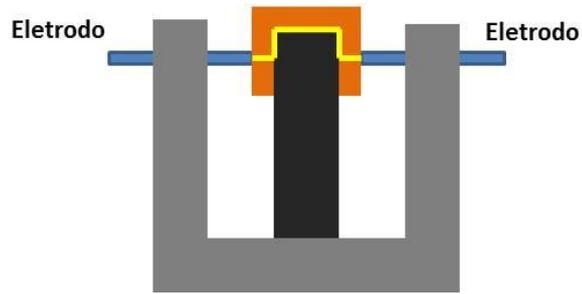


Figura 3.17 – Representação do percurso da descarga (em amarelo) durante a aplicação da diferença de tensão nos eletrodos, supondo-se que a descarga rompesse apenas o interior do dielétrico de Kapton e percorresse o caminho pela camada de alumínio presente no interior do filme de Kapton.

Tanto no caso representado pela Figura 3.16 (320 kV) quanto no caso representado pela Figura 3.17 (20 kV), a tensão necessária para romper o dielétrico pelo interior é superior às tensões utilizadas experimentalmente, como veremos na próxima seção, o que demonstra que as descargas ocorreram pela superfície do Kapton, como representado por meio da Figura 3.18.

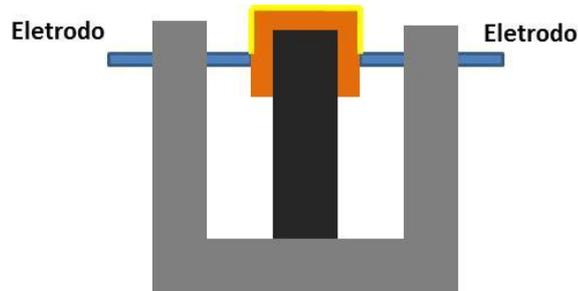


Figura 3.18 – Representação do percurso da descarga (em amarelo) durante a aplicação da diferença de tensão nos eletrodos, com a descarga ocorrendo pela superfície do filme de Kapton.

Podemos também desconsiderar a possibilidade da descarga ocorrer pelo ar, já que a rigidez dielétrica do ar é de 30 kV/cm, valor também acima dos valores de tensão de descarga obtidos experimentalmente.

A Figura 3.19 mostra a foto do aparato experimental montado no Laboratório Associado de Plasma do INPE.

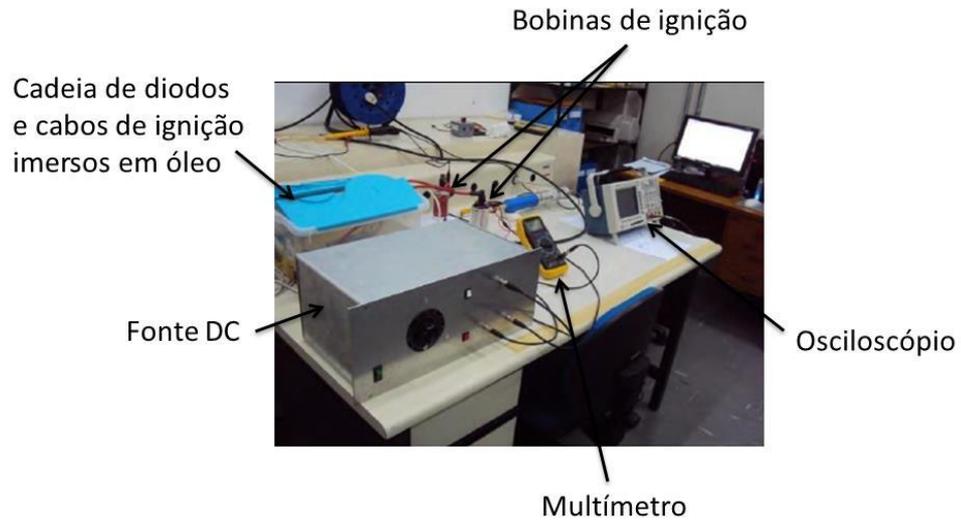


Figura 3.19 – Foto do aparato experimental utilizado para a medição da tensão de ruptura superficial do filme de Kapton.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Deposição de Óxido de Silício por meio de PVD Ionizado

#### 4.1.1 Amostras Tratadas

A Figura 4.1 apresenta fotos de amostra de Kapton não tratada e das duas amostras de Kapton tratadas por PVD ionizado com alvo de silício.

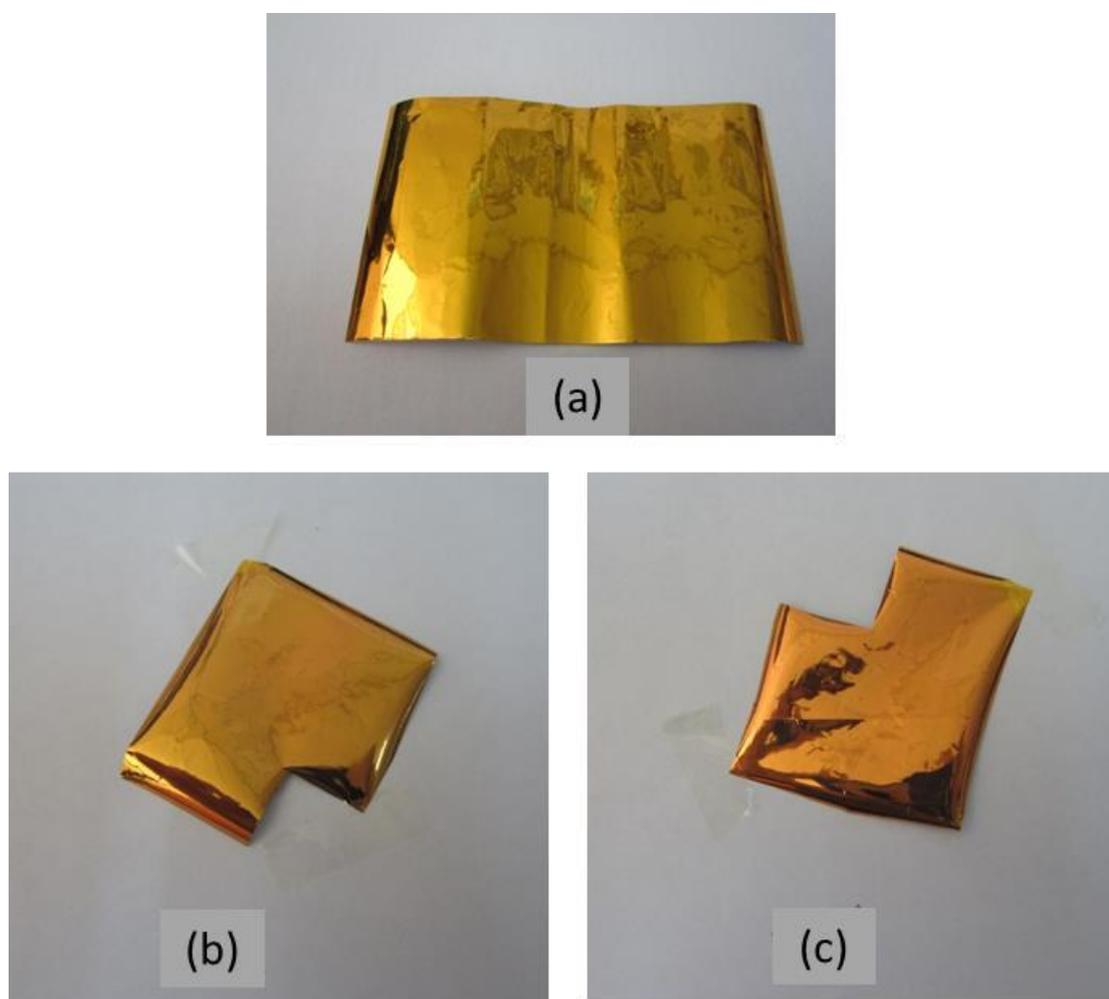


Figura 4.1 – Amostras de filme de Kapton aluminizado: (a) não tratada; (b) tratada por 1h; (c) tratada por 1,5h.

Em ambos os tratamentos houve escurecimento da amostra, sendo o escurecimento mais pronunciado com o tratamento de 1,5h.

### 4.1.2 Resultados

As amostras foram submetidas às seguintes análises: medidas de propriedades termo-ópticas, MEV, AFM, DRX e perfilometria ótica, cujos resultados são apresentados a seguir.

#### 4.1.2.1 Medidas de Propriedades Termo-Ópticas

As duas amostras tratadas e uma amostra de referência (não tratada) foram avaliadas quanto à emissividade semiesférica,  $\varepsilon_H$ , e à absorção solar,  $\alpha$ . Foram feitas três medidas dessas propriedades em cada uma das amostras para obtenção da média e desvio-padrão. Os resultados das medidas são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 - Dados de medida de emissividade semiesférica,  $\varepsilon_H$ , para o Kapton aluminizado tratado por PVD ionizado com alvo de silício

<b>Amostra</b>	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>
Não tratada	0,637	0,632	0,624	<b>0,631 ± 0,006</b>
1 h de tratamento	0,658	0,658	0,661	<b>0,659 ± 0,002</b>
1,5 h de tratamento	0,669	0,668	0,665	<b>0,667 ± 0,002</b>

Tabela 4.2 - Dados de medida de absorção solar,  $\alpha$ , para o Kapton aluminizado tratado por PVD ionizado com alvo de silício.

<b>Amostra</b>	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>
Não tratada	0,279	0,319	0,303	<b>0,300 ± 0,020</b>
1 h de tratamento	0,330	0,339	0,316	<b>0,328 ± 0,011</b>
1,5 h de tratamento	0,382	0,330	0,327	<b>0,346 ± 0,031</b>

Nota-se que houve um pequeno aumento da emissividade, de 0,63 para aproximadamente 0,66, no caso das amostras tratadas. O valor típico de emissividade do Kapton aluminizado é 0,67 (ver Tabela 2.1). A especificação espacial recomenda  $\varepsilon_H \geq 0,62$  quando se trabalha com Kapton. Desse modo, após o tratamento por PVD ionizado de silício, o Kapton continua a atender à especificação de emissividade semiesférica.

Quanto à absorção solar, as amostras tratadas apresentaram também um pequeno aumento em relação à absorção da amostra não tratada. O valor típico de absorção do Kapton aluminizado é 0,38. A especificação espacial recomenda  $\alpha \leq 0,44$  quando se trabalha com

Kapton. Desse modo, ainda que tenha ocorrido um pequeno aumento na absorção solar das amostras tratadas, os valores de absorção ainda atendem à especificação espacial.

Esses resultados indicam que a deposição de uma camada de óxido de silício sobre o Kapton por meio de PVD ionizado, de acordo com as condições de tratamento adotadas, não altera significativamente as propriedades termo-ópticas do Kapton. A camada depositada é, em termos práticos, opticamente transparente à radiação IR, o que torna motivador o estudo do uso do tratamento por PVD ionizado de óxido de silício como meio de formação de uma camada de óxido de metal sobre o Kapton com o objetivo de aumentar a resistência desse filme à erosão pelo oxigênio atômico em ambiente LEO.

#### 4.1.2.2 Dados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV estão apresentadas na Figura 4.2.

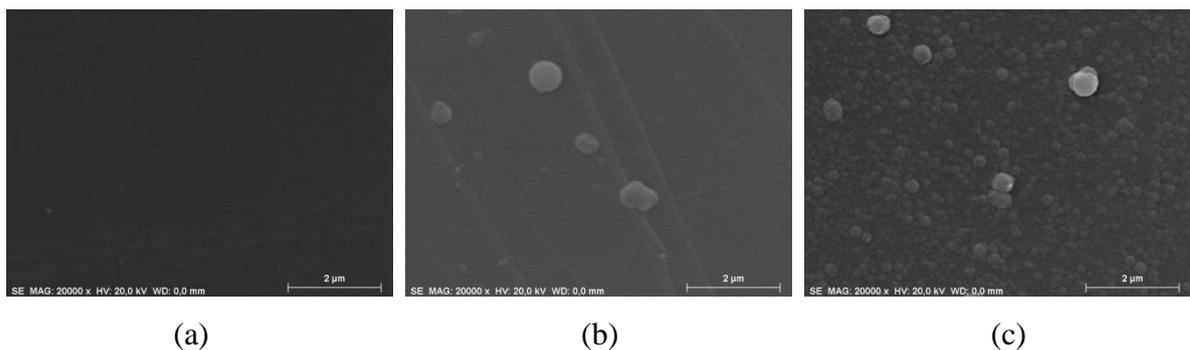


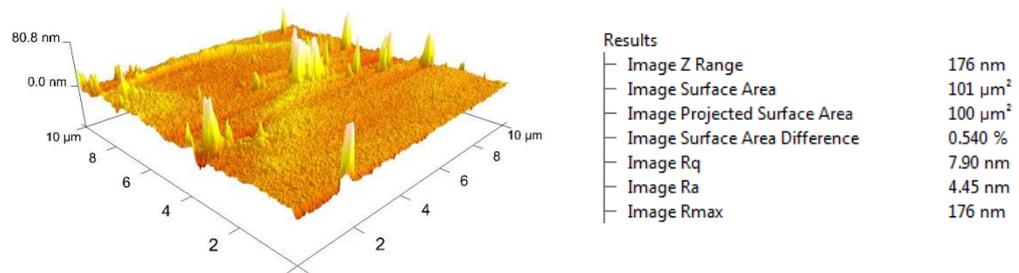
Figura 4.2 – Imagens obtidas por MEV com ampliação de 20.000x de: (a) amostra de Kapton não tratada, (b) amostra de Kapton tratada por PVD ionizado de óxido de silício por 1 h e (c) amostra de Kapton tratada por PVD ionizado de óxido de silício por 1,5 h.

As imagens mostram a presença de depósitos aproximadamente esféricos de óxido de silício de até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro na superfície das amostras tratadas, o que não se observa na amostra não tratada. Os grãos são mais numerosos na amostra tratada com tempo de 1,5h. A formação de grãos dessa dimensão é indesejável uma vez que podem ser indício de má adesão da camada depositada.

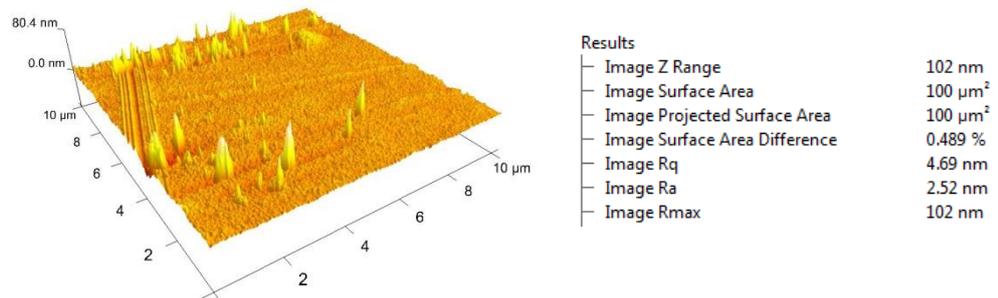
#### 4.1.2.3 Dados de Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de AFM da amostra de referência e das amostras tratadas são apresentadas nas Figuras 4.3 a 4.5. Todas as imagens foram obtidas a partir da análise de uma área de  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ , usando-se o equipamento descrito no item “a” da seção 3.3.4.1

(a)



(b)



(c)

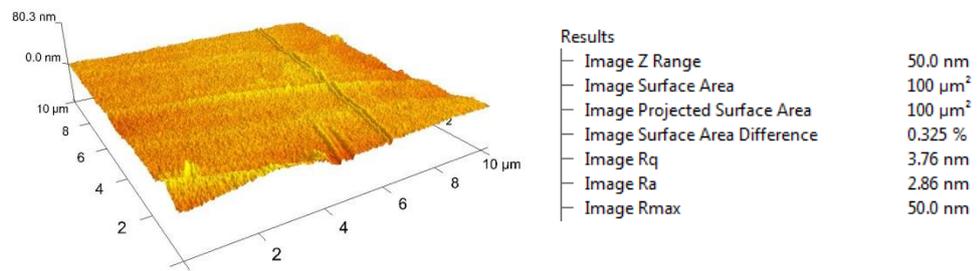
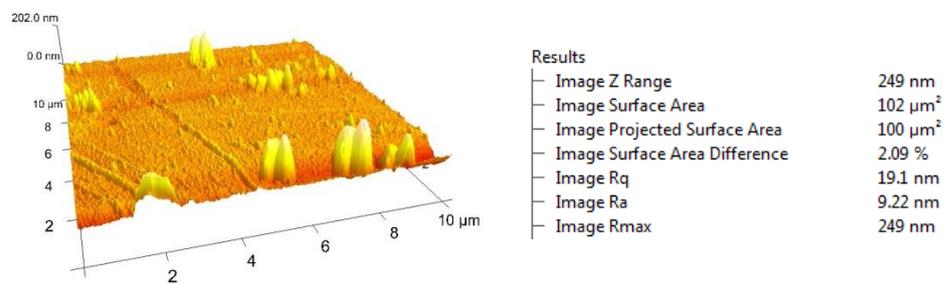
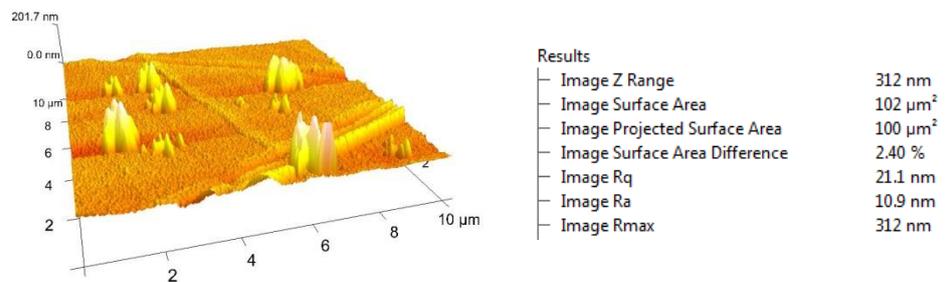


Figura 4.3 – Imagens de MEV de filme de Kapton aluminizado não tratado, em três posições diferentes da mesma amostra. As imagens são do lado do polímero.

(a)



(b)



(c)

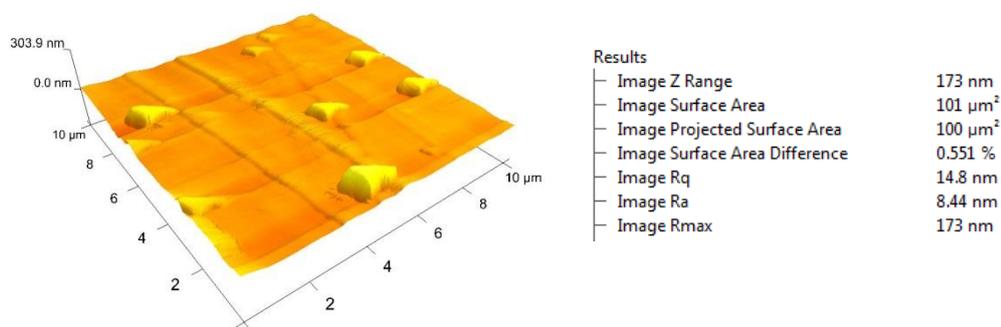
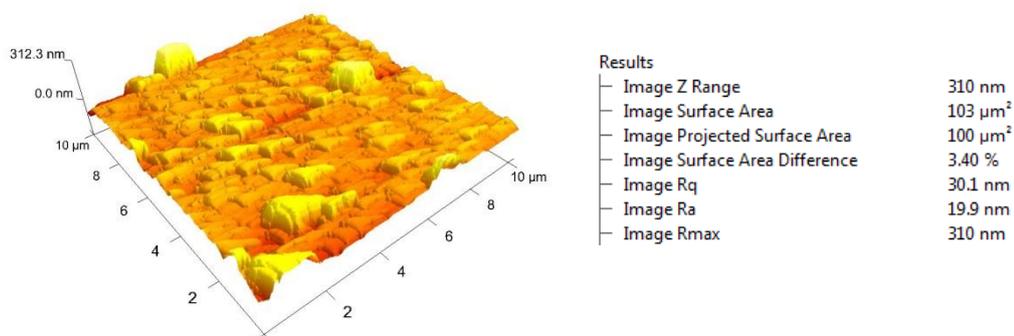


Figura 4.4 – Imagens de MEV de filme de Kapton aluminizado tratado por PVD ionizado com tempo de 1 h. Foram obtidas imagens em três posições diferentes da mesma amostra. As imagens são do lado do polímero.

A Figura 4.4c mostra-se visivelmente diferente das Figuras 4.4a e 4.4b. A superfície parece ser menos rugosa e com estruturas de formatos distintos daqueles que aparecem nas outras imagens, o que pode ser um indício de que a deposição da camada de óxido de silício não foi homogênea, uma situação prevista uma vez que o tempo de 1 h foi definido de modo arbitrário para se avaliar a qualidade e espessura da camada obtida. O tratamento com tempo de 1,5 h se justifica do mesmo modo.

(a)



(b)

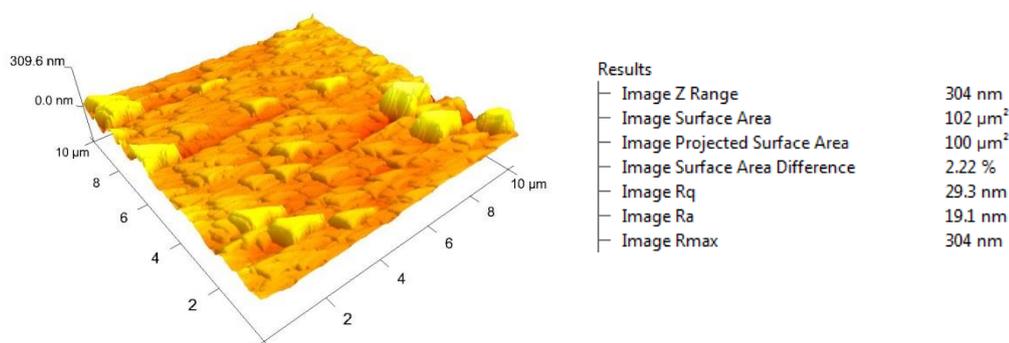


Figura 4.5 – Imagens de MEV de filme de Kapton aluminizado tratado por PVD ionizado por 1,5 h. Foram obtidas imagens em duas posições diferentes da mesma amostra. As imagens são do lado do polímero.

Neste caso, foi possível a realização de somente duas medidas na mesma amostra. Em vários outros pontos selecionados não foi possível a obtenção dos dados de AFM, aparentemente em função do manuseio prévio da amostra. Percebia-se que o manuseio levava ao aparecimento de regiões muito irregulares e difíceis de serem medidas. Esse fato foi entendido como uma indicação de que a camada depositada de óxido de silício não apresentava boa aderência ao filme de Kapton, ainda que a camada obtida com 1,5 h de tratamento estivesse aparentemente mais espessa que a camada obtida com 1 h.

O conjunto dos dados de rugosidade superficial média ( $Ra$ ) de cada medida e as médias das medidas de  $Ra$  de cada amostra é apresentado na Tabela 4.3

Tabela 4.3 - Dados de rugosidade superficial média ( $Ra$ ) de cada medida de cada amostra e média aritmética das rugosidades superficiais médias de cada amostra.

Amostra	Medida	$Ra$ (nm)	$Ra$ médio (nm)
Referência	a	4,45	3,28
	b	2,52	
	c	2,86	
Tratada com 1 h	a	9,22	9,52
	b	10,90	
	c	8,44	
Tratada com 1,5 h	a	19,90	19,50
	b	19,10	

Os dados das médias das rugosidades superficiais médias apresentados na Tabela 4.3 demonstram que a camada de óxido de silício depositada por PVD ionizado sobre o filme de Kapton é mais rugosa que o filme de Kapton não tratado e a rugosidade da camada foi maior na amostra tratada com tempo de deposição de 1,5 h. As imagens de AFM indicam que a camada depositada com tempo de 1,5 h parece ser mais homogênea do que a obtida com 1 h de tratamento.

#### 4.1.2.4 Dados de Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas DRX da amostra de referência e das amostras tratadas são apresentados nas Figuras 4.6 a 4.8.

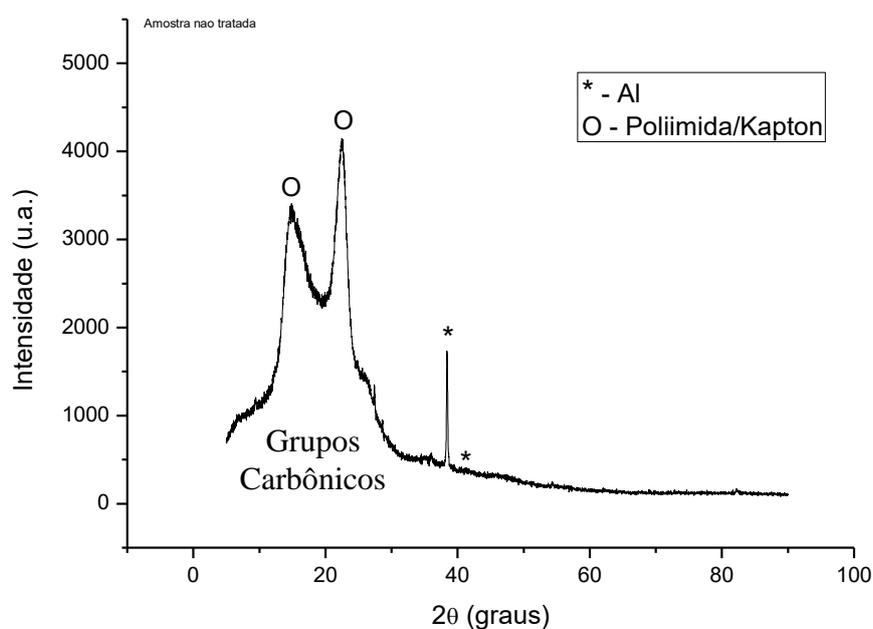


Figura 4.6 - Difratograma da amostra não tratada de filme de Kapton obtido por DRX. As bandas ligadas aos grupos carbônicos presentes no polímero, os picos característicos da poliimida e o pico referente ao alumínio estão indicados na figura.

Como a poliimida é um polímero semicristalino, com regiões amorfas caracterizadas pela falta de periodicidade das estruturas, e com os átomos apresentando apenas uma tendência à ordem, caracterizada por uma preferência por uma dada distância interatômica, o espalhamento dos raios X não apresenta a forma de um pico estreito e preciso, característico de espalhamentos previstos pela Lei de Bragg. Desse modo, o espalhamento de raios X não é

inteiramente composto de interferências construtivas e destrutivas, havendo espalhamentos também em outros ângulos, além dos ângulos de Bragg. Nesses ângulos também ocorrem interferências, mas que não são perfeitamente construtivas ou destrutivas, levando o espalhamento a apresentar a forma de uma banda e não de um pico, como mostrado no caso dos grupos carbônicos na Figura 4.6. De fato, a largura do pico aumenta com a diminuição dos cristalitos [59], que são as regiões ordenadas dos polímeros. Como vimos na seção 2.1.1, grande parte dos polímeros são parcialmente cristalino, pois possuem cristalitos dispersos numa matriz amorfa.

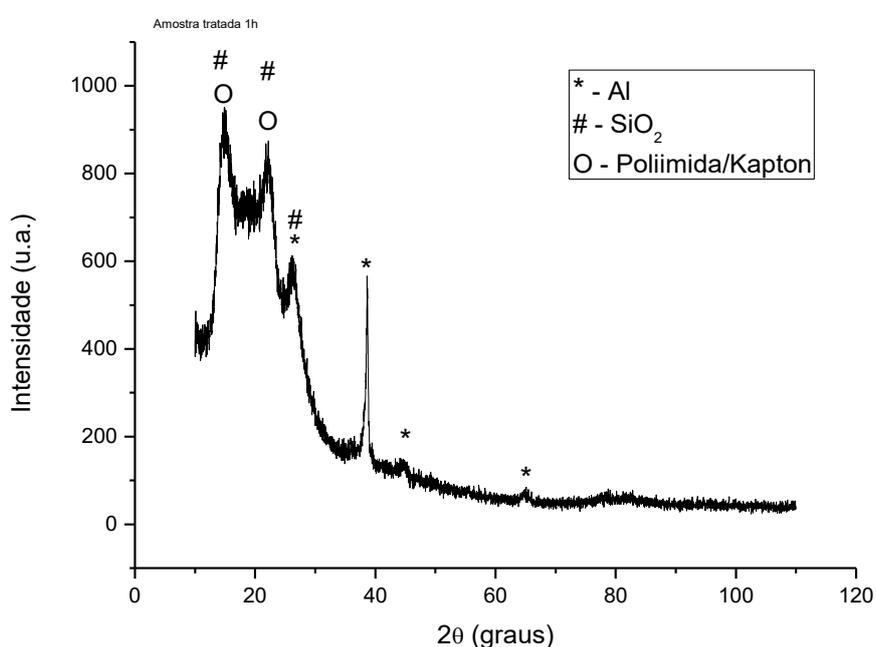


Figura 4.7 - Difratograma DRX da amostra de filme de Kapton tratada por PVD ionizado de óxido de silício por 1h. Os picos referentes à polimida, ao alumínio e ao SiO<sub>2</sub> estão identificados na figura.

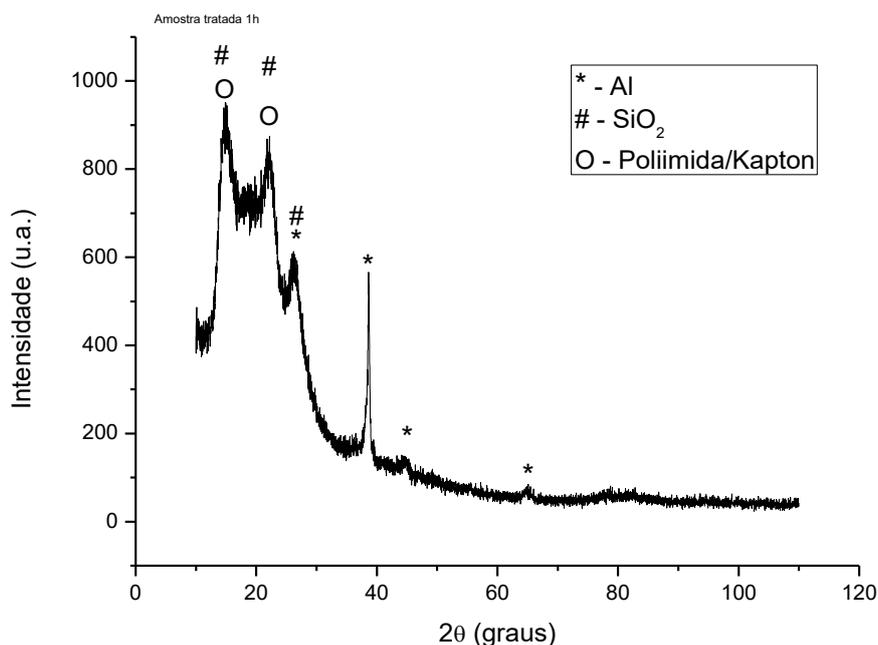


Figura 4.8 - Difratograma DRX da amostra de filme de Kapton tratada por PVD ionizado de óxido de silício por 1,5h. Os picos referentes à polimida, ao alumínio e ao SiO<sub>2</sub> estão representados na figura.

Os difratogramas DRX das amostras tratadas por PVD ionizado mostram, além dos grupos carbônicos, a presença de alumínio e de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>). A identificação do SiO<sub>2</sub> constitui uma informação importante, pois indica que o silício removido do alvo durante o processo de *sputtering* pode estar sofrendo um ou ambos os seguintes processos:

- O silício arrancado do alvo e ionizado pelo plasma secundário reage com o oxigênio residual presente na câmara e se deposita no substrato (Kapton) como SiO<sub>2</sub>.
- O silício arrancado do alvo e ionizado pelo plasma secundário se deposita no substrato como um íon e, posteriormente, reage com o oxigênio residual presente na câmara de deposição ou na superfície do substrato.

Outra possibilidade a ser considerada é a deposição sobre o Kapton de SiO<sub>2</sub> previamente existente no alvo e sputerado durante o tratamento.

Os difratogramas DRX das amostras tratadas indicam que o PVD ionizado com alvo de silício forma uma camada de  $\text{SiO}_2$  sobre o filme de Kapton, o tipo de óxido que é utilizado na proteção do Kapton em aplicações espaciais de baixa órbita [60].

#### 4.1.2.5 Perfilometria Ótica

As imagens de perfilometria ótica das amostras tratadas são apresentadas nas Figuras 4.9 e 4.10.

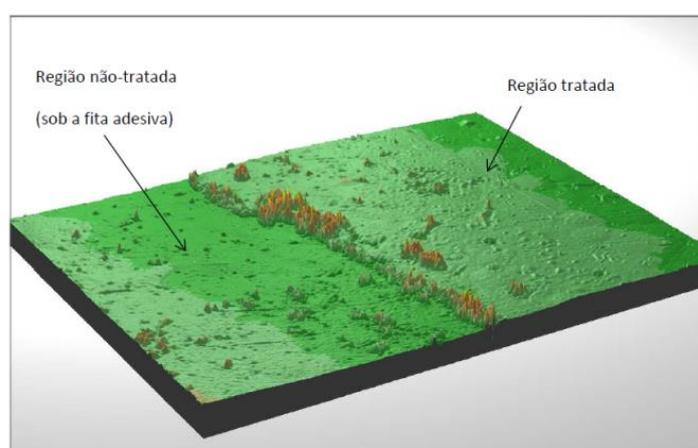


Figura 4.9 - Imagem obtida por perfilometria ótica da amostra de Kapton tratada por PVD ionizado de óxido de silício por 1h.

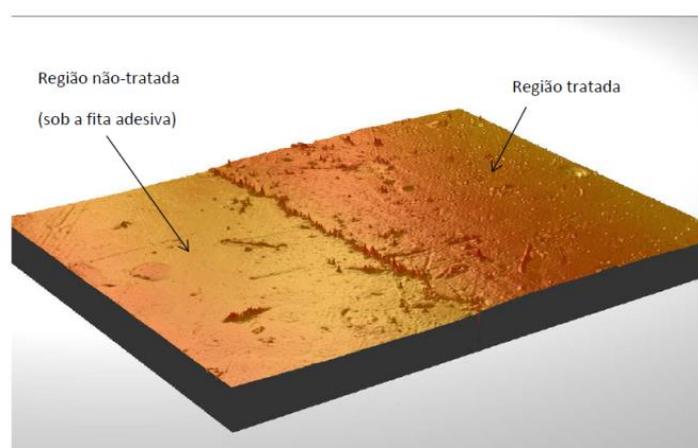


Figura 4.10 - Imagem obtida por perfilometria ótica da amostra de Kapton tratada por PVD ionizado de óxido de silício por 1,5h.

As imagens de perfilometria ótica mostram que a camada depositada com 1,5h de tratamento é aparentemente mais espessa. Não foi determinada a espessura da camada por meio dessa técnica.

#### 4.1.2.6 Resumo das Análises do Tratamento por PVD Ionizado de Óxido de Silício

As análises realizadas nas amostras de Kapton tratadas por PVD ionizado de óxido de silício mostram que:

- i. O *sputtering* do alvo de silício por meio de PVD ionizado promove a formação de uma camada de  $\text{SiO}_2$  sobre o Kapton.
- ii. A camada depositada apresenta maior rugosidade do que a superfície do filme de Kapton prístino. A rugosidade do filme depositado com 1,5h foi maior que a do filme depositado com 1h.
- iii. O filme depositado com 1,5h parece ser mais espesso e homogêneo, mas, ao mesmo tempo, parece não estar bem aderido ao substrato.
- iv. As medidas das propriedades termo-ópticas indicaram que a camada de  $\text{SiO}_2$  depositada promove pequena alteração na emissividade no infravermelho e na absorção solar do Kapton, mas os valores dessas propriedades continuam situados dentro das faixas especificadas em aplicações espaciais

A aderência de óxidos de metais depositados sobre filme de Kapton é muito dependente do processo de deposição utilizado e pode variar mesmo em diferentes amostras de um mesmo tratamento. Estresses interfaciais e ligações químicas fracas entre o Kapton e o óxido são duas das razões dos problemas de aderência [61]. REDDY et al [62] têm relatado que camadas de  $\text{SiO}_2$  depositadas por *sputtering* sobre o Kapton apresentam problemas de aderência quando o filme é dobrado e têm proposto com solução a adição de um fluoropolímero à camada de óxido de silício formada.

Dando sequência aos trabalhos, estudou-se em seguida a técnica de tratamento 3IP do Kapton como meio de melhorar a morfologia e promover a ativação da superfície do filme por meio de modificações físicas e químicas que pudessem aumentar a disponibilidade de espécies químicas reativas e favorecer o aumento da aderência do  $\text{SiO}_2$ . Os experimentos envolvidos nesse estudo são apresentados a seguir.

## 4.2 Tratamento por Implantação Iônica por Imersão em Plasma

### 4.2.1 Amostras Tratadas Com o Uso de Porta-Amostra Cilíndrico

#### 4.2.1.1 Fenômeno de Remoção da Camada de Alumínio

Após o primeiro tratamento do filme aluminizado de Kapton por 3IP (tratamento T0), constatou-se que a implantação de íons no lado do polímero levou à remoção do alumínio presente no filme de Kapton. A Figura. 4.11 apresenta as fotos com o resultado desse tratamento.

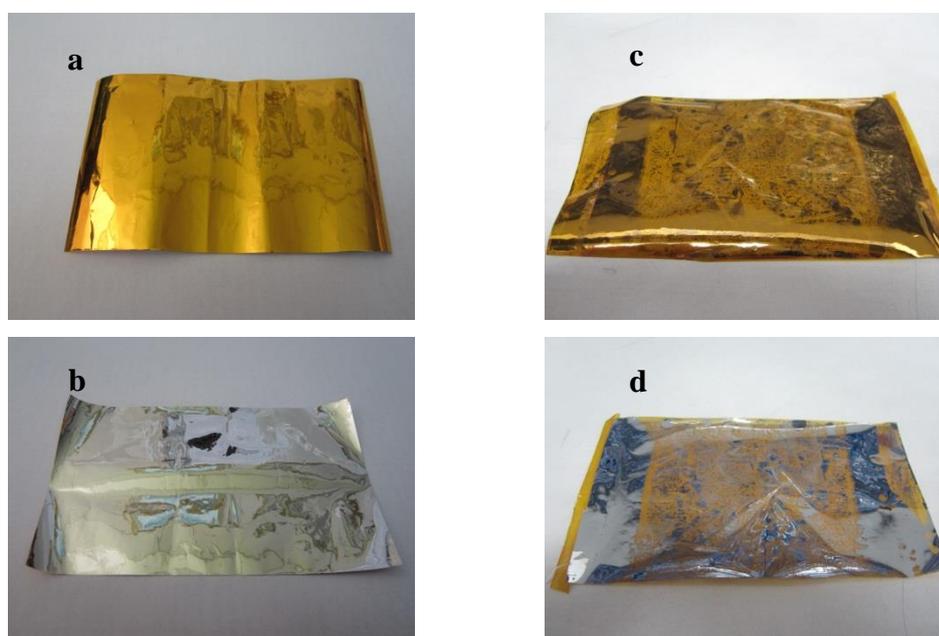


Figura 4.11 - À esquerda, amostra de filme de Kapton não tratada: (a) lado do polímero; (b) lado aluminizado. À direita, filme de Kapton tratado por 3IP conforme condições do tratamento T0: (c) lado do polímero; (d) lado aluminizado.

A remoção da camada de alumínio foi significativa e motivou outros tratamentos, em diferentes condições, para se avaliar a influência dos parâmetros de tratamento (tensão, frequência e largura dos pulsos, corrente de implantação e tempo de tratamento) sobre o fenômeno.

#### 4.2.1.1.1 Tratamento Térmico

Uma das hipóteses a respeito da causa da remoção do alumínio foi a de que a degradação estaria associada ao aquecimento da amostra durante o tratamento 3IP. Medidas feitas com pirômetro ótico em alguns dos tratamentos por 3IP indicaram que a temperatura do suporte das amostras estava sempre abaixo dos 250°C. Para se avaliar o possível efeito do calor sobre a camada de alumínio, foram feitos testes de aquecimento de amostras de Kapton aluminizado em estufa do tipo Mufla, em pressão atmosférica. Amostras de filme de Kapton aluminizado prístino foram aquecidas e mantidas na estufa pelo mesmo tempo do tratamento 3IP (15 minutos) em temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C. A Figura 4.12 apresenta as fotos das amostras após os testes de aquecimento térmico.





Figura 4.12 - Fotos das amostras de filme de Kapton aluminizado após aquecimento por 15 minutos em temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C. As temperaturas estão indicadas nas figuras.

Os resultados mostraram que o filme de Kapton pode ser aquecido até 400°C sem apresentar degradação do polímero ou da camada de alumínio, como antecipado no capítulo 1. Em 500°C, o polímero começou a apresentar uma degradação suave. Somente em 600°C é que se observou uma degradação mais visível da poliimida, com a carbonização das estruturas caracterizada pelo escurecimento do filme, quebra das macromoléculas e enfraquecimento das ligações intermoleculares. Esses resultados podem ser identificados pelo estado quebradiço do material. Entretanto, em nenhuma das temperaturas avaliadas, a camada de alumínio presente no filme apresentou degradação, o que levou à conclusão de que a remoção do alumínio durante os tratamentos 3IP não devia estar ligada aos processos térmicos envolvidos.

O tratamento térmico do Kapton serviu também para confirmar que a poliimida é resistente às temperaturas encontradas no espaço e que deve manter muitas de suas propriedades com razoável desempenho em condições de aquecimento até 500°C.

#### 4.2.1.1.2 Tratamento 3IP Assistido por Malha (ou Grade ou Tela) Metálica

O tratamento 3IP requer que a amostra atue como um eletrodo de modo que o campo elétrico formado em torno da amostra promova a extração dos íons do plasma que circundam a amostra. Amostras metálicas atuam naturalmente como um eletrodo. Mas, amostras não condutoras, como os polímeros, tendem a acumular cargas em sua superfície, o que promove a redução do campo elétrico que acelera os íons. A redução do campo elétrico e,

consequentemente, a redução da queda de tensão na bainha, causa a contração da bainha, como se pode ver pela equação da espessura da bainha da lei de Child [36]:

$$s = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_{De} \left( \frac{2V_0}{T_e} \right)^{3/4} \quad (4.1)$$

Onde:

$s$  = espessura da bainha no estado estacionário

$\lambda_{De}$  = comprimento de Debye

$V_0$  = tensão na bainha

$T_e$  = temperatura dos elétrons

A redução da queda de tensão na bainha significa redução da energia de implantação, redução que pode chegar a até 40% em alguns casos.

Nos tratamentos onde o polímero se apresenta na forma de um filme fino, como no presente trabalho, é importante garantir que a tensão do pulso aplicado, dividida pela espessura do filme, não exceda a rigidez dielétrica do material. Como a poliimida apresenta, como vimos na seção 3.3.11.4, uma rigidez dielétrica de 3.890 kV/cm, num filme de 25 $\mu$ m de espessura, a tensão máxima suportada, antes da ruptura do dielétrico, é

$$V_{max} = 3890 \text{ kV/cm} \times 25 \mu\text{m} = 9,72 \text{ kV}$$

Em nenhum dos tratamentos realizados a tensão dos pulsos excedeu 6,5 kV. Nesse caso, consideramos o mecanismo de ruptura através do volume do filme.

A redução da queda de tensão na bainha devido ao carregamento elétrico da superfície do polímero pode ser evitada se colocarmos uma malha (também chamada de grade ou tela) condutiva altamente transparente e conectada à alta tensão pulsada, como mostrado na Figura 4.13.

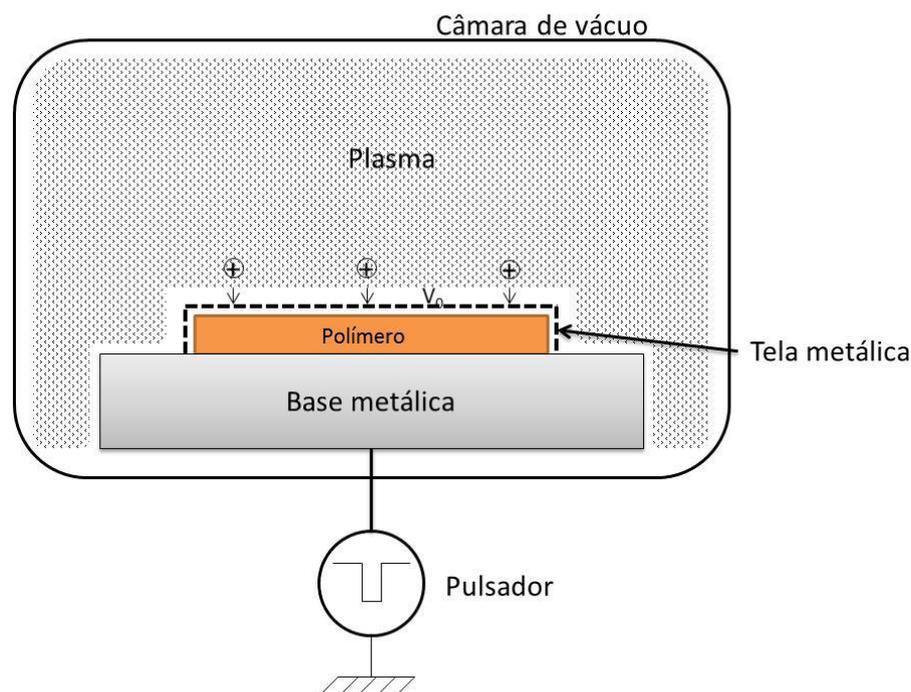


Figura 4.13 – Diagrama esquemático de tratamento 3IP em um polímero com o uso de tela condutiva altamente transparente atuando como eletrodo. Adaptado de [36].

A tela deve ser colocada alguns milímetros acima da superfície do material isolante, de modo a se evitar o efeito de sombra da tela sobre a superfície do material. Idealmente, o material da tela deve ter baixa taxa de *sputtering*, baixo coeficiente de emissão de elétrons secundários e flexibilidade adequada para poder se conformar à amostra.

Assim que o pulso ocorre, a tensão é aplicada ao longo de toda a tela e os íons são acelerados em direção à mesma. Como a tela é altamente transparente, os íons passam pela tela e são implantados na superfície do polímero, imediatamente abaixo da tela, com toda a tensão de implantação formada na bainha, ou seja, com maior energia de implantação do que no caso sem o uso da tela. Outro efeito positivo do uso da tela é que os íons que impactam sobre a tela promovem a emissão de elétrons secundários que neutralizam os íons implantados na superfície do polímero, diminuindo assim o carregamento elétrico em sua superfície [36].

Como o fenômeno da remoção do alumínio devido ao tratamento 3IP não pode ser associado aos processos térmicos envolvidos, supôs-se que a remoção estivesse ligada aos processos de natureza elétrica que ocorriam no Kapton durante a implantação dos íons. Assim, o tratamento T3 foi realizado nas mesmas condições do tratamento T0, mas com o uso de tela metálica. Como se admite que a tela elimine ou, pelo menos, diminua muito o carregamento elétrico na superfície do polímero, esperava-se que o tratamento 3IP do Kapton,

assistido por tela metálica, pudesse influir de algum modo sobre o fenômeno. A Figura 4.14 apresenta as fotos do filme de Kapton montado no suporte com a tela metálica e do filme após o tratamento T3.

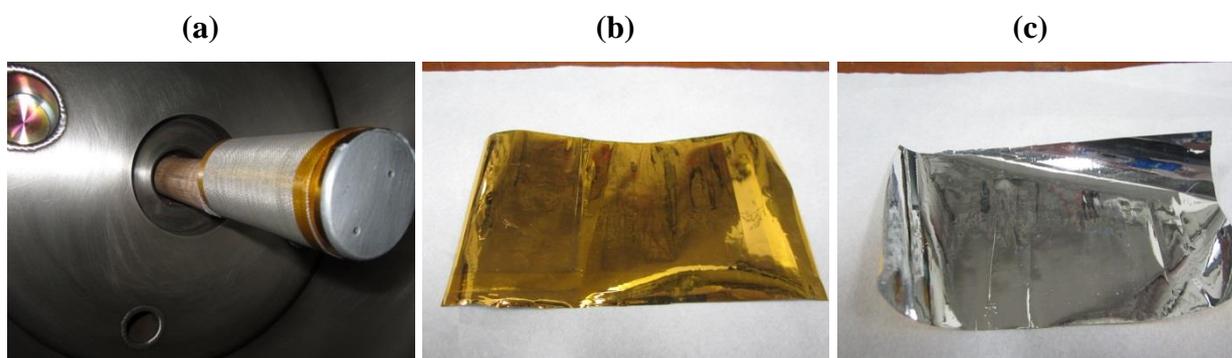


Figura 4.14 – Fotos do tratamento T3: (a) montagem do Kapton no suporte cilíndrico com o uso de tela metálica posicionada alguns milímetros acima do filme; (b) aspecto do lado do polímero do filme após o tratamento; (c) aspecto do lado do alumínio do filme após o tratamento.

Como se pode ver, após o tratamento T3 o filme de Kapton não apresentou o fenômeno de remoção da camada de alumínio. Ainda que a tensão dos pulsos do tratamento T3 tenha sido de 2,5 kV, ou seja, inferior aos 5,5 kV utilizado nos pulsos do tratamento T0, experimentos posteriores, como veremos mais à frente, mostraram que o tratamento 3IP assistido por tela metálica é eficaz para evitar a remoção do alumínio do Kapton, preponderando, como solução, sobre possíveis soluções baseadas nas variações dos parâmetros dos pulsos (tensão, corrente, frequência e largura).

#### 4.2.1.1.3 Influência dos Parâmetros dos Pulsos

Em trabalho recente [63] realizado no INPE com o tratamento 3IP de materiais dielétricos, incluindo o Kapton, concluiu-se que para diminuir o carregamento superficial desses materiais, especialmente em polímeros, deve-se adotar pulsos de maior frequência e menor duração possíveis, de acordo com os limites do sistema pulsador. Além do limite natural do sistema pulsador, a duração dos pulsos é limitada ainda pelo tempo da corrente de matriz de íons (que é da ordem de  $2 \mu\text{s}$ ) e a frequência dos pulsos é limitada a uma frequência tal que permita a realimentação dos íons do plasma na bainha após um pulso de implantação. O mesmo trabalho ressalta ainda que, em condições de maior frequência de pulsos de menor duração, a dose retida no material tende a ser maior, independentemente de o material ser dielétrico ou condutor, o que é explicado pelo melhor aproveitamento da corrente da matriz de íons da bainha, com pulsos mais curtos e mais frequentes. Com pulsos mais longos, a maior parte da implantação é realizada no regime de corrente de Child-Langmuir, que prevê a expansão da bainha. Quando há tempo para que a bainha se expanda suficientemente, forma-se próximo à superfície da amostra uma região de densidade de íons não uniforme e variável no tempo [36].

Neste trabalho, para avaliar se o aumento da frequência e a diminuição da largura dos pulsos poderiam minimizar ou evitar a remoção do alumínio, foi realizado o tratamento T1, onde se buscou manter todas as condições do tratamento T0, mas com a frequência dos pulsos aumentada de 500 Hz para 3 kHz e a largura dos pulsos diminuída da  $30 \mu\text{s}$  para  $12 \mu\text{s}$ . Entretanto, como se pode observar pelas fotos apresentadas na Figura 4.15, o alumínio foi removido também nessa condição de frequência seis vezes maior e largura de pulso 60% menor.



Figura 4.15 – Fotos do Kapton após o tratamento T1: (a) lado do polímero; (b) lado do alumínio. Esse tratamento, assim como o T0, foi feito sem o uso de tela metálica.

O tratamento T9, realizado sem o uso da tela, com aumento de frequência e com diminuição ainda maior da largura dos pulsos (de 500 Hz e 30  $\mu$ s para 3 kHz e 10  $\mu$ s), levou ao mesmo resultado de remoção do alumínio do tratamento T0. Feito o tratamento T10, nas mesmas condições do tratamento T9, mas com o uso da tela metálica, pode-se evitar a remoção do alumínio. Os resultados dos tratamentos T9 e T10 estão mostrados nas fotos da Figura 4.16.

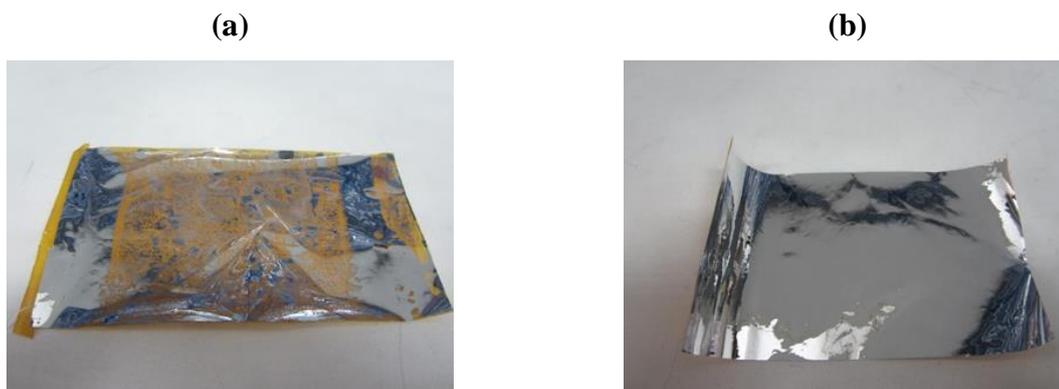


Figura 4.16 – Fotos do lado do alumínio do filme de Kapton: (a) após o tratamento T9, sem o uso de tela metálica; (b) após o tratamento T10, com o uso de tela metálica. As condições dos tratamentos estão indicadas na Tabela 3.3.

Para avaliar o efeito da tensão e corrente do pulso na degradação do alumínio, foi realizado o tratamento T2, nas mesmas condições do tratamento T0, mas com tensão e corrente de pulso sensivelmente menores (de 5,5 kV e 400 mA para 2,5 kV e 50 mA). Mesmo usando íons com energias bem menores, a remoção do alumínio também foi significativa.

Os tratamentos 3IP posteriores realizados em suporte tubular confirmaram a eficácia do tratamento 3IP assistido por tela como meio de tratar o Kapton aluminizado por 3IP sem provocar a remoção do alumínio. Observe na Tabela 3.4 as duplas de tratamentos (T26, T27) e (T30, T31), respectivamente sem tela e com tela. Em ambos os casos, mantidas as mesmas condições de tratamento, o uso da tela assegurou que o alumínio não fosse removido.

Assim, o tratamento 3IP assistido por tela é, de acordo com os resultados obtidos, um meio eficaz de se evitar a degradação do alumínio do Kapton durante a implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio.

O estudo e entendimento do fenômeno de degradação do alumínio devido ao tratamento 3IP são importantes quando se considera que o mesmo fenômeno pode ocorrer no espaço, talvez associado ao carregamento eletrostático do Kapton. Vimos que todo veículo espacial sofre carregamento eletrostático no ambiente espacial. Esse carregamento acontece

em todas as órbitas devido às diferenças de corrente de cargas positivas e negativas nas superfícies expostas ao espaço. As fontes naturais de correntes elétricas geradas nas superfícies dos veículos espaciais são o plasma espacial e a corrente de fotoelétrons (fluxo de elétrons que se movem para fora das superfícies devido à incidência de radiação solar sobre as mesmas). Como as superfícies de um veículo espacial são expostas de modo desigual à radiação solar devido às variações sazonais, temporais e orbitais do ângulo de exposição ao sol, o carregamento nas superfícies ocorre de modo desigual, criando diferentes potenciais flutuantes na superfície externa do veículo espacial. Como a maior parte da superfície externa é recoberta com material dielétrico (Kapton, na maioria das vezes. O Teflon também é utilizado), as diferenças de potencial flutuante podem se tornar grandes ao ponto de gerar descargas em arco, que podem danificar a eletrônica embarcada. As descargas podem ser perfurantes, aquelas que se descarregam da superfície do material para a parte interna ou estrutural do veículo espacial e do tipo *flashover*, aquelas descargas que ocorrem entre duas regiões vizinhas da mesma superfície, com diferentes potenciais flutuantes. Os arcos ainda podem causar danos ao próprio Kapton, como ejeção de material e produção de calor com alteração de propriedades locais [64].

O carregamento eletrostático do Kapton no espaço e as descargas perfurantes são fenômenos que podem danificar o alumínio do Kapton, razão pela qual o estudo desse fenômeno se torna relevante e se tornou um dos escopos deste trabalho.

A degradação do alumínio do Kapton apresenta ainda outra desvantagem. O alumínio presente no filme de Kapton utilizado na confecção de mantas de isolamento de sistemas de controle térmico passivo tem uma função térmica bastante específica. O alumínio atua como um espelho térmico na face inferior do filme de Kapton. O Kapton de 25  $\mu\text{m}$  de espessura apresenta uma emissividade relativamente alta ( $\varepsilon_H = 0,67$ ) e a camada metálica de alumínio garante uma baixa absorção ( $\alpha_{Al} = 0,12$ ) ao Kapton. Com isso, se consegue uma baixa razão  $\alpha/\varepsilon$ , que é adequada quando se necessita que o sistema espacial trabalhe numa faixa de temperatura mais alta. A razão  $\alpha/\varepsilon$  menor faz com que o sistema perca mais rapidamente o calor gerado no interior do sistema espacial. Entretanto, se houver degradação da camada de alumínio, a absorção tenderá a aumentar podendo se aproximar do valor da absorção do próprio Kapton ( $\alpha_{Kapton} = 0,38$ ). Com isso, haverá o aumento da razão  $\alpha/\varepsilon$ , maior aquecimento do sistema espacial e redução da vida útil dos componentes e sistemas eletrônicos embarcados.

#### 4.2.1.2 Medidas de Propriedades Termo-ópticas

As medidas de propriedades termo-ópticas das amostras tratadas por 3IP foram realizadas nas amostras dos tratamentos T0, T9 e T10.

Os resultados das medidas de propriedades termo-ópticas da amostra submetida ao tratamento T0 estão apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4 - Medidas de emissividade,  $\varepsilon_H$ , do filme de Kapton tratado por 3IP conforme tratamento T0. As medidas foram feitas no lado do polímero, em uma região onde houve degradação do alumínio devido ao tratamento 3IP e em outra região onde o alumínio ficou intacto.

Amostra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
<b>Não tratada</b>	0,661	0,667	0,662	<b>0,663 ± 0,003</b>
<b>Tratada – região sem alumínio</b>	0,740	0,759	0,709	<b>0,736 ± 0,025</b>
<b>Tratada – região com alumínio</b>	0,662	0,658	0,662	<b>0,663 ± 0,003</b>

O valor de emissividade da amostra tratada, na região em que o alumínio não foi removido, foi exatamente igual ao da amostra não tratada, o que é um indicador de que o tratamento 3IP sem tela não altera essa propriedade do Kapton, desde que o alumínio não seja removido nesse tratamento.

Na região tratada em que houve remoção do alumínio no lado oposto do filme, a emissividade no infravermelho aumentou 15%, um aumento significativo, mas que ainda mantém a emissividade dentro da faixa normalmente adotada em aplicações espaciais do Kapton ( $\varepsilon_H \geq 0,62$ ) em MLI's.

Tabela 4.5 - Medidas de absorção solar,  $\alpha$ , do filme de Kapton tratado por 3IP conforme tratamento T0. As medidas foram feitas no lado do polímero, em uma região onde houve degradação do alumínio devido ao tratamento 3IP e em outra região onde o alumínio ficou intacto.

Amostra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
<b>Não tratada</b>	0,314	0,314	0,277	<b>0,302 ± 0,021</b>
<b>Tratada – região sem alumínio</b>	0,533	0,523	0,573	<b>0,543 ± 0,026</b>
<b>Tratada – região com alumínio</b>	0,360	0,397	0,466	<b>0,408 ± 0,054</b>

A absorção solar do Kapton tratado aumentou significativamente em relação à amostra não tratada. A absorção solar da região do Kapton que não teve o alumínio removido

aumentou 35%, mas ainda ficou dentro da faixa recomendada ( $\alpha \leq 0,44$ ). A absorção solar da região do Kapton que teve o alumínio removido aumentou 79,8% e ficou fora da faixa recomendada. Isso provoca aumento da razão  $\alpha/\varepsilon$  e maior aquecimento do sistema espacial como explicado na seção anterior.

Os resultados das medidas de propriedades termo-ópticas das amostras submetidas aos tratamentos T9 e T10 são apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6 - Medidas de emissividade,  $\varepsilon_H$ , de filmes de Kapton tratados por 3IP de acordo com os tratamentos T9 e T10. As medidas foram feitas no lado do polímero e, no caso do tratamento T9, em uma região onde houve degradação do alumínio.

<b>Amostra</b>	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>
<b>Não tratada</b>	0,660	0,658	0,652	<b>0,662 ± 0,005</b>
<b>Tratamento T9 (sem tela)</b>	0,770	0,768	0,760	<b>0,764 ± 0,009</b>
<b>Tratamento T10 (com tela)</b>	0,666	0,658	0,652	<b>0,656 ± 0,004</b>

Os dados obtidos mostram que o tratamento T9 produziu aumento da emissividade do Kapton, mas que se manteve ainda dentro da faixa recomendada ( $\varepsilon_H \geq 0,62$ ) e o tratamento T10 resultou em valor da emissividade do Kapton bastante próximo do valor do Kapton não tratado.

Tabela 4.7 - Medidas de absorção solar,  $\alpha$ , dos filmes de Kapton tratados por 3IP conforme tratamentos T9 e T10. As medidas foram feitas no lado do polímero e, no caso do tratamento T9, em uma região onde houve degradação do alumínio.

	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>
<b>Não tratada</b>	0,284	0,285	0,278	<b>0,283 ± 0,004</b>
<b>Tratamento T9 (sem tela)</b>	0,486	0,469	0,632	<b>0,529 ± 0,090</b>
<b>Tratamento T10 (com tela)</b>	0,328	0,338	0,310	<b>0,325 ± 0,004</b>

Os dados da Tabela 4.7 permitem concluir que o tratamento 3IP assistido por tela do Kapton é o que afeta menos a absorção solar do material. O tratamento 3IP sem o uso de tela elevou a absorção para além da faixa recomendada para o Kapton em aplicação espacial ( $\alpha \leq 0,44$ ), devido à eliminação do espelho térmico do material. Metais, em geral, apresentam baixa absorção solar (Au: 0,19; Ag: 0,02; Al: 0,12 [17]).

#### 4.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura /Espectroscopia de Energia Dispersiva

As análises por MEV e EDS foram feitas nas amostras dos tratamentos T0, T9 e T10. As imagens obtidas estão apresentadas nas Figuras 4.17 a 4.19.

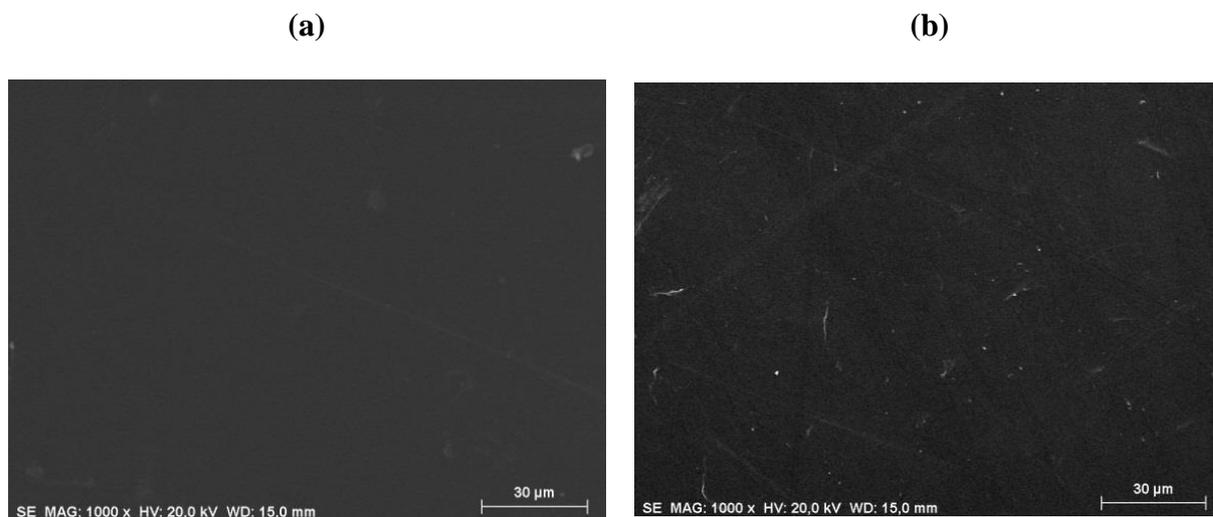


Figura 4.17 - Imagens obtidas por MEV de filme de Kapton aluminizado, do lado do polímero: (a) amostra não tratada; (b) amostra tratada conforme tratamento T0. Ampliação de 1000x.

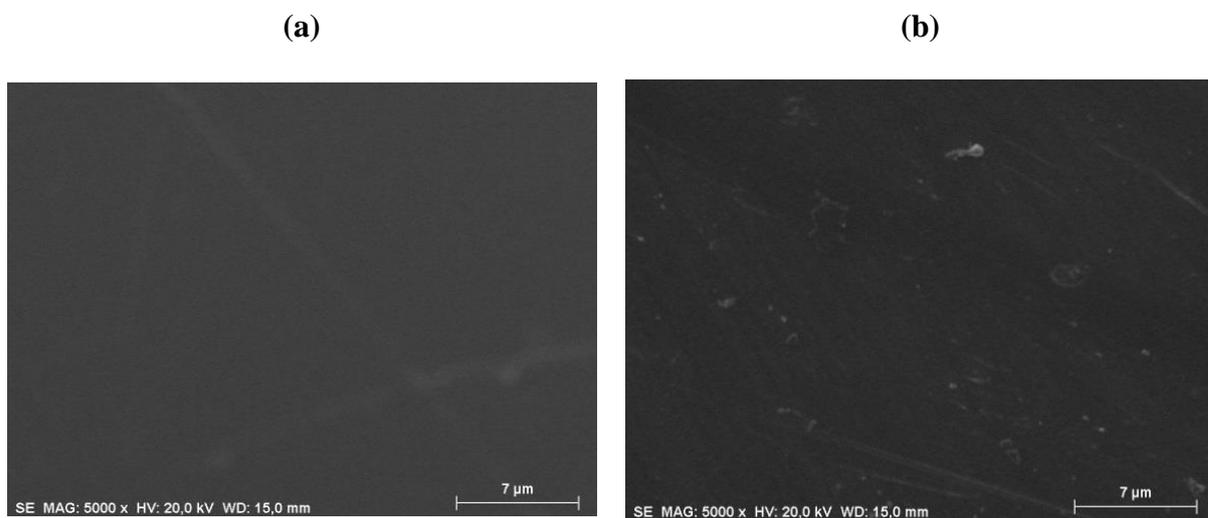


Figura 4.18 - Imagens obtidas por MEV de filme de Kapton aluminizado, do lado do polímero: (a) amostra não tratada; (b) amostra tratada conforme tratamento T0. Ampliação de 5000x.

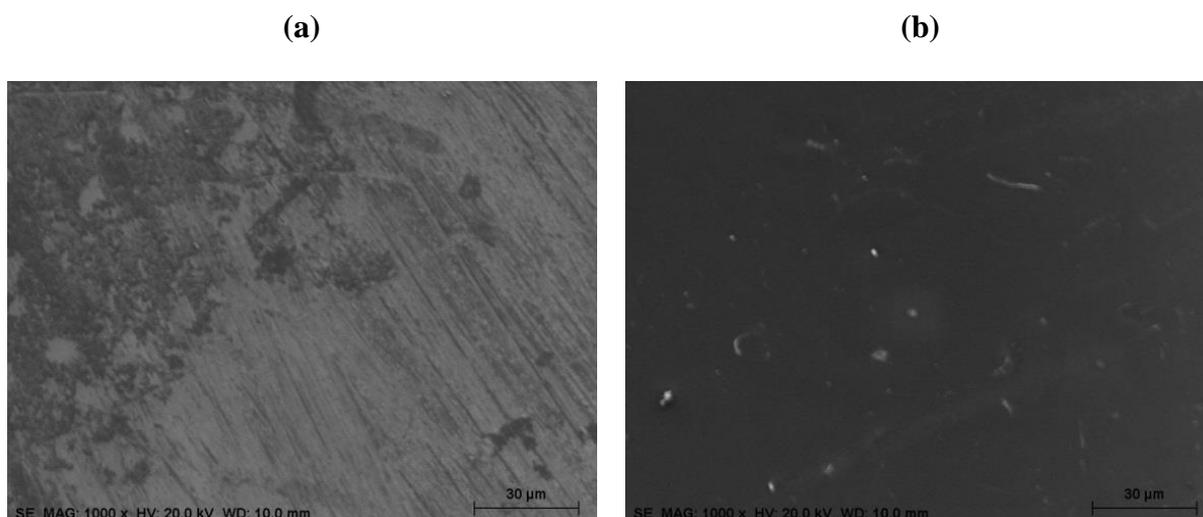


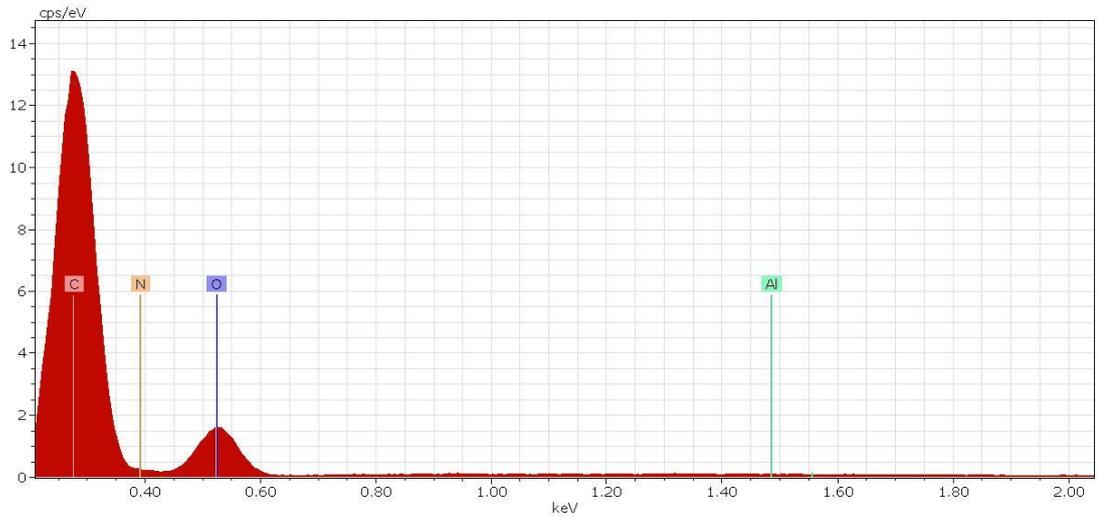
Figura 4.19 - Imagens obtidas por MEV de filme de Kapton aluminizado, do lado do polímero: (a) amostra tratada conforme tratamento T9 (sem tela); (b) amostra tratada conforme tratamento T10 (com tela). Ampliação de 1000x.

As imagens obtidas por MEV não permitem a avaliação das alterações morfológicas promovidas na superfície do Kapton. Com isso, considera-se que as alterações morfológicas na superfície da poliimida decorrentes do tratamento 3IP estão em escala nanoscópica e podem ser avaliadas por AFM.

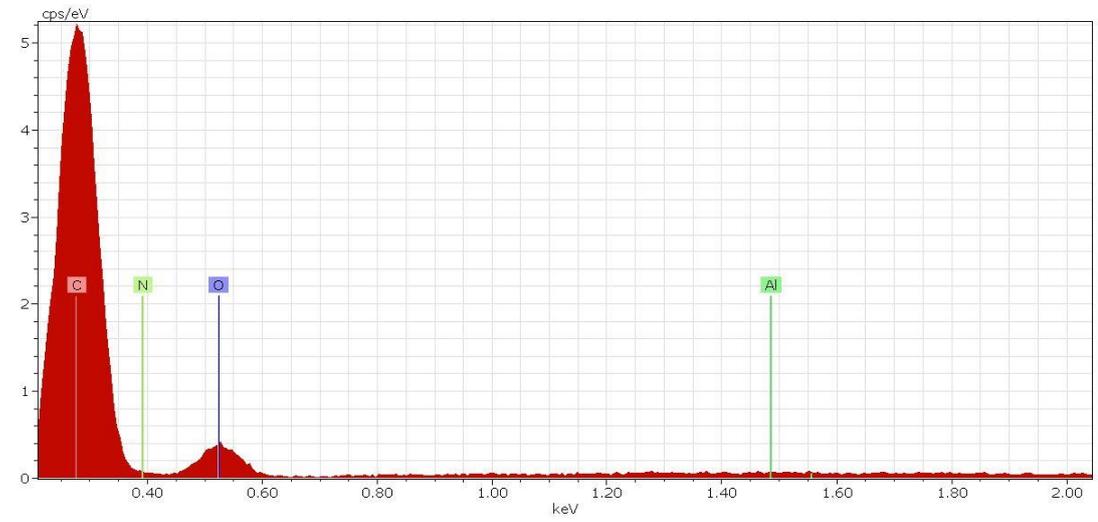
Por meio do MEV, verificou-se que as amostras tratadas (com tela e sem tela), tornaram-se condutivas devido ao tratamento 3IP, já que puderam ser analisadas sem a necessidade de deposição de uma camada nanoscópica de ouro, o que é normalmente exigido quando se analisa superfícies de materiais isolantes por meio de feixe de elétrons.

As análises feitas por meio da técnica EDS não permitiram determinar o aumento da quantidade de nitrogênio nas amostras tratadas, além da quantidade normalmente presente no polímero. Como discutido no Apêndice A, a caracterização qualitativa e semiquantitativa da composição elementar de uma amostra a partir da emissão de raios X se dá a partir de elétrons provenientes de uma camada mais profunda do volume de interação do feixe de elétrons. Assim, a técnica EDS permite a análise de camadas mais profundas do material – de cerca de 1 a 2  $\mu\text{m}$ . O tratamento 3IP, normalmente, costuma promover implantação de íons numa camada mais superficial do material, tipicamente em torno de 50 nm [36], quando não ocorre difusão térmica. A Figura 4.20 apresenta os gráficos de EDS obtidos.

(a)



(b)



(c)

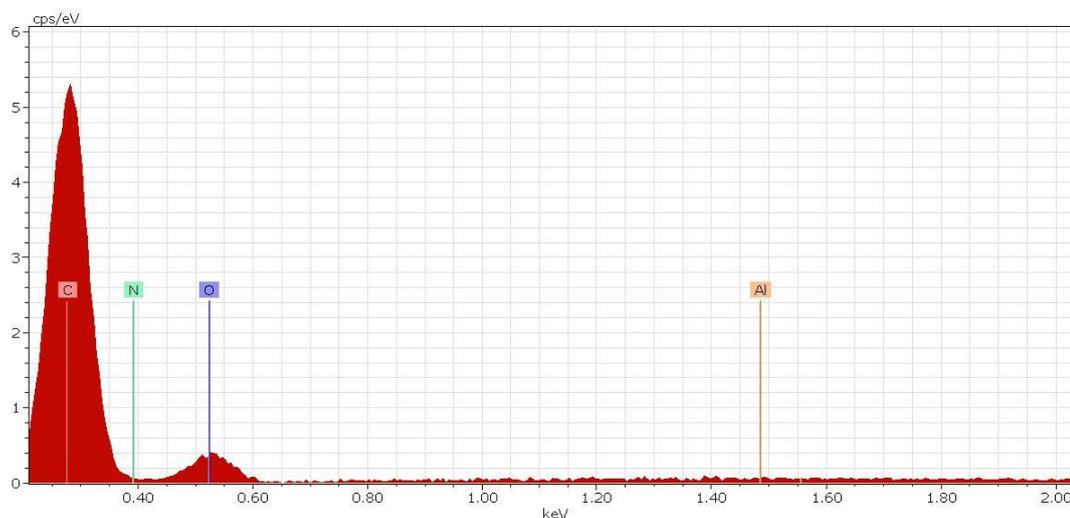
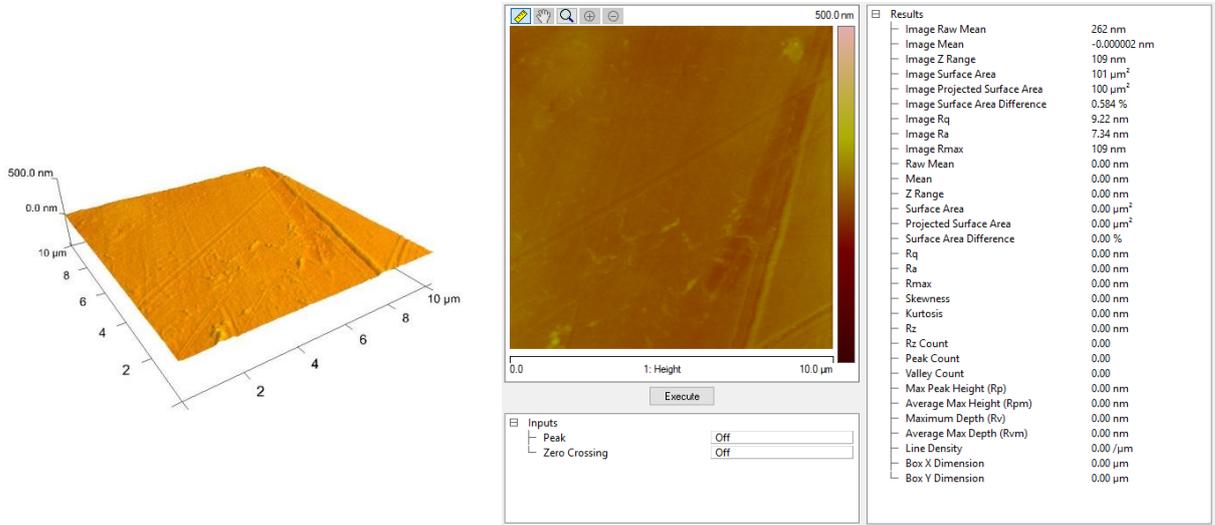


Figura 4.20 - Imagens obtidas por EDS de filme de Kapton aluminizado: (a) não tratado; (b) tratado conforme tratamento T9 (sem tela); (c) tratado conforme tratamento T10 (com tela). Todas as análises foram feitas do lado do polímero. Observa-se que a variação da quantidade de nitrogênio não é detectável por meio dessa técnica. Os demais elementos detectados, C e O, são aqueles presentes no polímero. O pico fraco de Al provém da camada de alumínio do filme ou pode ser devido ao sputtering do suporte de Al. O hidrogênio não é detectável por EDS.

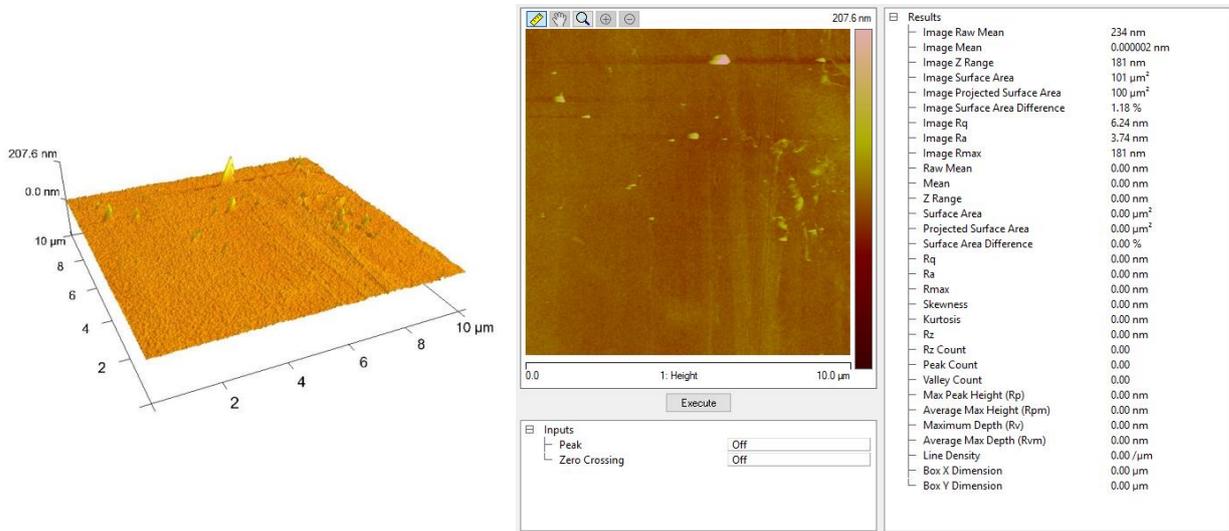
#### 4.2.1.4 Microscopia de Força Atômica

A avaliação da morfologia e rugosidade das amostras tratadas por 3IP foi feita por meio de Microscopia de Força Atômica. Foram analisadas, além da amostra de referência, as amostras dos tratamentos T0, T9 e T10. A Figura 4.21 apresenta as imagens obtidas e a Tabela 4.8 apresenta os resultados de rugosidade média das superfícies analisadas.

(a)



(b)



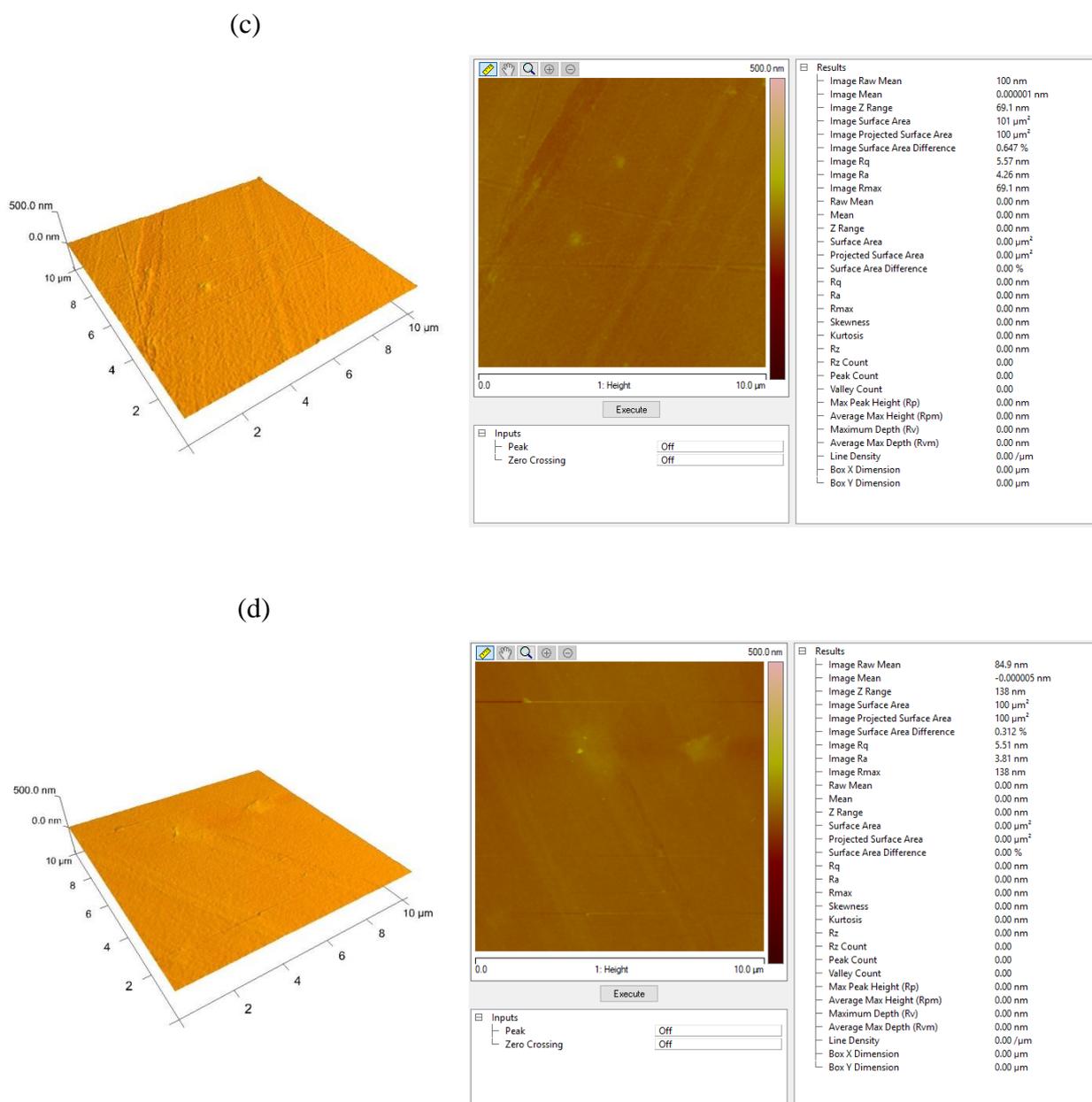


Figura 4.21 – Imagens obtidas por AFM e resultados de rugosidade de filme de Kapton, do lado do polímero: (a) prístino; (b) após tratamento T0; (c) após tratamento T9 (sem tela); (d) após tratamento T10 (com tela).

Tabela 4.8 – Valores de rugosidade média (Ra) das amostras de filme de Kapton.

Amostra	Ra (nm)
Não tratada	7,34
Tratamento T0 (sem tela)	3,74
Tratamento T9 (sem tela)	4,26
Tratamento T10 (com tela)	3,81

Os valores de rugosidade medidos indicam que o tratamento 3IP do filme de Kapton aluminizado, independente do uso de tela ou não, diminui a rugosidade da superfície do filme. De acordo com os dados não se pode constatar diferença significativa na rugosidade entre os tratamentos com tela e sem tela.

#### 4.2.1.5 Difração de Raios X

Amostras de Kapton prístino e Kapton tratado foram submetidas à análise de difratometria de raios X. Sabe-se que essa técnica é mais adequada para a caracterização de sólidos cristalinos, nos quais a ordem das estruturas é de longo alcance. Polímeros são, em sua maioria, ou totalmente amorfos ou semicristalinos, apresentando regiões com certa ordem, chamadas de cristalitos, em meio a regiões amorfas. O arranjo ordenado das cadeias poliméricas nos cristalitos pode ser estudado por DRX. Assim, a técnica DRX permite verificar se um polímero é semicristalino. Os materiais cristalinos apresentam padrões de difração muito bem definidos. Já os polímeros, devido à existência de regiões amorfas apresentam reflexões de Bragg alargadas e superpostas a um padrão difuso. A ocorrência dessas duas características num espectro de difratometria evidencia a existência de regiões ordenadas em meio a regiões desordenadas no polímero [65].

Os difratogramas do Kapton prístino e do Kapton tratado por 3IP são mostrados na Figura 4.22.

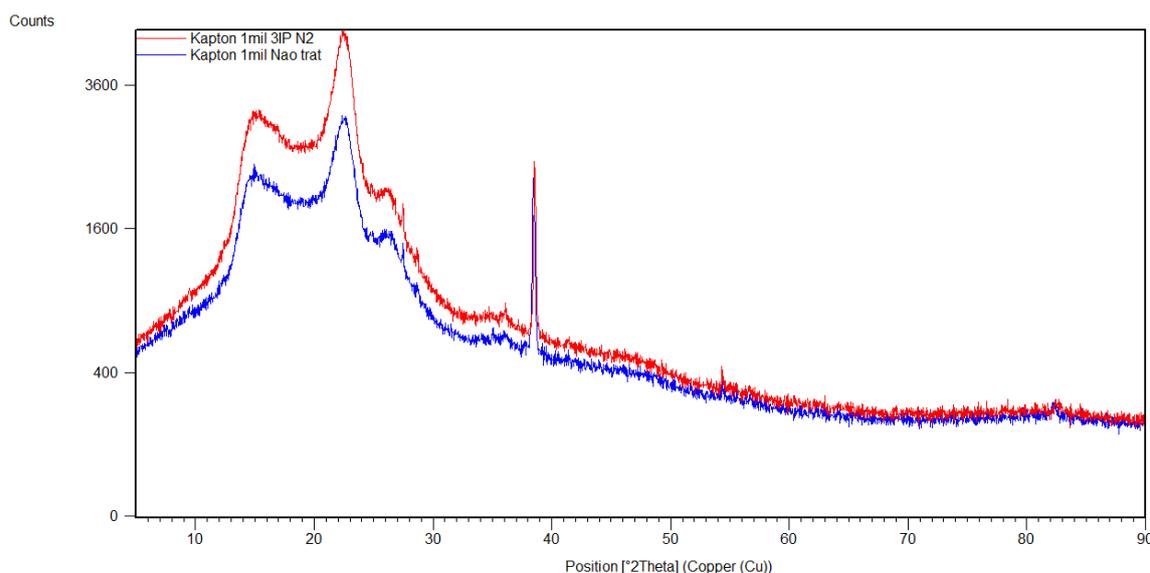


Figura 4.22 – Difratograma DRX de filme de Kapton aluminizado não tratado (curva de baixo, em azul) e tratado conforme as condições do tratamento T0 (curva de cima, em vermelho).

Observa-se que o padrão de difração é o mesmo em ambos os casos, apresentando as bandas características dos grupos carbônicos com  $2\theta$  entre  $10$  e  $30^\circ$  e o pico do alumínio em  $2\theta$  igual a  $38,5^\circ$ . Assim, presume-se que não tenham sido formadas novas estruturas ordenadas nas regiões dos cristalitos, o que, de outro modo daria origem a um ou mais picos de difração em novas posições.

A ocorrência de reflexões de Bragg alargadas e superpostas a um padrão difuso indica que a poliimida estudada é um polímero semicristalino.

Sabe-se que novas reflexões de raios X nos átomos da superfície de um material provocam aumento na intensidade dos feixes difratados. Assim, o aumento da intensidade dos feixes difratados no caso do Kapton tratado por 3IP em relação à amostra não tratada podem ser um indício de aumento da desordem do material.

#### 4.2.1.6 Espalhamento Raman

A técnica de espalhamento é adequada para a identificação de defeitos e desordens na estrutura de um material, os quais provocam um alargamento das linhas Raman em comparação com os picos estreitos apresentados pelas estruturas ordenadas. Polímeros semicristalinos como a poliimida apresentam bandas características no espectro Raman e espera-se que os efeitos da implantação iônica possam ser identificados e analisados por meio dessa técnica.

O espectro Raman da amostra prístina de Kapton é apresentado na Figura 4.23.

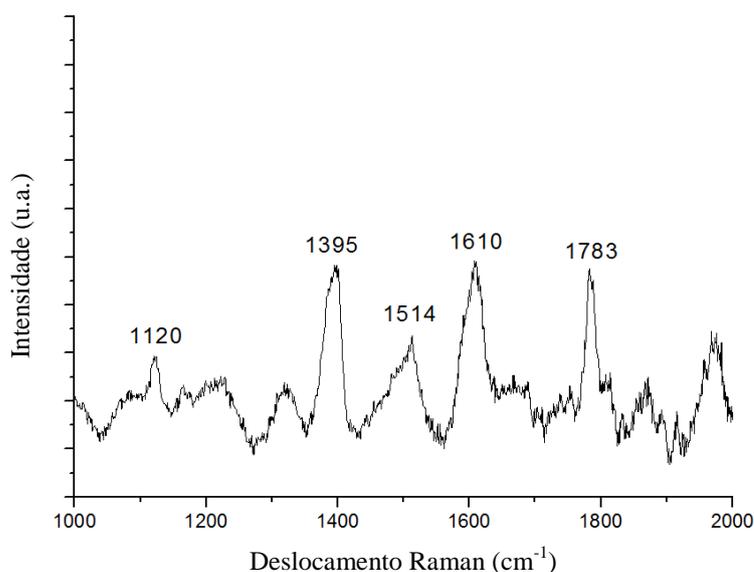


Figura 4.23 - Espectro Raman de amostra de Kapton aluminizado não tratada.

O espectro Raman da amostra não tratada apresenta picos bem definidos e característicos em 1120, 1395, 1514, 1610 e 1783  $\text{cm}^{-1}$ , os quais correspondem, respectivamente, à flexão das ligações C – C e estiramento das ligações C – N no PMDA, ao modo de estiramento das ligações C = C nos anéis fenólicos, ao modo de estiramento das ligações C = C nos anéis presentes no PMDA e ao modo de estiramento das ligações C = O no PMDA [66,67] (ver as estruturas de PMDA e ODA na Figura 3.2).

Os espectros Raman de algumas amostras tratadas e da amostra não tratada estão mostrados na Figura 4.24.

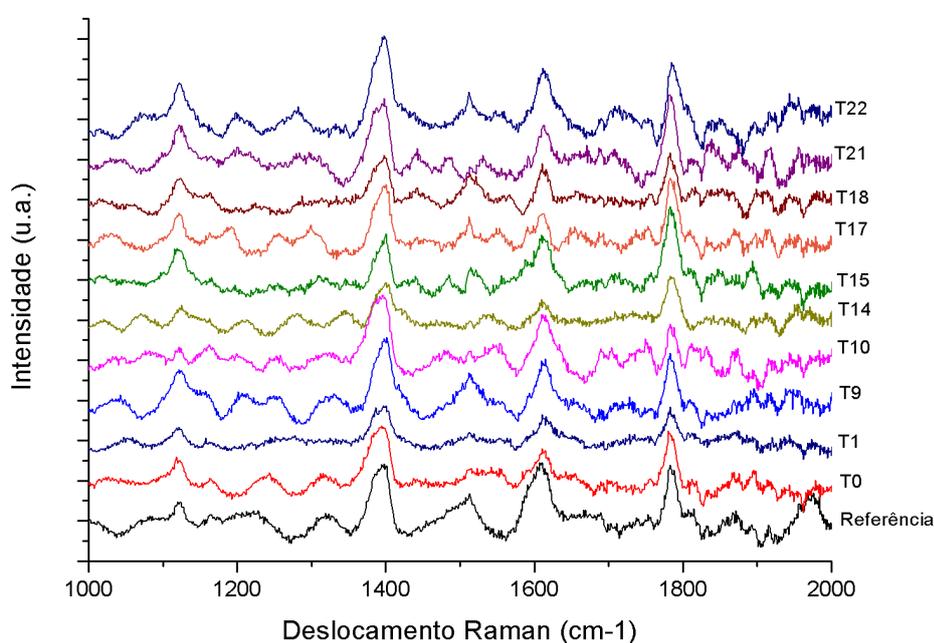


Figura 4.24 - Espectros Raman de amostra não tratada (referência) de Kapton aluminizado e das amostras tratadas conforme tratamentos T0, T1, T9, T10, T14, T15, T17, T18, T21 e T22.

Os espectros da Figura 4.24 não evidenciam a ocorrência de novos picos nos espectros das amostras tratadas, o que pode ser visto como uma indicação de que os tratamentos 3IP analisados não promoveram a formação de ligações diferentes das identificadas na Kapton não tratado. Pode-se observar também que, na maioria dos casos, as intensidades dos picos característicos sofreram redução em comparação com as intensidades dos picos da amostra não tratada. Uma exceção é a amostra do tratamento T22, para a qual o espectro Raman apresenta um aumento da intensidade do pico em 1395  $\text{cm}^{-1}$ , em comparação com o respectivo pico da amostra não tratada. O aumento da intensidade desse pico é apresentado em destaque na Figura 4.25 e é pode ser uma indicação de aumento da

quantidade de ligações C – N na superfície da amostra, o que sugeriria que parte dos íons nitrogênio implantados formaram ligações com átomos de carbono.

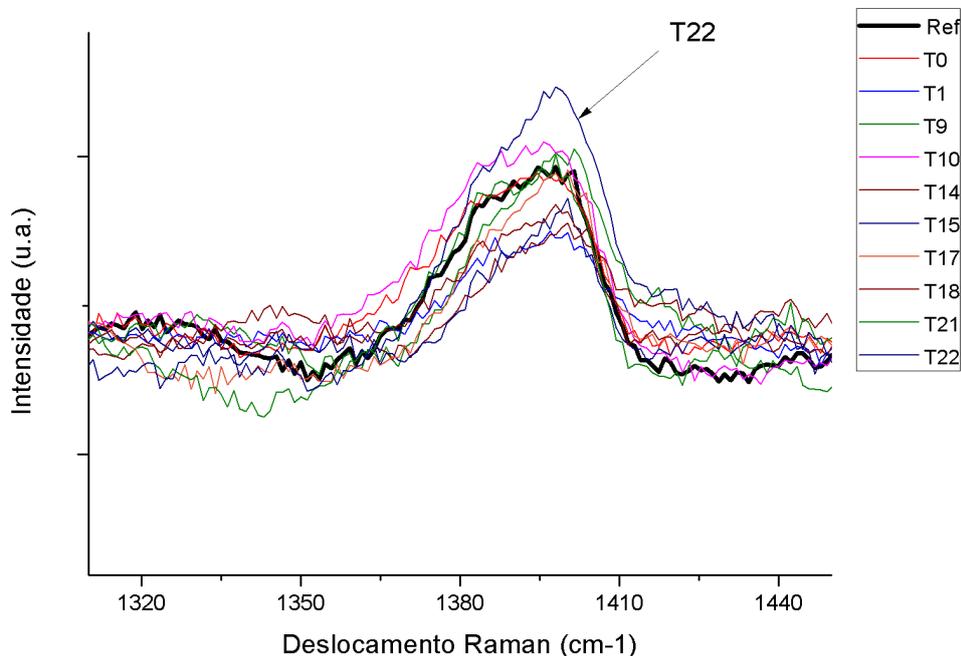


Figura 4.25 - Espectros Raman de amostra não tratada (Ref) de Kapton aluminizado e das amostras tratadas conforme os tratamentos T0, T1, T9, T10, T14, T15, T17, T18, T21 e T22 na faixa de deslocamento Raman entre 1320 e 1440  $\text{cm}^{-1}$ . É fácil perceber que a intensidade do pico em 1395  $\text{cm}^{-1}$  da amostra do tratamento T22 é maior que a do mesmo pico da amostra não tratada.

Num tratamento em regime de onda pulsado, o ciclo de trabalho (*duty cycle*) é definido como a fração do tempo em que o sistema está no estado ativo, ou seja, a razão entre o tempo de duração da onda (ou pulso) e o tempo total do período. A Tabela 4.9 apresenta o ciclo de trabalho dos tratamentos cujas amostras foram caracterizadas por espalhamento Raman.

Tabela 4.9 – Frequência e duração dos pulsos e ciclo de trabalho dos tratamentos T0, T1, T9, T10, T14, T15, T17, T18, T21 e T22.

<b>Tratamento</b>	<b>Frequência do Pulso (kHz)</b>	<b>Duração do Pulso (<math>\mu</math>s)</b>	<b>Ciclo de Trabalho (%)</b>
<b>T0</b>	0,5	30	1,5
<b>T1</b>	3	12	3,6
<b>T9</b>	3	10	3,0
<b>T10</b>	3	10	3,0
<b>T14</b>	0,5	10	0,5
<b>T15</b>	0,5	30	1,5
<b>T17</b>	3	10	3,0
<b>T18</b>	1	10	1,0
<b>T21</b>	1	50	5,0
<b>T22</b>	3,5	30	10,5

Os dados apresentados na Tabela 4.9 mostram que o tratamento T22 foi aquele em que o ciclo de trabalho foi o maior dentre os tratamentos indicados na tabela. O tratamento T22 foi o que apresentou, conforme indicam os resultados de espalhamento Raman, a maior quantidade de íons nitrogênio ligados aos átomos de carbono, o que pode significar maior dose de íons implantados. Essa conclusão tem duas implicações. Primeiro, pode-se pensar que os demais tratamentos foram realizados com ciclos de trabalho insuficientes para promover uma implantação de íons nitrogênio que pudesse provocar alterações químicas e estruturais significativas na poliimida e, segundo, a frequência mais alta utilizada no tratamento T22 pode ter sido favorável à implantação devido ao efeito de menor carregamento eletrostático da superfície, levando à implantação de íons com maior energia, conforme discutido na seção 4.2.1.1.3, concordando, assim, com conclusão apresentada por CARRIERE, F. C. [63].

A Figura 4.26 apresenta os espectros Raman na região dos picos em  $1514\text{ cm}^{-1}$  e  $1610\text{ cm}^{-1}$ , identificados, respectivamente, ao modo de estiramento das ligações C = C nos anéis fenólicos e ao modo de estiramento das ligações C = C nos anéis presentes no PMDA. Em todos os tratamentos apresentados as intensidades desses picos são inferiores às intensidades dos respectivos picos da amostra não tratada. Isso pode ser uma indicação de que uma parte das ligações C = C presentes nos anéis aromáticos do Kapton pode ter sido quebrada devido à implantação dos íons de nitrogênio, o que se justifica em razão das energias dos íons que bombardeiam a superfície do material serem da ordem de centenas a milhares de vezes maior que a energia de dissociação da ligação C = C (6,36 eV). Um íon

com carga unitária submetido a um pulso negativo de 3 kV de amplitude adquire uma energia de 3 keV.

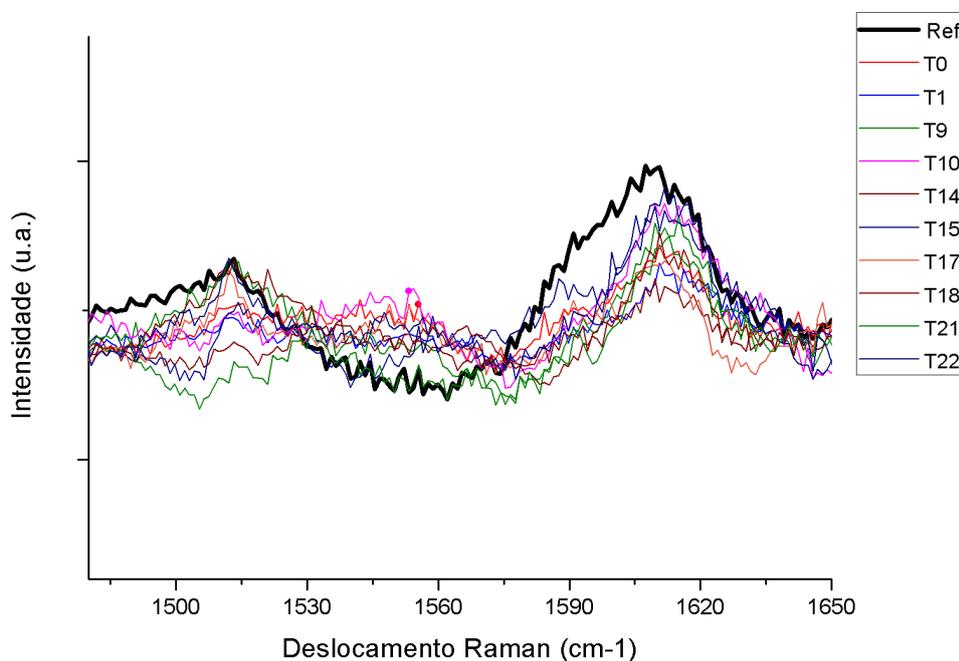


Figura 4.26 - Espectros Raman de amostra não tratada (Ref) de Kapton aluminizado e das amostras tratadas conforme tratamentos T0, T1, T9, T10, T14, T15, T17, T18, T21 e T22 na faixa de deslocamento Raman entre 1480 e 1650  $\text{cm}^{-1}$ . É perceptível que as intensidades dos picos em 1514  $\text{cm}^{-1}$  e 1610  $\text{cm}^{-1}$  da amostra não tratada (curva em preto) são superiores às intensidades dos mesmos picos das amostras tratadas.

Os picos das amostras tratadas equivalentes ao pico em 1610  $\text{cm}^{-1}$  da amostra de referência aparecem levemente deslocados e se centram entre 1612 e 1613  $\text{cm}^{-1}$ , valor de deslocamento que está de acordo com o modo de estiramento das ligações C = C nos anéis presentes no PMDA [66, 67] e que aparecem também em 1610  $\text{cm}^{-1}$ .

Na Figura 4,26 podemos ser levados a achar que as amostras tratadas apresentam picos em torno de 1550  $\text{cm}^{-1}$ . Entretanto, em todos os trabalhos consultados que tratam do estudo da poliimida por meio do espalhamento Raman não foram encontradas referências a respostas com esse valor de deslocamento.

A Figura 4.27 mostra os espectros Raman da amostra de referência e das amostras tratadas centrados em 1783  $\text{cm}^{-1}$ .

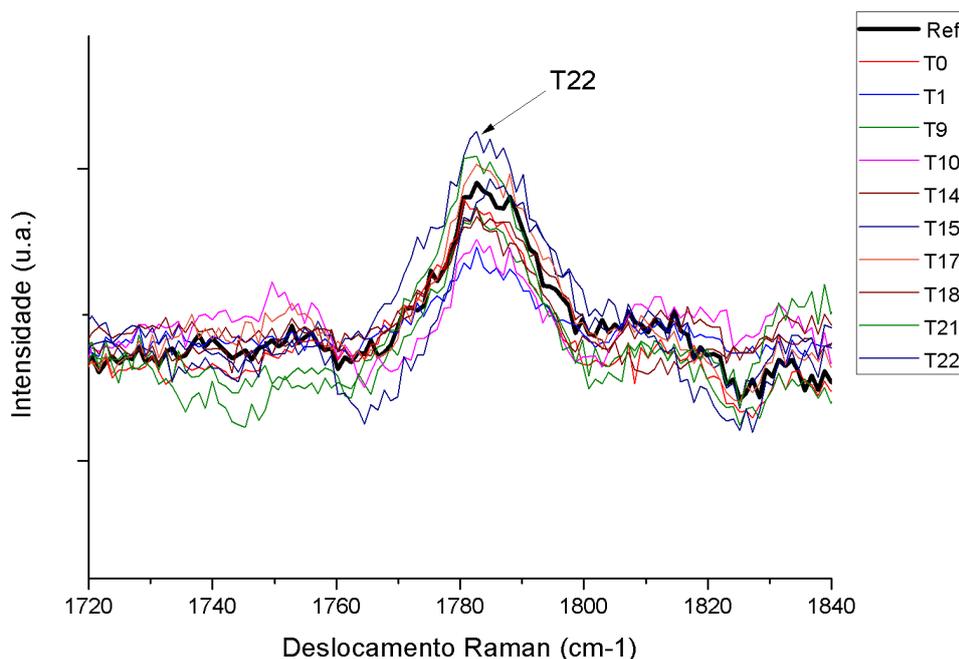


Figura 4.27 - Espectros Raman da amostra não tratada (Ref) de Kapton aluminizado e das amostras tratadas conforme tratamentos T0, T1, T9, T10, T14, T15, T17, T18, T21 e T22 na faixa de deslocamento Raman entre 1720 e 1840  $\text{cm}^{-1}$ . A intensidade do pico em 1783  $\text{cm}^{-1}$  da amostra do tratamento T22 é maior que a do mesmo pico da amostra não tratada.

A análise dos picos dos espectros Raman centrados em 1783  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem ao modo de vibração de estiramento das ligações C = O no PMDA, sugere que a maioria dos tratamentos promoveu quebra das ligações C = O, uma vez que, na maior parte daqueles tratamentos, houve redução do referido pico. Entretanto, para a amostra do tratamento T22, que teve um ciclo de trabalho maior, a intensidade do pico centrado em 1793  $\text{cm}^{-1}$  aumentou. Esse aumento, à semelhança do resultado obtido com o aumento do pico centrado em 1395  $\text{cm}^{-1}$ , indica que, nesse tratamento, pode ter havido implantação de íons oxigênio presentes na câmara de tratamento e provenientes do oxigênio residual.

#### 4.2.1.7 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

Vimos que essa técnica é apropriada quando se deseja fazer a análise elementar e dos estados químicos na superfície da amostra, até um máximo de 20 camadas atômicas da superfície. Como a implantação iônica, em geral, promove alterações químicas na superfície da amostra e a técnica de XPS identifica os elementos presentes por meio da detecção da

energia dos elétrons centrais e também o estado químico do átomo de onde o elétron se originou, por meio do deslocamento do pico, a técnica de XPS torna-se importante para a avaliação das alterações promovidas pelo tratamento 3IP do Kapton.

A Figura 4.28 apresenta o espectro XPS *survey* (pesquisa dos elementos presentes) da amostra de Kapton prístino e das amostras dos tratamentos T9 e T10.

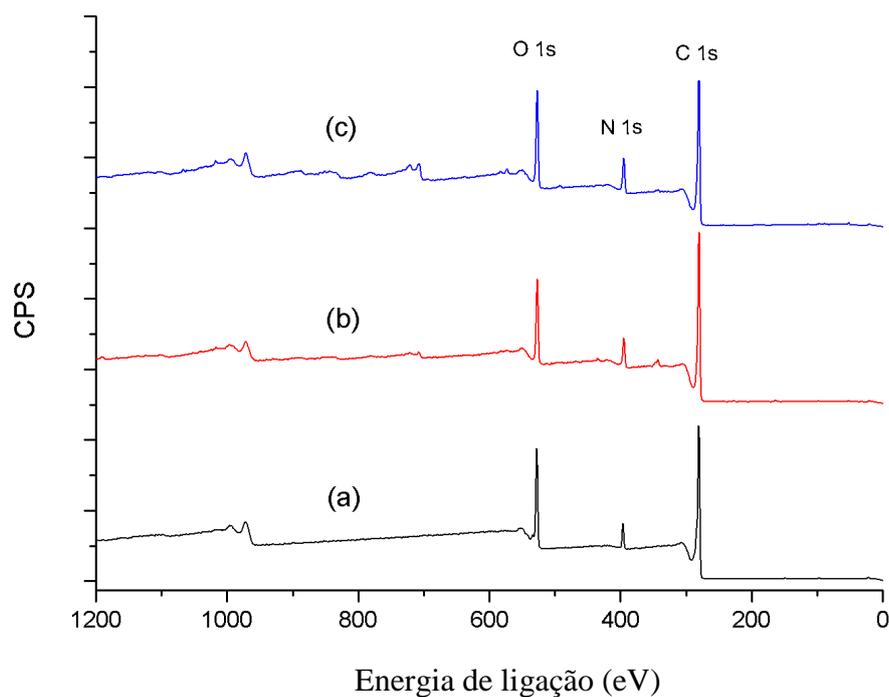


Figura 4.28 - Espectro XPS *survey* de filme de Kapton: (a) amostra não tratada; (b) amostra do tratamento T9 (sem tela); (c) amostra do tratamento T10 (com tela). Os picos de C 1s, O 1s e N 1s estão indicados no gráfico. (CPS: Contagem Por Segundo)

A Figura 4.29 apresenta os espectros XPS *survey* da Figura 4.28 alinhados e com ampliação da região do N 1s

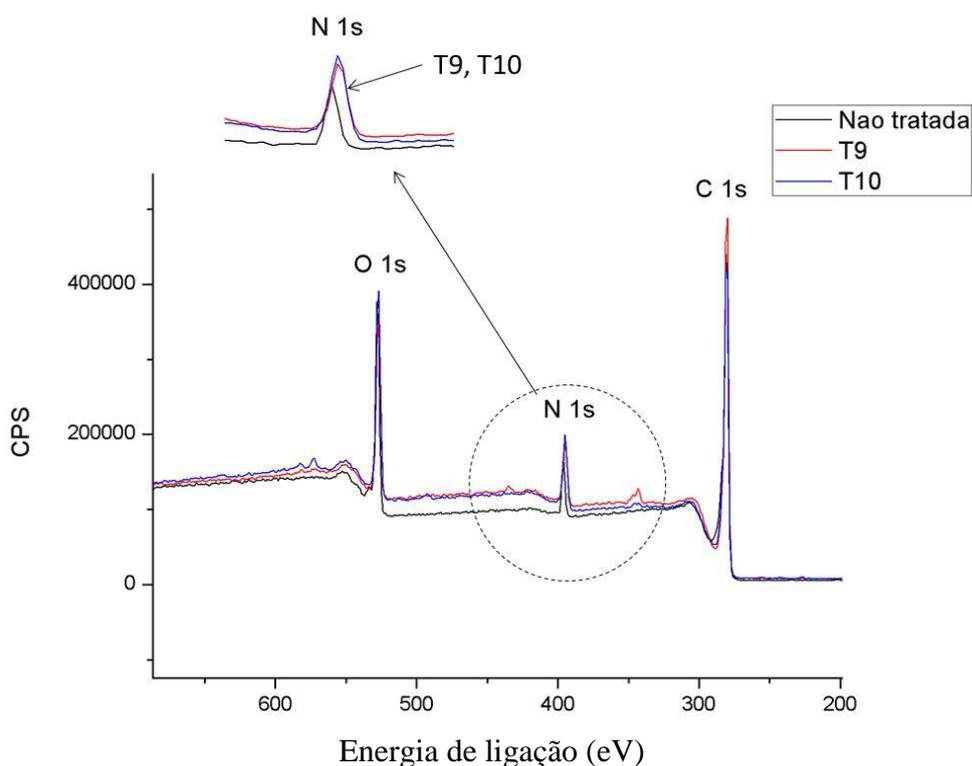


Figura 4.29 - Espectro XPS *survey* de amostras de Kapton não tratada e tratadas pelos tratamentos T9 e T10, com destaque para a região do pico N 1s.

Os picos N 1s das amostras tratadas possuem maior intensidade do que o pico N 1s da amostra não tratada, o que é um indicador de aumento na concentração de nitrogênio na superfície das amostras tratadas com e sem tela, já que a premissa básica da quantificação por meio de XPS é a de que o número de elétrons registrados pelo equipamento XPS é proporcional ao número de átomos num dado estado. Se considerarmos também as áreas dos picos N 1s, veremos facilmente que as áreas dos picos das amostras tratadas são maiores que a área do pico da amostra não tratada. Mas a comparação direta das áreas dos picos não é um meio recomendado de quantificação por meio de XPS. A melhor maneira de comparar as intensidades do espectro XPS é por meio da concentração atômica.

A Tabela 4.10 apresenta os dados de composição superficial dos elementos C, O e N da amostra não tratada e das amostras tratadas, com base nos espectros XPS *survey*. Os dados mostram o aumento da concentração de nitrogênio nas amostras tratadas.

Tabela 4.10 - Composição superficial (% atômica) da amostra de Kapton não tratada e das amostras tratadas conforme tratamentos T9 e T10. O valor ideal se refere à composição estequiométrica do monômero de poliimida, conforme mostrado na Figura 3.2.

	C	O	N	C/O	C/N
<b>Valor estequiométrico</b>	75,9	17,2	6,9	4,4:1	11:1
<b>Amostra não tratada</b>	78,5	15,9	5,7	4,9:1	13,9:1
<b>Amostra tratada sem tela (T9)</b>	78,5	13,5	8,0	5,8:1	9,8:1
<b>Amostra tratada com tela (T10)</b>	72,4	15,9	9,7	4,5:1	7,4:1

A diferença na concentração de nitrogênio entre as amostras tratadas sem tela e com tela está de acordo com o esperado. O uso da tela metálica evita a redução da queda de tensão na bainha devido à diminuição do carregamento eletrostático do polímero, permitindo assim que os íons nitrogênio sejam implantados com mais energia, favorecendo o aumento da dose retida.

Vimos na seção 2.2.4 que a implantação de íons leves e energéticos leva ao predomínio do freamento eletrônico dos íons que, por sua vez, dá origem à formação de radicais livres. A presença de radicais livres numa matriz com predomínio de átomos de carbono permite que os íons de nitrogênio implantados se liguem aos átomos de carbonos, aumentando, assim, a concentração de ligações C – N, como indicado pela espectroscopia Raman, e a concentração de nitrogênio como um todo.

A diferença na composição superficial observada entre os valores da amostra não tratada e os valores estequiométricos pode estar ligada às variações inerentes ao processo de fabricação da poliimida, que, na prática, não permite a síntese de uma poliimida perfeitamente estequiométrica. Vários fatores afetam a síntese da poliimida: o tipo de reação de síntese utilizada, o controle de reações secundárias (*side reactions*) que ocorrem durante a síntese; tipo de solvente utilizado na síntese do ácido poli(âmico), modo de adição e concentração do monômero etc. Esses fatores têm efeito direto nas taxas de reação e no peso molecular da poliimida formada [68].

A Figura 4.30 apresenta os espectros XPS de alta resolução da amostra de Kapton não tratada nas regiões C 1s, N 1s e O 1s, deconvoluídos por meio de funções gaussianas para identificação dos estados químicos dos átomos de C, N e O presentes na amostra. A deconvolução foi feita por meio do software CasaXPS, versão 2.3.18.

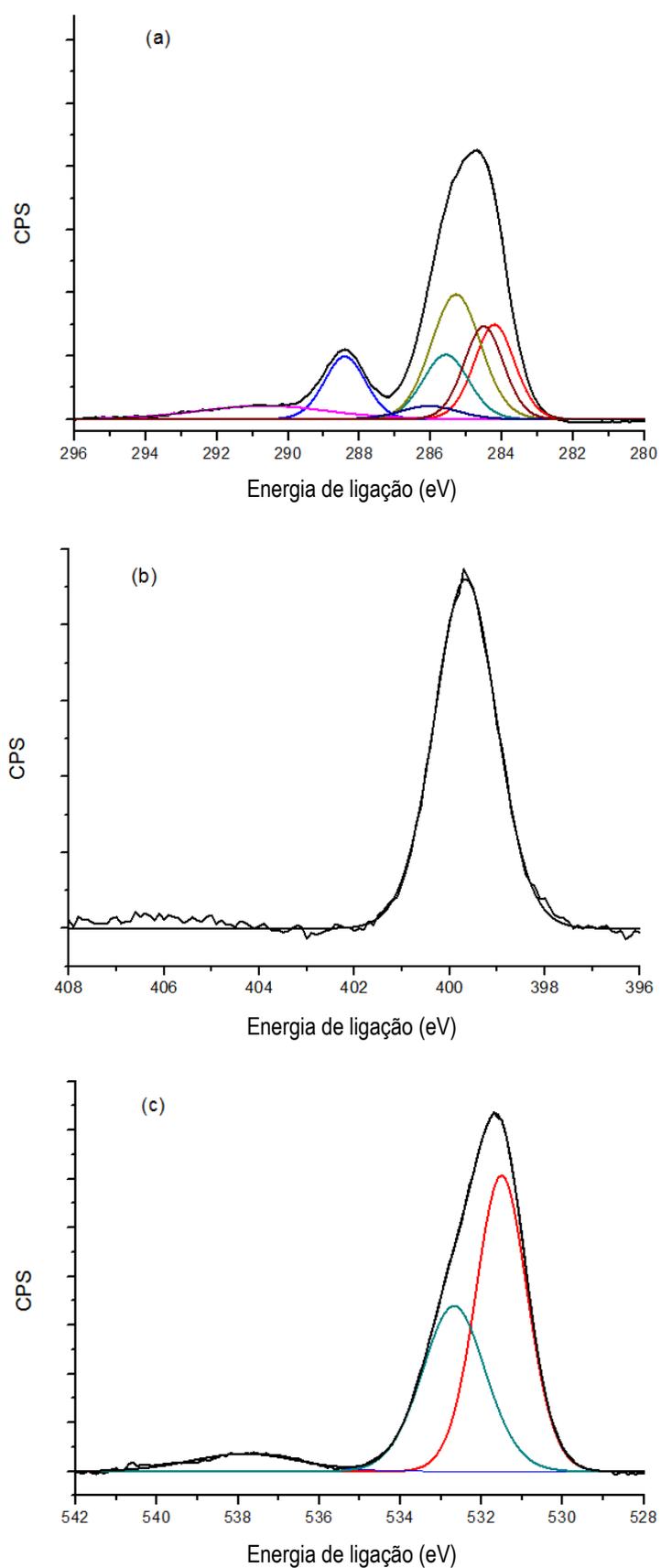


Figura 4.30 – Espectros XPS de alta resolução deconvolvidos de amostra de Kapton não tratada nas regiões: (a) C 1s; (b) N 1s; (c) O 1s.

### Região C 1s

A deconvolução do espectro XPS C 1s de alta resolução foi feita com a identificação de seis picos. O monômero de poliimida apresenta átomos de carbono em seis estados químicos diferentes, como mostrado na Figura 4.31:

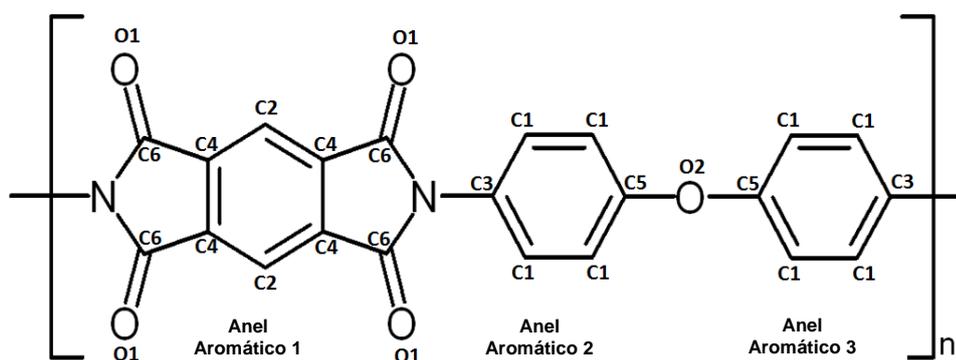


Figura 4.31 – Fórmula estrutural da poliimida com identificação dos átomos de carbono de acordo com seus estados químicos e diferenciação dos três tipos de anéis aromáticos presentes no monômero.

Podemos, assim, estabelecer a correlação entre as energias dos picos deconvoluídos apresentados na Figura 4.32, a seguir, e os tipos de estados químicos dos carbonos identificados na Figura 4.31. A correlação está apresentada na Tabela 4.11.

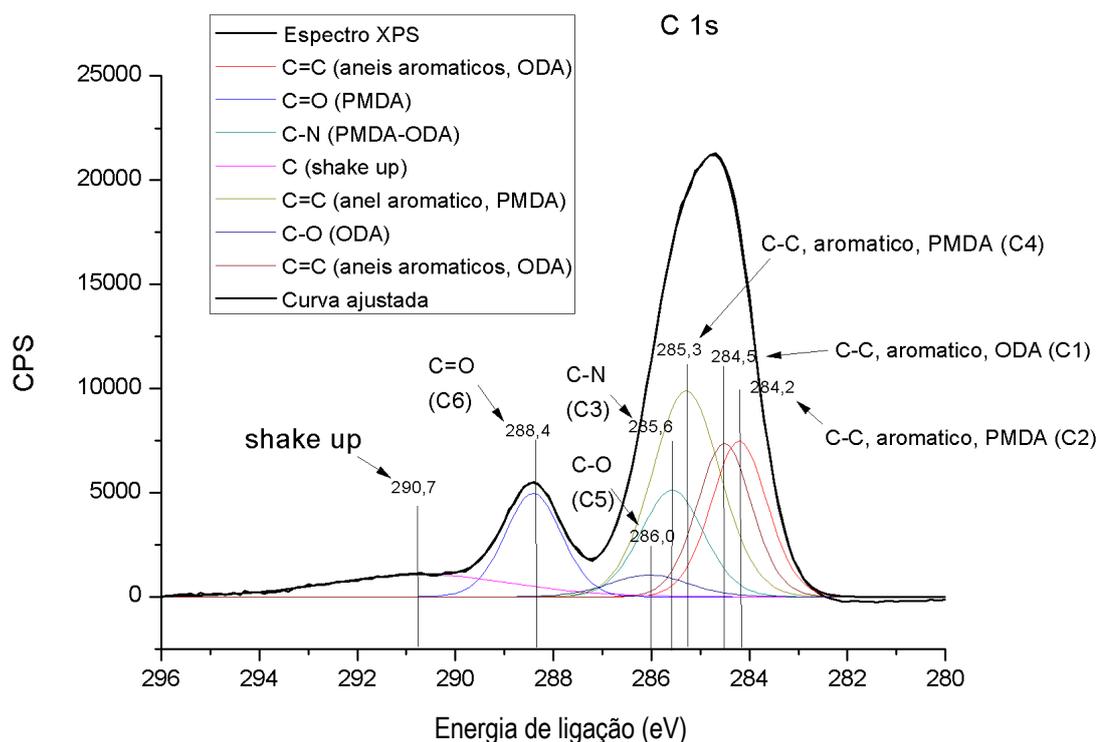


Figura 4.32 - Espectro XPS de alta resolução deconvoluido na região C 1s da amostra de Kapton não tratada, identificação das energias dos picos e associação das energias com os seis tipos de carbonos presentes no monômero da poliimida.

Tabela 4.11 – Energias de ligação dos diferentes tipos de átomos de carbono presentes no monômero da poliimida e associação das energias com os tipos de ligações formadas pelos diferentes átomos de carbono.

Identificação do Átomo de Carbono	Energia de Ligação (eV)	Tipo de Ligação
<b>C1</b>	284,5	C – C (anéis aromáticos 2 e 3)
<b>C2</b>	284,2	C – C (anel aromático 1)
<b>C3</b>	285,6	C – N
<b>C4</b>	285,3	C – C (anel aromático 1)
<b>C5</b>	286,0	C – O
<b>C6</b>	288,4	C = O

A energia de ligação em 290,7 eV não aparece na Tabela 4.11 por estar associada ao processo de *shake up*, conforme explicado no Apêndice H.

### Região N 1s

A deconvolução do espectro N 1s levou a um único pico centrado em 399,7 eV, o que está de acordo com a existência de um único estado químico do átomo de nitrogênio presente no monômero de poliimida, o estado da ligação C – N – C.

### Região O 1s

Na a região do espectro O 1s foram encontradas duas componentes centradas em 531,5 e 532,7 eV. A Figura 4.30 mostra a presença do átomo de oxigênio em dois estados químicos, identificados como O1 e O2, o primeiro devido ao grupo carbonila da imida ( $\text{C}=\text{O}$ ) e o segundo devido ao grupo éter (C – O – C).

No ajuste da curva ao espectro O 1s existe também o “*shake up*” em 537.8 eV.

As energias encontradas nas deconvoluções dos espectros C 1s, N 1s e O 1s apresentam razoável acordo com outros trabalhos ligados à caracterização da poliimida por meio de XPS [69,70].

As Figuras 4.33 e 4.34 apresentam os espectros XPS deconvoluídos das regiões C 1s, N 1s e O 1s das amostras tratadas conforme tratamentos T9 e T10, respectivamente.

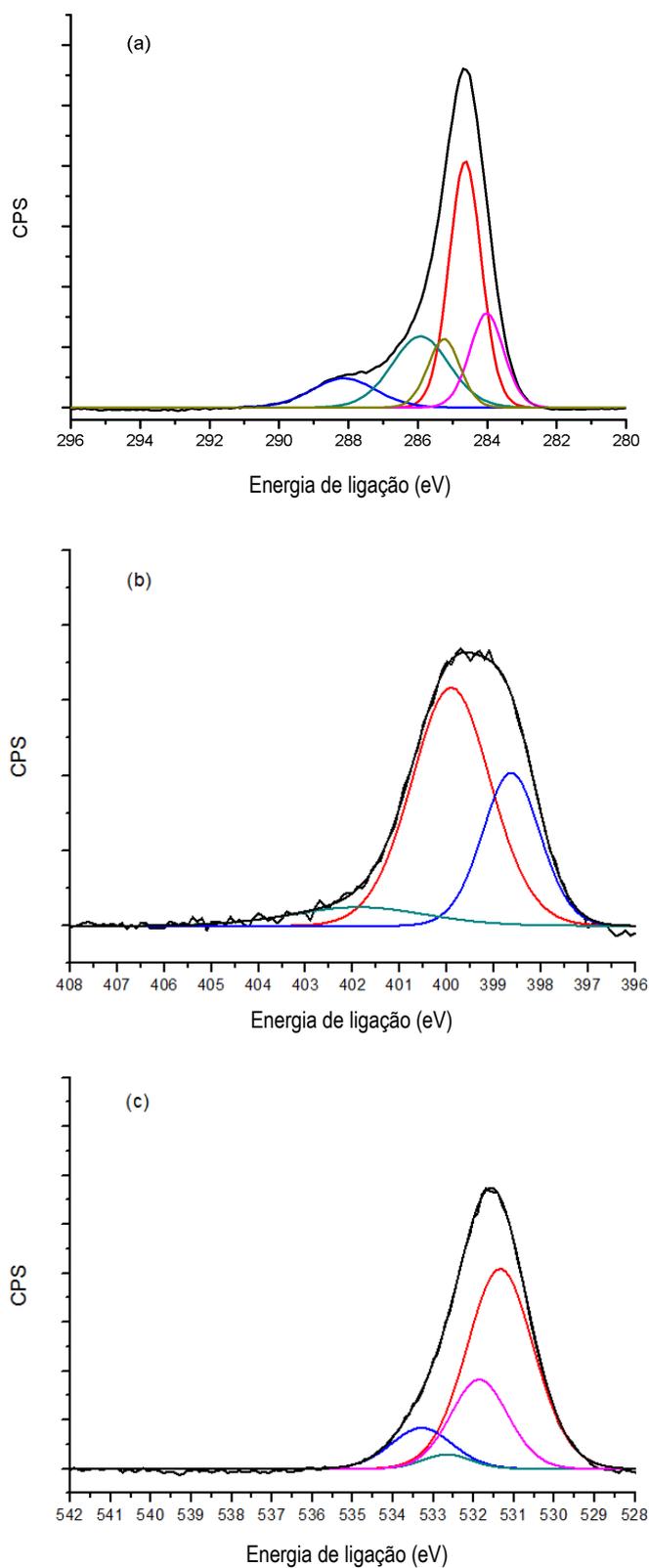


Figura 4.33 – Espectros XPS de alta resolução deconvoluídos de amostra de Kapton tratada conforme tratamento T9 (sem tela) nas regiões: (a) C 1s, (b) N 1s e (c) O 1s.

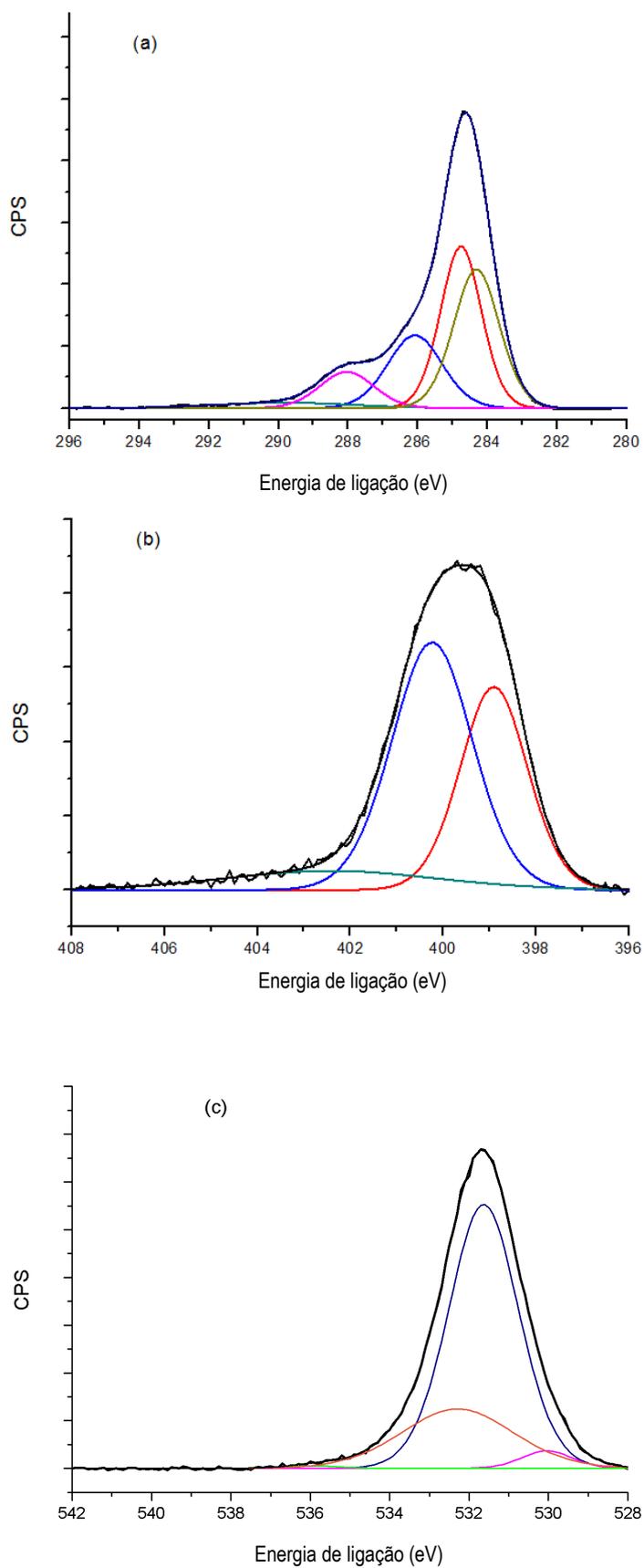


Figura 4.34 – Espectros XPS de alta resolução deconvoluídos da amostra de Kapton tratada conforme tratamento T10 (com tela) nas regiões: (a) C 1s, (b) N 1s e (c) O 1s.

As Tabelas 4.12 a 4.14 apresentam as posições (energias) e áreas dos picos das regiões C 1s, N 1s e O 1s da amostra não tratada e das amostras dos tratamentos T9 e T10.

Tabela 4.12 - Posição e área dos picos obtidos do ajuste analítico do espectro XPS C 1s da amostra não tratada e das amostras dos tratamentos T9 e T10.

Tipo de ligação →	C-C (C2)		C-C (C1)		C-C (C4)		C-N (C3)		C-O (C5)		C=O (C6)	
	Pos. (eV)	Área (%)										
<b>Amostra</b>												
<b>Não tratada</b>	284,2	<b>17,7</b>	284,5	<b>16,9</b>	285,3	<b>28,4</b>	285,6	<b>13,6</b>	286,0	<b>3,48</b>	288,4	<b>11,86</b>
<b>Tratamento T9 (sem tela)</b>	284,0	<b>16,6</b>	284,6	<b>41,1</b>	285,2	<b>11,4</b>	---	---	285,9	<b>21,2</b>	288,1	<b>9,7</b>
<b>Tratamento T10 (com tela)</b>	284,3	<b>32,3</b>	284,7	<b>33,7</b>	---	---	---	---	286,1	<b>20,2</b>	288,0	<b>10,0</b>

Tabela 4.13 - Posição e área dos picos obtidos do ajuste analítico do espectro XPS N 1s da amostra não tratada e das amostras dos tratamentos T9 e T10.

Tipo de ligação →	N-C-C		N-C=O		R=N-R	
	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)
<b>Amostra</b>						
<b>Não tratada</b>	---	---	399,7	<b>100</b>	---	---
<b>Tratamento T9 (sem tela)</b>	401,9	<b>8,32</b>	399,9	<b>62,4</b>	398,6	<b>29,3</b>
<b>Tratamento T10 (com tela)</b>	402,2	<b>10,8</b>	400,2	<b>52,9</b>	398,9	<b>36,3</b>

Tabela 4.14 - Posição e área dos picos obtidos do ajuste analítico do espectro XPS O 1s da amostra não tratada e das amostras dos tratamentos T9 e T10.

Tipo de ligação →	C-O (éter)		C=O (da imida)		C=O (aromático)		C-OH (alifático)		O-C-O (alifático)		O=C-N	
	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)
<b>Amostra</b>												
<b>Não tratada</b>	531,5	<b>55,2</b>	532,7	<b>37,9</b>	---	---	---	---	---	---	---	---
<b>Tratamento T9 (sem tela)</b>	---	---	---	---	531,3	<b>61,6</b>	533,3	<b>11,6</b>	532,7	<b>3,2</b>	531,9	<b>23,6</b>
<b>Tratamento T10 (com tela)</b>	531,6	<b>70,7</b>	532,3	<b>25,4</b>	---	---	---	---	---	---	---	---

Os dados apresentados nas Tabelas 4.12 a 4.14 nos fornecem algumas informações importantes:

- i. Os aumentos nas concentrações de carbonos C1 e C2, caracterizados por ligações C – C e C = C, e a diminuição na concentração de carbonos C4 (carbono ligado a outros três carbonos) é uma indicação de que o tratamento 3IP promove quebra de

ligações entre carbono e hidrogênio e entre carbonos. A desidrogenação (perda de átomo de hidrogênio) é esperada no tratamento 3IP da poliimida, uma vez que, conforme as energias de dissociação apresentadas na Tabela 2.2, a ligação C – H está entre as mais fracas dentre as presentes na poliimida. A desidrogenação leva à formação de radicais livres que, por sua vez, propiciam a formação de novas ligações entre radicais adjacentes, o que pode explicar o aumento de ligações de carbono C1 e C2.

- ii. O aumento das áreas dos picos relacionados aos carbonos no estado químico C5 (C – O) nas amostras tratadas com e sem tela e a diminuição na concentração dos carbonos C6 (C = O) parecem concordar com os valores de energia de dissociação, já que a ligação C = O precisa de mais do que o dobro de energia do que a ligação C – O para ser quebrada [71]. Em função da redução na concentração de ligações C = O e aumento na concentração de ligações C – O, que foi expressivamente maior, é razoável supor que tenha havida a implantação de oxigênio nas amostras tratadas, proveniente do oxigênio residual na câmara de tratamento. Essa possibilidade também foi considerada nas análises dos dados de espectroscopia Raman.
- iii. Os picos da ligação C – N, referentes ao carbono no estado químico C3 não aparecem no espectro C 1s das amostras tratadas com e sem tela, e outros tipos de estados químicos do átomo de nitrogênio aparecem no espectro deconvoluído. Considerando-se que a ligação C – N, no estado químico em que aparece na poliimida, tem baixa energia de dissociação (3,2 eV [71]), é razoável supor que considerável parte dessas ligações foram quebradas devido à implantação iônica e os átomos de nitrogênio com elétrons desemparelhados passaram a formar outros tipos de ligações, tais como N – C – C e R = N – R, identificadas, na deconvolução do espectro na região N 1s das amostras tratadas com e sem tela, como grupos amina e imina, respectivamente.
- iv. A presença de novos grupos funcionais compostos de átomos de nitrogênio é uma indicação de que os íons implantados formam ligações químicas na superfície do Kapton, ainda que não se possa excluir a possibilidade de existência de regiões com aglomerados (*clusters*) de íons nitrogênio.
- v. Os resultados apresentados na Tabela 4.14 mostram que o tratamento 3IP sem tela promoveu o aparecimento de átomos de oxigênio em múltiplos e novos estados químicos, o que não ocorreu com a amostra do tratamento 3IP com tela. Pode-se supor que o carregamento eletrostático da superfície seja um fator que tenha favorecido esse

resultado. Assim, a implantação de íons oxigênio numa superfície com maior energia superficial pode ter levado à formação de diferentes grupos químicos envolvendo o oxigênio. A implantação de íons com o uso de tela, ou seja, com íons mais energéticos, favoreceu a quebra de ligações C = O dos grupos imida, de maior energia de dissociação e a formação de maior quantidade de ligações C – O (éter). A maior quebra de ligações C = O, formadas pelos carbonos C6, concorda com a conclusão apresentada em “ii” acima.

A Figura 4.35 apresenta os espectros N 1s da amostra não tratada e das amostras tratadas pelos tratamentos T9 e T10.

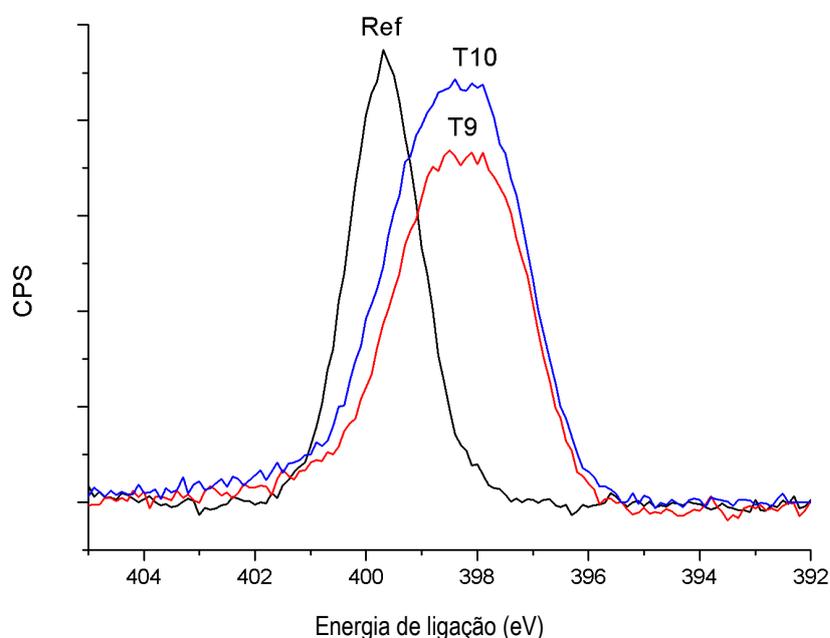


Figura 4.35 - Espectros N 1s de amostra de Kapton não tratada e amostras tratadas conforme tratamentos T9 (sem tela) e T10 (com tela). As curvas estão identificadas no gráfico.

Pode-se perceber que as curvas dos espectros N 1s das amostras tratadas são mais largas, o que indica maior resposta de elétrons provenientes de ligações com átomos de nitrogênio. Com isso, pode-se supor que os tratamentos 3IP, com e sem tela, promoveram implantação de íons nitrogênio no Kapton e, de um modo mais qualitativo, pode-se dizer que o tratamento com o uso de tela promoveu uma maior implantação de íons nitrogênio que o tratamento sem tela. Essa hipótese está de acordo com as discussões já apresentadas sobre o

carregamento superficial da poliimida durante o tratamento 3IP e sobre a diferença de energia de implantação dos íons com e sem o uso de tela metálica. A presença de N em novos estados químicos ( $N - C - C$  e  $R = N - R$ ) justifica o deslocamento dos picos N 1s do espectro XPS das amostras tratadas.

#### 4.2.1.8 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Assim como a espectroscopia Raman, a espectroscopia de IR mede os níveis de energia vibracional das moléculas. Como técnica de identificação química de materiais, a espectroscopia de IR não possui equivalente.

A Figura 4.36 apresenta o espectro FTIR de transmissão obtido da amostra de Kapton não tratada e a Figura 4.37 apresenta a região de assinatura do Kapton, entre  $2000$  e  $650\text{ cm}^{-1}$ , na qual são indicadas as ligações características das bandas de absorção.

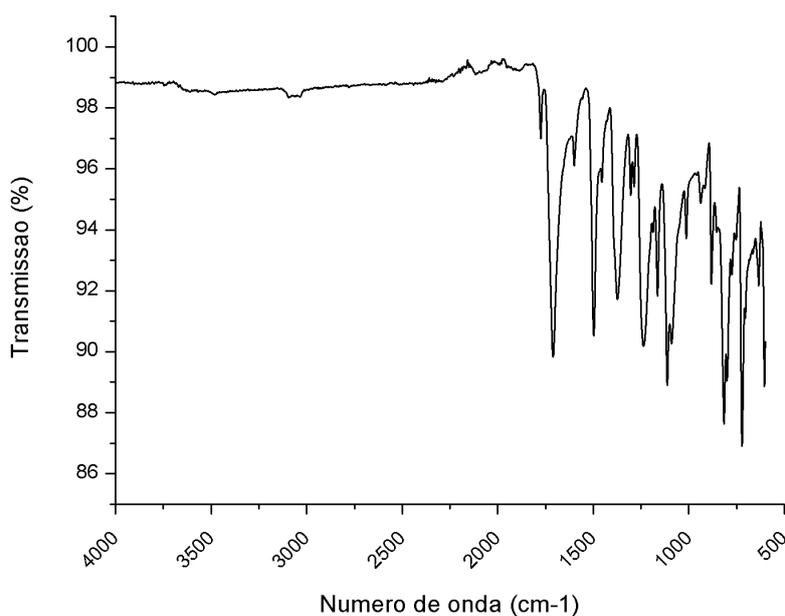


Figura 4.36 - Espectro FTIR de transmissão de amostra de Kapton não tratada.

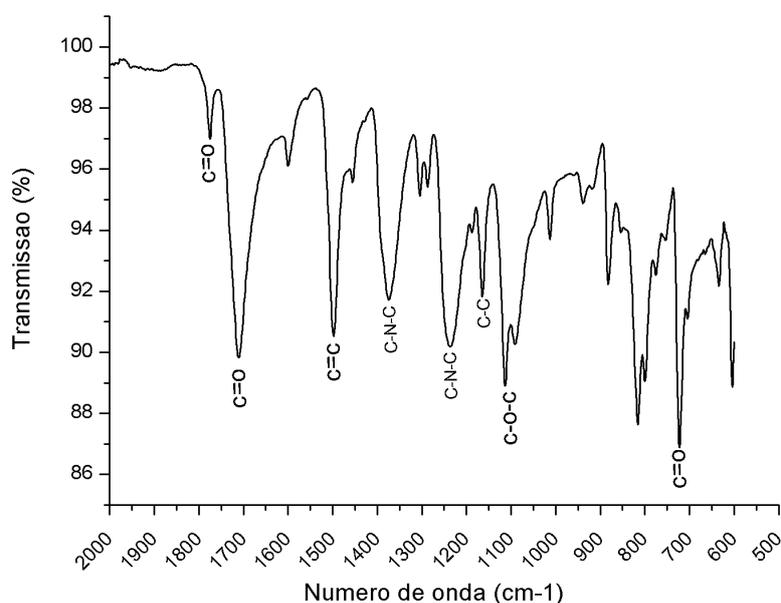


Figura 4.37 - Região de assinatura do espectro FTIR do Kapton e identificação das ligações características das bandas de absorção [67, 72, 73].

As bandas que aparecem no espectro FTIR do Kapton não tratado são apresentadas na Tabela 4.15 e relacionados às ligações e modos de vibração correspondentes:

Tabela 4.15 – Bandas de absorção características das ligações químicas presentes no filme de poliimida e modos de vibração correspondentes [67, 72, 73, 74].

Banda de absorção (cm <sup>-1</sup> )	Ligação química	Modo de vibração
723	C = O	Dobramento angular
1091 e 1113	C – O – C	Estiramento simétrico e assimétrico
1164	C – C	Dobramento angular
1235 e 1375	C – N – C	Estiramento
1496	C = C	Estiramento no anel aromático
1711	C = O	Estiramento simétrico
1776	C = O	Estiramento assimétrico

As bandas encontradas no espectro de FTIR do Kapton não tratado e identificadas acima estão em boa concordância com os valores das bandas de absorção características dos

respectivos grupos funcionais fornecidos por SILVERSTEIN et al [74], como se pode ver na Figura 4.38 para os grupos C = O e C = C (*Aromatics* na Figura).

As bandas de absorção de amins alifáticas (C – N) aparecem na região de 1250 – 1020  $\text{cm}^{-1}$  e das amins aromáticas na faixa de 1342 – 1266  $\text{cm}^{-1}$  [74]. Esses valores concordam razoavelmente com os valores encontrados no espectro de FTIR do Kapton não tratado deste trabalho.

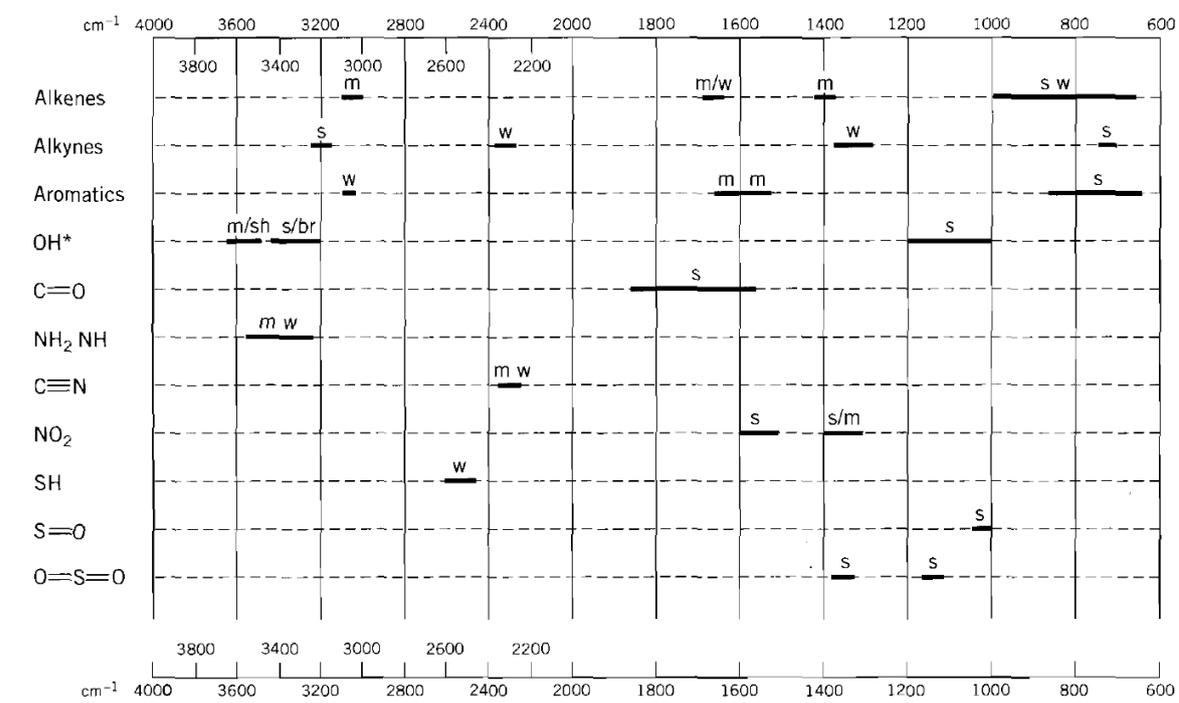
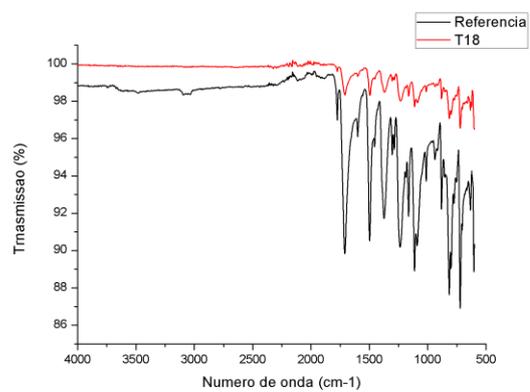
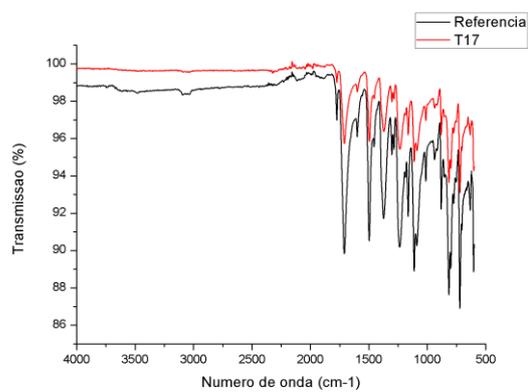
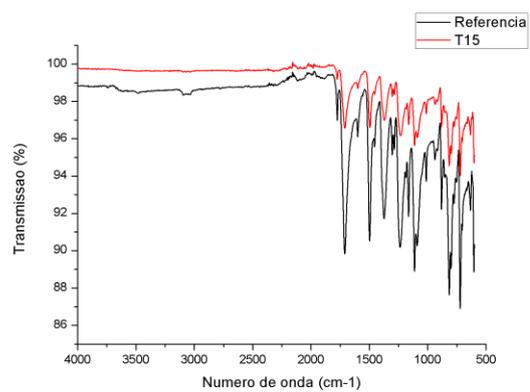
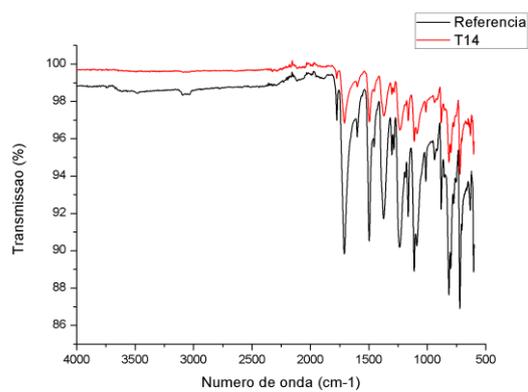
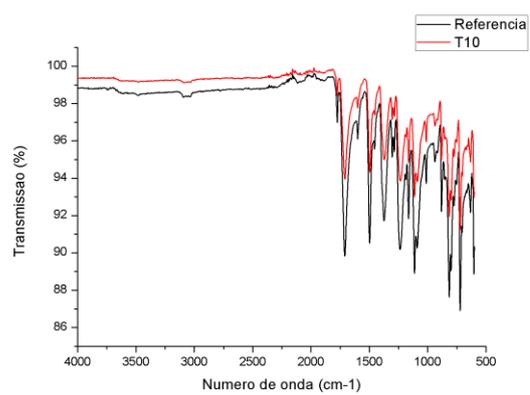
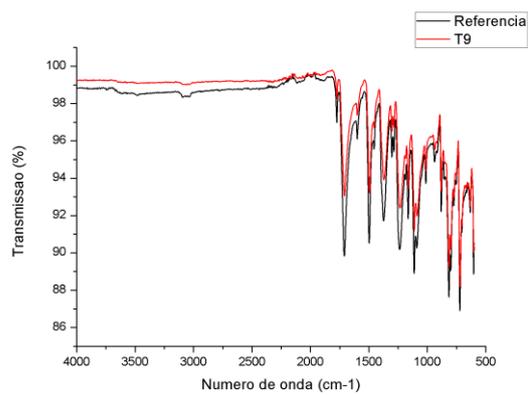
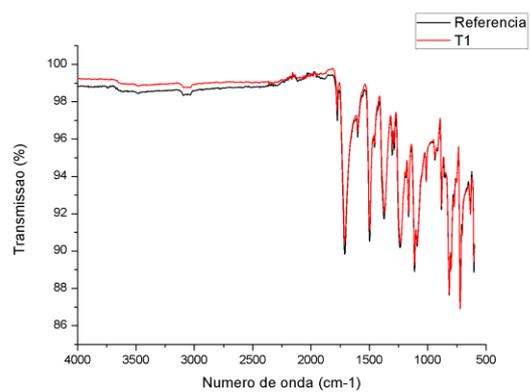
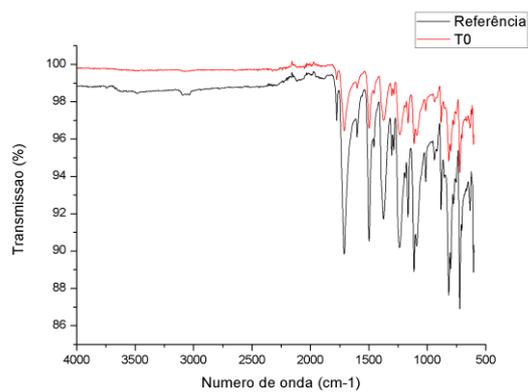


Figura 4.38 – Diagrama simplificado de vários grupos funcionais comuns com suas bandas de absorção de IR características. Com relação à intensidade da absorção, a nomenclatura é a que segue: s = *strong* (forte), m = *medium* (média), w = *weak* (fraca), sh = *sharp* (estreita), br = *broad* (larga) [74]. (*Alkenos* = Alcenos; *Alkynos* = Alcinos; *Aromatics* = Aromáticos).

A caracterização por espectroscopia de FTIR foi feita também para as amostras tratadas conforme tratamentos T0, T1, T9, T10, T14, T15, T17, T18, T21 e T22, o mesmo rol de amostras estudados por meio da espectroscopia Raman. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 4.39.



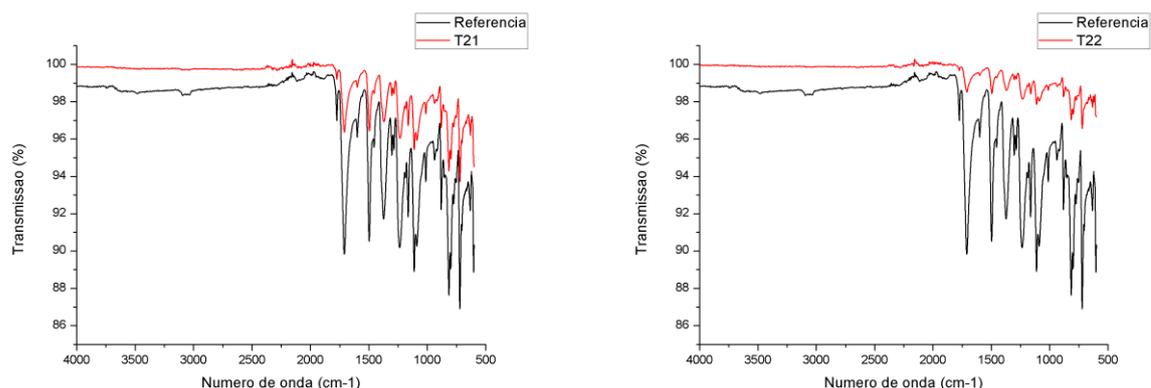


Figura 4.39 - Espectros de FTIR de amostras de Kapton tratadas conforme os tratamentos T0, T1, T9, T10, T14, T15, T17, T18, T21 e T22. Todos os espectros possuem também o espectro de transmissão da amostra de Kapton não tratada ou referência.

Os espectros de FTIR das amostras tratadas mostram que em todos os tratamentos há uma redução da absorção dos diversos tipos de ligações químicas e grupos funcionais presentes na poliimida não tratada. Essa redução ocorreu também no tratamento T1, ainda que nesse caso a redução tenha sido pequena. Como a redução da intensidade da banda de absorção de um dado tipo de ligação (de seu modo de vibração) está associado a uma diminuição na concentração dessa ligação, podemos supor que, independente das condições, todos os tratamentos 3IP analisados levaram a um processo de degradação das ligações químicas no material, com quebra das cadeias moleculares, processo que ocorre devido ao predomínio do freamento eletrônico, que leva à formação de radicais livres como vimos na seção 2.2.4. Adicionalmente, pode-se ver que em nenhum dos espectros há uma nova banda, indicando o predomínio de cisões moleculares. O mesmo resultado foi encontrado por MEI et al [67] quando da irradiação de poliimida com prótons de 25 keV e fluência de  $2,25 \times 10^{17}$  íons/cm<sup>2</sup>. Os espectros de FTIR, das amostras pristina e tratada, do referido trabalho são reproduzidos na Figura 4.40.

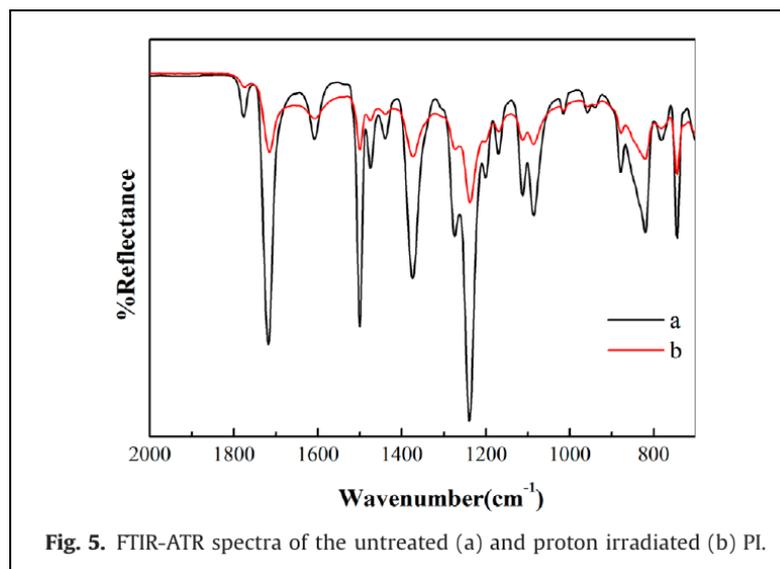


Figura 4.40 – Espectros de FTIR ultra-atenuado de filme de Kapton não aluminizado (a) não tratado; (b) irradiado com prótons, conforme apresentados por MEI et al [67].

O espectro de FTIR com maior redução das bandas de absorção foi o da amostra do tratamento T22, aquele que, como já vimos na análise dos espectros de espalhamento Raman, foi, marcadamente, o de maior ciclo de trabalho. O maior ciclo de trabalho, acima de 10%, parece explicar a intensidade das modificações produzidas na superfície do Kapton e identificadas por meio da espectroscopia de FTIR. Outros tratamentos que não tiveram um ciclo de trabalho tão alto, como os tratamentos T0, T14, T15 e T18 (ciclos de trabalho de, respectivamente, 1,5%, 0,5%, 1,5% e 1,0%) apresentaram, também, notável redução nas bandas de absorção. Nesse caso, não podemos explicar as reduções pelo ciclo de trabalho, mas talvez com base nas intensidades dos pulsos utilizados nos tratamentos T0, T14, T15 e T18, respectivamente 5,5 kV; 6,0 kV; 6,0 kV e 6,5 kV. Assim, podemos concluir que as modificações químicas na superfície do Kapton nesses casos podem estar ligadas à maior energia de implantação dos íons. Nos demais tratamentos com baixo ciclo de trabalho, os tratamentos T1, T9, T10, T17 e T21, a tensão dos pulsos não foi superior a 3,5 kV.

O tratamento T21 merece destaque porque, ainda que a tensão dos pulsos nesse tratamento tenha sido a mais baixa (1,8 kV) dentre todos os tratamentos realizados, esse tratamento teve o segundo maior ciclo de trabalho (5,0%), o que pode ter compensado a baixa energia dos íons durante o tratamento e levado ao espectro de FTIR com reduções apreciáveis nas bandas de absorção.

Outra análise importante é a que se refere à comparação dos tratamentos 3IP, assistido e não assistido, por tela metálica. Vimos que os tratamentos T9 e T10 foram realizados sob as

mesmas condições, mas, respectivamente, sem tela e com tela metálica. A Figura 4.41 apresenta os espectros de FTIR de transmissão desses dois tratamentos e da amostra não tratada.

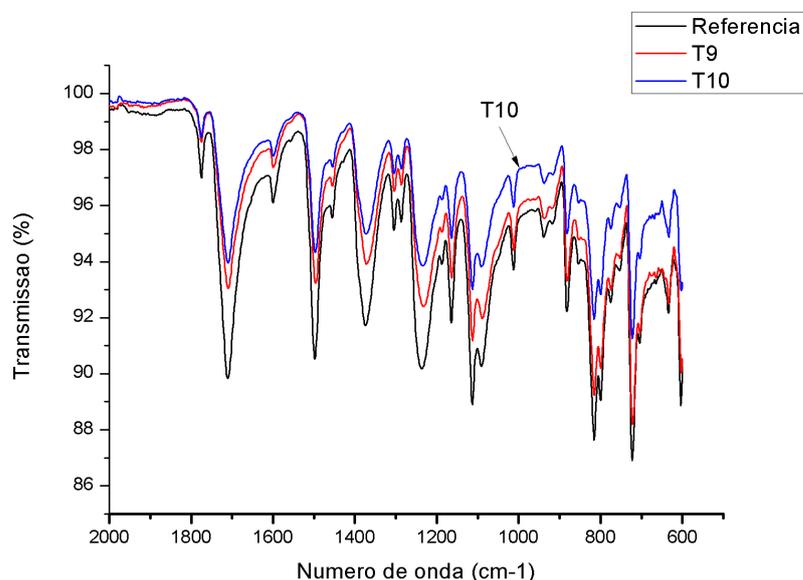


Figura 4.41 – Espectros de FTIR da amostra não tratada de Kapton e das amostras de Kapton tratadas conforme os tratamentos T9 (sem tela) e T10 (com tela).

Os espectros de FTIR desses dois tratamentos mostram que o espectro que sofreu maior redução nas bandas de absorção foi o da amostra do tratamento T10. Esse resultado era esperado em função dos resultados apresentados pela espectroscopia XPS (ver item “v” da seção 4.2.1.7).

Temos concluído até agora que o tratamento 3IP assistido por tela metálica tende a promover a implantação de íons mais energéticos, de modo que as modificações promovidas por esse tratamento devem ser mais pronunciadas. Os espectros FTIR das amostras T9 e T10 reforçam essa conclusão.

#### 4.2.1.9 Medida de Energia Livre de Superfície

Temos visto que a poliimida tratada por 3IP sofre modificações químicas e estruturais, além de sofrer carregamento eletrostático e apresentar a degradação do filme de alumínio presente no material prístino. Uma propriedade dos polímeros que pode ser modificada por meio do tratamento 3IP é a molhabilidade [75]. A alteração na molhabilidade de um polímero ocorre devido à modificação de sua energia livre de superfície (SFE, do

inglês *Surface Free Energy*), que é a energia associada à ruptura das ligações intermoleculares que ocorrem quando a superfície é formada. Como a implantação iônica promove a introdução de novas espécies na superfície do material, espera-se que o tratamento 3IP afete a SFE do material. A presença de íons implantados e não ligados pode se constituir num fator que promove o aumento da SFE. Desse modo, a medição da molhabilidade e, a partir dessa medida, a determinação da SFE, pode ser usada para avaliar a intensidade do carregamento eletrostático causado pelo tratamento 3IP, e também a intensidade das modificações nas camadas mais externas da superfície do polímero.

Foram feitas medidas de ângulo de contato da gota séssil em amostra não tratada e em diversas amostras tratadas. Os resultados das medidas de ângulo de contato, utilizando-se o método dos dois líquidos e os valores de SFE obtidos pela média harmônica são apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Dados de ângulos de contato de gota séssil de água e de iodeto de metileno sobre amostras de Kapton não tratada e tratadas por 3IP e respectivas energias livres de superfície (SFE) (média harmônica). Os tratamentos 3IP com tela estão indicados na tabela.

Amostra	Ângulo de Contato (°)		SFE (mJ/m <sup>2</sup> )
	Água	Iodeto de Metileno	
<b>Não tratada</b>	79,68 ± 1,01	25,38 ± 0,54	<b>53,78 ± 0,44</b>
<b>T0</b>	89,74 ± 1,97	43,86 ± 0,70	<b>43,16 ± 0,81</b>
<b>T1</b>	68,91 ± 3,48	50,81 ± 2,96	<b>49,55 ± 2,03</b>
<b>T2</b>	76,42 ± 3,52	94,32 ± 5,88	<b>33,62 ± 2,20</b>
<b>T3 (com tela)</b>	73,87 ± 0,65	42,10 ± 0,67	<b>50,49 ± 0,39</b>
<b>T7</b>	87,60 ± 2,05	54,88 ± 3,60	<b>39,59 ± 1,63</b>
<b>T9</b>	85,75 ± 1,42	62,37 ± 2,61	<b>37,49 ± 1,18</b>
<b>T10 (com tela)</b>	83,54 ± 1,76	53,35 ± 0,94	<b>41,87 ± 0,84</b>
<b>T14</b>	85,81 ± 1,38	42,65 ± 1,13	<b>45,17 ± 0,70</b>
<b>T15</b>	105,90 ± 0,90	47,02 ± 1,19	<b>33,55 ± 1,69</b>
<b>T17</b>	106,45 ± 1,56	51,23 ± 0,75	<b>32,49 ± 2,36</b>
<b>T18</b>	76,35 ± 1,19	47,82 ± 3,19	<b>47,18 ± 1,36</b>
<b>T20</b>	74,94 ± 1,51	34,77 ± 0,53	<b>52,71 ± 0,69</b>
<b>T21</b>	100,67 ± 1,43	50,45 ± 2,02	<b>36,59 ± 0,95</b>
<b>T22</b>	101,11 ± 0,90	40,36 ± 1,80	<b>40,59 ± 0,80</b>
<b>T25</b>	30,59 ± 2,69	16,44 ± 1,57	<b>78,55 ± 1,11</b>

O método de medida do ângulo de contato da gota séssil, a partir do qual se obtém o valor da energia livre de superfície do material, tem sido bastante questionado em função das suposições inerentes ao método. A medida do ângulo de contato, ainda que pareça simples,

envolve fenômenos complicados e muitos fatores podem afetar os resultados como, por exemplo, a rugosidade e a presença de heterogeneidades na superfície. A absorção do líquido pelo sólido, reações químicas entre o líquido e o sólido e a tumefação do líquido pelo sólido também podem afetar os resultados. Assim, a técnica apresenta um grau de subjetividade que tem sido questionada por muitos pesquisadores, uma vez que uma simples medida de ângulo de contato pode não refletir as complexas interações líquido-sólido que se estabelecem durante a medida [76]. Outro ponto relevante nas medidas de ângulo de contato da gota séssil em polímeros tratados por implantação iônica é o referente à alteração das propriedades químicas e físicas da superfície do material ao longo do tempo, ou seja, devido ao envelhecimento. Após o tratamento por implantação iônica, a superfície do polímero se torna rica em espécies reativas, especialmente radicais livres que podem, posteriormente, sofrer reação com outras espécies do próprio material ou com espécies presentes na atmosfera, especialmente o oxigênio. A umidade do ar, uma vez absorvida pelo material, também altera suas propriedades. Assim, o efeito do tempo sobre os resultados do tratamento não deve ser deixado de lado, em especial quando se trabalha com polímeros, já que esses são reconhecidos por recuperar sua hidrofobicidade com o tempo, após terem adquirido a característica de hidrofiliidade por meio do tratamento 3IP [75].

As medidas mostradas na Tabela 4.16 foram feitas em agosto de 2015, em amostras tratadas entre junho de 2014 e maio de 2015, com exceção feita à amostra T25 que foi tratada por 3IP, em interior de tubo de aço, cinco dias antes da medida do ângulo de contato. Como se pode ver, o valor de SFE da amostra do tratamento T25 foi bem superior ao valor de SFE da amostra não tratada, indicando que o tratamento 3IP, por meio do bombardeamento e implantação de íons, promove alterações químicas e físicas na superfície do polímero, tornando-a hidrofílica. Entretanto, as medidas de SFE de todos os demais tratamentos, cujas amostras já haviam provavelmente sofrido o processo de recuperação da hidrofobicidade, ficaram abaixo do valor de SFE da amostra não tratada. Assim, podemos perceber que o tratamento 3IP, nesse caso, tende a promover, inicialmente, um aumento da energia livre de superfície do Kapton, tornando-o hidrofílico. Mas, com o passar do tempo, a energia superficial tende a diminuir, fazendo não só com que a superfície do Kapton recupere sua energia livre inicial, mas que também assuma posteriormente um estado energético inferior, tornando-se mais hidrofóbico do que antes do tratamento.

Esse resultado concorda com as conclusões de KONDYURIN e BILEK [41] originadas do tratamento de polímeros por implantação por feixe de íons:

*“A molhabilidade do polímero tratado é instável. Após o tratamento, a alteração da molhabilidade é máxima. Com o envelhecimento, o ângulo de contato aumenta assintoticamente”*

e

*“A energia livre de superfície também diminui com o tempo”*

O carregamento eletrostático superficial, como característica do tratamento 3IP de materiais dielétricos, pode ser associado ao aumento inicial da energia livre de superfície do polímero, pois, essa energia é definida como a energia associada à ruptura das ligações intermoleculares que ocorre quando a superfície é formada. A quebra de ligações nas macromoléculas e a formação de radicais livres com ligações pendentes deve também ajudar a aumentar a energia livre de superfície. ADAMSON [77] ao tratar dos aspectos elétricos envolvidos na química de superfície quando duas fases estão envolvidas - como no presente caso da gota séssil sobre a superfície do Kapton - destaca que quando uma espécie carregada é transportada através da interface (no nosso caso, o íon é implantado na superfície do polímero) um trabalho eletrostático estará envolvido, e também um trabalho químico, que pode ser pensado como o que envolve forças de van der Waals, e que, fundamentalmente, se refere às cargas desemparelhadas que deixam a superfície num potencial eletroquímico maior. À medida que o potencial eletroquímico se reduz com o tempo, pelas reações das espécies reativas da superfície com espécies da própria superfície ou do ar, a energia livre de superfície diminui.

RICKY et al [78] destaca que o tratamento de Nylon-6 por 3IP promove aumento de molhabilidade devido à criação de grupos funcionais polares amina e imina, que aumentam a energia livre de superfície. Essa conclusão está de acordo com a análise do espectro XPS na região N 1s deste trabalho (ver item “iii” da seção 4.2.1.7)

A Tabela 4.16 mostra que o aumento da SFE do Kapton tratado por 3IP está associado à diminuição do ângulo de molhagem, resultado que está de acordo com KONDYURIN e BILEK [41]:

*“Após a implantação por feixe de íons, o ângulo de molhagem diminui significativamente. Foi observado para o polietileno, poliestireno, politetrafluoretileno, poliéster, poliuretano, poliamida, borracha de silicone, policarbonato e poliimida.”*

Conforme os dados da Tabela 4.16, pode-se ver também que a SFE do Kapton tratado, em todos os casos em que houve o efeito da recuperação da hidrofobicidade, ficou abaixo da SFE do Kapton não tratado, de modo que as diferenças nas condições dos referidos tratamentos parecem não ter afetado a SFE do Kapton a ponto de alterar esse comportamento no qual a hidrofobicidade do Kapton tratado por 3IP fica, após um tempo, maior que a SFE da amostra não tratada.

#### 4.2.2 Amostras Tratadas em Suporte Tubular Metálico

Foram realizados 12 tratamentos com 14 amostras de Kapton, utilizando-se tubo metálico de aço inoxidável como porta-amostra.

No tratamento T33d a amostra foi colocada na parte de dentro do tubo e no tratamento T33f a amostra foi fixada na parte de fora do tubo. Ambas as amostras foram tratadas nas mesmas condições e ao mesmo tempo.

O tratamento T37 foi realizado com duas amostras de Kapton colocadas ao mesmo tempo no interior do tubo, uma sem tela e outra com tela. A Figura 4.42 mostra essas amostras montadas antes do tratamento 3IP.

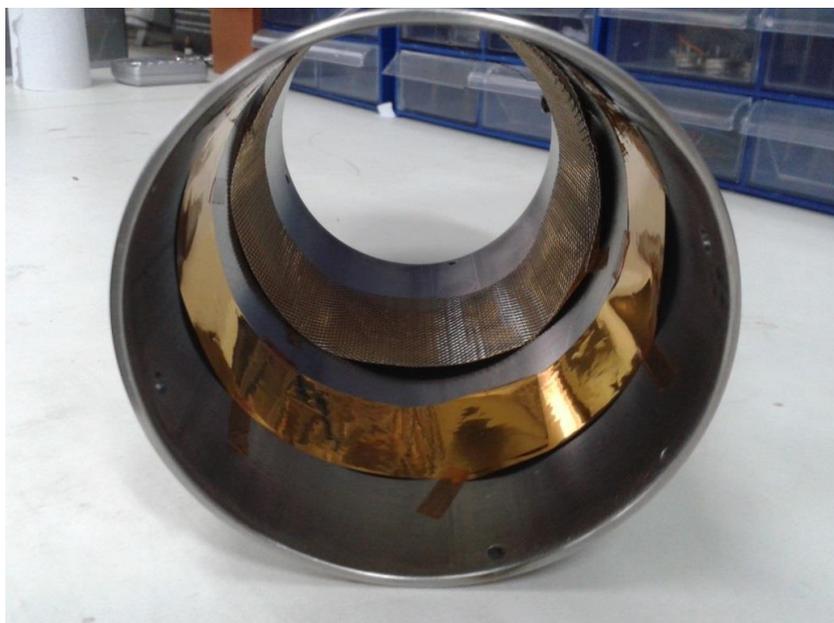


Figura 4.42 – Amostras de Kapton montadas no interior de tubo de aço inoxidável para realização do tratamento T37. A amostra sem tela foi identificada como T37s e a amostra com tela como T37c.

#### 4.2.2.1 Fenômeno de Remoção da Camada de Alumínio

O fenômeno de remoção do alumínio do filme de Kapton também ocorreu com os tratamentos em suporte tubular. A Figura 4.43 mostra as amostras de Kapton depois dos tratamentos T26 e T27.

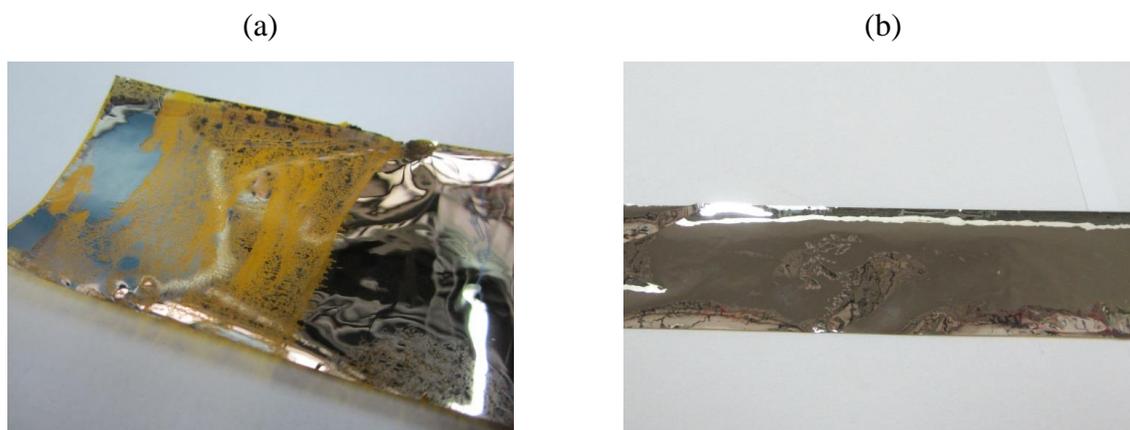


Figura 4.43 – Fotos de amostras de Kapton tratadas no interior de tubo: (a) conforme tratamento T26 (sem tela); (b) conforme tratamento T27 (com tela).

Uma das razões que motivaram a utilização de tubo de aço inoxidável como porta-amostra, conforme explicado em 3.2.2.4, é o fato de se poder tratar o Kapton com um plasma mais denso gerado por pulsos negativos de tensão elevada. A Figura 4.44 mostra filmes de Kapton durante um tratamento com o uso de porta-amostra cilíndrico e um com o uso de tubo como porta-amostra.

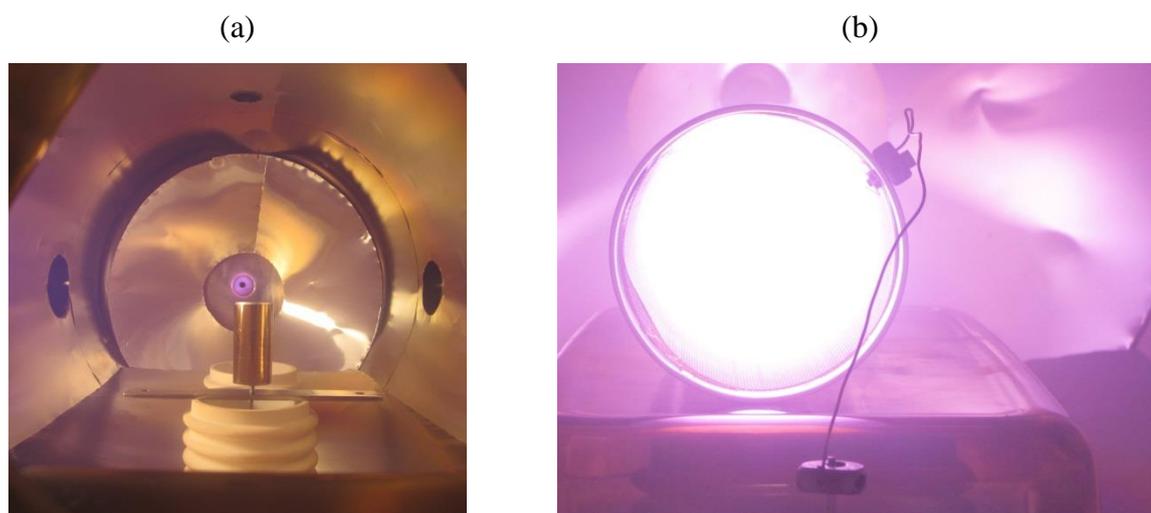


Figura 4.44 – Filme de Kapton durante tratamento 3IP: (a) tratamento T1 com uso de porta-amostra cilíndrico; (b) tratamento T26 com uso de suporte tubular. A diferença na densidade dos plasmas formados em um e outro caso é visível.

Os tratamentos da Tabela 3.3, realizados com o uso de porta-amostra cilíndrico, apresentaram resultados não reprodutíveis quanto à remoção do alumínio. Daqueles tratamentos, os que foram realizados com o uso de tela metálica (T3 e T10) não apresentaram o fenômeno de remoção do alumínio, levando a crer, conforme já discutido, que a tela metálica era responsável pela solução do problema. Mas, muitos daqueles tratamentos que foram realizados sem o uso da tela metálica também não causaram a remoção do alumínio, o que contrariou os resultados dos tratamentos iniciais (T0, T1 e T2), que indicavam que sem o uso da tela metálica o alumínio seria removido. Até esse ponto havia uma dúvida quanto às causas que levavam à imprevisibilidade da ocorrência do problema de remoção do alumínio e, por mais que os parâmetros dos diversos tratamentos tenham sido variados, não foi possível um estudo no qual cada parâmetro pudesse ter sido variado individualmente, mantendo-se os demais constantes. Havia uma limitação no pulsador do sistema 3IP-CE, limitação essa que mantinha os parâmetros dos pulsos e da pressão vinculados de tal modo que a variação de um causava uma variação ou obrigava a um ajuste diferente dos demais parâmetros.

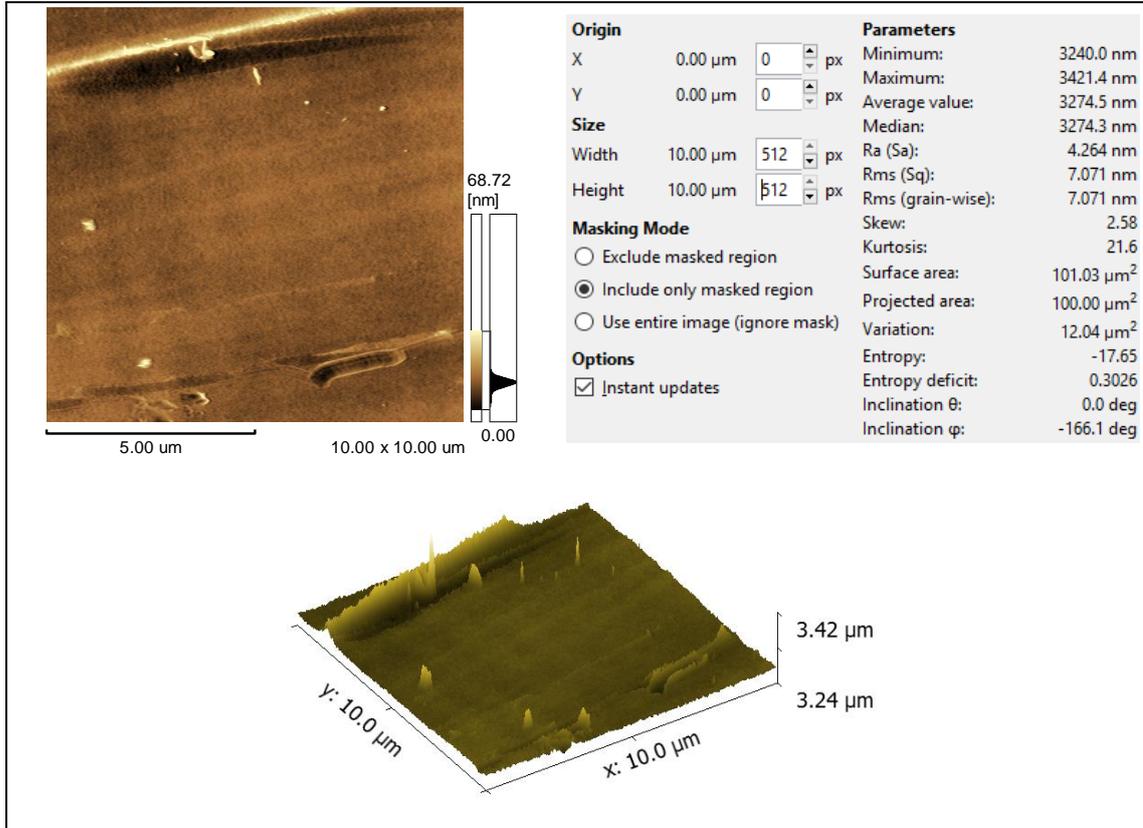
A dúvida quanto à eficácia do uso da tela metálica como solução para o problema de remoção do alumínio do Kapton durante o tratamento 3IP foi sanada com a realização dos tratamentos dentro de tubo, conforme detalhados na Tabela 3.4. Em todos os tratamentos realizados com o Kapton em suporte tubular, o uso da tela metálica evitou a remoção do alumínio e, em todos os demais, realizados sem o uso de tela metálica, o alumínio do Kapton foi removido em alguma medida. Essa consistência de resultados foi mantida nos dois sistemas de tratamento utilizados (3IP-CE e 3IP-LAP), com diferentes correntes, intensidades e frequências dos pulsos. O único caso em que o fenômeno da remoção do alumínio não ocorreu sem o uso da tela metálica foi no tratamento T33f onde a amostra de Kapton foi colocada do lado de fora do tubo, numa região de plasma de densidade visivelmente inferior à densidade do plasma no interior do tubo.

#### 4.2.2.2 Microscopia de Força Atômica

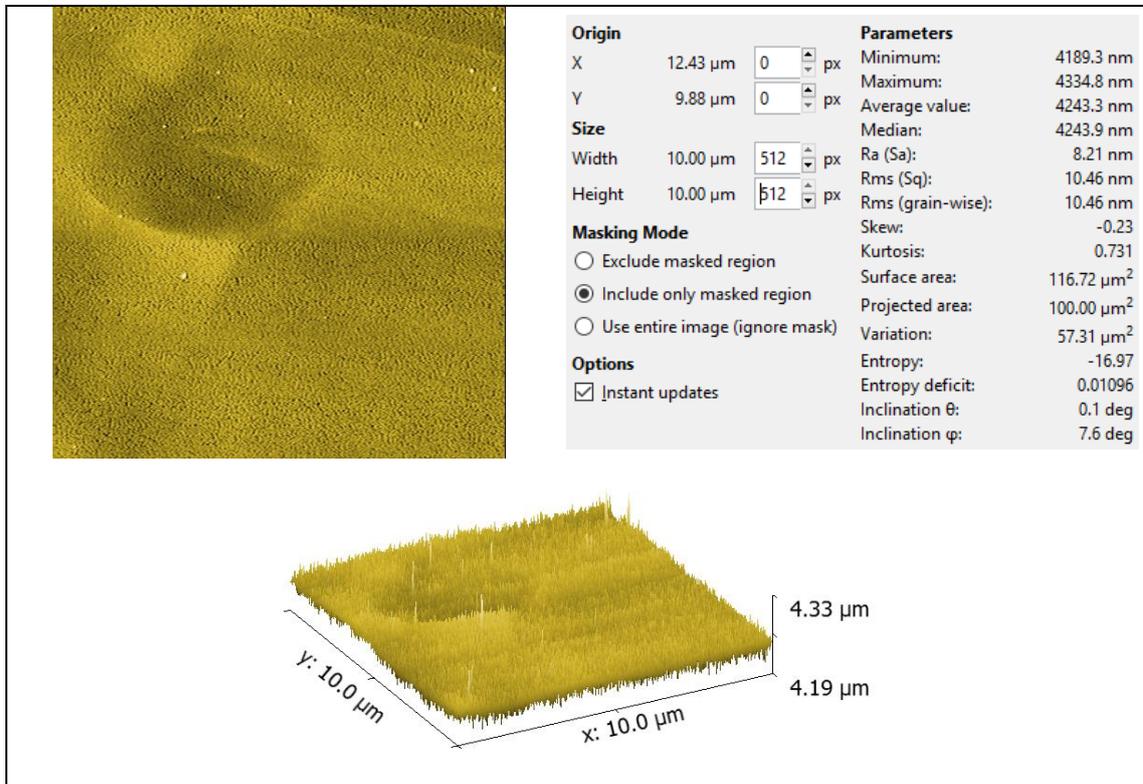
Foram obtidas imagens de AFM das amostras dos tratamentos T26 (sem tela), T27 (com tela) e T34 (sem tela) usando-se o equipamento descrito no item b da seção 3.3.4.1. Foram obtidas também, por meio desse equipamento, imagens de AFM de uma amostra de referência. Em todos os casos, a rugosidade e a área da superfície foram calculadas utilizando-se o software Gwyddion v. 2.47.

Na Figura 4.45 são apresentadas as imagens de AFM obtidas.

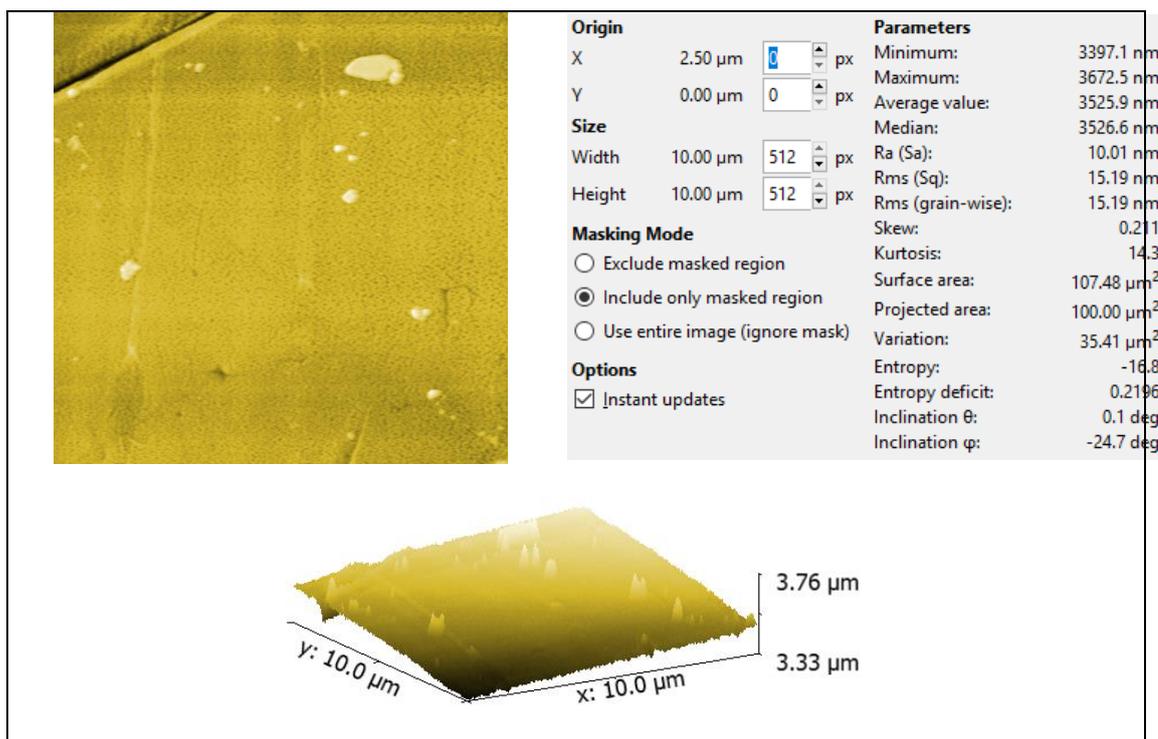
(a)



(b)



(c)



(d)

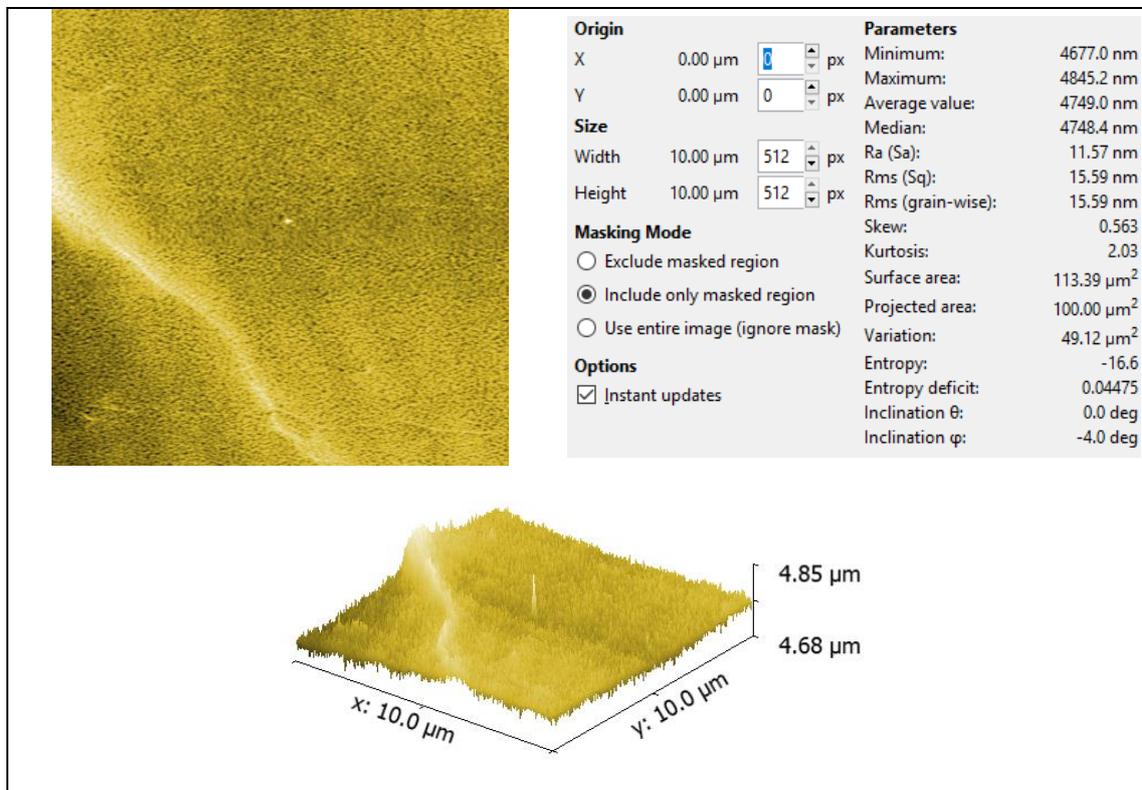


Figura 4.45 – Imagens de AFM de amostras de Kapton: (a) não tratada; (b) tratada conforme tratamento T26 (sem tela); (c) tratada conforme tratamento T27 (com tela); (d) tratada conforme tratamento T34 (sem tela).

A Tabela 4.17 apresenta os valores de rugosidade média ( $Ra$ ), da área projetada, da área superficial e do aumento percentual da área em cada caso.

Tabela 4.17 – Valores de rugosidade média, área projetada, área real e percentual de aumento da área de amostra de Kapton não tratada (referência) e amostras de Kapton tratadas pelos tratamentos T26 (sem tela), T27 (com tela) e T34 (sem tela).

		Rugosidade $Ra$ (nm)	Área projetada ( $\mu^2$ )	Área real ( $\mu^2$ )	Área real/Área projetada	% aumento da área
A M O S T R A	Referência	4,26	100,00	101,03	1,01	1,00
	T26	8,21	100,00	116,72	1,17	17,00
	T27	10,01	100,00	107,48	1,07	7,00
	T34	11,57	100,00	113,39	1,13	13,00

Os dados da Tabela 4.17 mostram que o tratamento 3IP de Kapton no interior de tubo promoveu aumento da rugosidade das amostras, um resultado contrário ao obtido com o tratamento 3IP do Kapton em porta-amostra cilíndrico, onde todas as amostras de Kapton tratadas apresentaram redução na rugosidade da superfície.

O aumento da rugosidade devido ao tratamento 3IP num plasma mais denso revela que as modificações químicas, nesse caso, são bem diferentes das modificações obtidas devido ao tratamento do Kapton num plasma menos denso.

#### 4.2.2.3 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo / Espectroscopia por Dispersão de Energia

Na Figura 4.46 são apresentadas as imagens de MEV-FEG de amostra de Kapton prístina.

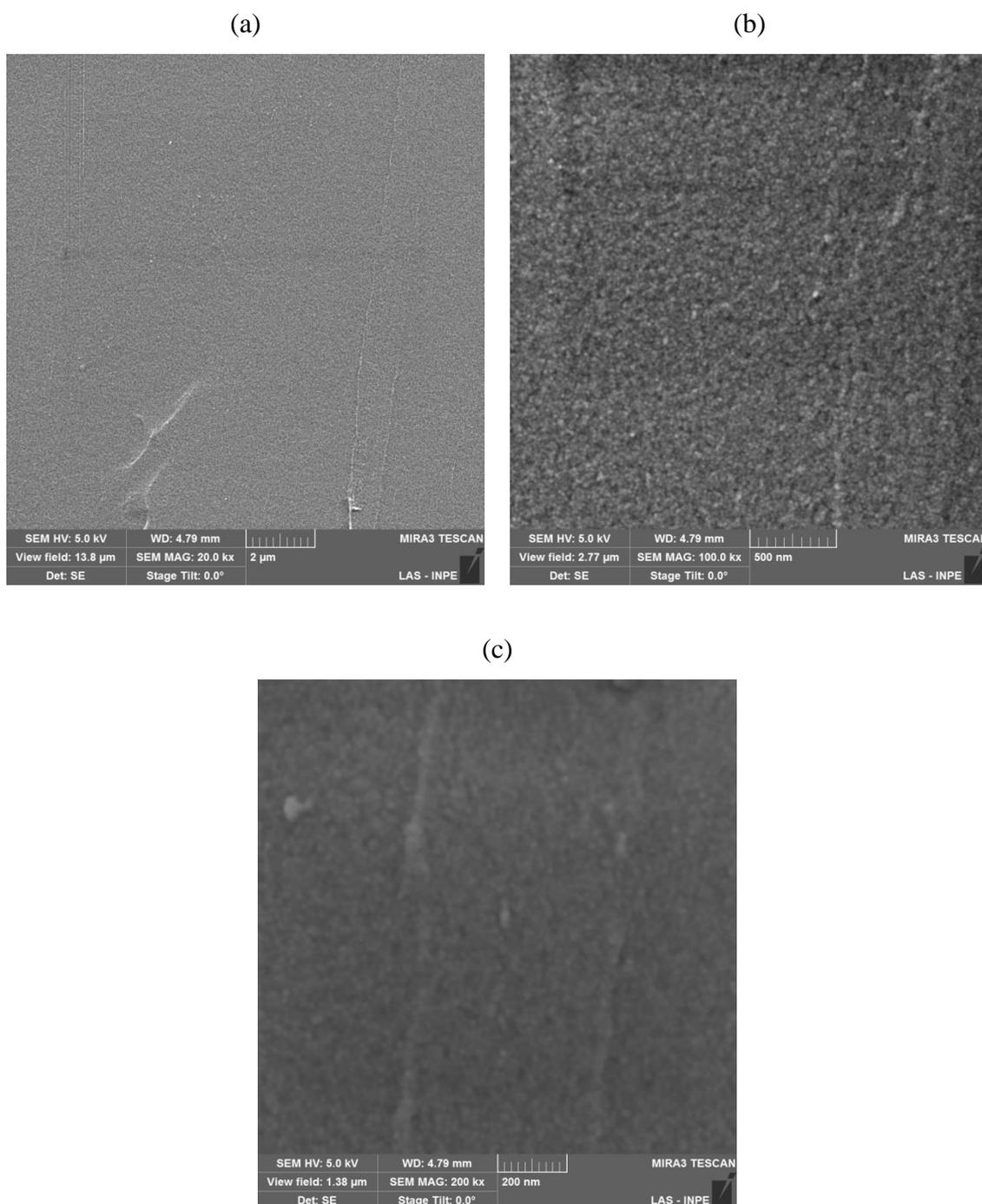


Figura 4.46 – Imagens de MEV-FEG de amostra de Kapton prístina com ampliação de: (a) 20 kx; (b) 100 kx; (c) 200 kx.

Na Figura 4.47 são apresentadas as imagens de MEV-FEG de topo e de seção transversal da amostra de Kapton do tratamento T26. A seção transversal do filme de Kapton foi obtida por meio da clivagem do filme, após imersão do mesmo em nitrogênio líquido por cerca de 1 a 2 minutos.

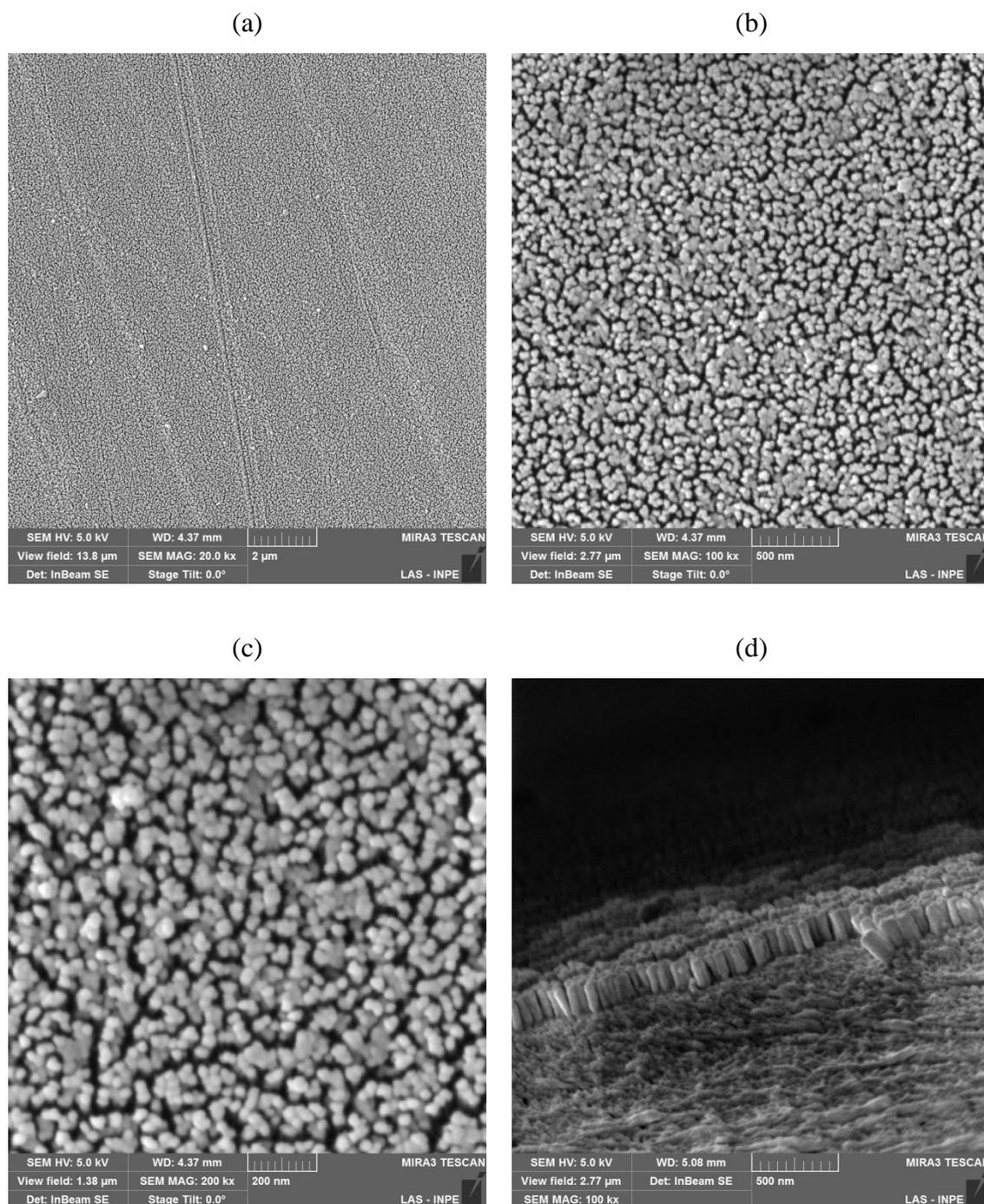


Figura 4.47 – Imagens de MEV-FEG de topo da amostra de Kapton do tratamento T26 (sem tela) com ampliação de (a) 20 kx; (b) 100 kx; (c) 200 kx e (d) imagem de MEV-FEG de seção transversal da amostra com ampliação de 100 kx.

As imagens das Figuras 4.46 e 4.47 mostram o efeito do tratamento 3IP sem tela na morfologia da superfície do Kapton. Percebe-se que a superfície da amostra torna-se mais rugosa, com a formação de estruturas em formato de bastonetes com espessura da ordem de 160 nm.

Na Figura 4.48 são apresentadas as imagens de MEV-FEG de topo e de seção transversal da amostra de Kapton do tratamento T27.

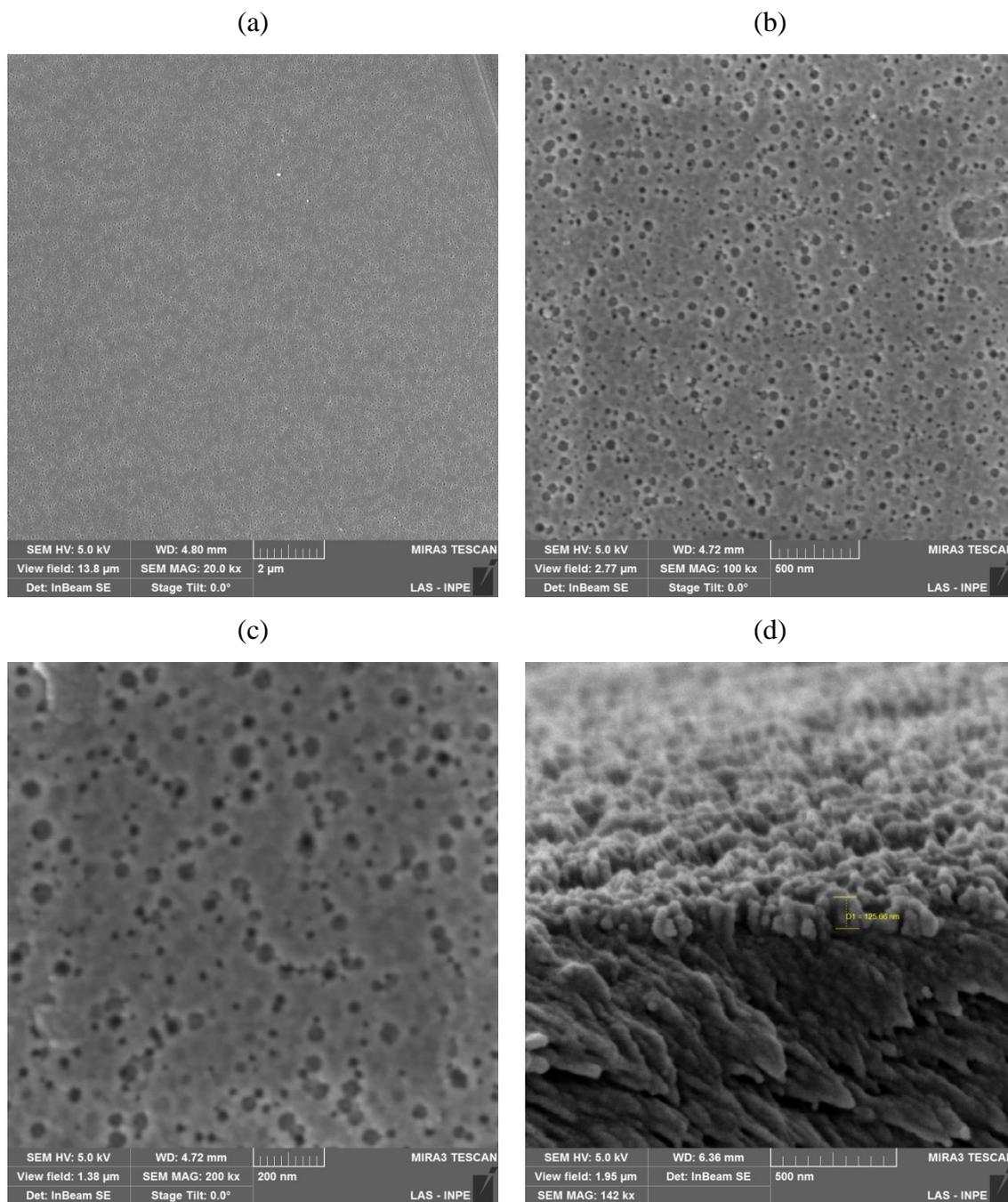
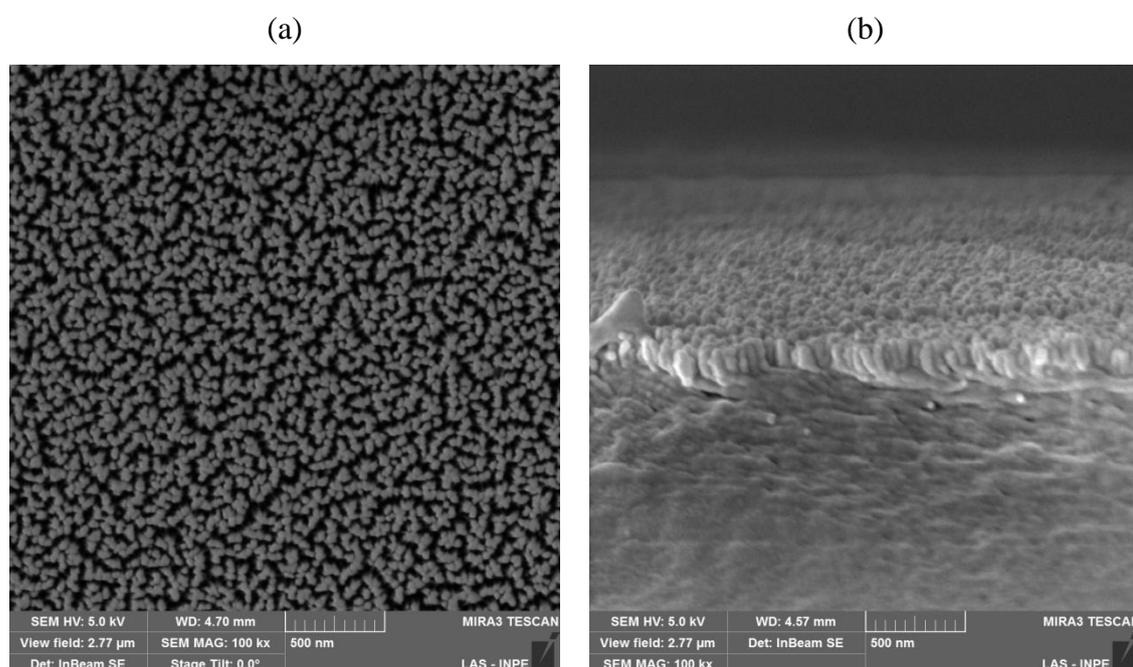


Figura 4.48 – Imagens de MEV-FEG de topo da amostra de Kapton do tratamento T27 (com tela) com ampliação de (a) 20 kx; (b) 100 kx; (c) 200 kx e (d) imagem de MEV-FEG de seção transversal da amostra com ampliação de 100 kx.

As imagens da Figura 4.48 evidenciam que o tratamento 3IP com o uso de tela metálica, assim como o tratamento sem tela, promove alteração na morfologia da superfície

do Kapton e evidenciam, visualmente, o aumento da rugosidade. A comparação das imagens das amostras dos tratamentos T26 e T27 indica que os tratamentos sem tela e com tela parecem causar *sputtering* na superfície do Kapton, mas as alterações morfológicas causadas por ambos os tratamentos são diferentes, não havendo a formação tão evidente de estruturas em forma de bastonetes no caso do tratamento com tela. Isso explica porque a área superficial da amostra T26 foi maior que a da amostra T27, conforme mostraram as análises dos dados de AFM.

Os tratamentos T30 e T31 foram realizados do mesmo modo que os tratamentos T26 e T27, ou seja, um deles sem tela e outro com tela, ambos sob as mesmas condições e, dessa vez, no sistema 3IP-LAP. Na Figura 4.49 são apresentadas as imagens de MEV-FEG das amostras dos tratamentos T30 e T31.



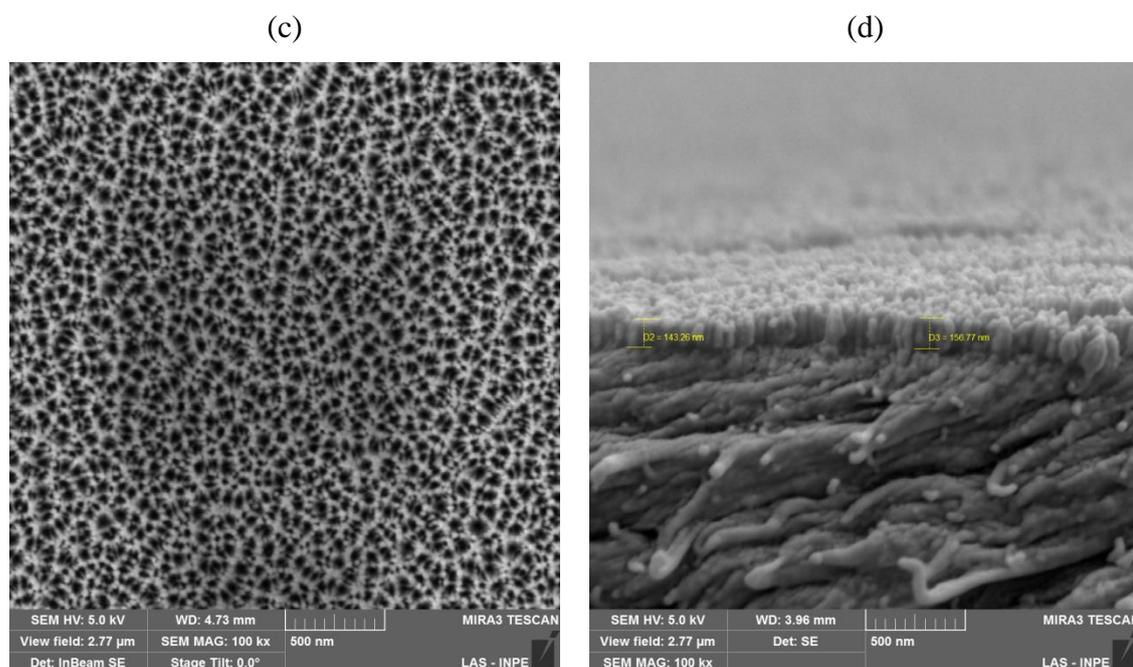


Figura 4.49 – Imagens de MEV-FEG com ampliação de 100 kx da amostra de Kapton (a) de topo, da amostra do tratamento T30 (sem tela); (b) de seção transversal, da amostra do tratamento T30; (c) de topo, da amostra do tratamento T31 (com tela); (d) de seção transversal, da amostra do tratamento T31.

As imagens de MEV-FEG das amostras dos tratamentos T30 e T31 reforçam as diferentes morfologias que podem ser obtidas na superfície do Kapton com e sem o uso de tela metálica. Formam-se estruturas distintas, provavelmente em função da diferença de energia dos íons implantados com e sem tela e do carregamento eletrostático, que é muito menor quando se usa a tela metálica. E não se pode descartar que tais estruturas tenham sido formadas devido ao processo de *sputtering* da superfície do polímero e/ou pela deposição de material ‘sputerado’ do suporte tubular e da própria tela metálica no polímero.

A Figura 4.50 apresenta a imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra do tratamento T33f. A imagem permitiu a avaliação da profundidade das modificações estruturais na superfície do Kapton. As modificações estruturais ocorrem numa profundidade de cerca de 0,25  $\mu$ m da superfície, uma profundidade significativa em termos de tratamento de superfície.



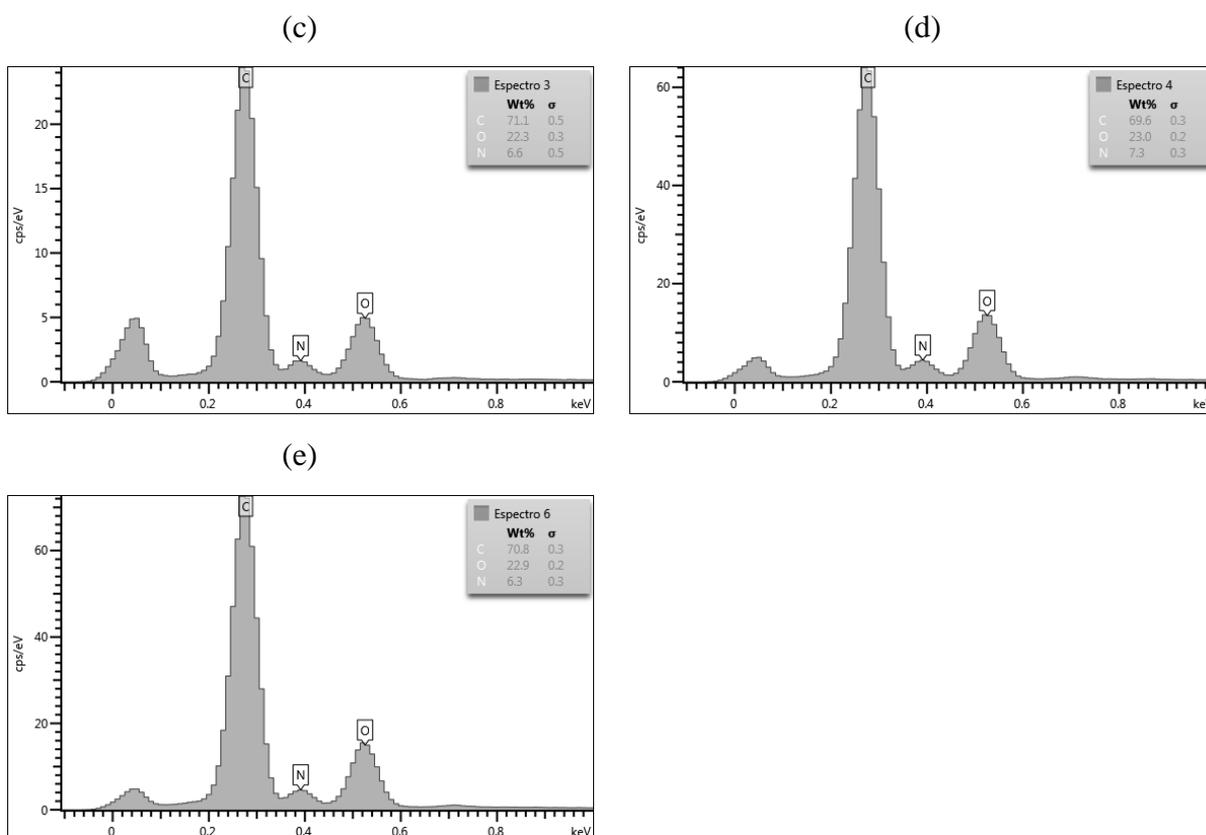


Figura 4.51 – Gráficos de EDS de amostras de Kapton (a) não tratada; (b) tratada conforme tratamento T26 (sem tela); (c) tratada conforme tratamento T27 (com tela); (d) tratada conforme tratamento T30 (sem tela); (e) tratada conforme tratamento T31 (com tela).

Os resultados de composição obtidos dos gráficos de EDS estão sumarizados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Composição em porcentagem atômica dos principais elementos presentes no filme de Kapton de acordo com os gráficos de EDS de amostra não tratada e de amostras tratadas conforme os tratamentos T26, T27, T30 e T31.

Amostra	Elemento			Aumento %	
	C	O	N	N	O
Não tratada	76,7	18,7	4,6	---	---
Tratamento T26 (sem tela)	67,8	25,4	6,8	48	36
Tratamento T27 (com tela)	71,1	22,3	6,6	43	19
Tratamento T30 (sem tela)	69,6	23,0	7,3	59	23
Tratamento T31 (com tela)	70,8	22,9	6,3	37	22

Os dados da Tabela 4.18 mostram que o tratamento 3IP, com e sem tela, promoveu aumento das concentrações de N e O na superfície do Kapton. O aumento da concentração de N ficou entre 40 e 60% e o de O entre 20 e 40%, dados que são consistentes, considerando-se que o gás predominante na câmara é o nitrogênio e que o oxigênio é residual.

Os aumentos das concentrações de N e O na superfície do Kapton tratado por 3IP já tinham sido identificados nas análises de espectroscopia Raman (seção 4.2.1.6) e espectroscopia XPS (seção 4.2.1.7) de outras amostras. Assim, os dados de EDS da Tabela 4.18 reforçam as análises apresentadas.

As análises anteriores de XPS também indicaram que o tratamento 3IP promove quebra de ligações C – H e C – C, o que indica que pode ter havido perda de átomos de C e H pela amostra devido à emissão de gases voláteis, especialmente H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, além do aumento das concentrações de N e O devido à implantação iônica, aumentos esses que ajudam a diminuir as concentrações de C nas amostras tratadas.

Quanto às diferenças entre os tratamentos com tela e sem tela, os dados da Tabela 4.18 mostram que o aumento das concentrações de N e O é maior nas amostras tratadas sem tela. Esse resultado é oposto ao que havia sido obtido no tratamento 3IP em porta-amostra cilíndrico, onde o plasma utilizado era menos denso (ver Tabela 4.10). Como no tratamento no interior de tubo o plasma é mais denso, podemos supor que a densidade do plasma tenha influenciado o carregamento eletrostático do polímero durante a aplicação dos pulsos, fazendo com que a superfície do Kapton se carregasse mais em comparação com o tratamento num plasma menos denso. TIAN et al, em trabalho recente [79] sobre o tratamento 3IP de materiais dielétricos, incluindo polímero, têm demonstrado que plasmas mais densos causam maior carregamento eletrostático em dielétricos, o que reduz substancialmente a energia média de implantação. Assim, num tratamento 3IP com plasma mais denso, tanto com o uso de tela quanto sem tela, os processos físicos e químicos que levam à quebra de ligações, formação de radicais livres, ligações cruzadas etc., apresentam grandes chances de serem diferentes, o que leva à diferenças nas concentrações de C, N e O em relação ao tratamento em plasma menos denso. Essa afirmação deve ser apreciada considerando-se que, como destacado por TIAN et al, uma maior densidade de plasma, além de levar a um maior carregamento eletrostático da superfície, leva também a uma maior razão de carregamento obtido durante o tempo de subida (*rise time*) do pulso em relação ao seu tempo total. O tempo de subida do pulso é um parâmetro importante em processos de implantação a plasma, já que a maior parte do carregamento eletrostático e boa parte das modificações químicas do material ocorrem nesse intervalo de tempo.

#### 4.2.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

A Figura 4.52 apresenta o espectro XPS *survey* de amostra de Kapton não tratada e amostras tratadas em tubo conforme tratamentos T26 e T27.

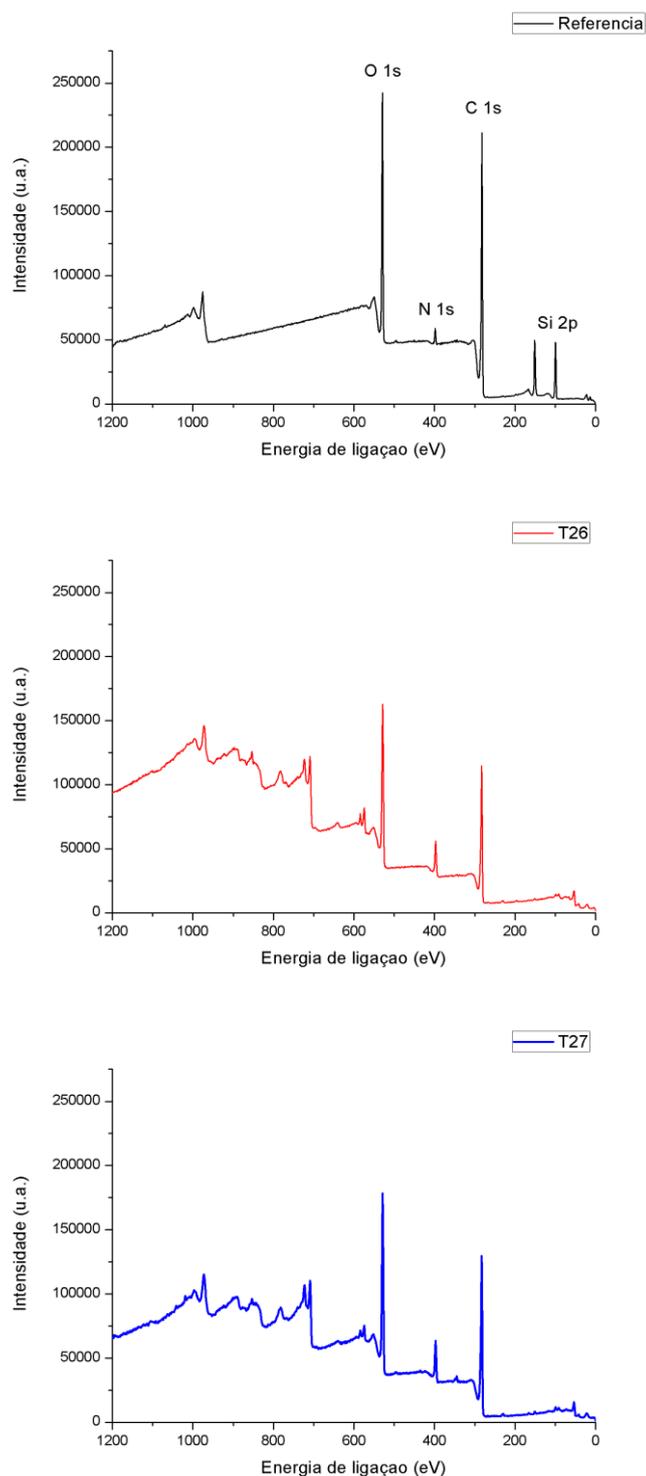


Figura 4.52 – Espectros XPS *survey* de amostra de Kapton não tratada (referência) e de amostras tratadas pelos tratamentos T26 (sem tela) e T27 (com tela)

A Tabela 4.19 apresenta os dados de composição superficial elementar da amostra não tratada e das amostras tratadas, com base nos espectros XPS *survey*.

Tabela 4.19 - Composição superficial (% atômica) da amostra de Kapton não tratada e das amostras tratadas conforme tratamentos T26 e T27. O valor ideal se refere à composição estequiométrica do monômero de poliimida conforme sua fórmula estrutural apresentada na Figura 3.2.

	C	O	N	Si	Fe	Cr	C/O	C/N
<b>Valor estequiométrico</b>	75,9	17,2	6,9	---	---	---	4,4:1	11:1
<b>Amostra não tratada</b>	74,9	17,9	4,4	2,7	---	---	4,2:1	17:1
<b>Amostra tratada sem tela (T26)</b>	55,9	25,1	8,7	3,1	6,4	0,8	2,2:1	6,4:1
<b>Amostra tratada com tela (T27)</b>	57,2	24,0	8,5	2,6	5,9	1,1	2,4:1	6,7:1

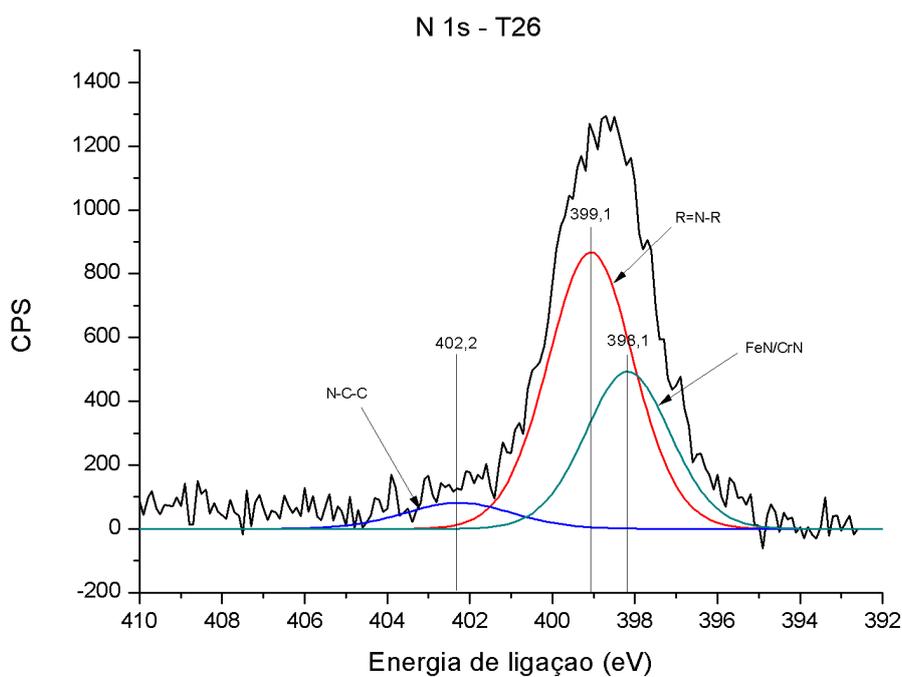
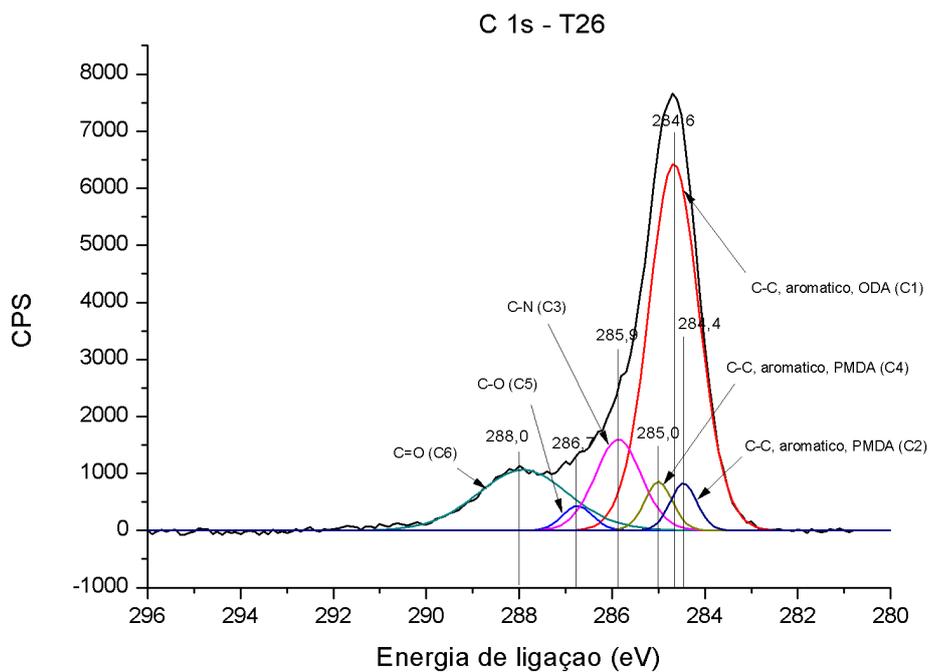
Os dados da Tabela 4.19 mostram que as amostras tratadas por 3IP com o uso de suporte tubular tiveram aumento nas concentrações de N e O, o mesmo que ocorreu no tratamento com uso de suporte cilíndrico. Mas, com o tratamento 3IP em plasma mais denso, o aumento das concentrações de N e O foi consideravelmente maior do que o do tratamento em plasma menos denso, como demonstram os dados apresentados na Tabela 4.20, onde os aumentos são obtidos dividindo-se o valor de N da amostra tratada pelo valor de N da amostra não tratada, extraídos da Tabela 4.19.

Tabela 4.20 – Aumento (%) das concentrações de N e O de amostras tratadas com e sem tela num plasma menos denso, em suporte cilíndrico, e de amostras com e sem tela tratadas em um plasma mais denso, em suporte tubular.

Densidade do Plasma	Tratamento	Aumento (%)	
		N	O
Menor	T9 (sem tela)	40	-15
	T10 (com tela)	70	0
Maior	T26 (sem tela)	98	40
	T27 (com tela)	93	34

Os dados da Tabela 4.20 mostram também que no tratamento em plasma mais denso as diferenças nas concentrações de N e O entre os tratamentos com e sem tela se tornam reduzidas, havendo um aumento levemente maior nas concentrações de N e O quando o tratamento é sem tela, resultado que está de acordo com as análises dos dados de EDS já discutidos na seção anterior.

Já vimos o espectro de alta resolução da amostra de Kapton não tratada nas regiões C 1s, N 1s e O 1s (Figura 4.30). Assim, nas Figuras 4.53 e 4.54 a seguir são apresentados os espectros XPS deconvoluídos das regiões C 1s, N 1s e O 1s das amostras tratadas conforme tratamentos T26 e T27, respectivamente.



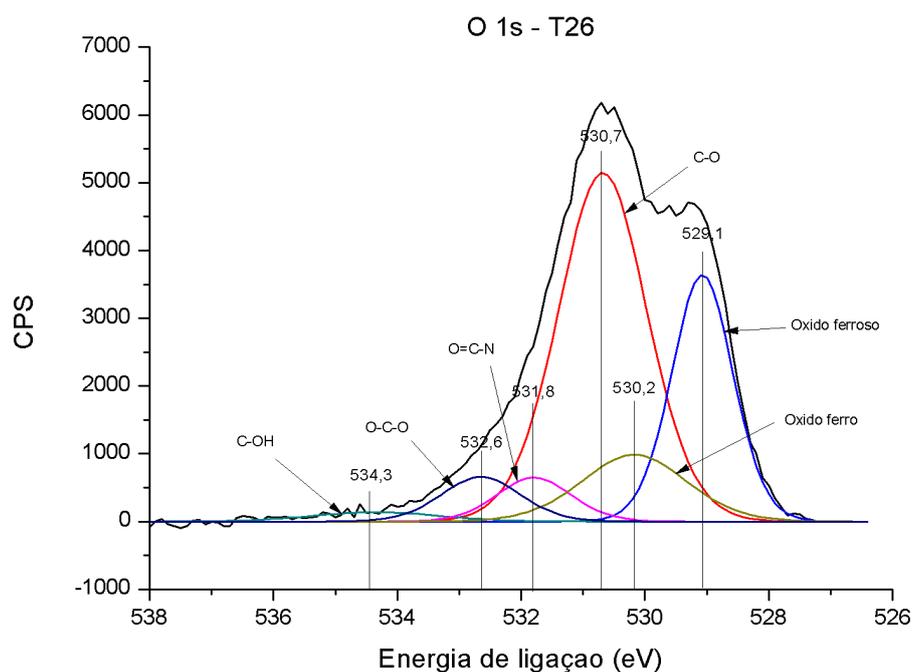
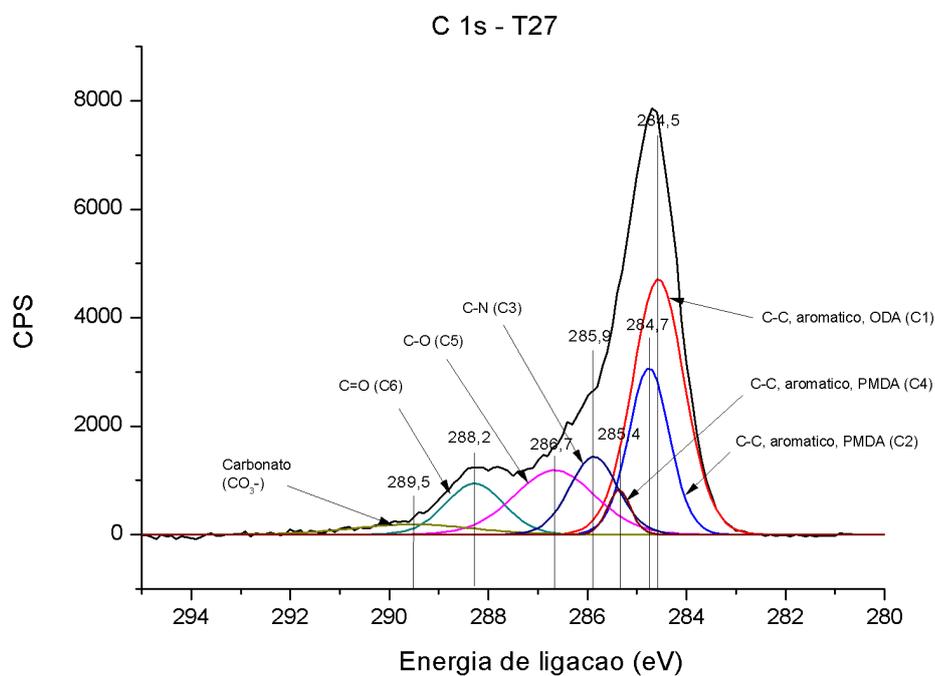


Figura 4.53 – Espectros XPS de alta resolução deconvoluidos da amostra de Kapton tratada conforme tratamento T26 (sem tela) nas regiões de C 1s, N 1s e O 1s.



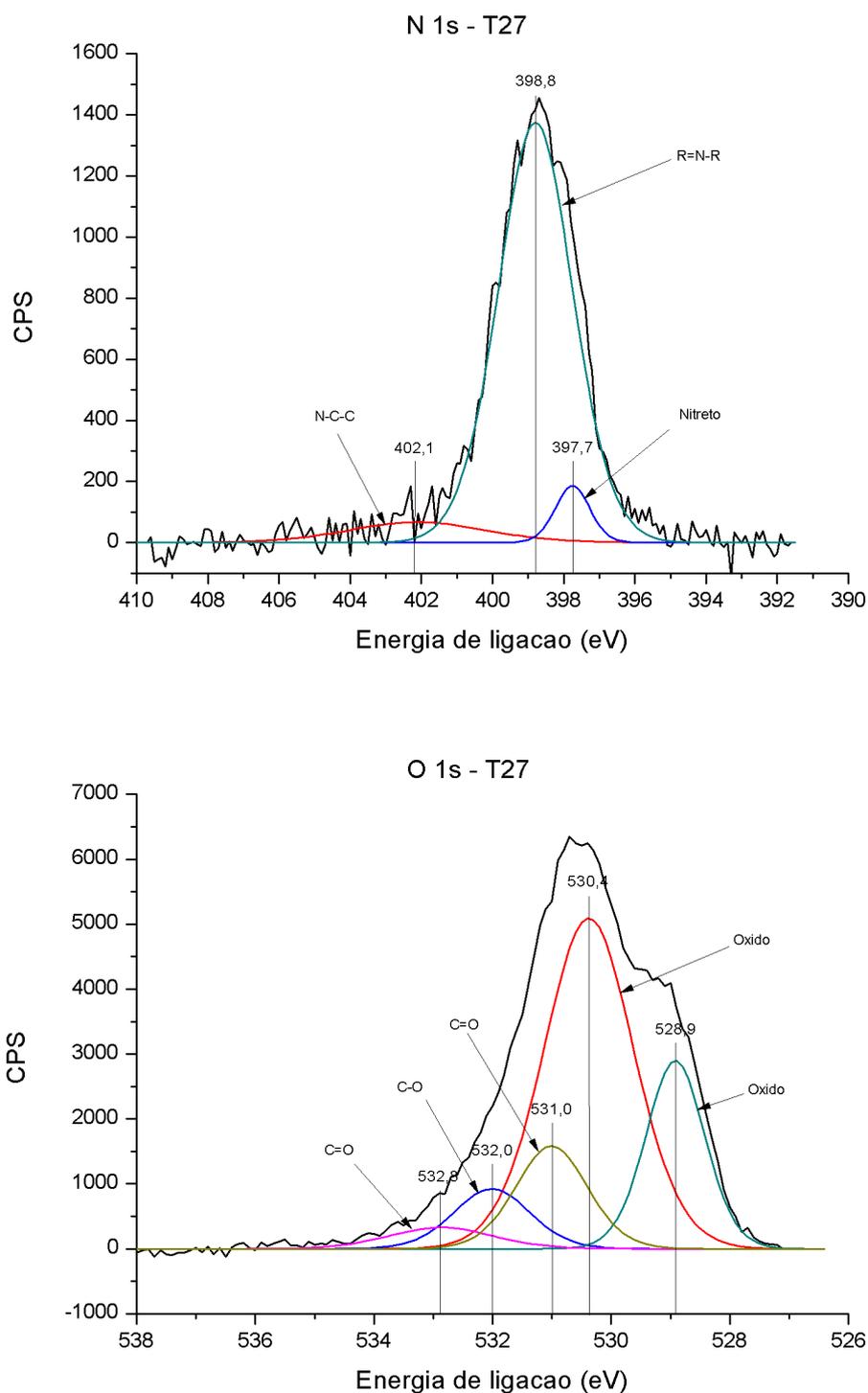


Figura 4.54 – Espectros XPS de alta resolução deconvoluidos da amostra de Kapton tratada conforme tratamento T27 (com tela) nas regiões de C 1s, N 1s e O 1s.

Com os dados de posição e área porcentual de cada pico dos espectros XPS C 1s, N 1s e O 1s das amostras T26 e T27, podemos ampliar as Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14 (das análises de

XPS das amostras tratadas em suporte cilíndrico e plasma de menor densidade) para conter esses novos dados. Com isso, obtemos as Tabelas 4.21, 4.22 e 4.23.

Tabela 4.21 - Posição e área dos picos obtidos da deconvolução do espectro XPS C 1s da amostra não tratada e das amostras dos tratamentos T9, T10, T26 e T27.

Tipo de ligação →	C-C (C2)		C-C (C1)		C-C (C4)		C-N (C3)		C-O (C5)		C=O (C6)	
	Pos. (eV)	Área (%)										
<b>Amostra</b>												
<b>Não tratada</b>	284,2	17,7	284,5	16,9	285,3	28,4	285,6	13,6	286	3,48	288,4	11,86
<b>Tratamento T9 (sem tela)</b>	284,0	16,6	284,6	41,1	285,2	11,4	---	---	285,9	21,2	288,1	9,7
<b>Tratamento T10 (com tela)</b>	284,3	32,3	284,7	33,7	---	---	---	---	286,1	20,2	288,0	10,0
<b>Tratamento T26 (sem tela)</b>	284,4	4,0	284,6	58,4	285,0	4,3	285,9	13,4	286,7	2,4	288,0	17,6
<b>Tratamento T27 (com tela)</b>	284,7	19,8	284,5	38,7	285,4	3,0	285,9	11,0	286,7	15,2	288,2	8,7

Tabela 4.22 - Posição e área dos picos obtidos da deconvolução do espectro XPS N 1s da amostra não tratada e das amostras dos tratamentos T9, T10, T26 e T27.

Tipo de ligação →	N-C-C		N-C=O		R=N-R		Nitreto	
	Pos. (eV)	Área (%)						
<b>Amostra</b>								
<b>Não tratada</b>	---	---	399,7	100	---	---	---	---
<b>Tratamento T9 (sem tela)</b>	401,9	8,32	399,9	62,4	398,6	29,3	---	---
<b>Tratamento T10 (com tela)</b>	402,2	10,8	400,2	52,9	398,9	36,3	---	---
<b>Tratamento T26 (sem tela)</b>	402,3	7,0	---	---	399,1	60,4	398,1	33,6
<b>Tratamento T27 (com tela)</b>	402,1	7,8	---	---	398,8	86,8	397,7	5,4

Tabela 4.23 - Posição e área dos picos obtidos da deconvolução do espectro XPS O 1s da amostra não tratada e das amostras dos tratamentos T9, T10, T26 e T27.

Tipo de ligação →	C-O (éter)		C=O (da imida)		C=O (aromático)		C-OH (alifático)		O-C-O (alifático)		O=C-N	
	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)
<b>Amostra</b>												
<b>Não tratada</b>	531,5	55,2	532,7	37,9	---	---	---	---	---	---	---	---
<b>Tratamento T9 (sem tela)</b>	---	---	---	---	531,3	61,6	533,3	11,6	532,7	3,2	531,9	23,6
<b>Tratamento T10 (com tela)</b>	531,6	70,7	532,3	25,4	---	---	---	---	---	---	---	---
<b>Tratamento T26 (sem tela)</b>	530,7	50,7	---	---	---	---	534,3	1,9	532,6	5,8	531,8	5,4
<b>Tratamento T27 (com tela)</b>	532,0	8,3	532,8	4,0	531,0	13,4	---	---	---	---	---	---

Os dados apresentados nas Tabelas 4.21 a 4.23 nos fornecem as seguintes informações:

- i. Nos tratamentos 3IP em tubo (plasma mais denso) houve redução acentuada das ligações do carbono C4 e aumento na concentração de carbono C1. As ligações dos carbonos C1 são caracterizadas por carbonos ligados apenas a carbonos, o que indica um processo de carbonização do polímero mais intenso do que nos tratamentos em plasma menos denso. A redução acentuada das ligações dos carbonos C4, ligações de energia de ligação mais alta, parece confirmar que a maior densidade de íons, com a consequente maior densidade de íons de maior energia, favoreceu mais a quebra de ligações das macromoléculas da poliimida.
- ii. De um modo geral, os tratamentos em plasma mais denso em suporte tubular (tratamentos T26 e T27) favoreceram menos a formação de ligações C – O em relação aos tratamentos em plasma menos denso (tratamentos T9 e T10), o que pode ser visto pela coluna do carbono C5 da Tabela 4.21 e coluna do C – O (éter) da Tabela 4.23.
- iii. A não detecção das ligações N – C = O, originária do monômero de poliimida nos tratamentos T26 e T27, como mostra a Tabela 4.22, indica a quebra das ligações N – C características da poliimida e justifica a formação de novos grupos funcionais compostos de átomos de nitrogênio.
- iv. A Tabela 4.23 revela que a formação de grupos envolvendo ligações carbono – oxigênio é bastante variada em todos os tratamentos, com e sem tela, em plasma de menor e maior densidade. Parece não haver uma regra de formação dos diversos grupos, mostrando que os processos químicos na superfície do material decorrentes da implantação iônica são de difícil previsibilidade. Mas os tratamentos sem tela, em ambas as condições de densidade de plasma, propiciaram a formação de novos grupos envolvendo C e O, que não estão presentes no Kapton prístino. Pode-se supor que esse fato esteja ligado ao maior carregamento eletrostático da superfície, como se uma maior oferta de cargas na superfície favorecesse a ocorrência de reações variadas que não seriam tão abundantes sem tal carregamento.

Deve-se destacar que o tratamento com o uso de suporte tubular de aço levou ao aparecimento de ferro e cromo na superfície do Kapton. Na Figura 4.55 é apresentado o espectro XPS de alta resolução do ferro presente na amostra do tratamento T27.

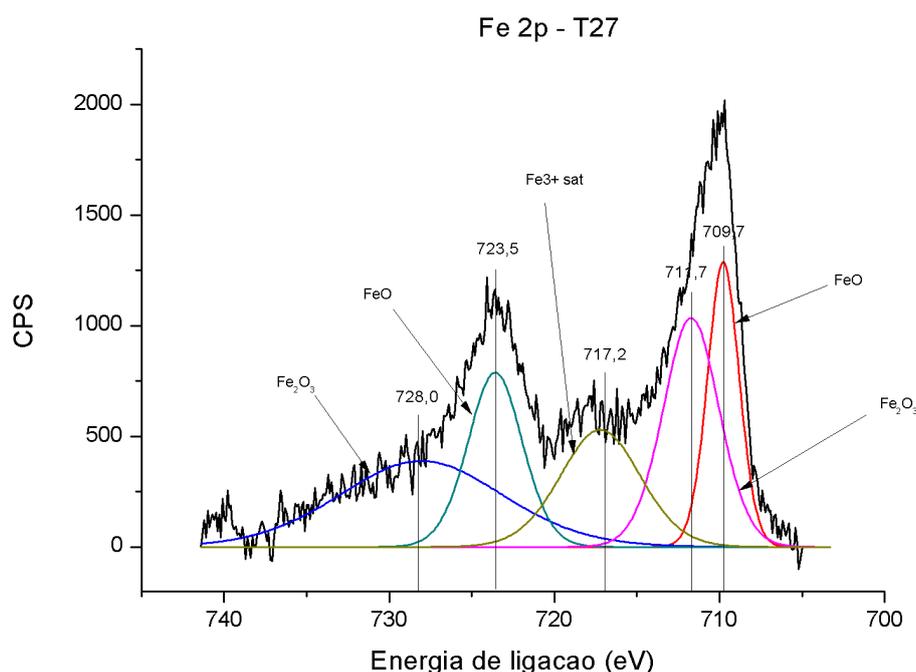


Figura 4.55 - Espectro XPS de alta resolução deconvoluído da amostra de Kapton tratada conforme tratamento T27 (com tela) na região do Fe 2p.

O ferro e o cromo presentes na amostra T27 são muito provavelmente originários do processo de *sputtering* do suporte tubular e, de acordo com os dados do espectro XPS *survey*, foram incorporados à superfície da amostra com as seguintes composições atômicas: Fe (5,9%) e Cr (1,1%). O espectro de quantificação indicou também a presença de 2,6% de silício, valor muito próximo da concentração de Si identificada na amostra não tratada. As concentrações atômicas de Fe (6,4%), Cr (0,8%) e Si (3,1%) da amostra T26 ficaram próximas das respectivas concentrações da amostra T27 citadas acima, indicando que a contaminação do Kapton devido ao *sputtering* das paredes do suporte tubular deve ser mais relevante que a contaminação devido ao *sputtering* da tela metálica.

No caso da amostra T27, o ferro incorporado à amostra se ligou a átomos de oxigênio formando Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeO, com composições atômicas de, respectivamente, 49,1% e 33,7%. O restante do Fe incorporado ficou na forma de Fe<sup>3+</sup>.

A contaminação com Fe, e a conseqüente formação de óxidos de ferro, ajuda a explicar porque os aumentos das concentrações de ligações C – O foram menores nos tratamentos T26 e T27, como explicado anteriormente no item “ii”. Uma parte do oxigênio implantado deve ter sido usado para a formação dos óxidos de ferro.

Vale destacar, a título de entendimento do espectro XPS da Figura 4.54, que a região do Fe 2p apresenta dubletos ou divisão das componentes em função da interação spin-órbita levar à degenerescência do orbital 2p, gerando dois níveis energéticos para cada tipo de estado de oxidação do ferro. O acoplamento spin-órbita faz com que a energia do elétron dependa da orientação relativa entre seus dois momentos angulares, orbital e de spin, gerando dois picos XPS para cada tipo de ferro, distantes de aproximadamente 13 eV um pico do outro. Isso explica porque aparecem dois picos de FeO e dois de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no espectro XPS na região do Fe 2p.

Além das amostras dos tratamentos T26 e T27, foram obtidos posteriormente espectros XPS para cinco outras amostras dos tratamentos T30, T31, T32, T33d e T33f com o intuito de se aprofundar as análises com base nessa importante técnica de caracterização.

Na Figura 4.56 é apresentado o espectro XPS *survey* das amostras de Kapton tratadas em suporte tubular conforme tratamentos T30, T31, T32, T33d e T33f.

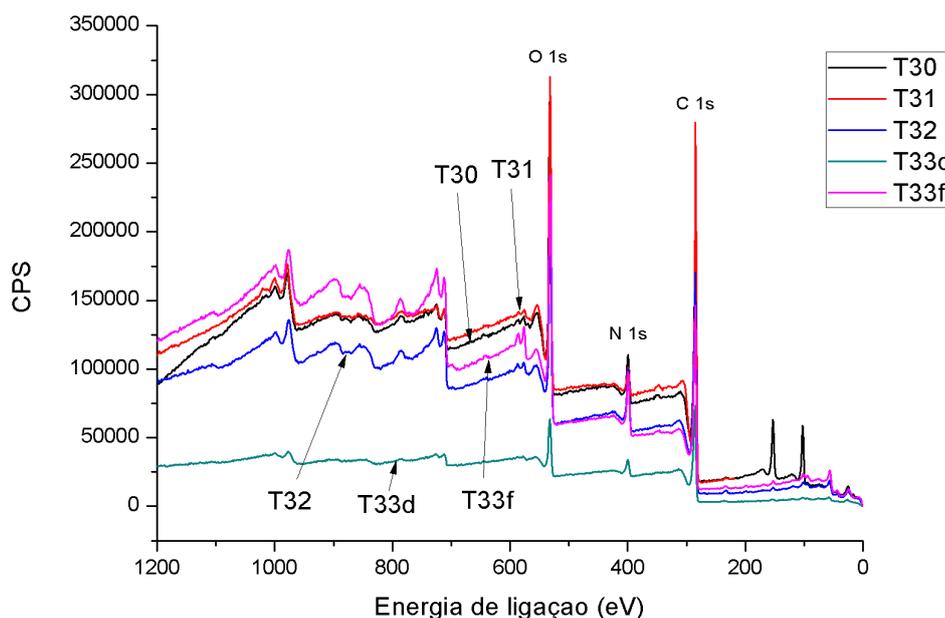


Figura 4.56 – Espectros XPS *survey* de amostras de Kapton tratadas pelos tratamentos T30 (sem tela), T31 (com tela), T32 (sem tela, com campo magnético de 30G), T33d (sem tela, com campo magnético de 90G) e T33f (sem tela, com campo magnético de 90G).

Na Figura 4.57 são apresentadas as ampliações dos picos C 1s, N 1s e O 1s mostrados na Figura 4.56.

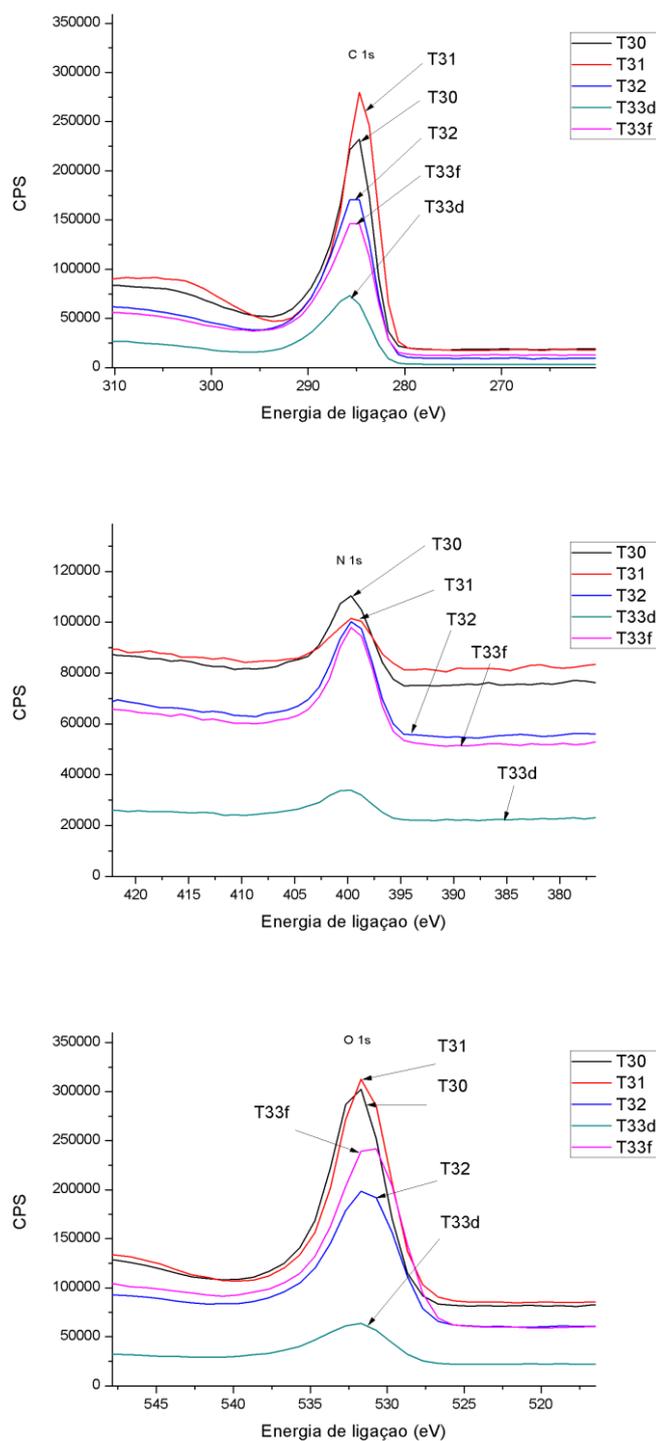


Figura 4.57 - Espectros XPS *survey* de amostras de Kapton tratadas pelos tratamentos T30 (sem tela), T31 (com tela), T32 (sem tela, com campo magnético de 30G), T33d (sem tela, com campo magnético de 90G) e T33f (sem tela, com campo magnético de 90G), com ampliação das regiões C 1s, N 1s e O 1s.

A Tabela 4.24 apresenta os dados de composição superficial elementar da amostra não tratada e das amostras tratadas, com base nos espectros XPS *survey* da Figura 4.56.

Tabela 4.24 - Composição superficial (% atômica) da amostra de Kapton não tratada e das amostras tratadas conforme tratamentos T30, T31, T32, T33d e T33f. O valor ideal se refere à composição estequiométrica do monômero de poliimida conforme mostrado na Figura 3.2.

<b>Amostra</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>N</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>C/O</b>	<b>C/N</b>
<b>Valor estequiométrico</b>	75,9	17,2	6,9	---	---	---	4,4:1	11:1
<b>Não tratada</b>	74,9	17,9	4,4	2,7	---	---	4,2:1	17:1
<b>Tratamento T30 (sem tela)</b>	58,0	21,4	5,9	12,0	1,4	0,3	2,7:1	9,8:1
<b>Tratamento T31 (com tela)</b>	65,6	20,7	3,4	9,5	0,7	0,1	3,1:1	19,3:1
<b>Tratamento T32 (sem tela)</b>	61,6	18,4	9,5	2,1	6,7	0,7	3,3:1	6,5:1
<b>Tratamento T33d (sem tela)</b>	71,9	15,8	7,6	1,8	2,3	0,5	4,5:1	9,5:1
<b>Tratamento T33f (sem tela)</b>	51,5	24,8	9,6	2,8	9,9	1,5	2,1:1	5,4:1

Os dados da Tabela 4.24 confirmam que as amostras tratadas por 3IP com o uso de suporte tubular têm aumento nas concentrações de N e O em relação à amostra não tratada, e um aumento maior do que o aumento obtido no caso do tratamento 3IP em plasma menos denso. A razão C/N média obtida com amostras tratadas em plasma menos denso (com e sem tela) é de 8,6:1 (valor médio obtido a partir dos valores C/N da Tabela 4.10) e a razão C/N média obtida com amostras tratadas em plasma mais denso (com e sem tela) é de 6,9:1 (valor médio obtido a partir dos valores C/N das Tabelas 4.19 e 4.24, não considerando os valores das amostras T30 e T31 devido à alta concentração de silício contaminante).

As amostras dos tratamentos T30 e T31, tratadas no mesmo dia, apresentaram uma alta concentração de silício, um elemento que não foi detectado nessas amostras por meio da técnica EDS (ver Figura 4.51d e 4.51e), que analisa camadas mais profundas da superfície da amostra. Com isso, deve-se supor que o silício presente nessas amostras seja decorrente de uma contaminação da amostra. O mais provável é que o silício seja decorrente do processo de limpeza do suporte tubular com o uso de lixas d'água. As altas concentrações de silício identificadas nas amostras dos tratamentos T30 e T31 comprometeram as análises das concentrações dos demais elementos nessas amostras, os quais ficaram com valores inferiores aos esperados sem a presença do silício.

As concentrações de Fe e Cr presentes nas amostras tratadas são decorrentes do *sputtering* do suporte tubular.

Vemos também, dos dados da Tabela 4.24, que as concentrações de N nas amostras tratadas sem tela são iguais ou maiores que as concentrações de N nas amostras tratadas com tela. Esse fato é interessante, pois revela que o tratamento 3IP em plasma mais denso leva a uma dose implantada de N que não é maior com o uso de tela metálica, como ocorria no tratamento em plasma menos denso (ver Tabela 4.10).

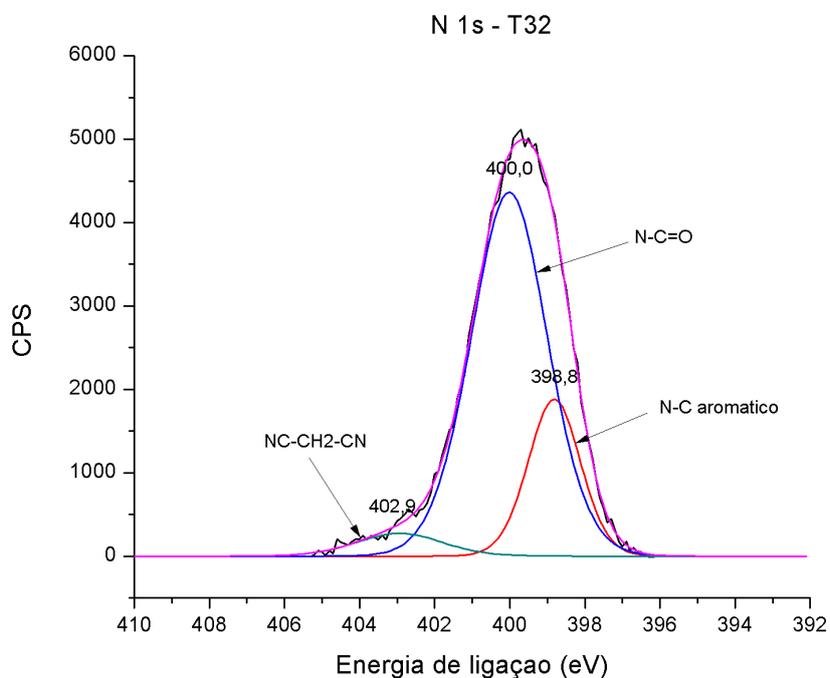
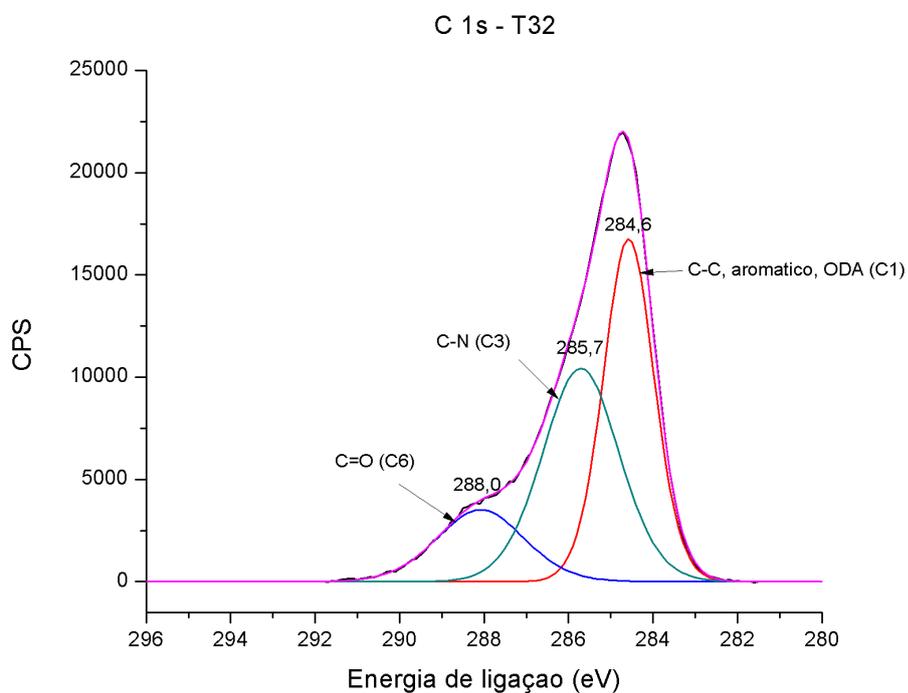
Com os dados da Tabela 4.24 podemos ampliar a Tabela 4.20 para incluir os dados de aumento das concentrações de N e O das novas amostras, o que é apresentado na Tabela 4.25, onde os aumentos são obtidos dividindo-se o valor de N da amostra tratada pelo valor de N da amostra não tratada, extraídos das Tabelas 4.19 e 4.24.

Tabela 4.25 – Aumento (%) das concentrações de N e O de amostras tratadas com e sem tela num plasma menos denso, em suporte cilíndrico (dos tratamentos T9 e T10), e de amostras com e sem tela tratadas em um plasma mais denso, em suporte tubular, conforme tratamentos T26, T27, T33, T33d e T33f.

Densidade do Plasma	Tratamento	Aumento (%)	
		N	O
Menor	T9 (sem tela)	40	-15
	T10 (com tela)	70	0
Maior	T26 (sem tela)	98	40
	T27 (com tela)	93	34
	T32 (sem tela)	116	3
	T33d (sem tela)	73	-12
	T33f (sem tela)	118	39

Os dados da Tabela 4.25 evidenciam que, além do tratamento em plasma mais denso resultar em maior concentração de N e O, em relação ao tratamento em plasma menos denso, os tratamentos com campo magnético (T32, T33d e T33e) resultaram em concentrações de N ainda maiores. Os resultados de concentração de N obtidos indicam também que o uso do campo magnético de 30 G do tratamento T32 deu melhor resultado de implantação de N no interior do tubo, enquanto o campo de 90 G dos tratamentos T33d e T33f foi melhor para uma implantação de N por fora do tubo (T33f). De fato, os valores das concentrações de O, N, Fe e Cr da amostra do tratamento T33f foram os maiores na comparação entre todas as amostras tratadas em tubo, indicando que o tratamento em suporte tubular com campo magnético de 90 G e com a amostra fixada por fora do tubo parece ser a que promove mais modificações químicas no Kapton.

Nas Figuras 4.58 a 4.60 são apresentados os espectros XPS de alta resolução nas regiões C 1s, N 1s e O 1s das amostras dos tratamentos T32, T33d e T33f.



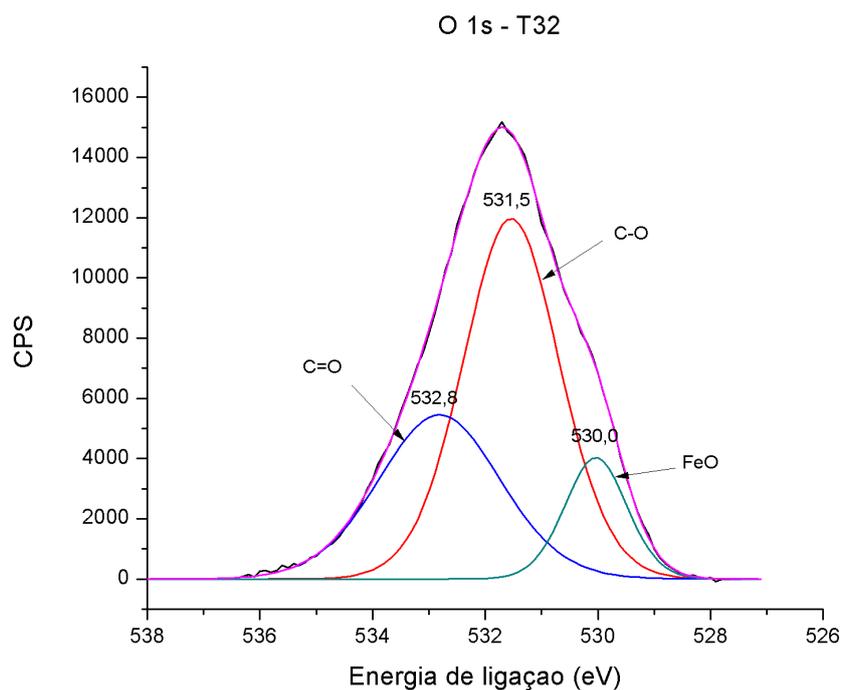
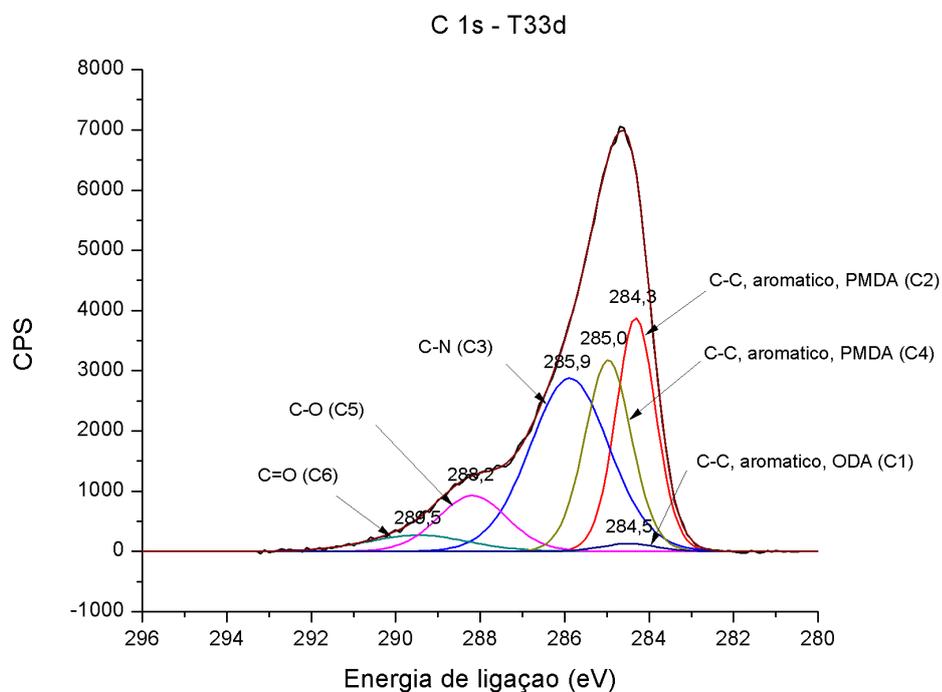


Figura 4.58 – Espectros XPS de alta resolução deconvoluidos da amostra de Kapton tratada conforme tratamento T32 (sem tela) nas regiões de C 1s, N 1s e O 1s.



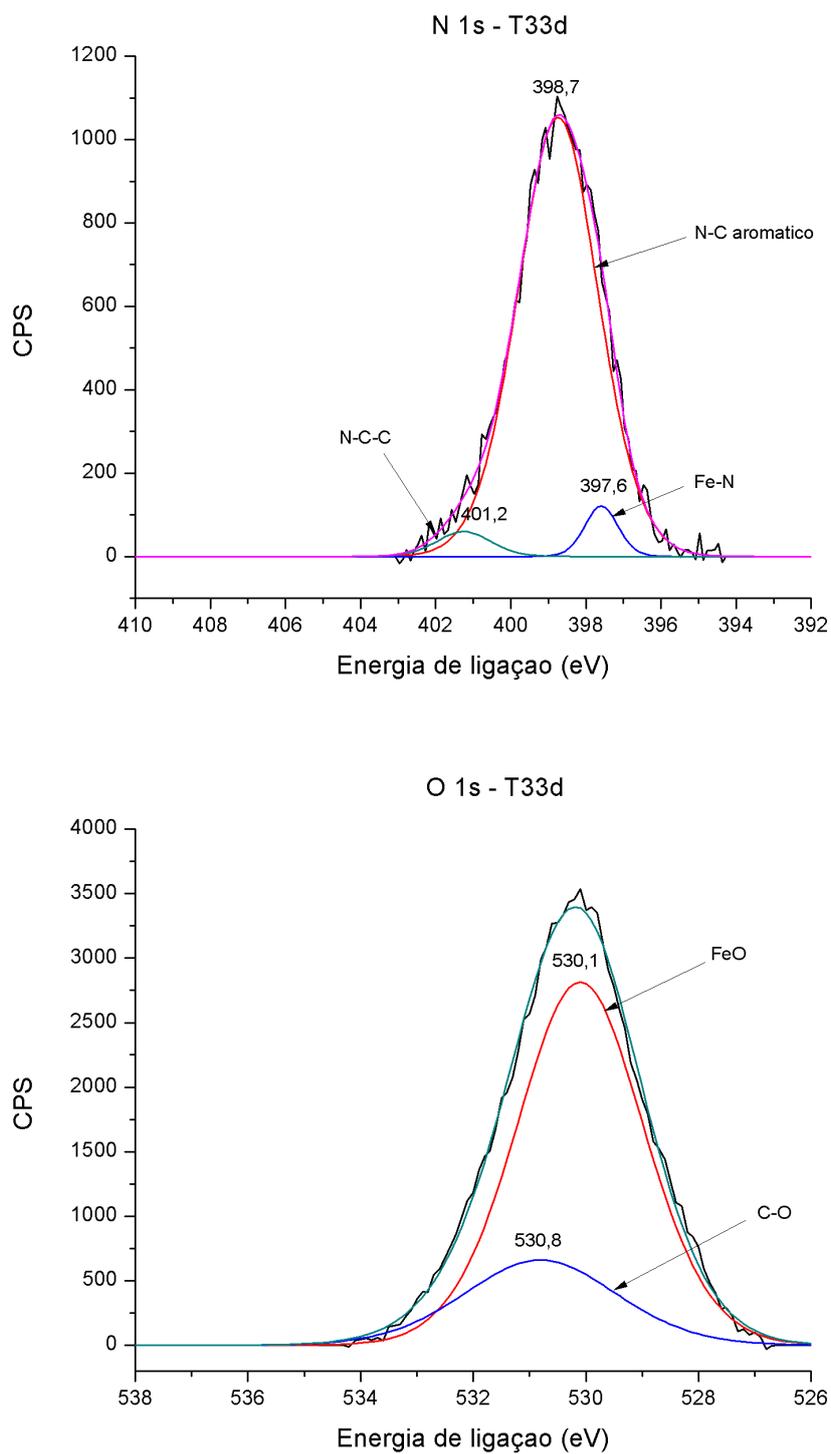
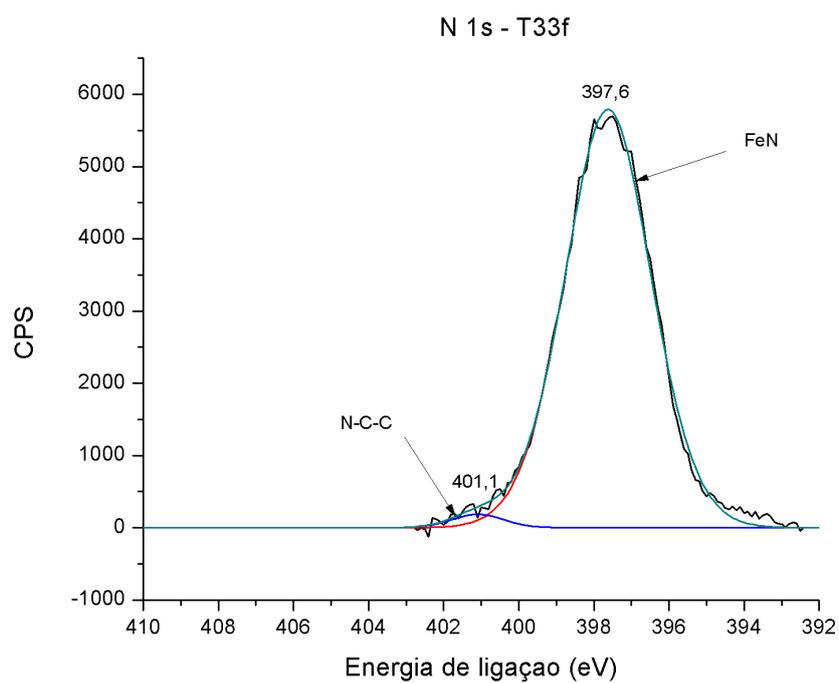
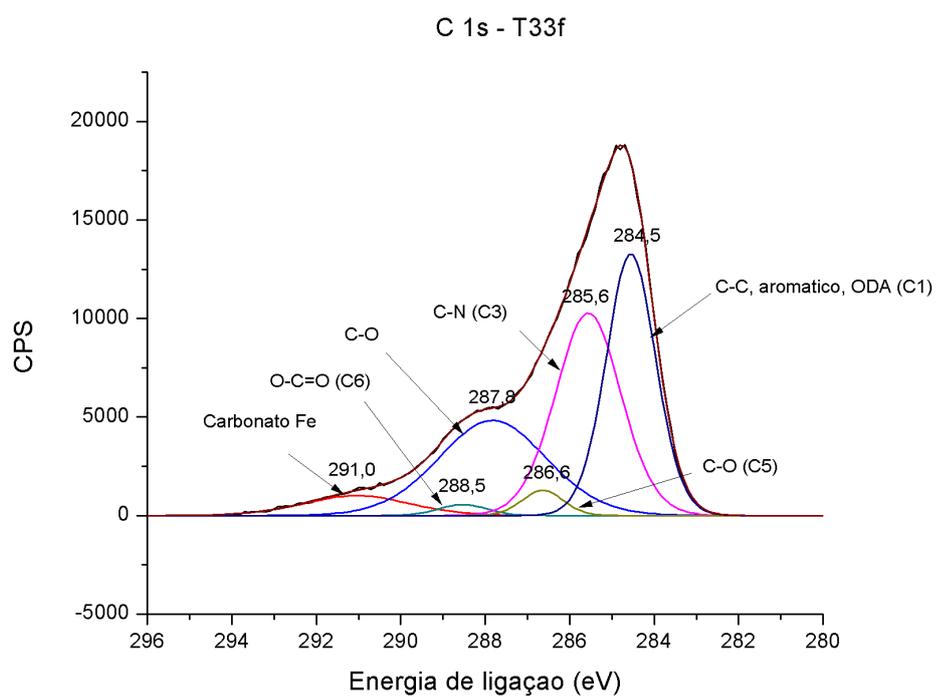


Figura 4.59 – Espectros XPS de alta resolução deconvoluidos da amostra de Kapton tratada conforme tratamento T33d (sem tela) nas regiões de C 1s, N 1s e O 1s.



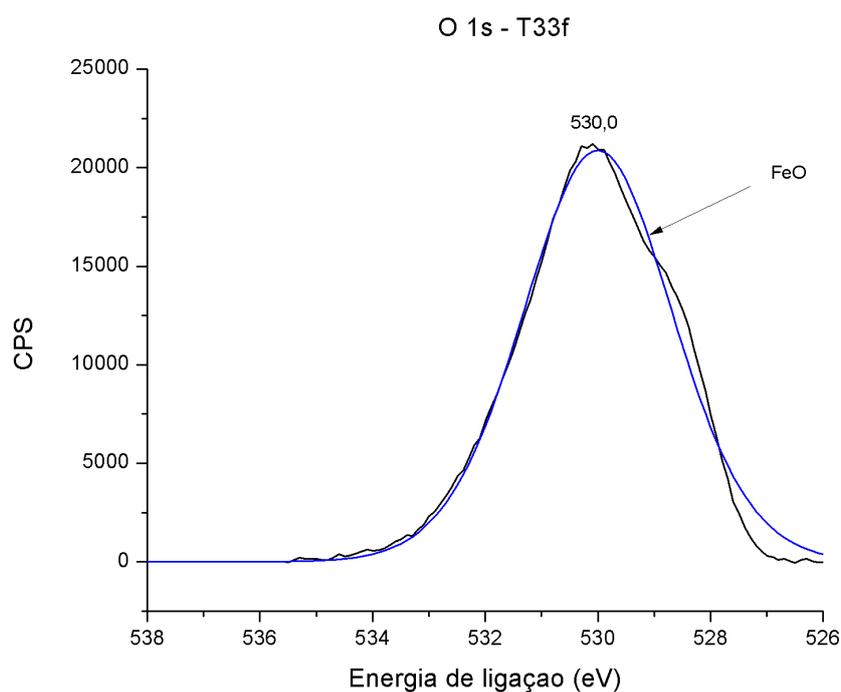


Figura 4.60 – Espectros XPS de alta resolução deconvoluidos da amostra de Kapton tratada conforme tratamento T33f (sem tela e fixada por fora do tubo) nas regiões de C 1s, N 1s e O 1s.

Na Figura 4.61 é apresentada a foto de filme de Kapton fixado por fora do suporte tubular mostrando a montagem utilizada no tratamento T33f.



Figura 4.61 – Foto de filme de Kapton fixado por fora do suporte tubular conforme montagem da amostra utilizada no tratamento T33f.

Os dados de posição e área porcentual de cada pico dos espectros XPS C 1s, N 1s e O 1s das amostras dos tratamentos T32, T33d e T33f são apresentados nas Tabelas 4.26, 4.27 e 4.28.

Tabela 4.26 - Posição e área dos picos obtidos da deconvolução do espectro XPS C 1s das amostras dos tratamentos T32, T33d e T33f.

Tipo de ligação →	C-C (C2)		C-C (C1)		C-C (C4)		C-N (C3)		C-O (C5)		C=O (C6)	
	Pos. (eV)	Área (%)										
<b>Amostra</b>												
<b>Não tratada</b>	284,2	<b>17,7</b>	284,5	<b>16,9</b>	285,3	<b>28,4</b>	285,6	<b>13,6</b>	286,0	<b>3,48</b>	288,4	<b>11,86</b>
<b>Trat. T32 (sem tela)</b>	---	---	284,6	<b>43,3</b>	---	---	285,7	<b>40,9</b>	---	---	288,0	<b>15,7</b>
<b>Trat. T33d (sem tela)</b>	284,3	<b>24,5</b>	284,5	<b>1,1</b>	285,0	<b>23,5</b>	285,9	<b>36,3</b>	288,2	<b>10,2</b>	289,5	<b>4,3</b>
<b>Trat. T33f (sem tela)</b>	---	---	284,5	<b>32,2</b>	---	---	285,6	<b>33,0</b>	286,6	<b>2,6</b>	288,5	<b>1,3</b>

Tipo de ligação →	C-O		Carbonato	
	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)
<b>Amostra</b>				
<b>Não tratada</b>	---	---	---	---
<b>Trat. T32 (sem tela)</b>	---	---	---	---
<b>Trat. T33d (sem tela)</b>	---	---	---	---
<b>Trat. T33f (sem tela)</b>	287,8	<b>25,6</b>	291,0	<b>5,2</b>

Tabela 4.27 - Posição e área dos picos obtidos da deconvolução do espectro XPS N 1s das amostras dos tratamentos T32, T33d e T33f.

Tipo de ligação →	N-C-C (anel aromat.)		Fe-N		N-C=O		R=N-R		N≡C-CH2-C≡N	
	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)
<b>Amostra</b>										
<b>Não tratada</b>	---	---	---	---	399,7	<b>100</b>	---	---	---	---
<b>Trat. T32 (sem tela)</b>	398,8	<b>21,6</b>	---	---	400,0	<b>73,3</b>	---	---	402,9	<b>5,1</b>
<b>Trat. T33d (sem tela)</b>	398,7	<b>92,1</b>	397,6	<b>4,4</b>	---	---	401,2	<b>3,5</b>	---	---
<b>Trat. T33f (sem tela)</b>	---	---	397,6	<b>98,1</b>	---	---	401,1	<b>1,9</b>	---	---

Tabela 4.28 - Posição e área dos picos obtidos da deconvolução do espectro XPS O 1s das amostras dos tratamentos T32, T33d e T33f.

Tipo de ligação →	C-O (éter)		C=O (da imida)		C=O (aromático)		C-OH (alifático)		O-C-O (alifático)		O=C-N	
	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)	Pos. (eV)	Área (%)
<b>Amostra</b>												
<b>Não tratada</b>	531,5	<b>55,2</b>	532,7	<b>37,9</b>	---	---	---	---	---	---	---	---
<b>Trat. T32 (sem tela)</b>	531,5	<b>55,7</b>	532,8	<b>32,1</b>	---	---	---	---	---	---	---	---
<b>Trat. T33d (sem tela)</b>	530,8	<b>22,0</b>	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
<b>Trat. T33f (sem tela)</b>	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Tipo de ligação →	FeO	
	Pos. (eV)	Área (%)
<b>Amostra</b>		
<b>Não tratada</b>	---	---
<b>Trat. T32 (sem tela)</b>	530,0	<b>12,1</b>
<b>Trat. T33d (sem tela)</b>	530,1	<b>78,0</b>
<b>Trat. T33f (sem tela)</b>	530,0	<b>100</b>

Os dados apresentados nas Tabelas 4.26 a 4.28 nos fornecem as seguintes informações:

- A informação mais relevante obtida da Tabela 4.26 se refere à concentração de ligações C – N. Todos os tratamentos em suporte tubular apresentaram aumentos expressivos na concentração de ligações C – N. Vimos pela Tabela 4.12 que a detecção desse pico pode ficar prejudicada e não aparecer. Isso pode ocorrer em função da proximidade dos picos da ligação C – N (285,68 eV) e das ligações C – C do carbono C4 (285,76 eV) e do carbono C2 (285,55 eV) da poliimida.
- Os tratamentos T32 e T33f, com suporte tubular e com uso de campo magnético, parecem ter promovido quebra de muitas ligações de carbono ao ponto das ligações envolvendo os carbonos C2 e C4 não serem detectadas na superfície. Essas duas ligações estão entre as três de menor energia de ligação entre os seis tipos de ligações de carbono presentes no monômero da poliimida (ver Tabela 4.11). A energia de ligação do carbono C1 também está entre as três mais fracas, mas vemos que não houve redução desse tipo de ligação nas amostras dos tratamentos T32 e T33f. Pelo contrário, houve um sensível aumento. Esse resultado pode ser entendido considerando-se o efeito estérico do monômero de poliimida e a distribuição da carga eletrônica no monômero que cria regiões “doadoras” e regiões “receptoras” de carga.

Com base na Figura 4.31, os anéis aromáticos 2 e 3, ligados a átomos de nitrogênio (e com carbonos C1, C3 e C5) possuem reatividade química distinta do anel aromático 1 (com carbonos C2, C4 e C6). Os átomos de nitrogênio possuem maior densidade de nuvem eletrônica e os grupos carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) atraem os elétrons do anel aromático 2, como mostra a Figura 4.62 a seguir. Com isso, os íons positivos implantados tendem a romper mais as ligações do anel receptor, que apresenta carência de elétrons. Assim, podem ser quebradas mais ligações de carbonos C2 e C4 do que ligações de carbonos C1.

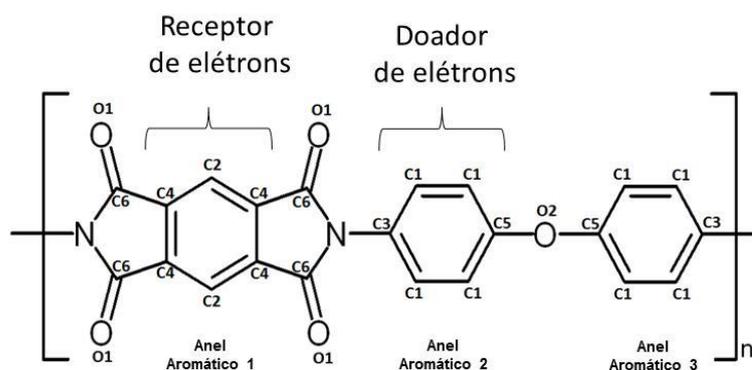


Figura 4.62 – Fórmula estrutural da poliimida com identificação dos átomos de carbono de acordo com seus estados químicos e diferenciação dos três tipos de anéis aromáticos presentes no monômero e identificação das regiões doadora e receptora de elétrons.

- iii. Com base nos dados da Tabela 4.27 (região N 1s), é possível ver que o tratamento T32 no interior de tubo promoveu quebra das ligações C – N originais da poliimida (N – C = O) e o aparecimento de novos tipos de ligações C – N (N – C – C em anel aromático e  $\text{N} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$ ), como resultado da maior densidade do plasma no interior do tubo. Vale mencionar o caso da amostra do tratamento T33f, onde houve a formação de, basicamente, nitrato de ferro, indicando um elevado grau de *sputtering* do tubo. A intensa formação de óxido de ferro na amostra T33f, conforme Tabela 4.28, reforça essa conclusão.
- iv. Conforme Tabela 4.28, houve formação de óxido de ferro em todos os tratamentos, com predomínio de formação nos tratamentos com campo magnético mais alto (T33d e T33f).

#### 4.2.2.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta seção visa complementar as análises da seção 4.2.1.8, bem como possibilitar a comparação das modificações do Kapton por meio dos tratamentos 3IP em duas diferentes condições de densidade de plasma, referidas como densidade mais baixa e mais alta, uma vez que não foi possível, ao longo do desenvolvimento dos trabalhos, implementar a técnica de diagnóstico de plasma por meio de sonda de Langmuir. A sonda foi adquirida no final de 2015 e até a conclusão deste trabalho não havia ainda sido possível operar com a sonda em plasma com regime pulsado de alta tensão.

Na Figura 4.63 são apresentados os espectros de FTIR da amostra de Kapton não tratada e das amostras tratadas de acordo com os tratamentos T30, T31, T32, T33d e T33f.

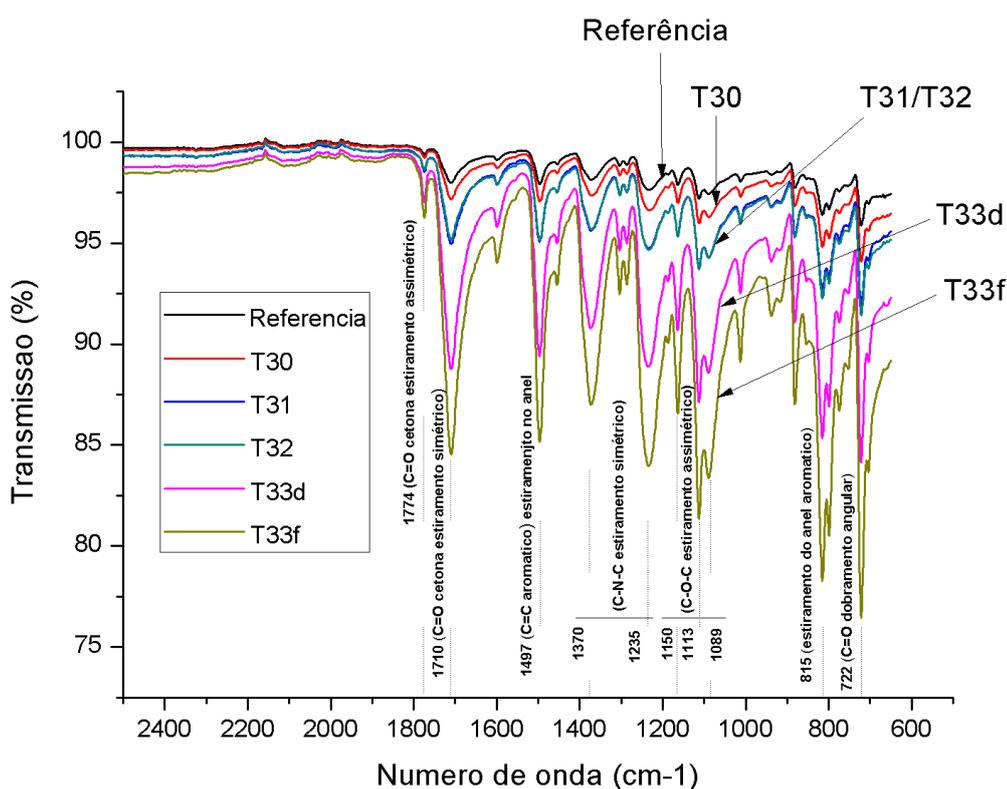


Figura 4.63 – Espectros FTIR de amostra de Kapton não tratada e das amostras tratadas de acordo com os tratamentos T30, T31, T32, T33d e T33f. As ligações e respectivos modos de vibração característicos das bandas de absorção e os comprimentos de onda das bandas estão indicadas no gráfico.

Contrariamente aos resultados de FTIR obtidos com amostras de Kapton tratadas em suporte cilíndrico em plasma menos denso (com e sem tela), apresentados na Figura 4.39, os dados de FTIR das amostras de Kapton tratadas em suporte tubular com plasma mais denso apresentaram aumento da absorção dos diversos tipos de ligações químicas e grupos funcionais presentes na poliimida não tratada. Esse resultado mostra as diferenças entre as informações obtidas por XPS, uma técnica de espectroscopia eletrônica de superfície, e por FTIR que é uma técnica de espectroscopia vibracional.

Nos espectro de FTIR da Figura 4.63 pode-se ver que todos os grupos químicos presentes no Kapton prístino estão também presentes nas amostras de Kapton tratado e em quantidades maiores em todos os casos. Pode-se ver ainda que:

- i. O tratamento que provocou modificações mais intensas na estrutura molecular do Kapton foi o tratamento T33f, seguido do tratamento T33d. Esses foram os dois tratamentos em que foi utilizado campo magnético mais intenso (90 G), indicando que a aumento da concentração de plasma devido ao confinamento eletromagnético foi favorável ao objetivo do tratamento 3IP que é o de promover alterações físicas e químicas na superfície da amostra e que possam ser úteis em um processo posterior de deposição de filme de óxido metálico.
- ii. O tratamento com campo magnético mais fraco (T32) foi equivalente ao tratamento T31, realizado sem campo magnético e com o uso de tela metálica, quanto à intensidade das modificações ou aumento dos diversos grupos químicos presentes no Kapton prístino.
- iii. O tratamento T32 (com tela) foi melhor que o tratamento T30 (sem tela) quanto à modificação química e estrutural do Kapton.
- iv. A técnica de FTIR não permitiu a identificação de novos grupos funcionais. Entretanto, das análises anteriores por meio de outras técnicas, sabe-se que houve a formação de novos tipos de ligações entre C, O e N, mas que, aparentemente, foram identificadas pelos mesmos modos vibracionais presentes no Kapton não tratado. Nos casos em que as diferenças de peso molecular do polímero são muito pequenas, como no caso do tratamento 3IP, as diferenças do espectro de FTIR podem ser quase indistinguíveis [80].
- v. O tratamento 3IP com plasma mais denso feito em suporte tubular apresenta um resultado de modificação superficial do Kapton bastante diferente do tratamento com plasma menos denso feito em suporte cilíndrico. No primeiro caso não há predomínio

das cisões moleculares e formação de radicais livres como no segundo. Há, antes, o predomínio da formação de novas ligações entre C, N e O, mas que são identificadas por FTIR dentro de um dos modos de vibração inicialmente presentes no Kapton. Assim, o tratamento do Kapton por 3IP em suporte tubular e com campo magnético mais intenso parece ser o modo de tratamento mais favorável à modificação superficial do Kapton.

#### 4.2.2.6 Medida de Energia Livre de Superfície

Assim como no caso do tratamento em plasma menos denso, foram feitas também medidas de ângulo de contato de gota séssil na amostra não tratada e nas amostras dos tratamentos T26, T27, T30, T31, T32, T33d e T33f realizados com plasma mais denso.

Na Figura 4.64 são apresentados, à título de ilustração, os perfis da gota séssil numa das medidas da amostra de Kapton não tratada e de duas amostras tratadas.

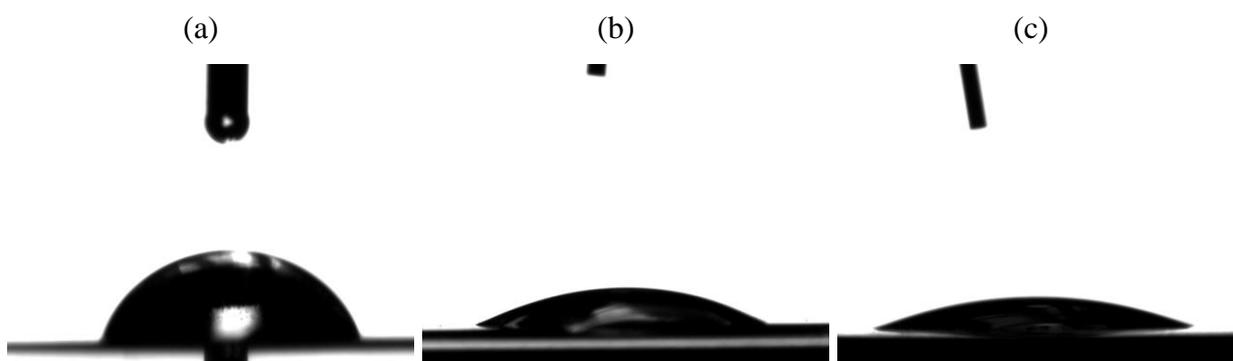


Figura 4.64 - perfil da gota séssil de água numa das medidas da amostra de Kapton: (a) não tratada; (b) tratada conforme tratamento T30 (sem tela); (c) tratada conforme tratamento T33f (sem tela, campo magnético de 90 G, amostra por fora do tubo).

Os resultados das medidas de ângulo de contato utilizando-se o método dos dois líquidos e os valores de SFE obtidos pela média harmônica são apresentados na Tabela 4.29.

Tabela 4.29 – Dados de ângulos de contato de gota séssil de água e de iodeto de metileno sobre amostras de Kapton não tratada e tratadas por 3IP de acordo com os tratamentos T26, T27, T30, T31, T32, T33d e T33f e as respectivas energias livres de superfície (SFE), obtidas pela média harmônica. Os tratamentos 3IP com tela estão indicados na tabela.

Amostra	Ângulo de Contato (graus)		SFE (mJ/m <sup>2</sup> )
	Água	Iodeto de Metileno	
<b>Não tratada</b>	60,02 ± 1,44	24,64 ± 2,47	<b>63,87 ± 0,98</b>
<b>T26</b>	39,43 ± 3,85	19,06 ± 0,80	<b>74,17 ± 1,85</b>
<b>T27 (com tela)</b>	95,44 ± 0,80	36,36 ± 1,19	<b>67,44 ± 4,38</b>
<b>T30</b>	42,95 ± 5,00	6,34 ± 1,17	<b>74,44 ± 2,33</b>
<b>T31 (com tela)</b>	30,30 ± 2,24	21,43 ± 2,32	<b>77,64 ± 1,07</b>
<b>T32</b>	16,54 ± 1,27	8,30 ± 1,27	<b>84,38 ± 0,35</b>
<b>T33d</b>	25,79 ± 1,96	9,41 ± 1,91	<b>81,42 ± 0,73</b>
<b>T33f</b>	22,48 ± 4,03	10,34 ± 1,12	<b>82,45 ± 1,31</b>

Diferente das medidas que deram origem à Tabela 4.16, as medidas da Tabela 4.29 foram feitas alguns dias após os tratamentos, à exceção das amostras dos tratamentos T26 e T27 que foram medidas seis meses após o tratamento 3IP.

O que se percebe é que em todos os tratamentos 3IP realizados em suporte tubular (em plasma mais denso) as amostras de Kapton apresentaram aumento da energia livre de superfície, mesmo as amostras que haviam sido tratadas seis meses antes. Isso indica a extensão das modificações químicas e físicas promovidas pelo tratamento do Kapton em suporte tubular e com plasma mais denso, modificações que parecem permanecer por um tempo bem mais longo do que no caso do tratamento em plasma menos denso.

A comparação do aumento da SFE no caso sem tela, em comparação com o caso com tela, revela que no par de tratamentos (T26, T27) houve diminuição da SFE com o uso da tela e no outro par (T30, T31) houve ligeiro aumento. Assim, não podemos concluir que o uso da tela metálica, isoladamente, resulta em aumento ou diminuição da energia livre de superfície no caso do tratamento de Kapton em suporte tubular. Nesse caso, a maior energia dos íons implantados e os processos químicos desencadeados na superfície do material podem ter tido um papel mais relevante, de modo que a função da tela metálica de minimizar o carregamento eletrostático da superfície do Kapton pode ter sido menos significativa na redução da SFE.

Durante a implantação iônica de materiais dielétricos, como no caso do tratamento 3IP do Kapton, o carregamento eletrostático da superfície do polímero ocorre devido a quatro fatores principais:

- i. Implantação de cargas (íons) no material.
- ii. Emissão de elétrons secundários dos átomos do material e que dão origem a espécies carregadas na superfície do material.
- iii. Ruptura de ligações inter e intramoleculares na superfície do material que dão origem à formação de radicais livres.
- iv. Formação de grupos funcionais polares devido às reações posteriores à implantação iônica do material.

Desse modo, podemos concluir que o tratamento 3IP assistido por tela, apesar de minimizar o efeito da emissão de elétrons secundários e, com isso, ajudar a reduzir o carregamento eletrostático na superfície, não pode evitar o aparecimento de cargas devido aos outros fatores apresentados acima.

#### 4.2.2.7 Medida de Tensão de Ruptura Elétrica Superficial

Até o presente, existem relativamente poucos estudos ligados à avaliação da resistência de ruptura do dielétrico em ambiente espacial. Vimos que o Kapton é largamente utilizado no espaço em sistemas de controle térmico de sistemas espaciais. E vimos também que o Kapton apresenta degradação de propriedades ao longo de sua vida útil no ambiente espacial agressivo. Uma propriedade do Kapton comumente afetada no espaço é a rigidez à ruptura superficial do dielétrico. O acúmulo de cargas na superfície do Kapton no espaço ocorre devido à formação de plasma de baixa densidade em torno da superfície e ao bombardeamento por partículas carregadas altamente energéticas, e que podem levar a descargas elétricas danosas na superfície do material. Neste estudo, amostra de Kapton não tratada e amostras de Kapton tratadas por 3IP em suporte tubular foram analisadas quanto à tensão superficial de ruptura do dielétrico. A influência do tratamento 3IP na rigidez à ruptura superficial do dielétrico das amostras tratadas foi determinada estatisticamente.

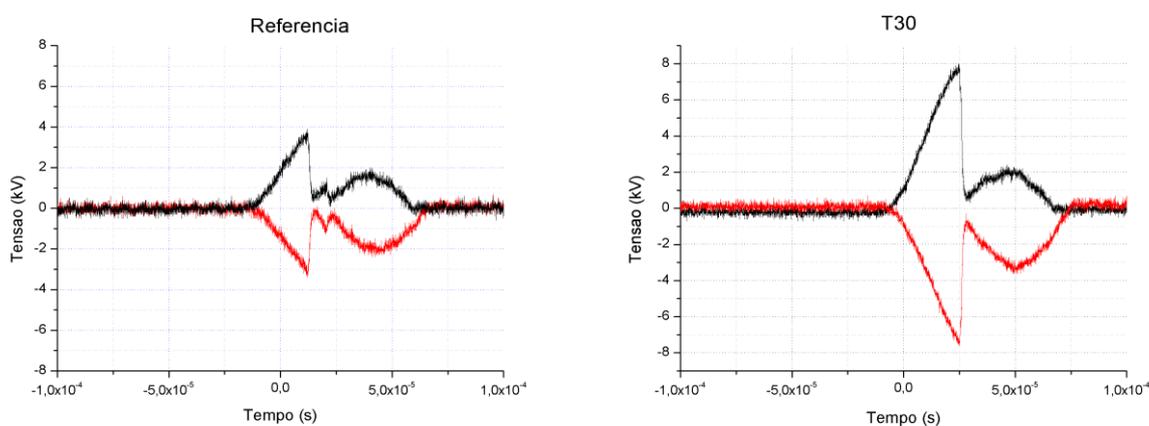
A Tabela 4.30 apresenta as tensões de ruptura elétrica superficial das amostras de referência e de amostras tratadas em suporte tubular.

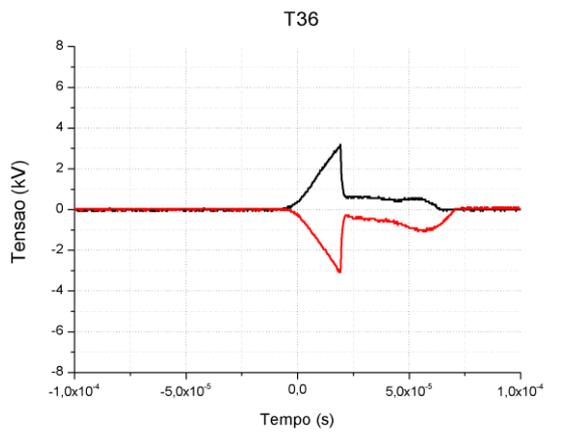
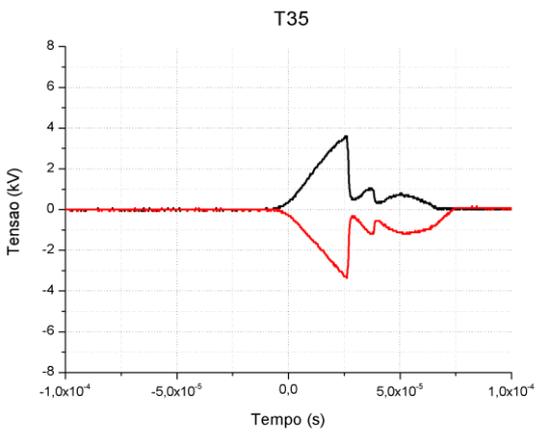
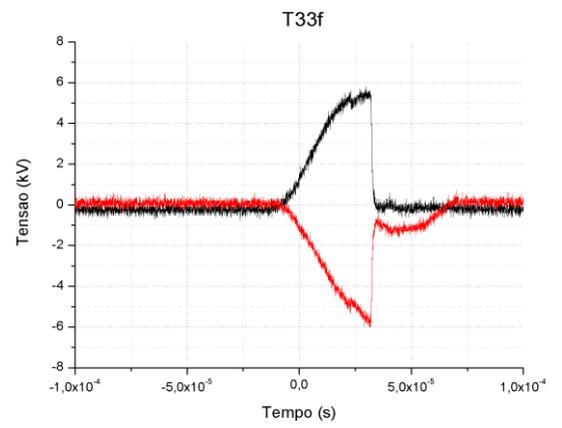
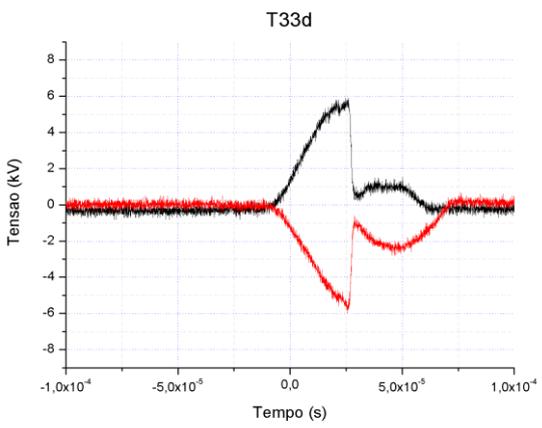
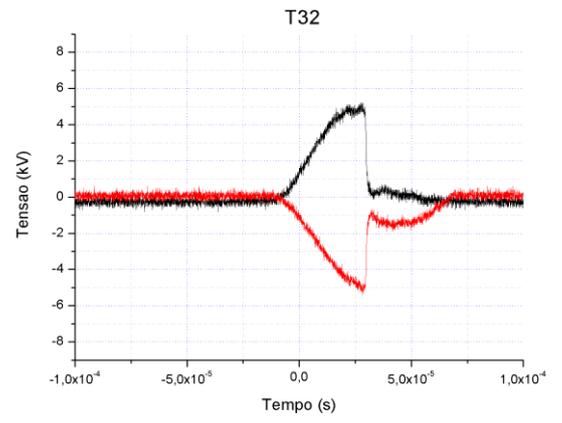
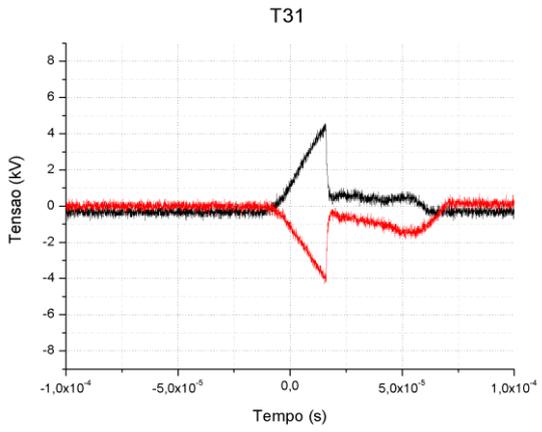
Tabela 4.30 – Medidas da tensão de ruptura elétrica superficial (kV) da amostra de referência de Kapton e das amostras tratadas conforme tratamentos T30, T31, T32, T33d, T33f, T35, T36, T37s e T37c.

Medida	Ref.	Amostra								
		T30	T31	T32	T33d	T33f	T35	T36	T37s	T37c
1	7,2	15,6	8,9	10,3	11,9	11,7	7,0	6,2	10,6	8,0
2	9,1	12,0	8,8	9,3	6,9	9,5	14,2	5,5	8,1	7,4
3	7,8	9,7	9,3	10,0	12,0	8,5	18,0	6,0	7,5	7,0
4	11,1	12,8	9,3	10,3	6,4	9,3	14,2	7,4	13,5	7,2
5	8,8	12,6	8,9	10,5	10,0	7,0	14,6	6,5	14,1	8,4
6								8,3	7,9	9,1
7								6,0	5,3	7,4
8								6,2	14,5	9,2
9									16,4	
10									13,5	

O número de medidas em cada amostra variou em função de falhas inesperadas durante os procedimentos de teste, de modo que algumas medidas de algumas amostras não puderam ser consideradas. Desejava-se realizar sete medidas em cada caso até o máximo de dez. Um mínimo de cinco medidas por amostra foi considerado estatisticamente satisfatório.

A Figura 4.65 apresenta as formas de onda de tensão versus tempo para a 1ª medida de todas as amostras medidas.





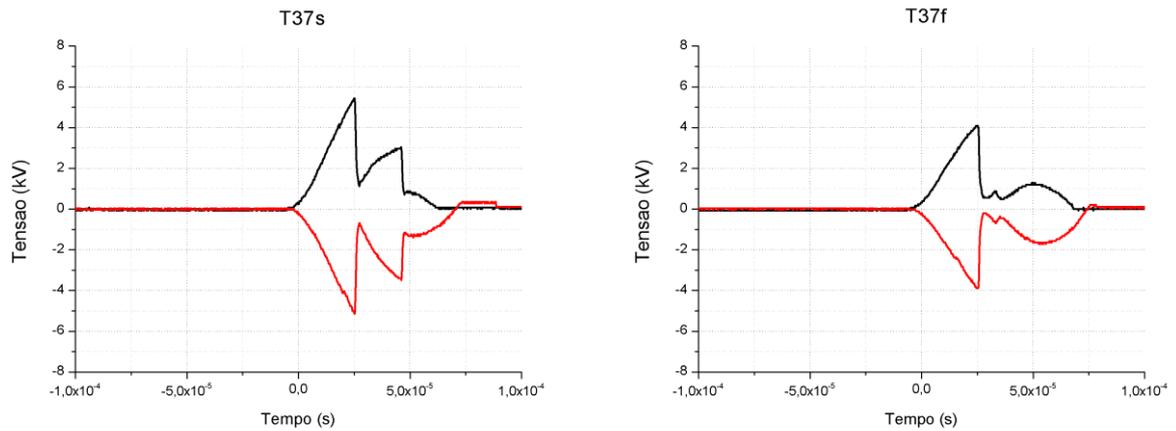


Figura 4.65 – Curvas tensão x tempo obtidas da 1ª medida da amostra de referência e das amostras de Kapton tratadas conforme tratamentos T30, T31, T32, T33d, T33f, T35, T36, T37s e T37c.

Para se obter a rigidez média à ruptura superficial do dielétrico foi utilizada a distribuição de Weibull. A distribuição de Weibull é uma distribuição de confiabilidade de propósito bastante geral usada para modelar a resistência de materiais e o tempo de falha de componentes mecânicos, eletrônicos, equipamentos e sistemas [81]. Para a análise de Weibull, a função distribuição de falha cumulativa é dada por [82]:

$$f(t) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\eta_c} \right)^\beta \right] \quad (4.2)$$

Onde,  $t$  é o tempo,  $\beta$  é a dispersão do tempo, também chamado de parâmetro de forma e  $\eta_c$  é a vida característica, também chamado de parâmetro de escala, na qual 63,2% da população testada falha.

Considerando a rigidez à ruptura  $\eta$  como a variável aleatória, a função cumulativa de Weibull (Eq. (4.2)) se torna:

$$f_i(\eta) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\eta}{\eta_c} \right)^\beta \right] \quad (4.3)$$

Onde,  $f_i(\eta)$  é a probabilidade de falha da amostra de ordem  $i$  com rigidez à ruptura superficial do dielétrico  $\eta$ ,  $\beta$  é o parâmetro ligado à dispersão de  $f_i(\eta)$  e  $\eta_c$  é a rigidez média à ruptura superficial do dielétrico, que é o parâmetro desconhecido.

Um método para o cálculo dos parâmetros da distribuição de Weibull da Eq. (4.3) consiste no uso da plotagem da probabilidade. Nesse método, plota-se a variável de interesse em função da probabilidade percentual cumulativa. Para tanto, os dados devem ser ordenados e a probabilidade cumulativa de cada ponto deve ser calculada.

Como  $\beta$  e  $\eta_c$  são inicialmente desconhecidos, o primeiro passo para determiná-los com base nos dados disponíveis é linearizar a Eq. (4.3) colocando-a na forma:

$$y = a + bx \quad (4.4)$$

Para obter a Eq. (4.3) na forma da Eq. (4.4), tomamos o logaritmo natural dos dois lados da Eq. (4.3):

$$\ln\{-\ln[1 - f_i(\eta)]\} = \beta \ln \eta - \beta \ln \eta_c \quad (4.5)$$

Comparando a Eq. (4.4) com a Eq. (4.5), vemos que:

$$y = \ln\{-\ln[1 - f_i(\eta)]\} \quad (4.6)$$

$$x = \ln \eta \quad (4.7)$$

Onde:

$$b = \beta \quad (4.8)$$

$$a = -\beta \ln \eta_c \quad (4.9)$$

Em seguida, devemos classificar os dados para calcular a probabilidade de falha  $f_i(\eta)$ . Nesse caso, o melhor método de classificação conhecido é a classificação pela mediana (*median rank*). A fórmula de aproximação a seguir, conhecida como aproximação de Bernard, deve ser usada nesse caso para a classificação ou ordenação dos dados:

$$\text{posição mediana } r_j = \frac{j-0.3}{N+0.4} \quad (4.10)$$

Onde:  $j$  é o número da ordem de falha e  $N$  é o tamanho da amostra (número de medidas em nosso caso).

Depois de calcular a classificação pela mediana  $r_j$  para cada falha por meio da Eq. (4.10), os valores de rigidez à ruptura superficial do dielétrico  $\eta$  foram classificados em

ordem ascendente de magnitude e os valores de  $y$  e  $x$  foram obtidos por meio das Eqs (4.6) e (4.7), respectivamente. O conjunto de valores de  $y$  em função de  $x$  foi, em seguida, plotado utilizando-se o software *Origin* que permitiu a obtenção da aproximação linear que forneceu as estimativas dos valores de  $a$  e  $b$  da Eq. (4.4). Com isso, por meio das Eqs (4.8) e (4.9), foi possível a obtenção dos valores de  $\beta$  e  $\eta_c$ .

Como ilustração do método, a Tabela 4.31 apresenta os valores de  $x$  e  $y$  obtidos dos dados da amostra não tratada e da amostra do tratamento T30.

Tabela 4.31 – Valores da rigidez à ruptura superficial do dielétrico  $\eta$ , da posição mediana  $r_j$  e dos respectivos valores de  $x$  e  $y$  para cada medida de tensão de ruptura da amostra de Kapton não tratada (referência) e amostra tratada conforme tratamento T30 ( $\eta$  de cada medida é obtido dividindo-se a tensão de ruptura pela distância entre os eletrodos conforme mostrada na Figura 3.15).

Referência					
Ordem	Medida	$\eta$ (kV/mm)	$x$ (ln $\eta$ )	$r_j$	$y$
1	1	0,50	-0,68967	0,16	-1,75289
2	3	0,54	-0,60963	0,39	-0,71672
3	2	0,63	-0,45548	0,61	-0,05027
4	4	0,77	-0,2568	0,84	0,60883

T30					
Ordem	Medida	$\eta$ (kV/mm)	$x$ (ln $\eta$ )	$r_j$	$y$
1	1	0,68	-0,39162	0,16	-1,75289
2	2	0,84	-0,17884	0,39	-0,71672
3	3	0,89	-0,1143	0,61	-0,05027
4	4	1,09	0,083521	0,84	0,60883

Na Figura 4.66 são apresentadas as aproximações lineares obtidas após plotagem dos valores de  $x$  e  $y$  obtidos para a amostra não tratada e para a amostra do tratamento T30.

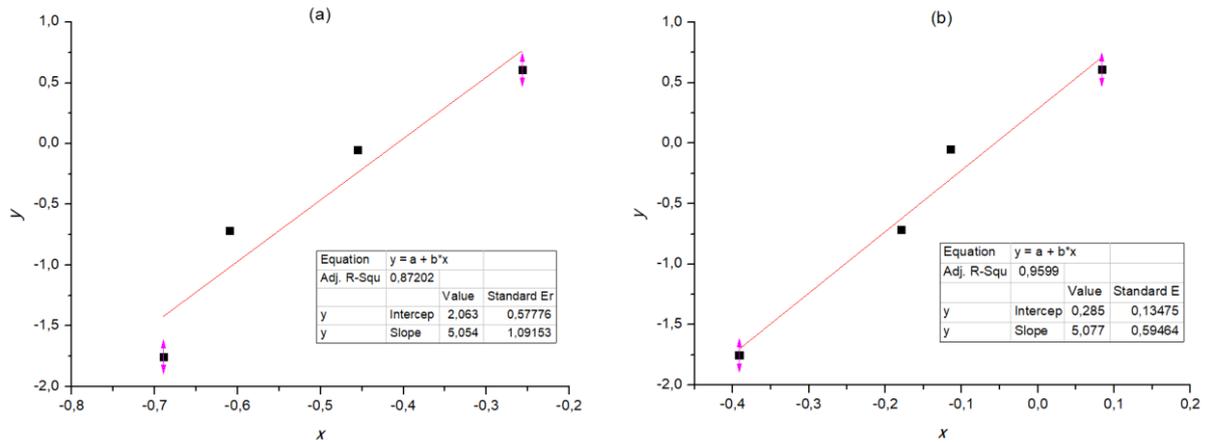


Figura 4.66 – Aproximação linear obtida para os dados ordenados de  $\eta$  para (a) amostra não tratada e (b) amostra tratada pelo tratamento T30. A inclinação da reta fornece o valor de  $\beta$  de acordo com a Eq. (4.8) e o ponto onde a reta intercepta o eixo das ordenadas permite a obtenção do valor de  $\eta_c$ , utilizando-se a Eq. (4.9), com  $\beta$  já determinado.

A rigidez média à ruptura superficial do dielétrico  $\bar{\eta}$  de cada amostra é obtida calculando-se a média da função distribuição de probabilidade de Weibull dada por [83]:

$$\bar{\eta} = \eta_c \left[ \Gamma \left( 1 + \frac{1}{\beta} \right) \right] \quad (4.11)$$

Onde,  $\Gamma$  representa a função Gama cujos valores são tabelados.

O desvio padrão da distribuição de Weibull,  $\sigma_\eta$ , é dado por [82]:

$$\sigma_\eta = \eta_c \left\{ \Gamma \left( 1 + \frac{2}{\beta} \right) - \left[ \Gamma \left( 1 + \frac{1}{\beta} \right) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (4.12)$$

Os valores de rigidez média à ruptura superficial do dielétrico e os respectivos desvios padrões obtidos a partir das Eqs (4.11) e (4.12) são apresentados na Tabela 4.32.

Tabela 4.32 - Rigidez média à ruptura superficial do dielétrico  $\bar{\eta}$  e respectivo desvio padrão  $\sigma_{\eta}$  obtidos para a amostra não tratada e para as amostras tratadas utilizando-se os valores da função Gama nos pontos  $\left(1 + \frac{1}{\beta}\right)$  e  $\left(1 + \frac{2}{\beta}\right)$ , conforme Eqs (4.11) e (4.12), respectivamente.

Amostra	$\bar{\eta}$ (kV/mm)	$\sigma_{\eta}$ (kV/mm)	Aumento de $\bar{\eta}$ (%)
<b>Referência</b>	0,61	0,14	---
<b>T30</b>	0,87	0,20	42
<b>T31 (com tela)</b>	0,63	0,02	3
<b>T32</b>	0,70	0,16	15
<b>T33d</b>	0,67	0,21	9
<b>T33f</b>	0,62	0,22	1
<b>T35</b>	0,97	0,40	59
<b>T36 (com tela)</b>	0,46	0,08	-25
<b>T37s</b>	0,78	0,29	28
<b>T37c (com tela)</b>	0,55	0,07	-9

Os dados apresentados na Tabela 4.32 indicam que:

- i. O tratamento 3IP sem tela promove maior aumento da rigidez à ruptura superficial do Kapton em relação ao mesmo tratamento com tela, e esse aumento pode chegar a quase 60%.
- ii. O tratamento 3IP em suporte tubular com campo magnético mais fraco (T32) foi superior ao tratamento com campo magnético mais forte (T33d e T33f) quanto ao aumento da rigidez à ruptura superficial do Kapton.
- iii. A comparação dos dados de energia livre de superfície (Tabela 4.29) com os dados apresentados acima mostra que não se pode estabelecer uma correlação direta entre os dois conjuntos de dados. As amostras dos tratamentos T33d e T33f, por exemplo, apresentaram aumentos significativos na SFE sem que apresentassem melhora significativa da rigidez à ruptura superficial do dielétrico.
- iv. De um modo geral, o tratamento 3IP em suporte tubular, ou seja, com plasma mais denso, é útil no aumento tanto da SFE quanto da rigidez à ruptura superficial do Kapton. E, em ambos os casos, o tratamento sem tela parece levar à melhores resultados.
- v. O aumento da rigidez à ruptura superficial do Kapton devido ao tratamento 3IP era esperado em função do que foi explicado na seção 2.2.5.

## 5 Conclusões

### 5.1 Deposição de Óxido de Silício por meio de PVD Ionizado

A camada de óxido de silício depositada sobre o Kapton por meio de PVD ionizado não alterou significativamente as propriedades termo-ópticas do filme, apresentando propriedades de emissividade e a absorção dentro das faixas especificadas para aplicações espaciais.

A camada depositada com 1,5 h de tratamento ficou com aparência melhor que a depositada com tempo de 1h, conforme mostram as imagens de AFM e perfilometria ótica e, em ambos os tempos de tratamento, a camada depositada apresentou *Ra* de três a seis vezes maior que a rugosidade do filme não tratado.

A difratometria de raios X permitiu concluir que a camada depositada é constituída basicamente de óxido de silício, formado possivelmente pela reação do silício “sputerado” do alvo com o oxigênio residual presente na câmara. Porém o filme não apresentou boa aderência ao Kapton.

### 5.2 Tratamento por Implantação Iônica por Imersão em Plasma

#### 5.2.1 Amostras Tratadas Com o Uso de Porta-Amostra Cilíndrico (plasma de baixa densidade por descarga luminescente)

Em função das condições de tratamento e das configurações usadas, o tratamento 3IP do Kapton aluminizado pode levar à remoção do alumínio presente no filme. Essa remoção não se dá pela ação do calor, conforme pode ser verificado com os testes de aquecimento do Kapton. A possível causa da remoção do filme de alumínio parece estar ligada aos fenômenos elétricos que ocorrem no polímero durante o tratamento 3IP.

O tratamento 3IP assistido por tela mostrou-se um meio eficiente de realização do tratamento 3IP do Kapton sem que se remova o alumínio presente no filme, uma remoção que prejudica significativamente as propriedades termo-ópticas do Kapton e também a função da camada metálica de alumínio de distribuir as cargas acumuladas no filme quando em uso no espaço.

Os resultados nas modificações das propriedades termo-ópticas dos filmes tratados com tela foram melhores, de modo que as alterações dessas propriedades, nesse caso, não afetaram negativamente as propriedades do filme de Kapton aluminizado. Em alguns tratamentos sem tela metálica a absorção solar do Kapton ficou até 80% maior, podendo tornar o filme inadequado para aplicações em sistemas de controle térmico passivo de sistemas espaciais.

Os valores de rugosidade obtidos mostraram que o tratamento 3IP nesse caso, independente do uso de tela, diminui a rugosidade da superfície do filme. De acordo com os dados não se pode constatar diferença significativa na rugosidade entre os tratamentos com tela e sem tela.

Os dados de espectroscopia Raman indicaram que se consegue maior implantação de nitrogênio no Kapton com ciclos de trabalhos maiores e que, nesse caso, o nitrogênio implantado forma ligações com átomos de carbono. Os dados também indicaram que a quebra de ligações  $C = C$  e  $C = O$  parecem ocorrer em grande proporção nos diversos tratamentos. No tratamento de maior ciclo de trabalho, pelo contrário, os dados de Raman sugerem aumento na ocorrência de ligações  $C = O$ , indicando também a implantação de oxigênio residual na amostra.

Os dados de XPS indicaram aumento na concentração de nitrogênio das amostras tratadas com e sem tela, com aumento maior na amostra tratada com tela, sugerindo que o menor carregamento eletrostático, nesse caso, permite que os íons nitrogênio sejam implantados com energia maior, aumentando a probabilidade de aumento da dose retida. Os íons N parecem ter sido implantados para formar novos tipos de ligações no Kapton e quantidade considerável de ligações  $C = N$  presentes no Kapton não tratado parecem ter sido quebradas durante a implantação. Os dados também sugerem ocorrência de desidrogenação do Kapton e quebra de ligações entre átomos de carbono com carbonização da superfície, escurecimento do filme e formação de radicais livres. Os dados de XPS também reforçaram a conclusão da implantação de oxigênio residual no Kapton e formação de novas ligações entre C e O, nesse caso, sendo essa formação mais favorecida no tratamento sem tela.

Os dados de FTIR indicaram predomínio dos processos químicos de cisão de ligações durante os tratamentos 3IP com e sem tela e confirmaram que o tratamento com maior ciclo de trabalho foi o que apresentou maior intensidade de modificações químicas. Os resultados dessa análise chegam a sugerir que o ciclo de trabalho é mais relevante em termos de alterações químicas do material do que a intensidade dos pulsos, um parâmetro reconhecido em vários trabalhos como de grande importância para o tratamento 3IP de polímeros. Assim

como os dados de XPS, os dados de FTIR indicaram que o tratamento 3IP assistido por tela metálica tende a promover modificações mais pronunciadas em função da maior energia dos íons implantados.

Os dados de ângulo de contato da gota séssil indicaram que o tratamento 3IP com e sem tela promoveu, inicialmente, um aumento da energia livre de superfície do Kapton, tornando-o hidrofílico. Mas, com o passar do tempo, a energia superficial tende a diminuir fazendo com que a superfície do Kapton recupere progressivamente sua energia livre inicial até um estado energético inferior, tornando-se mais hidrofóbico do que antes do tratamento.

Espera-se que se a deposição por PVD ionizado for realizada em sequencia ao tratamento 3IP, com plasma de baixa densidade, o filme de SiO<sub>2</sub> adira melhor e, assim, se possa obter sobre o Kapton uma camada protetora contra a erosão pelo oxigênio atômico. O mesmo resultado é esperado no caso do tratamento 3IP com plasma mais denso por descarga de catodo oco.

### **5.2.2 Amostras Tratadas em Suporte Tubular Metálico (plasma de alta densidade por descarga de catodo oco)**

Os dados de AFM indicaram que o tratamento 3IP de Kapton em suporte tubular promoveu aumento da rugosidade, um resultado contrário ao obtido com o tratamento 3IP do Kapton em porta-amostra cilíndrico, no qual todas as amostras de Kapton tratadas apresentaram redução na rugosidade da superfície. Esse resultado mostrou que a maior densidade do plasma e a maior fluência exerceram um efeito sobre a superfície do Kapton distinta do efeito obtido no caso anterior.

Os dados de MEV-FEG mostraram que o aumento da rugosidade estava associado a uma grande alteração estrutural da superfície do material, com a formação de estruturas em formato de bastonetes, indicando que o polímero sofreu considerável *sputtering* ou deposição de material vindo das paredes do tubo durante a implantação de íons. As imagens de FEG também mostraram grandes diferenças estruturais na superfície do polímero tratado com e sem tela.

Os dados de EDS indicam significativa implantação de nitrogênio e oxigênio, com e sem tela, com aumento percentual maior da quantidade de nitrogênio sem o uso de tela, um resultado diferente do tratamento anterior, em suporte cilíndrico. Esse resultado pode indicar que a maior densidade do plasma leva a uma maior quantidade de alterações na superfície do material durante o tempo de subida do pulso, numa razão bem superior ao caso do plasma

menos denso, de modo que o uso da tela, nesse caso de tratamento em suporte tubular não favoreceu tanto a implantação de nitrogênio quanto no outro caso. Acredita-se que as modificações químicas do material passaram a prevalecer sobre a emissão de elétrons secundários na geração de cargas o que levou ao resultado obtido.

Os dados de XPS indicaram aumentos ainda maiores nas concentrações de N e O das amostras implantadas, diminuindo as diferenças entre os tratamentos com e sem tela. A maior densidade do plasma parece levar também à maior diversificação na formação de grupos funcionais e quebra de ligações. O suporte tubular sofreu processo de *sputtering* e todas as amostras tratadas apresentaram óxidos de ferro como contaminante. O cromo também foi identificado em todos os casos. Os dados de XPS das amostras tratadas com campo magnético indicaram que a presença do campo aumenta ainda mais a concentração de nitrogênio no Kapton. O tratamento de Kapton colocado por fora do suporte tubular obteve o melhor resultado de concentração de N entre todos os casos analisados, ainda que nesse caso a influência do *sputtering* do tubo de aço tenha sido a mais relevante, ou seja, a que forneceu maior nível de contaminação do Kapton pelo Fe.

Os dados de FTIR das amostras de Kapton tratadas em suporte tubular com plasma mais denso apresentaram aumento da absorção dos diversos tipos de ligações químicas e grupos funcionais presentes na poliimida não tratada, contrariamente ao que havia ocorrido no caso de tratamento em suporte cilíndrico. Não houve o aparecimento de novos grupos funcionais, mas um reforço dos grupos funcionais existentes na amostra não tratada, indicando que, paralelamente às cisões moleculares, que predominaram no tratamento em plasma menos denso, houve nesse caso também uma maior ocorrência de formação de novas ligações entre os radicais formados. Vimos que a técnica de FTIR não permitiu a identificação de novos grupos funcionais e que nos casos em que as diferenças de peso molecular do polímero diferem muito pouco, como no caso do tratamento 3IP, as diferenças do espectro de FTIR podem ser quase indistinguíveis, o que nos leva a concluir que essa técnica não é a mais adequada para a identificação de modificações superficiais em polímeros tratados por 3IP

De um modo geral, o tratamento do Kapton por 3IP em suporte tubular e com campo magnético mais intenso parece ser mais favorável à modificação superficial do Kapton.

Em todos os tratamentos 3IP realizados em plasma mais denso as amostras de Kapton apresentaram aumento da energia livre de superfície, mesmo as amostras tratadas seis meses antes. Isso indica a extensão das modificações químicas e físicas promovidas pelo tratamento do Kapton em suporte tubular (com plasma mais denso), modificações essas que parecem

permanecer por um tempo bem mais longo do que no caso do tratamento em plasma menos denso.

Em função das intensas modificações químicas e estruturais alcançadas com o tratamento 3IP do Kapton em suporte tubular, o tratamento 3IP assistido por tela, apesar de minimizar o efeito da emissão de elétrons secundários e, com isso, ajudar a reduzir o carregamento eletrostático na superfície, parece não poder evitar o aparecimento de cargas estáticas devido, talvez, às modificações químicas que parecem prevalecer nesse caso.

Os dados de medida de tensão de ruptura superficial do Kapton tratado indicam que o tratamento 3IP sem tela promove maior aumento da rigidez à ruptura superficial em relação ao mesmo tratamento com tela e esse aumento pode chegar próximo de 60%. O tratamento 3IP em suporte tubular com campo magnético mais fraco foi superior ao tratamento com campo magnético mais forte quanto ao aumento da rigidez à ruptura elétrica superficial do Kapton.

De um modo geral, o tratamento 3IP em suporte tubular (com plasma mais denso), é útil no aumento tanto da energia livre de superfície quanto da rigidez à ruptura elétrica superficial do Kapton e, para ambos os parâmetros, o tratamento sem tela parece levar à melhores resultados.

## 6 Trabalhos Futuros

Ao fim dos trabalhos e de posse dos resultados apresentados, os seguintes trabalhos de pesquisa são recomendados:

- i. Tratamento do Kapton por iPVD de óxido de silício utilizando-se amostra de Kapton tratada por 3IP, especialmente após tratamento em suporte tubular com campo magnético com e sem tela metálica.
- ii. Realização de teste de erosão, em plasma de oxigênio, das amostras do item anterior.
- iii. Determinação da energia de íons e elétrons e da densidade dos plasmas utilizados nos tratamentos por meio de sonda de Langmuir, buscando-se relacionar os parâmetros dos plasmas aos resultados das diversas técnicas de caracterização.
- iv. Realização das medidas de tensão de ruptura superficial do Kapton em vácuo e com o uso de testes normatizados (ASTM, p. ex.)

## Produção Bibliográfica

### PARTICIPAÇÃO EM CONFERÊNCIA NACIONAL

Apresentação de poster

- Marcondes, A. R.; Ueda, M.; Rossi J. O. **Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation of AA-2024 Aluminum Alloy Used in Space Applications** In: 12º Encontro Brasileiro de Física dos Plasmas, 2013, Brasília. Anais...ID 45-1 [ATP]

### BOLSA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL (BOLSA PCI)

Bolsa de 3 semanas. Intercâmbio Internacional

- Marcondes, A. R.; **Plasma diagnostics using non-conventional techniques**. In: Intitute of Experimental and Applied Physics at Christian-Albechts University, 2014, Kiel, Germany.

### PARTICIPAÇÃO EM CONFERÊNCIA INTERNACIONAL

Apresentação oral

- Marcondes, A. R.; Ueda, M.; Marins, N. M. S. **Effect of plasma immersion ion implantation on aluminized polyimide film**. In: 13th International Conference on Plasma, Based Ion Implantation & Deposition, 2015, Buenos Aires. Proceedings.

### PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO NACIONAL

Apresentação de poster

- Marcondes, A. R.; Ueda, M.; Rossi J. O. **Effect of nitrogen plasma Immersion Ion Implantation on surface discharge breakdown voltage of aluminized polyimide**. In: XXXVIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBrAVIC) e III Workshop de Tratamento e Modificação de Superfícies, 2017, São José dos Campos. Anais.
- Marcondes, A. R.; Ueda, M.; Rossi J. O. **Langmuir probe diagnostics of a dc glow discharge used at INPE**. In: XXXVIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBrAVIC) e III Workshop de Tratamento e Modificação de Superfícies, 2017, São José dos Campos. Anais.

## SUBMISSÃO DE ARTIGO EM PERIÓDICO

- MARCONDES, A. R., et al. **Effect of nitrogen plasma immersion ion implantation on surface electrical breakdown strength of the aluminized polyimide.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 2018 (Artigo aceito para publicação em início de 2018).

## Referências Bibliográficas

- [1] DIAZ-AGUADO, Millan F. et al. Small satellite thermal design, test and analysis. In: SPIE MODELING, SIMULATION, AND VERIFICATION OF SPACE-BASED SYSTEMS III, 2006, Orlando. **Proceedings...** Bellingham, WA: SPIE Press, 2006. v. 221.
- [2] EUROPEAN COOPERATION FOR SPACE STANDARDIZATION. **Space engineering: space environment**. Noordwijk, ESA, 2008. (Technical Report ECSS-E-ST-10-04C).
- [3] KUTZ, Myer. **Handbook of environmental degradation of materials**. Waltham: William Andrew, 2005.
- [4] KLEIMAN, J. I. Surface modification technologies for durable space polymers. **MRS Bulletin**, v. 35, n. 1, p. 55-65, 2010.
- [5] TAN, I. H. et al. Treatment of polymers by plasma immersion ion implantation for space applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, n. 1, p. 234-238, 2004.
- [6] TAN, Hwie et al. Aluminum implantation in Kapton for space applications: magnetic field effects on implantation in vacuum arcs. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 7R, p. 5211, 2005.
- [7] TAN, Ing H. et al. Magnesium implantation by plasma immersion in polymers for oxidation protection in low earth orbit environment. **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, p. S1081–S1085, Apr. 2007.
- [8] UEDA, M. et al. Aluminum plasma immersion ion implantation in polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 206, p. 760-766, 2003.
- [9] TAN, Hwie et al. Polymer treatment by plasma immersion ion implantation of nitrogen for formation of diamond-like carbon film. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 43, n. 9R, p. 6399-6404, 2004.
- [10] CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artiliber, 2006.
- [11] BOWER, David I. **An introduction to polymer physics**. Cambridge University Press, 2002.
- [12] CRYSTALLIZATION OF POLYMERS. In: WIKIPEDIA, a enciclopédia livre. San Francisco: Wikimedia Foundation, 2008. Disponível em: [http://www.wikiwand.com/en/Crystallization\\_of\\_polymers](http://www.wikiwand.com/en/Crystallization_of_polymers)>. Acesso em: 08 jul. 2017.
- [13] GHOSH, Malay. **Polyimides: fundamentals and applications**. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- [14] ARAKAWA, E. T. et al. The optical properties of Kapton: measurement and applications. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 5, p. 3579-3582, 1981.

- [15] DUPONT. **Kapton polyimide film datasheet**. Wilmington, 2016.
- [16] LEY, Wilfried; WITTMANN, Klaus; HALLMANN, Willi (Eds.). **Handbook of space technology**. New York: John Wiley & Sons, 2009.
- [17] KAUDER, Lonny. **Spacecraft thermal control coatings references**. Hanover, MD: NASA Center for AeroSpace Information, 2005. (NASA/TP–2005–212792).
- [18] GROSSMAN, E.; GOUZMAN, I. Space environment effects on polymers in low earth orbit. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 208, p. 48-57, 2003.
- [19] HOLMES-SIEDLE, Andrew; ADAMS, Len. **Handbook of radiation effects**. New York: Oxford University Press, 1993.
- [20] LAGHARI, Javid R.; HAMMOUD, Ahmad N. A brief survey of radiation effects on polymer dielectrics. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 37, n. 2, p. 1076-1083, 1990.
- [21] DE VOORDE, Van; HUBERT, Marcel. **Effects of radiation on materials and components**. Geneva: European Organization for Nuclear Research, 1970. (TR- CERN--70-5).
- [22] SCHÖNBACHER, H.; STOLARZ-IZYCKA, A. **Compilation of radiation damage test data, Part I: cable insulating materials**. Geneva: Health and Safety Division, 1979. (TR- CERN 79-04).
- [23] BRANCATO, Emanuel L.; ALLARD, James G. Effects of electron irradiation on the electrical properties of Mylar. **Transactions of the American Institute of Electrical Engineers. Part III: Power Apparatus and Systems**, v. 76, n. 3, p. 1539-1545, 1957.
- [24] DEVER, Joyce A. **Low earth orbital atomic oxygen and ultraviolet radiation effects on polymers**. New York: Springer, 1991.
- [25] CHEN, Francis F.; VON GOELER, Schweickhard E. Introduction to plasma physics and controlled fusion volume 1: plasma physics. **Physics Today**, v. 38, p. 87, 1985.
- [26] BITTENCOURT, José A. **Fundamentals of plasma physics**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013.
- [27] NASSER, Essam. **Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics**. New York: Wiley-Interscience, 1971.
- [28] LIEBERMAN, Michael A.; LICHTENBERG, Alan J. **Principles of plasma discharges and materials processing**. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [29] ROTH, J. Reece. **Industrial plasma engineering: principles**. Boca Raton: CRC press, 1995. v. 1.
- [30] D'AGOSTINO, Riccardo et al. Low: temperature plasma processing of materials: past, present, and future. **Plasma Processes and Polymers**, v. 2, n. 1, p. 7-15, 2005.

- [31] KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159-172, 2000.
- [32] HELMERSSON, Ulf et al. Ionized physical vapor deposition (IPVD): a review of technology and applications. **Thin Solid Films**, v. 513, n. 1, p. 1-24, 2006.
- [33] ROSSNAGEL, S. M.; HOPWOOD, J. Magnetron sputter deposition with high levels of metal ionization. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 24, p. 3285-3287, 1993.
- [34] ELLIMAN, R. G.; WILLIAMS, J. S. Advances in ion beam modification of semiconductors. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 19, n. 1, p. 49-67, 2015.
- [35] WILLIAMS, J. S. Ion implantation of semiconductors. **Materials Science and Engineering: A**, v. 253, n. 1, p. 8-15, 1998.
- [36] ANDERS, André et al. (Ed.). **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: Wiley, 2000.
- [37] CONRAD, J. Radtke et al. Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials. **Journal of Applied Physics**, v. 62, n. 11, p. 4591-4596, 1987.
- [38] LIEBERMAN, Michael A. Model of plasma immersion ion implantation. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 7, p. 2926-2929, 1989.
- [39] ANDERS, André et al. Increasing the retained dose by plasma immersion ion implantation and deposition. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 102, n. 1-4, p. 132-135, 1995.
- [40] GUPTA, Dushyant. Plasma immersion ion implantation (PIII) process—physics and technology. **International Journal of Advancements in Technology**, v. 2, n. 4, p. 471-490, 2011.
- [41] KONDYURIN, Alexey; BILEK, Marcela. **Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space**. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- [42] SVIRIDOV, D. V. Ion implantation in polymers: chemical aspects. In: BELARUSIAN STATE UNIVERSITY. **Chemical problems of the development of new materials and technologies**. Minsk: BSU, 2003. p. 88-106.
- [43] VERDIN, D.; DUCK, M. J. Surface modifications to minimise the electrostatic charging of Kapton in the space environment. **Journal of Electrostatics**, v. 20, n. 1, p. 123-139, 1987.
- [44] BOUNOUH, Y. et al. Influence of  $\pi$ -bonded clusters on the electronic properties of diamond-like carbon films. **Diamond and Related Materials**, v. 2, n. 2-4, p. 259-265, 1993.
- [45] LOH, I. H.; OLIVER, R. W.; SIOSHANSI, P. Conducting polymers by ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 34, n. 3, p. 337-346, 1988.
- [46] ROBERTSON, J.; O'REILLY, E. P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. **Physical Review B Condens Matter**, v. 35, n. 6, p. 2946-2957, 1987.

- [47] BRUCK, S. D. Thermal degradation of an aromatic polypyromellitimide in air and vacuum III: pyrolytic conversion into a semiconductor. **Polymer**, v. 6, n. 6, p. 319-332, 1965.
- [48] UEDA, M. et al. Plasma immersion ion implantation experiments at the Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Brazil. **Surface and Coatings Technology**, v. 136, n. 1, p. 28-31, 2001.
- [49] PILLACA, E. J. D. M. et al. Study of plasma immersion ion implantation into silicon substrate using magnetic mirror geometry. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 24, p. 9564-9569, 2012.
- [50] UEDA, Mario et al. New method of plasma immersion ion implantation and also deposition of industrial components using tubular fixture and plasma generated inside the tube by high voltage pulses. **Review of Scientific Instruments**, v. 87, n. 1, p. 013902, 2016.
- [51] WU, Souheng. Calculation of interfacial tension in polymer systems. **Journal of Polymer Science: Polymer Symposia**, v. 34, n. 1, p. 19-30, 1971.
- [52] KAO, Kwan Chi. **Dielectric phenomena in solids**. San Diego, CA: Elsevier Academic press, 2004.
- [53] SEITZ, Frederick. On the theory of electron multiplication in crystals. **Physical Review**, v. 76, n. 9, p. 1376-1393, 1949.
- [54] IEDA, Masayuki. Dielectric breakdown process of polymers. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, n. 3, p. 206-224, 1980.
- [55] SHAO, Tao et al. Enhanced surface flashover strength in vacuum of polymethylmethacrylate by surface modification using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 7, p. 071607, 2014.
- [56] SILVA NETO, Lauro Paulo da. **Caracterização de dielétricos para sistemas de armazenamento de alta energia e de geração de RF em aplicações aeroespaciais**. 2012. 125 f. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento de Sistemas Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos
- [57] NETO, LP Silva; ROSSI, J. O.; SILVA, A. R. Characterization of dielectric properties of commercial ceramic capacitors for pulsed power applications. In: **Power Electronics Conference (COBEP), 2011 Brazilian**. IEEE, 2011. p. 347-351.
- [58] BERGER, L. Dielectric strength of insulating materials. **Carbon**, v. 1, p. 2-5, 2006.
- [59] SURYANARAYANA, Challapalli; NORTON, M. Grant. **X-ray diffraction: a practical approach**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013.
- [60] BANKS, Bruce A. et al. **Protection of solar array blankets from attack by low earth orbital atomic oxygen**. Cleveland, OH: NASA Lewis Research Center, 1985. (SEE A87-19826).
- [61] KLEIMAN, J.; TENNYSON, Roderick C. (Eds.). **Protection of materials and structures from the low earth orbit space environment: Proceedings of ICPMSE-3, Third**

International Space Conference, held in Toronto, Canada, April 25–26, 1996. Berlin: Springer Science & Business Media, 1999.

[62] REDDY, M. Raja; SRINIVASAMURTHY, N.; AGRAWAL, B. L. Atomic oxygen protective coatings for Kapton film: a review. **Surface and Coatings Technology**, v. 58, n. 1, p. 1-17, 1993.

[63] CARRERI, Felipe de Campos. **Estudo do processo de implantação iônica por imersão em plasma em dielétricos através de técnicas experimentais e de simulação computacional**. 2012. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.

[64] HERR, Joel L.; MCCOLLUM, Matthew B. **Spacecraft environments interactions: protecting against the effects of spacecraft charging**. Washington, DC: NASA, 1994. (NASA RP- 1354).

[65] LISBÃO, Abigail Salles. **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos: EdUFSCar, 2004.

[66] LI, Ruiqi et al. Damage effect of keV proton irradiation on aluminized Kapton film. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, n. 4, p. 482-489, 2008.

[67] LV, Mei et al. Effect of proton irradiation on the friction and wear properties of polyimide. **Wear**, v. 316, n. 1, p. 30-36, 2014.

[68] RATTA, Varun. **Crystallization, morphology, thermal stability and adhesive properties of novel high performance semicrystalline polyimides**. 1999. Thesis (PhD in Chemical Engineering) - Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.

[69] ZENG, D. W.; YUNG, K. C.; XIE, C. S. XPS investigation of the chemical characteristics of Kapton films ablated by a pulsed TEA CO<sub>2</sub> laser. **Surface and Coatings Technology**, v. 153, n. 2, p. 210-216, 2002.

[70] BEAMSON, Graham et al. **High resolution XPS of organic polymers**. New York: Wiley, 1992

[71] HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Principles and applications of inorganic chemistry**. New York: Harper Collins, 1993.

[72] GARG, Maneesha; QUAMARA, J. K. **FTIR analysis of high energy heavy ion irradiated kapton-H polyimide**. New Delhi: CSIR, 2007.

[73] LV, Mei et al. Structural changes and tribological performance of thermosetting polyimide induced by proton and electron irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 107, p. 171-177, 2015.

[74] SILVERSTEIN, Robert M. et al. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley & Sons, 2014.

[75] HAN, Seunghee et al. Polymer surface modification by plasma source ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 93, n. 2-3, p. 261-264, 1997.

- [76] KWOK, Daniel Y.; NEUMANN, August W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 81, n. 3, p. 167-249, 1999.
- [77] ADAMSON, Arthur W. et al. **Physical chemistry of surfaces**. New York: Wiley, 1967.
- [78] FU, Ricky KY et al. Surface modification of polymeric materials by plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 237, n. 1, p. 417-421, 2005.
- [79] TIAN, Xiubo et al. Charging of dielectric substrate materials during plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 187, n. 4, p. 485-491, 2002.
- [80] SMITH, A. Lee. Are group frequencies obsolete? **Applied Spectroscopy**, v. 41, n. 7, p. 1101-1105, 1987.
- [81] UL-HAQ, Saeed; RAJU, GR Govinda. Weibull statistical analysis of area effect on the breakdown strength in polymer films. In: ANNUAL REPORT CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, 2002, Cancun. **Proceedings...** Piscataway: IEEE, 2002. p. 518-521.
- [82] O'CONNOR, Patrick DT; O'CONNOR, Patrick; KLEYNER, Andre. **Practical reliability engineering**. New York: John Wiley & Sons, 2012.
- [83] KECECIOGLU, Dimitri. **Reliability engineering handbook**. Lancaster, PA: Desteck Publ., 1991. v. 1.
- [84] DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EdIPUCRS, 2007.
- [85] GOLDSTEIN, Joseph et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2012.
- [86] EATON, Peter; WEST, Paul. **Atomic force microscopy**. New York: Oxford University Press, 2010.
- [87] CULLITY, Bernard Dennis; WEYMOUTH, John W. Elements of X-ray diffraction. **American Journal of Physics**, v. 25, n. 6, p. 394-395, 1957.
- [88] ZAK, A. Khorsand et al. Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, p. 1399-1403, 2011.
- [89] BRUNDLE, C. Richard; EVANS, Charles A. **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films**. Stoneham, MA: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [90] NANOSCIENCE INSTRUMENTS. **How a Profilometer works**. Phoenix, AZ, 2017. Disponível em: <<http://www.nanoscience.com/technology/optical-profiler-technology/how-profilometer-works/>>. Acesso em: 09 set. 2017.

- [91] KOENIG, Jack L. **Spectroscopy of polymers**. Washington, DC: American Chemical Society, 1999.
- [92] KABZA, Konrad G.; GESTWICKI, Jason E.; MCGRATH, Jessica L. Contact angle goniometry as a tool for surface tension measurements of solids, using Zisman plot method. A physical chemistry experiment. **J. Chem. Educ**, v. 77, n. 1, p. 63, 2000.
- [93] YOUNG, Thomas. An essay on the cohesion of fluids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 95, p. 65-87, 1805.
- [94] NEUMANN, August Wilhelm et al. An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 49, n. 2, p. 291-304, 1974.
- [95] LI, D.; NEUMANN, A. W. A reformulation of the equation of state for interfacial tensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 137, n. 1, p. 304-307, 1990.
- [96] LI, D.; NEUMANN, A. W. Equation of state for interfacial tensions of solid-liquid systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 39, p. 299-345, 1992.
- [97] KWOK, Daniel Y.; NEUMANN, August W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 81, n. 3, p. 167-249, 1999.
- [98] KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. Wilhelm. Contact angle interpretation in terms of solid surface tension. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 161, n. 1, p. 31-48, 2000.
- [99] FOWKES, Frederick M. Dispersion force contributions to surface and interfacial tensions, contact angles, and heats of immersion. In: GOULD, R. F. (Ed.). **Contact angle, wettability, and adhesion**. Washington, DC: American Chemical Society, 1964. chap. 6, p. 99-111.
- [100] OWENS, Daniel K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, n. 8, p. 1741-1747, 1969.

## Apêndice A - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um dos instrumentos mais versáteis para o exame e análise das características microestruturais de objetos sólidos. O MEV permite o exame de uma área da superfície de um material por meio da irradiação de um feixe de elétrons finamente ajustado sobre a área em exame. Quando um feixe de elétrons incide na superfície do material, os tipos de sinais que são produzidos incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons *Auger*, raios X característicos e fótons de diversas energias. Esses sinais são obtidos de volumes de emissão específicos dentro da amostra e podem ser usados para caracterizar a amostra (composição, topografia superficial, cristalografia etc.). No MEV, os sinais de maior interesse são os elétrons secundários e os retroespalhados, uma vez que esses sinais variam de acordo com as variações na topografia de superfície do material. A emissão de elétrons secundários é confinada ao volume próximo à área de impacto do feixe de elétrons, o que permite a obtenção de imagens com altas resoluções, podendo-se chegar até resoluções melhores que 1 nm. A Figura A.1 apresenta um diagrama do volume de interação do feixe de elétrons com o material.

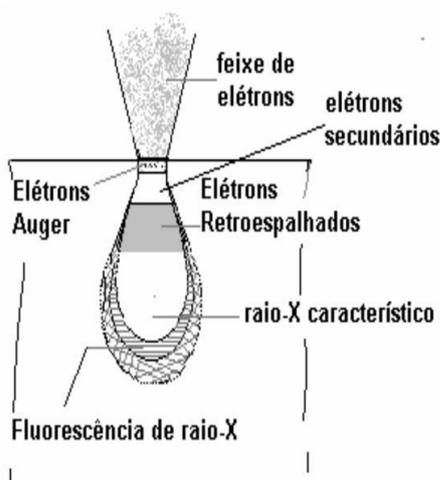


Figura A.1 – Volume de interação do feixe de elétrons com a localização dos sinais emitidos pela amostra. A forma do volume de interação depende da tensão de aceleração dos elétrons e do número atômico da amostra [84].

No MEV, o feixe de elétrons gerado é acelerado por um sistema de alta tensão entre anodo e catodo. Em seguida, o feixe é guiado por meio de um sistema de bobinas de deflexão, de modo a poder varrer toda a superfície da amostra segundo uma malha retangular. Os sinais oriundos da interação feixe-amostra são recolhidos por um detector e utilizados para modular o brilho de um monitor, o que permite a observação da amostra.

As imagens do MEV são obtidas com aspecto tridimensional devido à grande profundidade de campo e ao efeito de eliminação de sombras decorrente do contraste de elétrons secundários e retroespalhados. Os equipamentos MEV modernos permitem a obtenção de imagens com aumentos de até 600.000 vezes.

Um fenômeno importante da análise de polímeros por MEV é o chamado catodoluminescência. Quando um material isolante é bombardeado pelo feixe de elétrons, há a emissão de fótons de comprimento de onda na faixa do UV e da luz visível. Assim, alguns materiais isolantes apresentam fluorescência na faixa da luz visível quando analisados no MEV. Por esse motivo, a análise de materiais isolantes por meio desse tipo de microscopia normalmente exige a deposição prévia de um filme fino (10 a 50 nm) de um material condutor, como o carbono ou metais pesados (Au, Au/Pd, Pt) sobre a superfície da amostra antes da análise.

A diminuição da energia do feixe de elétrons é outro artifício para a obtenção de imagens por MEV de materiais isolantes. Nesse caso, há a vantagem da diminuição do risco do feixe de elétrons danificar a amostra, o que pode ocorrer com os polímeros, devido ao aquecimento excessivo do material pelo feixe de elétrons.

Outro fenômeno relevante quando se analisa amostras isolantes é o acúmulo de cargas decorrentes dos elétrons absorvidos pela amostra, uma vez que os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados somam menos do que a totalidade dos elétrons primários incidentes na amostra. Nesse caso, a metalização da amostra isolante ajuda a evitar o acúmulo de cargas.

### **Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)**

A Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) é uma ferramenta importante associada ao MEV para a caracterização qualitativa e semiquantitativa da composição elementar de uma amostra a partir da emissão de raios X que, como se pode ver pela Figura A.1, parte de uma camada mais profunda do volume de interação do feixe de elétrons.

A interação inelástica do feixe de elétrons com a amostra gera raios X através de dois mecanismos:

- i. Excitação de raios X *Bremsstrahlung*.
- ii. Ionização de camadas internas.

A excitação de raios X *Bremsstrahlung* decorre da desaceleração dos elétrons do feixe pela interação com os núcleos dos átomos da amostra, o que causa emissão de fótons de raios X. Os raios X assim produzidos constituem um espectro contínuo desde o raios X com energia zero até os raios X com energia igual a energia total do elétron incidente. Essa excitação cria um background na detecção de raios X pelo detector do MEV.

A ionização de camadas internas ocorre pela interação dos elétrons incidentes com os elétrons das camadas internas dos átomos da amostra. Com essa interação, um elétron de uma camada interna pode ser retirado de sua camada, deixando em seu lugar uma vacância. O átomo fica, assim, num estado excitado, e tende a voltar ao estado fundamental em apenas 1ps, através de uma série de transições permitidas dos elétrons de camadas externas. As energias dos elétrons das camadas externas são bem específicas para cada tipo de átomo, assim como a diferença de energia de transição de camadas mais externas para camadas mais internas. Essa diferença de energia pode ser liberada de duas maneiras:

- i. Processo Auger: transição não radioativa na qual a diferença de energia entre uma camada e outra pode ser transmitida para um elétron de camada mais externa, causando a emissão de um elétron, chamado elétron Auger, com energia cinética específica.
- ii. Processo de raios X característicos: fenômeno produzido pela excitação de camada interna pelos elétrons incidentes. Quando um elétron de uma camada interna transita para um nível de energia mais alto, a vacância na camada mais interna é preenchida por um elétron de um nível de energia mais alto, o que resulta na emissão de raios X característico com energia situada entre as dos níveis de energia nos quais o elétron transitou.

A quantidade de energia de cada camada varia de modo discreto, de acordo com o número atômico, e mesmo elementos com diferença de número atômico de apenas uma unidade apresentam diferenças significativas de energia entre camadas. Assim, os raios X

característicos emitidos pela amostra apresentam energia específica correspondente a cada elemento, o que faz com que um elemento possa ser identificado por seu pico de energia característico e seu teor ou concentração na amostra possa ser determinado a partir da intensidade integrada do pico.

## Apêndice B - Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

O princípio de funcionamento do MEV-FEG é o mesmo do MEV convencional. A diferença reside na fonte de feixe de elétrons.

No MEV convencional, a fonte de elétrons se baseia no efeito termiônico, ou seja, o material do catodo deve atingir uma temperatura suficientemente alta para que os elétrons no maior estado de energia, chamado de nível de Fermi, adquiram energia suficiente para superar a barreira de energia da função trabalho e escapar para o vácuo. Essas fontes termiônicas têm algumas desvantagens como baixo brilho, evaporação do material do catodo e desvio térmico durante a operação.

No MEV-FEG o catodo é usualmente um fio de cristal simples de tungstênio construído com uma ponta extremamente fina. Com isso, o catodo é capaz de produzir um feixe de elétrons extremamente fino e com controle preciso de energia. A fonte de elétrons é dita por emissão de campo porque um campo elétrico maior que  $10^7$  V/m faz com que elétrons de alta energia sejam emitidos, em um ambiente de ultra alto vácuo ( $< 10^{-9}$  mbar), do filamento de tungstênio, cuja ponta pode ser tão pequena quanto 10 nm. Um campo elétrico tão elevado aplicado sobre uma ponta tão reduzida faz com que a barreira de potencial para os elétrons se torne estreita em largura e reduzida em altura devido ao efeito Schottky. Essa barreira estreita permite que os elétrons ‘tunelem’ diretamente através da barreira e deixem o catodo sem necessitar de qualquer energia térmica que os levem a vencer a barreira da função trabalho. No MEV-FEG pode-se obter uma densidade de corrente no catodo da ordem de  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>, o que é muitas ordens de grandeza maior que as densidades de corrente usuais obtidas em catodos de tungstênio aquecido, da ordem de 3 A/cm<sup>2</sup> [85].

A ponta do catodo é recoberta com uma fina camada de metal refratário de elevada temperatura de fusão (p. ex. óxido de zircônio) para aumentar a condutividade elétrica do emissor de elétrons.

Como o feixe de elétrons do MEV-FEG apresenta um diâmetro muito menor, mais coerente e com densidade de corrente muito maior do que as dos emissores termiônicos convencionais, o MEV-FEG apresenta melhor relação sinal-ruído, maior brilho e, conseqüentemente, melhor resolução espacial das imagens.

## Apêndice C - Microscopia de Força Atômica (AFM)

Um equipamento AFM não forma a imagem por meio da focalização de um feixe de luz ou de elétrons na superfície da amostra. Microscópios óticos e eletrônicos geram imagens ampliadas em duas dimensões, ou seja, no plano horizontal da superfície do objeto em análise, mas não fornecem nenhuma informação imediata sobre a dimensão vertical da superfície de um objeto, como a altura e profundidade do relevo de sua superfície.

Um AFM é um instrumento de imageamento mecânico que mede a topografia tridimensional bem como propriedades físicas de uma superfície por meio de uma ponta (*tip*), com diâmetro menor que 50 nm, posicionada muito próxima da superfície de modo a poder interagir com os campos de força presentes na superfície. Uma vez na posição de interação elétrica com a superfície, a ponta corre através da superfície, de modo que a força na ponta seja constante. Uma imagem da superfície é, então, reconstruída por meio da monitoração precisa do movimento da ponta à medida que ela varre a superfície horizontal e verticalmente (*raster-like pattern*), escaneando uma área, em geral, menor que  $100 \mu\text{m}^2$ . A magnificação das imagens obtidas por AFM podem chegar a 100.000.000 nos eixos x e y.

A técnica AFM possibilita a obtenção de imagens horizontais que vão desde aquelas obtidas pela microscopia ótica até aquelas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). E a técnica pode ser também comparada aos perfilômetros mecânicos em medidas no eixo vertical. A Figura C.1 mostra a comparação entre os diversos tipos de microscopias e perfilometrias.

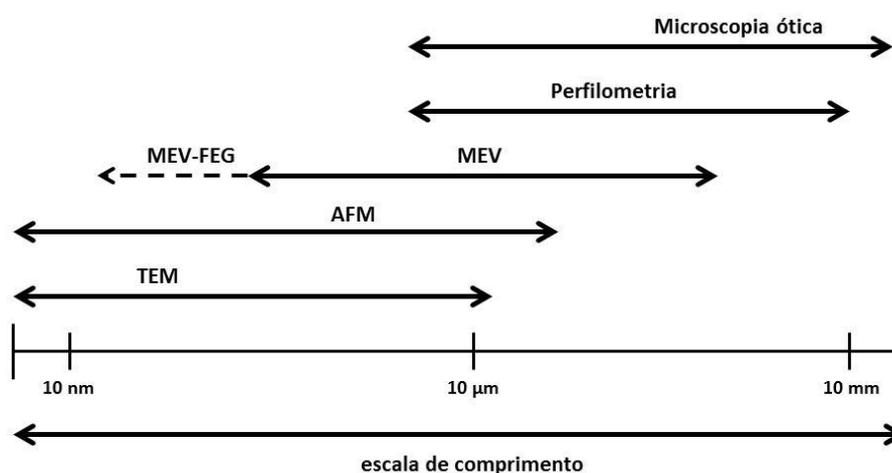


Figura C.1 – Comparação da escala de comprimento de várias técnicas de microscopia [86].

O equipamento AFM é relativamente simples, de custo baixo em comparação com equipamentos MEV e TEM, não trabalha em vácuo e não exige a preparação da amostra antes da inspeção.

Os três conceitos básicos ligados à operação do AFM são os transdutores piezelétricos, os transdutores de força ou sensores de força e o controle de realimentação. Basicamente, os transdutores piezelétricos movem a ponta sobre a superfície da amostra e o controle de realimentação realimenta o sinal dos transdutores de força aos transdutores piezelétricos de modo a manter constante a força entre a ponta e a superfície da amostra.

Os transdutores piezelétricos são transdutores que convertem o potencial elétrico em movimento mecânico. Tipicamente, o coeficiente de expansão de um dispositivo piezoelétrico simples é da ordem de 0,1 nm por volt aplicado, de modo que uma tensão de excitação de 2 V fará o material expandir 0,2 nm, ou seja, aproximadamente o diâmetro de um átomo. Este controle preciso de movimentos nanoscópicos é que permite o uso de materiais piezelétricos no controle do movimento do sensor do AFM, constituído da ponta e de uma haste, chamada cantilever, onde a ponta é colocada, como mostrado na Figura C.2.

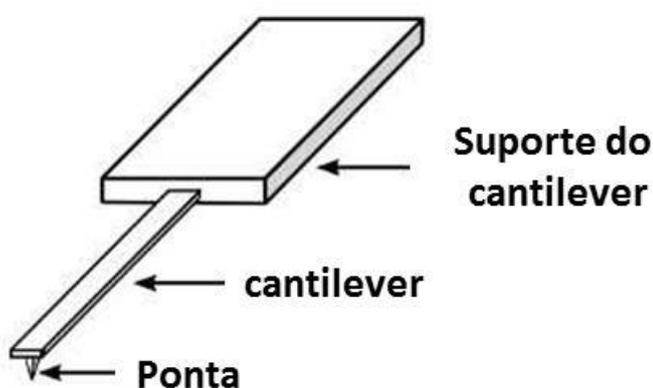


Figura C.2 – Desenho esquemático do sensor de um equipamento AFM, constituído de uma ponta integrada numa haste (cantilever) [86].

A força entre o sensor do AFM e a superfície é medida por meio de um transdutor de força. Quando o sensor entra em contato com a superfície, a tensão de saída do transdutor aumenta de modo monotônico. Tais transdutores são construídos para medir forças tão pequenas quanto 10 pN. Num equipamento AFM, o transdutor de força é um cantilever com uma ponta integrada (sensor) e um nivelador ótico.

O controle de realimentação recebe o sinal dos transdutores de força e o utiliza para regular a distância ponta-amostra mantendo a força de interação entre elas no valor

estabelecido. Caso o sensor do AFM registre um aumento da força de interação ponta-amostra (por exemplo, se durante a varredura a ponta encontra uma partícula na superfície), o sistema de realimentação faz os transdutores piezelétricos moverem o sensor para mais longe da superfície. Reciprocamente, se o transdutor de força registra uma diminuição na força, o sensor é movimentado em direção à superfície da amostra.

A Figura C.3 apresenta o diagrama de blocos da operação de um equipamento AFM.

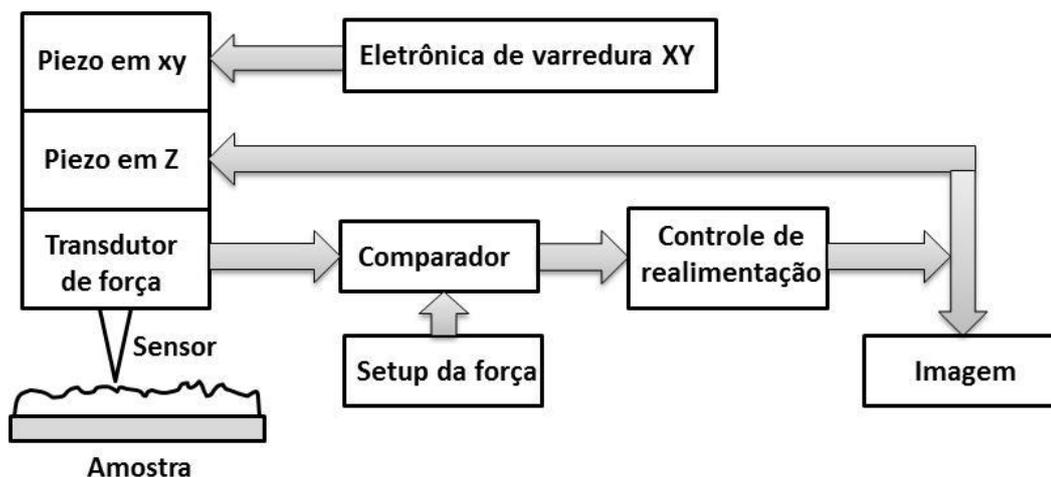


Figura C.3 – Diagrama de bloco da operação de um equipamento AFM [86].

Os transdutores ou sensores de força em um AFM devem ser capazes de medir forças muito pequenas. Para que se possa utilizar um sensor muito pequeno, a força aplicada deve ser pequena, de modo que a pressão possa ser baixa o suficiente para não provocar a quebra do sensor. Os niveladores óticos são hoje quase que universalmente utilizados como sensores de força nos equipamentos AFM. O princípio de funcionamento do nivelador ótico é mostrado na Figura C.4.

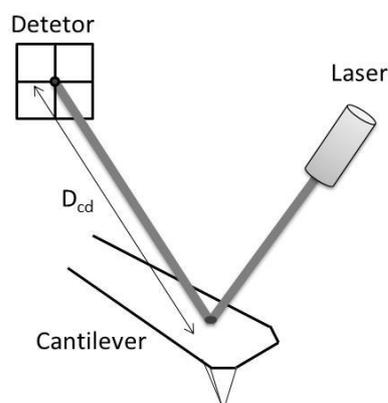


Figura C.4 – Diagrama esquemático de um sensor do tipo nivelador ótico utilizado em equipamentos AFM [86].

Um feixe de laser é refletido na parte de trás de um cantilever refletivo e o feixe refletido incide num fotodetector de quatro quadrantes. Quando a ponta, integrada na parte frontal do cantilever, interage com a superfície da amostra, a luz refletida pelo cantilever sofre alteração no seu percurso. A força é, então, medida pela monitoração da mudança na luz detectada pelos quatro quadrantes do fotodetector. Como a distância cantilever-detector ( $D_{cd}$ ) é grande, um leve movimento no cantilever causa uma grande mudança na posição na qual o laser incide no detector.

No AFM há dois modos de obter as imagens, chamados modos de varredura ou de operação e que se referem, fundamentalmente, à distância mantida entre a sonda e a superfície da amostra e também às formas de movimentar a sonda sobre a superfície. Os dois modos são [86]:

- i. **Modo de contato:** quando a ponta está longe da superfície da amostra, não há força entre a ponta e a amostra e o cantilever tem deflexão nula. À medida que o cantilever se aproxima da superfície, ele sente inicialmente uma força atrativa que torna a ponta instável até que ela entre em contato com a amostra, como se ‘grudasse’ na superfície. Se o instrumento continua a empurrar a ponta em direção à superfície, a força de interação passa de atrativa para repulsiva, de modo que a ponta passa a exercer uma força sobre a amostra e esta uma força oposta sobre a ponta. Se a direção do movimento do cantilever é invertida, a interação passa novamente ao regime atrativo e a ponta permanece na superfície até que a instabilidade ocorra de novo e a ponta ‘desgrude’ da superfície. É dentro do regime repulsivo que o imageamento no modo de contato ocorre. Nesse modo, a ponta da sonda está sempre tocando a amostra, de modo que, neste modo, a superfície da amostra pode ser alterada ou mesmo danificada pela ponta. Portanto, este modo é sensível à natureza da amostra. A grande vantagem do modo de contato é a alta resolução obtida na imagem.
- ii. **Modos oscilantes:** neste modo, o cantilever é oscilado tipicamente em sua frequência de ressonância. Quando a sonda oscilante se aproxima da amostra, a oscilação muda em função da interação entre a sonda e o campo de força da amostra. O efeito é o de um amortecimento na oscilação do cantilever, o que leva a uma redução na frequência e amplitude de oscilação. A oscilação é monitorada pelo transdutor de força (nivelador ótico na maioria dos AFMs), e o sistema de varredura ajusta a altura em  $z$  através do sistema de realimentação para manter a sonda a uma distância fixa da amostra, como no modo de contato. A escolha de amplitudes de oscilação grandes ou pequenas tem

um importante efeito prático. Pequenas oscilações possibilitam manter o cantilever apenas no regime atrativo. Essa técnica é algumas vezes conhecida como **modo de não contato**. Grandes oscilações do cantilever levam ao modo de contato intermitente, uma vez que a interação ponta-amostra é levada da região de não interação, passando pela região de interação atrativa, para a região de interação repulsiva e vice-versa, alternadamente. O modo de não contato exige o uso de forças menores entre a ponta e a amostra e é adequado quando se analisa amostras que possam ser sensíveis ao modo de contato, como na inspeção de polímeros, por exemplo.

As principais aplicações da técnica AFM de interesse neste trabalho estão ligadas às medidas topográficas, dentre elas:

- i. Medidas de rugosidade superficial. A rugosidade pode afetar a adesão de outros materiais sobre a superfície, as propriedades óticas, a energia de superfície e outras propriedades relevantes.
- ii. Área superficial obtida em função de sua rugosidade.

O tratamento 3IP frequentemente enrugam a superfície do material tratado devido ao *sputtering*. Esse enrugamento é, em geral, pequeno, mas pode afetar significativamente muitas propriedades do material tratado. A medida mais comum de rugosidade superficial é a rugosidade média (*Ra*).

## Apêndice D - Difração de Raios X (DRX)

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Röntgen. Sabemos hoje que os raios X são um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 0,1 e 100 Å. Os raios X que são usados em difração cristalográfica apresentam comprimento de onda na faixa de 0,5 a 2,5 Å. Esse tipo de radiação é produzido quando qualquer partícula carregada e com suficiente energia cinética é rapidamente desacelerada. Elétrons são usualmente usados para gerar raios X. Durante a desaceleração de elétrons sobre um alvo, produz-se um espectro contínuo de raios X em vários comprimentos de onda. Se a tensão que dá origem aos elétrons é alta o suficiente, ou seja, se os elétrons possuem energia cinética suficiente, sobre a distribuição contínua do espectro de raios X aparecem linhas características estreitas sobrepostas ao espectro contínuo e referidas como *K*, *L*, *M* etc. na ordem crescente de comprimento de onda. Todas essas linhas juntas formam o espectro característico do metal alvo utilizado para parar os elétrons. Comumente, apenas as linhas *K* são adequadas para serem usadas na difração de raios X, já que as linhas de comprimento de onda mais longo são facilmente absorvidas. Existem várias linhas no conjunto *K*, mas apenas as três mais fortes são observadas em um trabalho normal de difração, chamadas  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  e  $K\beta_1$ . A escolha do comprimento de onda mais intenso, o  $K\alpha$ , seleciona um comprimento de onda  $\lambda$  bem definido para ser usado na técnica de difração de raios X [87].

As linhas características de raios X foram descobertas por W. H. Bragg e sistematizadas por H. G. Moseley.

Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos arranjados em um padrão periódico em três dimensões. Como os cristais são compostos de átomos regularmente espaçados, cada átomo pode se constituir num centro de espalhamento de ondas de raios X. Sabemos que os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda aproximadamente igual à distância interatômica em um cristal, o que faz com que os raios X possam sofrer difração ao passar pela estrutura cristalina. A difração ocorre essencialmente pela existência de certa relação de fase entre duas ou mais ondas. Tendo-se duas ondas A e B de amplitudes idênticas e iguais a 1, originadas no mesmo ponto, e inicialmente em fase, se as ondas percorrem distâncias diferentes, chegando a um mesmo ponto no destino, elas são levadas a apresentar uma diferença de fase e a introdução dessa diferença de fase produz uma mudança na soma das amplitudes das ondas. E quanto maior a diferença do trajeto maior a diferença de fase. Se a diferença no trajeto é exatamente de um comprimento de onda, ou de

um múltiplo inteiro do comprimento de onda, a soma das amplitudes das ondas no destino será igual a 2, sendo menor que 2 quando a diferença no trajeto é menor que um comprimento de onda ou é um valor não inteiro do comprimento de onda, e zero quando a diferença é de exatamente 0,5 comprimento de onda. Assim, um feixe de ondas difratado pode ser definido como um feixe de ondas composto de um grande número de ondas espalhadas que se reforçam mutuamente [87].

Sabe-se que átomos espalham raios X em todas as direções. O espalhamento de raios X pelos átomos é, de muitas maneiras, similar ao espalhamento da luz visível por partículas de poeira no ar. Se o espalhamento de raios X ocorre em todas as direções, em algumas dessas direções o feixe espalhado estará completamente em fase, com as ondas reforçando umas as outras para formar um feixe de difração [87].

Se duas ondas de raios X incidem nos átomos  $O$  e  $G$  de um plano de átomos de uma estrutura cristalina, como mostrado na Figura D.1, elas estarão em fase, após serem espalhadas, se a diferença de distância percorrida pelas duas ondas for um múltiplo inteiro do comprimento de onda, ou seja, se:

$$FG + GH = n. \lambda \quad (\text{D.1})$$

Da Figura D.1, vemos que:

$$FG = GH = d \text{ sen } \theta \quad (\text{D.2})$$

Substituindo a Eq. (D.2) na Eq. (D.1), temos:

$$\boxed{2d \text{ sen } \theta = n. \lambda} \quad (\text{D.3})$$

A Eq. (D.3) é conhecida como Lei de Bragg.

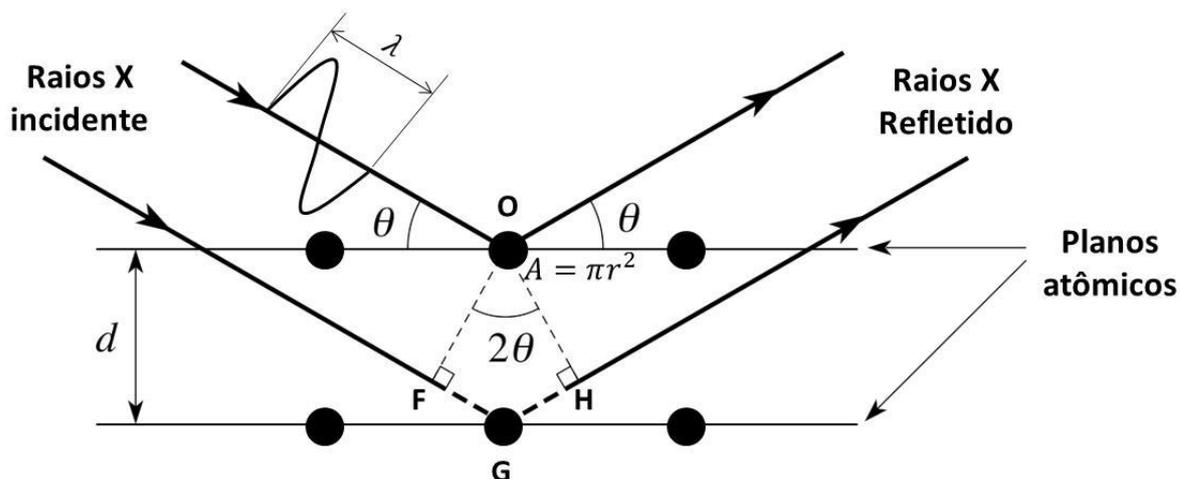


Figura D.1 – Diagrama esquemático de difração de raios X em dois átomos de dois planos atômicos diferentes para ilustrar a lei de Bragg [87].

Experimentalmente, a lei de Bragg pode ser usada de dois modos:

- Análise estrutural:** Conhecendo-se o comprimento de onda  $\lambda$  dos raios X e medindo o ângulo  $\theta$ , pode-se determinar o espaçamento  $d$  dos vários planos atômicos em um cristal.
- Espectroscopia de raios X:** usando-se um cristal com planos de espaçamento  $d$  conhecido, pode-se medir  $\theta$  e, assim, determinar o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação utilizada.

Neste trabalho estamos interessados na aplicação da difração de raios X como meio de análise química de materiais, uma aplicação direta da análise estrutural que decorre da lei de Bragg.

Uma dada substância, quando irradiada com raios X, sempre produz um padrão de difração característico, esteja a substância presente em estado puro ou como constituinte de uma mistura. A análise qualitativa do material quanto a uma particular substância é possível através da identificação do padrão de difração característico daquela substância. A análise quantitativa também é possível porque as intensidades das linhas de difração devido a um constituinte da mistura dependem da proporção daquele constituinte na mistura.

A análise de difração de raios X revela a presença de uma substância num material como ela é realmente e não somente através de seus elementos constituintes, como se obtém por meio da técnica EDS ou por meio de análises químicas ordinárias. Assim, essa técnica

permite analisar uma liga de aço-carbono, por exemplo, e identificar as fases presentes (austenita, martensita, ferrita etc.) formadas pelas diferentes quantidades e diferentes estruturas dos átomos e suas quantidades [87].

Cristais simples apresentam textura (distribuição das orientações cristalográficas de uma amostra policristalina) máxima e são ditos anisotrópicos. Por outro lado, na difração de pó, todas as possíveis orientações cristalinas são representadas igualmente numa amostra em pó, dita ser assim isotrópica. O padrão de pó de uma substância é característico daquela substância e se constitui em uma ‘impressão digital’ por meio da qual a substância pode ser identificada. Todo padrão de pó é caracterizado por um conjunto de posições  $2\theta$  e um conjunto de linhas de intensidades relativas [87].

A Figura D.2 mostra um gráfico típico de padrão de difração de raios X. Cada pico representa a difração do feixe de raios X num determinado plano cristalino identificado pelos índices de Miller ( $hkl$ )

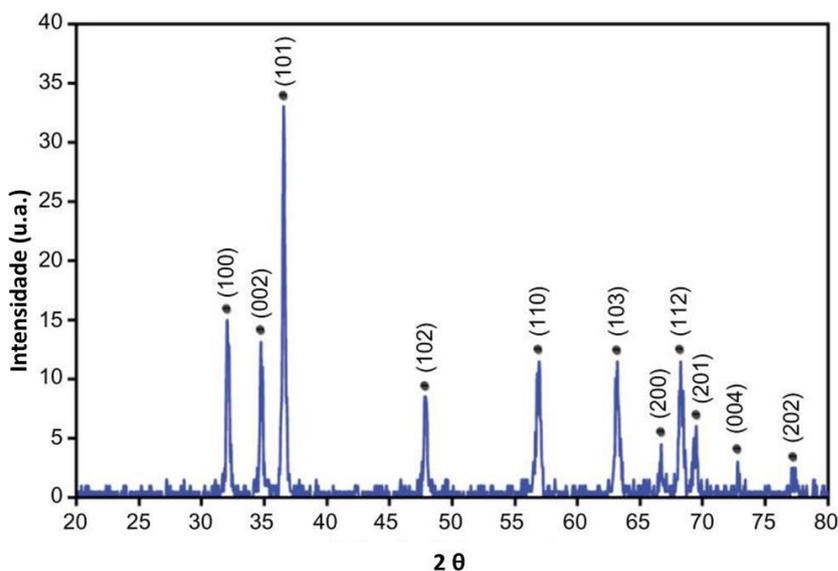


Figura D.2 – Padrão de difração de raios X de nanopartículas de óxido de zinco [88].

Nos difratômetros de raios X atuais, o equipamento faz a varredura do ângulo  $2\theta$  de acordo com a faixa pré-definida pelo operador e registra a intensidade do sinal de acordo com as diversas orientações dos planos cristalinos. Uma vez obtido o difratograma da amostra, os equipamentos mais modernos possuem softwares que permitem a comparação das linhas do difratograma obtido com um banco de dados de difratogramas da maior parte das substâncias

e compostos conhecidos. Desse modo, podem-se identificar as substâncias presentes em sua amostra.

## Apêndice E - Perfilometria Ótica

A rugosidade de uma superfície tem impacto direto nos resultados de muitos tipos de tratamentos de superfície. Ela afeta o coeficiente de fricção, a aderência, a molhabilidade e outras propriedades mecânicas de materiais.

Dois parâmetros de rugosidade de superfície comumente usados são a rugosidade média  $R_a$  e a rugosidade quadrática média  $R_{ms}$ . Para  $N$  medidas de altura  $z$  e média  $\bar{z}$ , a rugosidade média é o desvio médio das medidas de altura:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - \bar{z}| \quad (\text{E.1})$$

E a rugosidade quadrática média é o desvio padrão:

$$R_{ms} = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2 \right]^{1/2} \quad (\text{E.2})$$

Um modo de medir a rugosidade de uma superfície é por meio de perfilômetros, que podem ser mecânicos ou óticos.

Perfilômetros mecânicos, usualmente conhecidos como *stylus*, varrem a superfície da amostra com uma caneta diamantada. Nenhuma preparação da amostra é necessária. O traço da varrida da caneta sobre a amostra é armazenado eletronicamente. A força na caneta pode ser ajustada até alguns miligramas de modo a não danificar superfícies sensíveis. Regiões pequenas da amostra podem ser focalizadas previamente com o uso de um microscópio ótico ou uma câmera. Os valores de  $R_a$  e de  $R_{ms}$  podem ser calculadas automaticamente a partir dos dados armazenados.

Perfilômetros óticos podem ser usados para medir características de superfície sem contato mecânico. A luz refletida pela superfície de interesse interfere com a luz de uma superfície de referência opticamente plana. Desvios no padrão de franja produzido pela interferência são relacionados a diferenças de altura na superfície. O interferômetro pode ser movido para quantificar os desvios. O equipamento pode fornecer também informação tridimensional se uma matriz de imagem for utilizada, ao invés de apenas uma linha de varredura.  $R_a$  e  $R_{ms}$  podem ser calculadas por computador a partir dos dados armazenados

para cada linha escaneada. Perfilômetros óticos podem produzir um mapa superficial tridimensional detalhado da área de teste com resolução de altura em angstroms [89].

A Figura E.1 mostra o diagrama esquemático de um perfilômetro ótico baseado em interferometria de luz.

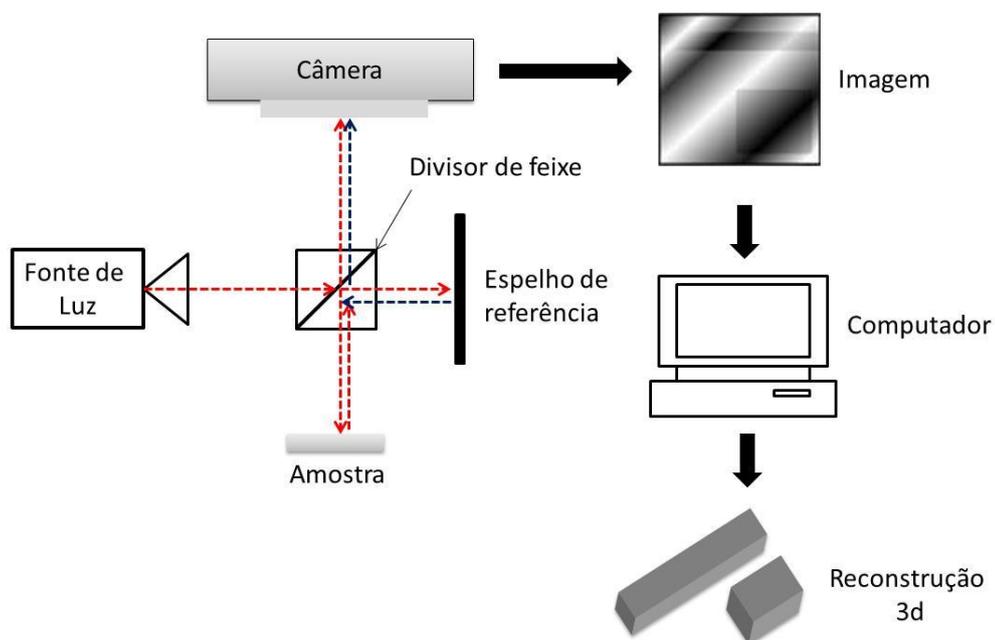


Figura E.1 – Diagrama esquemático de um perfilômetro interferométrico. Adaptado de [90].

## Apêndice F - Espectroscopia Raman

Moléculas e cristais vibram com frequências determinadas pela massa dos átomos que os compõem e pela intensidade das forças que ligam as diversas moléculas e átomos. Moléculas e cristais diatômicos possuem apenas uma frequência vibracional fundamental, ainda que, no caso dos cristais, os detalhes sejam mais complicados. Para moléculas não lineares o número possível de movimentos vibracionais é  $3n-6$  e para cristais é  $3n-3$ , onde  $n$  é o número de átomos na molécula ou na célula unitária primitiva de um cristal. As frequências de vibrações moleculares e nos cristais se situam na faixa de  $10^{12}$  a  $10^{14}$  Hz, o que as coloca na região do infravermelho do espectro eletromagnético. O acoplamento entre a radiação no infravermelho e a estrutura eletrônica de uma ligação química produz a absorção no espectro de infravermelho, o que se constitui num método de observação das vibrações em uma molécula e em um cristal [89].

O espectro Raman surge de um acoplamento indireto da radiação de alta frequência (usualmente luz visível, mas também o ultravioleta e o infravermelho próximo) com as nuvens de elétrons envolvidas nas ligações químicas. Tanto a absorção de IR quanto a espectroscopia Raman pode ser usada para se determinar o espectro vibracional dos materiais, mas os processos envolvidos e as regras de seleção que determinam quais modos vibracionais são excitados são diferentes, de modo que as duas espectroscopias são consideradas como técnicas complementares já que ambas são meios de caracterização sensíveis aos arranjos atômicos e às ligações químicas presentes no material.

A espectroscopia Raman é, essencialmente, uma ferramenta de caracterização estrutural. O espectro Raman é mais sensível aos comprimentos, forças e arranjos das ligações em um material do que à sua composição química. O espectro Raman de um cristal responde mais aos detalhes de defeitos e desordens do que a traços de impurezas e imperfeições químicas decorrentes dessas impurezas [89].

No espalhamento Raman, faz-se com que um feixe de luz monocromático intenso incida sobre a amostra. O campo elétrico da radiação incidente distorce as nuvens de elétrons que compõem as ligações químicas na amostra. Com isso as nuvens de elétrons armazenam um pouco de energia. Quando o campo se inverte devido à passagem da onda, a nuvem de onda distorcida relaxa e a energia armazenada é irradiada de volta. Mesmo que a onda incidente seja polarizada, ou seja, possua o campo elétrico orientado em uma direção específica com relação à amostra, o feixe espalhado é irradiado de volta em todas as direções,

numa grande variedade de geometrias de espalhamento. A maior parte da energia armazenada é irradiada de volta na mesma frequência da luz incidente. Esta componente é conhecida como espalhamento Rayleigh e dá origem a uma linha central bastante forte no espectro de espalhamento, como mostrado na Figura F.1.

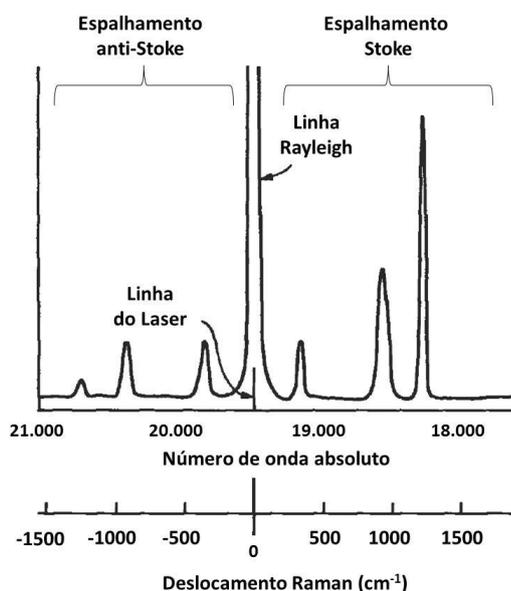


Figura F.1 – Exemplo esquemático de espectro de espalhamento Raman mostrando a linha Rayleigh e os espalhamentos Raman Stoke e anti-Stoke. A maioria dos espectrômetros Raman apresenta a diferença de frequência (número de onda) diretamente, definindo a frequência de excitação como zero, uma vez que as frequências vibracionais são medidas pela diferença entre as frequências da linha Raman e da linha Rayleigh [89].

Entretanto, uma pequena parte da energia armazenada nas nuvens de elétrons é transferida para a amostra, excitando os modos vibracionais. As energias vibracionais são retiradas da energia do feixe incidente e, com isso, aparecem no espectro de espalhamento bandas laterais de baixa intensidade e em frequências menores que a do raio incidente, chamadas espalhamento Stoke. Este espalhamento constitui um processo Raman que excita as vibrações moleculares e nos cristais.

O processo contrário também ocorre. Vibrações existentes no material, excitadas por processos térmicos, podem ser eliminadas pelo acoplamento com o feixe incidente e podem ter suas energias somadas à energia do laser original. Nesse caso aparecem no espectro de espalhamento algumas bandas laterais de baixa intensidade em números de onda maiores,

chamadas de espalhamento anti-Stoke. Este espalhamento se constitui num processo Raman que anula vibrações moleculares e nos cristais.

Os dois espectros são imagens espelhadas em lados opostos da linha Rayleigh. Entretanto, como o espalhamento anti-Stoke depende da existência de vibrações termicamente ativadas, as intensidades do espalhamento anti-Stoke são muito dependentes da temperatura, o que não ocorre com o espalhamento Stoke. Assim, o espalhamento anti-Stoke é raramente medido.

O efeito Raman é extremamente fraco. O espalhamento Rayleigh de amostras opticamente transparentes é da ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  da intensidade da linha de excitação. O espalhamento Raman é da ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  da intensidade da linha Rayleigh [89].

Um equipamento Raman consiste basicamente de uma fonte de laser, comumente obtido de íons de gás argônio com linhas em 488 nm e 514,5 nm (laser de He-Ne em 632,8 nm e laser vermelho de criptônio em 647,1 nm também são utilizados). A luz do laser é polarizada por um polarizador, de modo a controlar a orientação da polarização da luz em relação à amostra. Em seguida existe um focalizador que focaliza a luz do laser sobre a amostra e coleta a luz espalhada, colocando-a em foco na entrada de um monocromador, que separa a luz espalhada elasticamente da separada inelasticamente, reduzindo a luz dispersa ao máximo. Fotomultiplicadores são usados como fotodetectores. Os dados de intensidade e frequência dos sinais espalhados são enviados a um computador que pode apresentar os dados por meio de softwares bastante sofisticados [89].

O espectro Raman de materiais é composto de um padrão de linhas relativamente estreitas ( $1$  a  $5\text{ cm}^{-1}$ ). A escala de número de onda da maioria das vibrações se localiza entre  $50\text{ cm}^{-1}$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$ , com algumas vibrações moleculares chegando a  $3500\text{ cm}^{-1}$ . O espectro é rico em informações e pode ser usado como assinatura para identificação de materiais desconhecidos, através de comparação direta do espectro obtido com espectros disponíveis em banco de dados.

A espectroscopia Raman é sensível ao ordenamento dos arranjos de estruturas cristalinas. Defeitos e desordens estruturais em um cristal levam ao alargamento das linhas Raman em comparação com as respectivas estruturas ordenadas.

A espectroscopia Raman é particularmente útil na caracterização de filmes e camadas de materiais, uma vez que é um método não destrutivo e sensível à espessura de filmes de até algumas dezenas de nm [89].

A escolha da espectroscopia Raman para a análise da composição química e da estrutura de polímeros é baseada na alta sensibilidade do efeito Raman a certos grupos

químicos apolares. Nos polímeros esses grupos são constituídos, basicamente, de ligações simples e duplas entre átomos de carbono, ligações que praticamente não aparecem ou aparecem de modo muito fraco na espectroscopia de infravermelho. As frequências Raman características desses grupos têm sido extensamente analisadas e tabuladas. Uma das aplicações da espectroscopia Raman é a determinação da configuração e conformação de cadeias poliméricas no estado sólido. Quando as moléculas apresentam simetria, essa simetria restringe os tipos de modos vibracionais que podem ser observados pelo espectro Raman.

Para polímeros com ligações da espinha principal do tipo C – C, os espectros Raman são dominados por pronunciadas linhas que se originam do esqueleto da cadeia, ou seja, das ligações C – C. Os modos de vibração das ligações C – C são sensíveis à conformação da cadeia porque eles são altamente acoplados, e qualquer alteração no arranjo da cadeia fará variar esse acoplamento o que, por sua vez, causará deslocamento das frequências vibracionais. [91].

O espectro Raman de anéis e compostos aromáticos é intenso e altamente sensível à substituição de um determinado elemento no anel. O espalhamento Raman de vários grupos funcionais presentes na poliimida, tais como C – N e C – O é forte e bastante específico e pode ser útil na avaliação do tratamento 3IP da poliimida.

Um dos principais problemas da espectroscopia Raman é a fluorescência, o que ocorre quando a linha de excitação é parcialmente absorvida e reemitida. A fosforescência é a luminescência que é emitida por um período de tempo considerável (de milissegundos a segundos) após a excitação. A principal limitação da espectroscopia Raman na região visível é a fluorescência, o que faz com que o espectro Raman não possa ser obtido em muitos casos devido à cortina de fluorescência que o esconde. Na excitação na região do visível, 95% dos polímeros não são acessíveis à análise Raman devido à predominância da fluorescência [91].

## **Apêndice G - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

O método mais amplamente utilizado para a identificação das frequências de vibrações das ligações químicas entre átomos em um sólido é a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), um método de análise rápido, barato e não destrutivo.

Em linhas gerais, a análise por espectroscopia de infravermelho determina mudanças na intensidade de uma radiação na faixa de IR, em função do comprimento de onda ou frequência, após a interação da radiação com a amostra. No equipamento de caracterização por IR o elemento central é o espectrofotômetro, cuja função é dispersar a luz de uma fonte de IR de banda larga e medir sua intensidade em cada frequência. A razão da intensidade antes e depois da interação da luz com a amostra é determinada, gerando um gráfico de intensidade versus frequência, chamado de espectro de IR.

Nos espectrômetros mais modernos, um interferômetro de Michelson é incorporado como elemento de dispersão da radiação. Todas as frequências emitidas pelo interferômetro seguem o mesmo caminho óptico, mas diferem no tempo no qual são emitidas. Nesse sistema, chamado de temporalmente dispersivo, a saída intensidade-tempo do interferômetro deve ser submetida a uma transformada de Fourier para ser convertida no espectro IR convencional intensidade-frequência. Assim, esses tipos de espectrômetros são chamados de espectrômetros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia FTIR tem dominado o campo da espectroscopia por IR devido a suas vantagens, tais como elevada razão sinal-ruído, melhor resolução, melhor precisão no comprimento de onda e menor tempo na aquisição de dados.

### **Princípio Básico da Espectroscopia de Infravermelho [89, 91]**

Os espectros vibracionais de IR e Raman resultam das interações dos movimentos vibracionais das moléculas com a radiação eletromagnética. Se imaginarmos as interações vibracionais entre as moléculas pelo modelo do oscilador harmônica simples e desconsiderarmos as contribuições eletrônicas, cada molécula terá uma energia interna de vibração que pode ser expressa em termos das coordenadas e das forças de ligação de seus átomos constituintes. Conforme mostrado no Apêndice F, uma molécula não linear com  $n$  átomos possui  $3n-6$  graus de liberdade, ou seja, sua energia vibracional total pode ser

imaginada como consistindo da interação de  $3n-6$  coordenadas generalizadas que descrevem completamente o movimento interno da molécula. É como se tivéssemos um sistema de vários osciladores harmônicos fracamente acoplados e a energia total da molécula fosse composta de uma energia interna fundamental (energia potencial da molécula em estado de equilíbrio), de contribuições à energia fundamental das bandas de vibrações coletivas fundamentais e de contribuições de ordem superiores como combinações, diferenças e harmônicos superiores de bandas. Assim, poderíamos decompor a molécula (conjunto de osciladores harmônicos acoplados) numa coleção de osciladores harmônicos independentes que seriam os modos normais da molécula. Modos normais são definidos como modos de vibração onde os respectivos movimentos atômicos dos átomos estão em “harmonia”, isto é, eles atingem os máximos e mínimos de deslocamento ao mesmo tempo. Esses modos normais podem ser expressos em termos de estiramentos e ângulos de deformação das ligações.

Um modo de vibração em uma molécula dá origem a uma absorção (ou emissão) de IR ressonante da radiação eletromagnética apenas quando a transição é induzida pela interação do vetor campo elétrico  $\vec{E}$  do feixe incidente com o momento de dipolo elétrico da molécula,  $\mu_i$ , o que significa que o momento de dipolo dinâmico do iésimo modo é diferente de zero. Como as moléculas consistem de átomos mantidos juntos por forças de valência e esses átomos vibram em função da energia térmica, cada molécula possui um conjunto de vibrações ressonantes análogas aos modos de ressonância de estruturas mecânicas. Assim, quando a radiação passa através do material ela é absorvida apenas em frequências correspondentes aos modos de vibração molecular. Como os níveis de energia vibracional são diferentes para cada tipo de molécula, o espectro vibracional de uma molécula se torna sua ‘impressão digital’. Esse fenômeno, como vimos, ocorre também com a espectroscopia Raman,

Os modos possíveis de vibração molecular podem ser entendidos se tomarmos uma molécula do grupo metileno. Vamos tomar essa molécula presa a uma cadeia polimérica como mostrado na Figura G.1. Como a molécula está presa à cadeia polimérica, ela não pode transladar livremente.

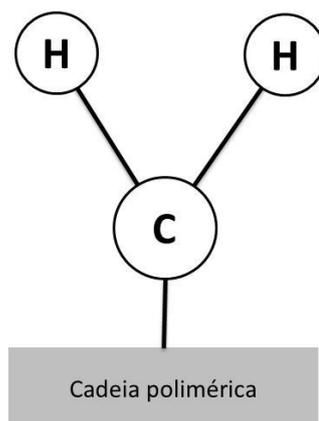


Figura G.1 – Molécula de metileno unida a uma cadeia polimérica.

Vários tipos de vibrações moleculares são possíveis nesse caso. A Figura G.2 ilustra os seis possíveis modos de vibração molecular nesse caso.

<p>(a)</p> <p>(b)</p>	<p>Estiramento vibracional das ligações C – H.</p> <p>Como existem duas ligações C – H, os osciladores podem se acoplar em dois modos diferentes de vibração (dois modos normais). No primeiro caso, chamado de <b>modo de estiramento C – H simétrico</b>, (figura a), os máximos de deslocamentos C – H ocorrem ao mesmo tempo (estiramentos em fase). No segundo caso, chamado de <b>modo de estiramento C – H assimétrico</b>, (figura b), os máximos de deslocamentos C – H ocorrem completamente fora de fase (uma atinge o máximo de estiramento enquanto o outro atinge o máximo de compressão). Os modos de movimentos permitidos são determinados pela restrição de que o movimento vibracional não pode deslocar o centro de massa da molécula. Com isso, o átomo de carbono se move de modo diferente em cada tipo de estiramento.</p>
-----------------------	--

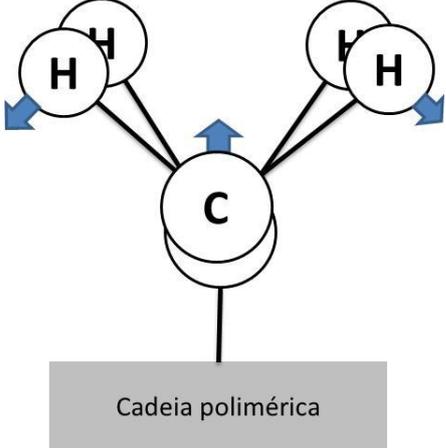
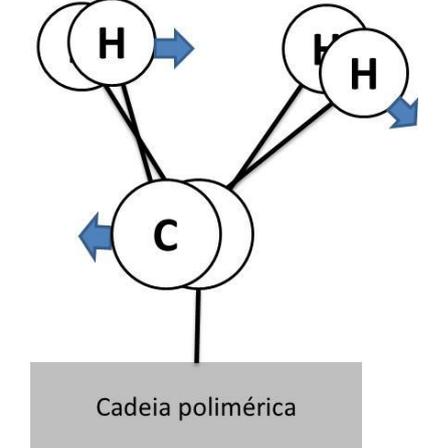
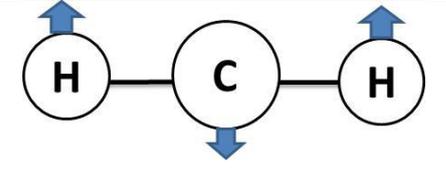
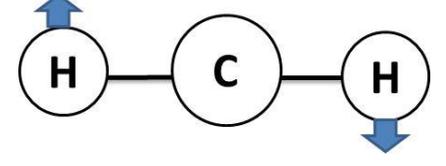
	<p>Deformação angular ou inclinação simétrica das ligações C – H, conhecida como tesoura (<i>bending</i>)</p>
	<p>Deformação angular ou inclinação assimétrica das ligações C – H, conhecida como balanço (<i>rocking</i>).</p>
	<p>Visão de topo (direção z) da vibração conhecida como abanamento (<i>wagging</i>).</p>
	<p>Visão de topo (direção z) da vibração conhecida como torção (<i>twisting</i>).</p>

Figura G.2 – Modos de vibração da molécula do grupo metileno com átomo de carbono preso a uma cadeia polimérica [91].

### O Espectro de Infravermelho [89]

Sendo  $I_0$  a intensidade de um feixe de luz incidente sobre uma amostra e  $I$  a intensidade do feixe após sua interação com a amostra, o objetivo básico da espectroscopia IR é determinar a razão  $I_0/I$  em função da frequência da luz ( $w$ ). A plotagem dessa razão em função da frequência gera o espectro de IR da amostra.

O espectro de IR pode ser plotado em uma dessas três formas: como transmitância, como refletância ou como absorção. Caso se meça a fração de luz transmitida através da amostra, essa razão é definida como:

$$T_w = \left( \frac{I_t}{I_0} \right)_w \quad (\text{G.1})$$

Onde  $T_w$  é a transmitância da amostra na frequência  $w$  e  $I_t$  é a intensidade da luz transmitida.

De modo similar, caso se meça a luz refletida pela superfície da amostra, a razão seria equacionada como:

$$R_w = \left( \frac{I_r}{I_0} \right)_w \quad (\text{G.2})$$

Onde  $R_w$  é a refletância da amostra na frequência  $w$  e  $I_r$  é a intensidade da luz refletida.

A terceira forma, a absorção, é relacionada com a transmitância pela lei de Beer-Lambert:

$$A_w = -\log T_w = (\varepsilon_w)(bc) \quad (\text{G.3})$$

Onde  $c$  é a concentração das ligações químicas responsáveis pela absorção da radiação IR,  $b$  é a espessura da amostra e  $\varepsilon_w$  é a absorvidade como função da frequência, e que deve ser determinada experimentalmente para cada  $w$  com uma amostra com os valores de  $b$  e  $c$  conhecidos.

Numa aproximação de primeira ordem, a lei de Beer-Lambert representa um modo simples de quantificação do espectro FTIR. Assim, é mais fácil chegar a resultados quantitativos quando se obtém o espectro de absorção do que quando se obtém o espectro de transmitância da amostra. Hoje em dia, os espectros de absorção dominam a literatura já que, na aproximação de primeira ordem, a absorção é função linear da concentração.

A Figura G.3 mostra um exemplo de um espectro FTIR de absorção.

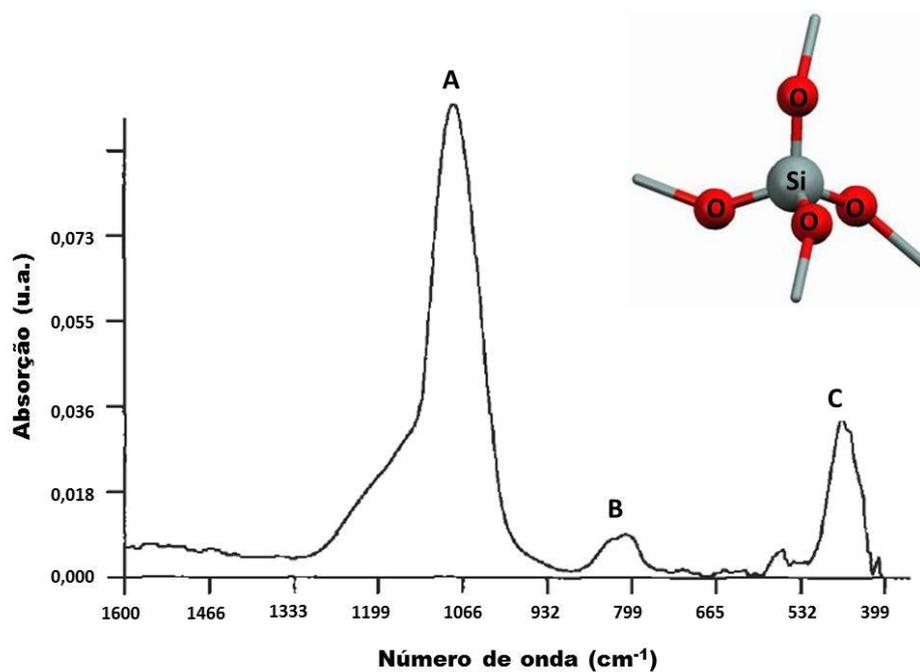


Figura G.3 – Espectro FTIR de óxido de silício (filme fino depositado por CVD). Características principais: (A) modo de vibração de estiramento assimétrico; (B) modo de vibração por inclinação simétrica (*bending*); (C) modo de vibração por balanço (*rocking*). Adaptado de [89].

## Apêndice H - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

O XPS é a técnica de análise geral de superfície de maior aplicação nos dias de hoje, em função de sua elevada sensibilidade superficial e capacidade de permitir análises quantitativas e de estados químicos de materiais. A técnica permite detectar todos os elementos existentes, exceto hidrogênio e hélio, em amostras sólidas, líquidas e gasosas. A profundidade da análise varia de 2 a 20 camadas atômicas do material, que pode ser biológico, orgânico, polimérico, metálico, cerâmico ou semicondutor. É uma técnica não destrutiva, ainda que possa, em algumas situações, danificar materiais orgânicos. É uma técnica de análise que costuma consumir tempo, especialmente quando se busca muitos detalhes químicos do material.

### Princípio Básico da Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X [89]

Um fóton que tenha energia suficiente (de curto comprimento de onda) pode ionizar um átomo resultando na ejeção de um elétron do átomo. A energia cinética ( $EC$ ) do elétron (fotoelétron), que depende da energia do fóton ( $h\nu$ ), pode ser expressa por meio da teoria do efeito fotoelétrico apresentada por Einstein:

$$EC = h\nu - EL \quad (\text{H.1})$$

Onde  $EL$  é a energia de ligação do elétron no átomo.

A espectroscopia de fotoelétron é baseada na Eq. (H.1), pois, conhecendo-se  $h\nu$ , a medida da  $EC$  permite determinar a energia de ligação do elétron no átomo.

Cada elemento da Tabela Periódica possui um número atômico único e os elétrons arranjados em torno do núcleo são presos a ele por atração eletrostática. Assim, os níveis de energia (autovalores) de cada orbital - ou de cada um dos dois elétrons de spin opostos que podem ocupar cada orbital - são diferentes para o mesmo orbital de diferentes átomos, uma vez que átomos diferentes (com diferentes números atômicos) exercerão diferentes atrações sobre um mesmo tipo de orbital. Numa primeira aproximação, a energia de ligação de um elétron é determinada pela energia necessária para removê-lo do átomo e é igual ao seu autovalor. Portanto, a determinação experimental da energia de ligação de um elétron permite

determinar um autovalor que é específico para o átomo em questão permitindo, assim que se identifique o átomo.

Imaginemos um conjunto de átomos de carbono sujeitos a raios X de energia de 1486,6 eV (fonte usual de raios X num equipamento XPS). Um carbono tem seis elétrons, dois em cada um dos orbitais 1s, 2s e 2p, usualmente expressos como  $C 1s^2 2s^2 2p^2$ . O diagrama da Figura H.1 representa essa estrutura eletrônica e o processo fotoeletrônico de remoção de um elétron do nível 1s, o que possui maior energia de ligação.

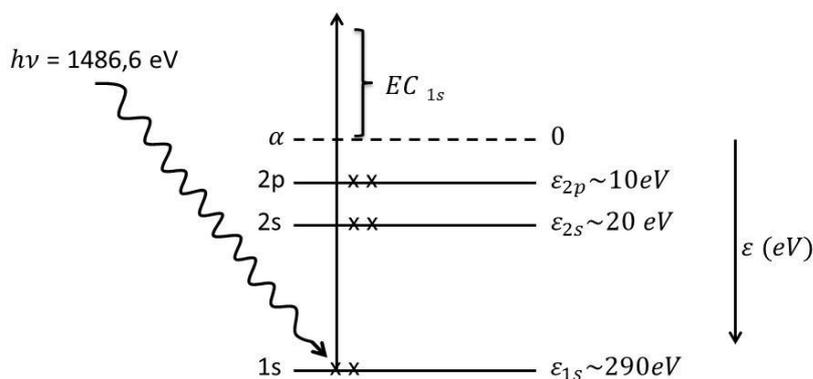


Figura H.1 – representação esquemática dos níveis de energias eletrônica de um átomo de carbono e a fotoionização de um elétron C 1s [89].

Elétrons dos orbitais 2s e 2p também podem ser removidos durante a fotoexcitação e os três processos ocorrerão num grupo de átomos de carbono, gerando três grupos de fotoelétrons com três diferentes energias cinéticas. A Figura H.2 mostra o espectro de fotoelétrons, ou seja, a distribuição da energia cinética,  $EC$ , representada pelo número de fotoelétrons ejetados em função da energia cinética. Por meio da Eq. (H.1), a escala de energia cinética pode ser substituída pela escala de energia de ligação, tornando possível determinar experimentalmente os níveis de energia no átomo de carbono.

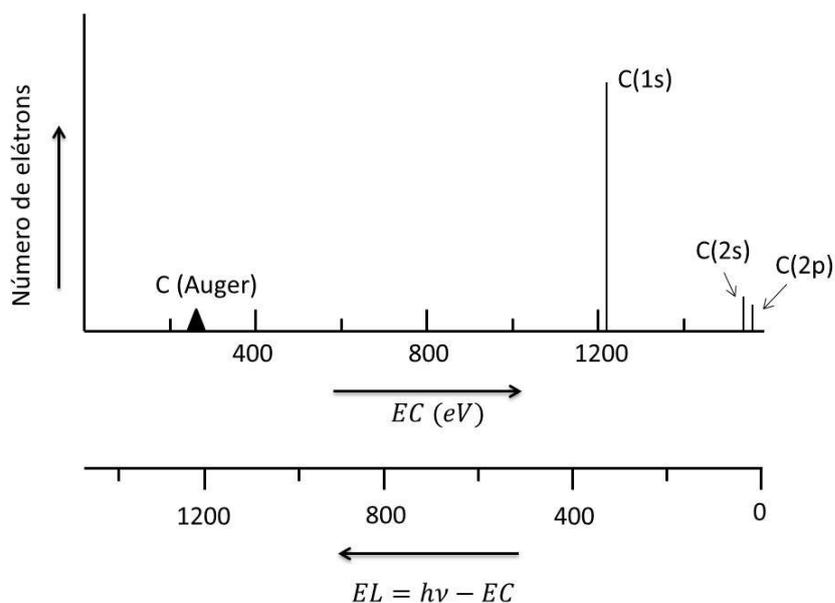


Figura H.2 – Representação gráfica da distribuição da energia cinética,  $EC$ , dos fotoelétrons ejetados de um conjunto de átomos de carbono submetidos a raios X de 1486,6 eV. Observa-se que as intensidades dos picos de energia são diferentes, o que ocorre em função das diferenças de probabilidade de fotoejeção de cada orbital [89].

O número de picos no espectro corresponde ao número de níveis de energia ocupados no átomo nos quais a energia de ligação é menor que a energia  $h\nu$  dos raios X. A posição de cada pico fornece a medida direta das energias de ligação dos elétrons nos orbitais e identificam o átomo em questão. A intensidade dos picos depende do número de átomos presentes e do valor da seção de choque de fotoionização, que determina a probabilidade da fotoionização.

### Análise de Elementos

Os níveis de energia dos elétrons podem ser divididos em níveis: de núcleo ou centrais, com elétrons fortemente presos ao núcleo, e de valência, com elétrons fracamente ligados ao núcleo. Os elétrons do nível de valência de um átomo são os que interagem com os do mesmo nível de outro átomo para formar ligações químicas em moléculas e compostos. A ligação química entre átomos altera sensivelmente a energia dos elétrons de valência, conferindo-lhes novos níveis de energia que são característicos do tipo de espécie formada pela ligação. Os elétrons centrais dos átomos possuem energias que são razoavelmente independentes da espécie química formada, já que não se envolvem na ligação entre átomos.

A identificação do nível de energia dos elétrons do nível do núcleo é uma assinatura do elemento. Todos os elementos da Tabela Periódica podem ser identificados dessa maneira, exceto H e He, os quais não apresentam elétrons de nível central.

O XPS permite a análise quantitativa da concentração atômica relativa dos elementos através da medida da intensidade relativa dos picos, do conhecimento da seção de choque de fotoionização (que pode ser calculado ou obtido de medidas experimentais das intensidades dos picos sobre materiais de composição conhecida) e do conhecimento de quaisquer artefatos experimentais que afetem as intensidades. A calibração do instrumento com substâncias padrões, com picos de área relativa conhecida, é importante para evitar efeitos instrumentais sobre as medidas. Com todos os cuidados observados, a incerteza da quantificação do XPS pode variar de alguns por cento até 30 por cento.

### **Análise do Estado Químico**

Sabe-se que a energia de ligação de um elétron central não é rigorosamente constante. As ligações que um átomo forma com outros átomos altera um pouco a energia de ligação de seus elétrons centrais. De modo geral, a energia de ligação dos elétrons centrais aumenta com o aumento da carga positiva do átomo, o que ocorre quando ele se liga a átomos muito eletronegativos (que possuem elevada afinidade por elétrons) como o F, por exemplo.

Um fenômeno que vale descrever é o aparecimento de “*shake up* satélites” no espectro XPS, picos geralmente fracos que podem aparecer devido à probabilidade de um elétron de valência ser excitado a um orbital vazio, durante o processo de relaxação e enquanto um elétron central esta sendo ejetado. Se o processo *shake up* ocorre, o fotoelétron é ejetado com energia menor, deslocando o pico XPS para maiores valores de energia de ligação.

Após a fotoemissão ter terminado, o buraco deixado no subnível central pode eventualmente ser preenchido por um elétron proveniente de outro orbital. A energia assim liberada pode ser suficiente para ejetar outro elétron. A Figura H.3 mostra um exemplo de elétron 2p sendo ejetado de um átomo de carbono. Esse elétron é chamado de elétron *Auger*. O valor da energia cinética do elétron *Auger* é característico do nível atômico envolvido e, portanto, provê também uma identificação direta do elemento.

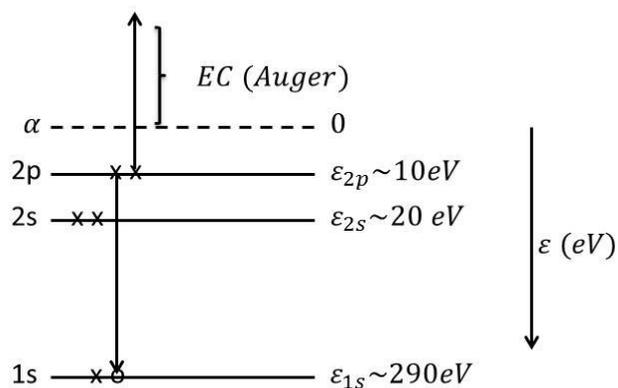


Figura H.3 – Emissão de elétron *Auger* devido ao processo de relaxação em função da formação de vazio no nível C 1s. Adaptado de [89]

### Sensibilidade Superficial

Os elétrons envolvidos no XPS podem percorrer apenas curtas distâncias através do sólido antes de perder energia em colisões com outros átomos. Apenas os fotoelétrons ejetados dos átomos muito próximos da superfície podem escapar sem espalhamento e aparecer nos picos do XPS. Assim, os picos aparecem devido aos átomos mais superficiais e o background que aparece é devido aos átomos mais internos.

## Apêndice I - Medida de Energia Livre de Superfície

Um dos parâmetros de caracterização de superfícies de materiais é a energia livre de superfície. O modo mais comum de determinar essa propriedade é através da medida da tensão superficial por meio do método do ângulo de contato da gota séssil, uma medida de superfície altamente específica e que permite analisar os 5 Å mais externos da superfície do material. Nesse método mede-se o ângulo de contato entre a superfície e a borda da gota de um dado líquido [92].

### Princípio Básico

Quando uma gota de um líquido se forma sobre uma superfície sólida plana há a presença de uma interface trifásica onde se equilibram as tensões entre as fases. Esse equilíbrio é expresso pela equação desenvolvida por Thomas Young, que desenvolveu a teoria do ângulo de contato de líquidos puros com superfícies sólidas [93] e mostrou que, em condições de equilíbrio termodinâmico, a seguinte equação é válida:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta \quad (\text{I.1})$$

onde:

$\gamma_s$  : energia livre do sólido

$\gamma_{sl}$  : tensão (ou energia livre) da interface sólido-líquido

$\gamma_l$  : tensão (ou energia livre) da superfície do líquido

$\theta$  : ângulo de contato da interface líquido-ar com a superfície sólida

A Figura I.1 mostra o desenho esquemático das tensões e do ângulo de contato em uma gota séssil sobre a superfície de um sólido.

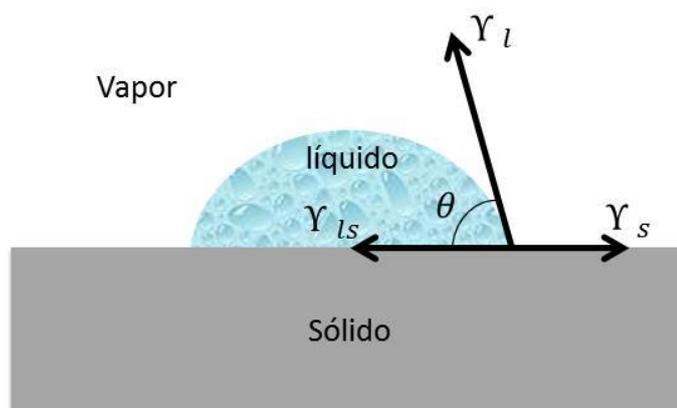


Figura I.1 - Desenho esquemático das tensões e do ângulo de contato em uma gota sésnil sobre a superfície de um sólido.

A tensão da superfície do líquido  $\gamma_l$  e o ângulo de contato  $\theta$  podem ser obtidos experimentalmente. Entretanto, para se determinar a energia livre do sólido  $\gamma_s$  precisamos determinar a tensão interfacial entre o sólido e o líquido  $\gamma_{sl}$ , a qual não pode ser medida diretamente. Com isso, para resolver a Eq. (I.1), tem-se que adotar algumas hipóteses adicionais com respeito às relações entre  $\gamma_s$ ,  $\gamma_l$  e  $\gamma_{sl}$ . A suposição básica é que  $\gamma_{sl}$  depende das propriedades do sólido e do líquido em questão:

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_s, \gamma_l) \quad (\text{I.2})$$

A Eq. (I.2) tem sido objeto de inúmeros estudos, a maior parte deles realizados por Neumann et. al [94-98]. Diferentes métodos têm sido desenvolvidos para a determinação de  $\gamma_{sl}$  e, conseqüentemente, de  $\gamma_s$ , baseados nos conceitos de “trabalho de adesão” e “trabalho de coesão” (termodinamicamente, a adesão é o trabalho necessário para separar superfícies diferentes e a coesão é o trabalho necessário para separar superfícies iguais).

Fowkes [99] partiu da ideia da divisão da energia livre de superfície do sólido  $\gamma_s$  em componentes individuais, assumindo que  $\gamma_{sl}$  é determinado por várias interações interfaciais que dependem das propriedades do sólido e do líquido que participam da medida. Fowkes assumiu que a energia livre de superfície do sólido (e a tensão superficial do líquido) pode ser representada pela soma de componentes independentes, associados com interações específicas:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h + \gamma_s^i + \gamma_s^{ab} + \gamma_s^o \quad (\text{I.3})$$

onde,  $\gamma_s^d, \gamma_s^p, \gamma_s^h, \gamma_s^i$  e  $\gamma_s^{ab}$  são, respectivamente, o componentes de dispersão ( $d$ ), polar ( $p$ ), hidrogênio ( $h$ ), indução ( $i$ ) e ácido-base ( $ab$ ).  $\gamma_s^o$  refere-se a todas as interações remanescentes. Fowkes investigou, principalmente, sistemas contendo substâncias (sólido e líquido) nos quais apareciam apenas as interações dispersivas. O mecanismo de adesão dispersiva justifica as forças atrativas entre dois materiais como devido às interações intermoleculares dos materiais (interações devido às forças de van der Waals). Esse mecanismo é considerado como o mais importante dentre os mecanismos de adesão conhecidos uma vez que é o mais comum nos sistemas adesivos e o que apresenta maior força relativa. De acordo com Fowkes, as interações de dispersão estão ligadas às interações de London, as quais aparecem devido às flutuações de dipolos eletrônicos, ou seja, devido ao aparecimento de forças dipolo-dipolo instantâneas, decorrentes do movimento dos elétrons, o que decorre, por sua vez, das interações entre moléculas apolares. As forças dispersivas de London são parte das forças de van der Waals.

Owen e Wendt [100], trabalhando com a ideia de Fowkes, assumiram que todos os componentes no lado direito da Eq. (I.3), exceto  $\gamma_s^d$ , podem ser considerados como polar ( $\gamma_s^p$ ), levando à equação:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (\text{I.4})$$

Combinando a Eq. (I.4) com a equação de Young, Eq. (I.1), chegamos à equação de OWRK que pode ser escrita como:

$$\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} = 0,5 \gamma_l (1 + \cos\theta) \quad (\text{I.5})$$

Como existem dois parâmetros desconhecidos na Eq. (I.5),  $\gamma_s^d$  e  $\gamma_s^p$ , são necessários dois líquidos com componentes dispersivo e polar conhecidos para que a equação possa ser resolvida. Deve-se escolher um líquido em que o componente polar seja dominante e outro líquido em que o componente dispersivo seja dominante. Água e glicerol podem ser usados como líquidos polares e diodometano e  $\alpha$ -bromonaftaleno como líquidos dispersivos. Água e diodometano são os mais amplamente utilizados.

