



ESTUDO DE FILMES FINOS DE CARBONO AMORFO FLUORADO,
ETILENODIAMINO E HEXAMETILDISILOXANO DEPOSITADOS A PLASMA
EM AÇO INOXIDÁVEL.

Alexandre Machado dos Santos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Rio de Janeiro

Março de 2012

ESTUDO DE FILMES FINOS DE CARBONO AMORFO FLUORADO,
ETILENODIAMINO E HEXAMETILDISILOXANO DEPOSITADOS A PLASMA
EM AÇO INOXIDÁVEL.

Alexandre Machado dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr., D.Sc.

Prof^a. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Dr. Jailton Carreteiro Damasceno, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2012

Santos, Alexandre Machado dos

Estudo de Filmes Finos de Carbono Amorfo Fluorado, Etilenodiamino e Hexametildisiloxano Depositados a Plasma em Aço Inoxidável/ Alexandre Machado dos Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XIII, 77 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 72-77.

1. Carbono amorfo fluorado. 2. Etilenodiamino. 3. Hexametildisiloxano. I. Camargo Jr., Sérgio Álvaro de Souza. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*A minha família
e a todos que de alguma
forma me ajudaram.*

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha família pelo apoio e compreensão nos momentos de dificuldade.

Ao meu orientador Sérgio Camargo pela oportunidade, incentivo, orientação e paciência.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro fornecido pela bolsa de estudos.

A professora Dra. Renata Antoun Simão do Laboratório de Caracterização de Superfícies que gentilmente permitiu a utilização AFM e do FTIR utilizados no trabalho para realização das análises necessárias e pela contribuição e autorização para deposição dos filmes de etilenodiamino e etilenodiamino misturado com hexametildisiloxano em seus equipamentos.

Ao técnico Heleno de Souza da Silva pelo auxílio no AFM e ao graduando Mauro G. Gaiotte pela deposição dos filmes de etilenodiamino e etilenodiamino misturado com hexametildisiloxano.

Ao professor Dr. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa do Laboratório Van der Graaf da PUC-Rio que gentilmente depositou os filmes de carbono amorfo fluorado e realização das análises de XPS.

A todos os amigos do Laboratório de Recobrimentos Protetores que de alguma forma colaboraram com o meu trabalho, seja dando apoio ou ajudando com informações.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DE FILMES FINOS DE CARBONO AMORFO FLUORADO,
ETILENODIAMINO E HEXAMETILDISILOXANO DEPOSITADOS A PLASMA
EM AÇO INOXIDÁVEL.

Alexandre Machado dos Santos

Março/2012

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho visa investigar e caracterizar filmes de carbono amorfo fluorado, etilenodiamino (EDA) e a combinação de etilenodiamino e hexametildisiloxano (HMDSO) depositados sobre aço inoxidável pela técnica de deposição química a vapor assistida por plasma com rádio frequência (rf-PACVD). As técnicas empregadas para caracterização dos filmes foram Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia Fotoelétrica de Raio-X (XPS), XPS foi empregado somente para carbono amorfo fluorado. Para investigação das propriedades físicas e mecânicas foi medido o ângulo de contato pelo método da gota séssil e a energia de superfície pelos métodos geométrico e harmônico, a rugosidade dos filmes a partir da microscopia de força atômica (AFM), o módulo elástico e a dureza dos filmes utilizando a nanoindentação. Os resultados exibidos mostram que filmes bem conhecidos, como o carbono amorfo fluorado, tem comportamento diferente quando depositados em aço inoxidável e outros, como EDA e a sua combinação com o HMDSO, mostram um novo material com potencial para implantes biocompatíveis e outras aplicações.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

THIN FILMS STUDY OF FLUORINATED AMORPHOUS CARBON,
ETHYLENEDIAMINE AND HEXAMETHYLDISILOXANE DEPOSITED AT
PLASMA IN STAINLESS STEEL

Alexandre Machado dos Santos

March/2012

Advisor: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The present study aims to investigate and characterize fluorinated amorphous carbon films, ethylenediamine (EDA) and the combination of EDA and hexamethyldisiloxane (HMDSO) deposited on stainless steel by the technique of chemical vapor assisted by plasma with radio frequency (rf-PACVD). The techniques used for characterization of the films were infrared Fourier transformed (FTIR) and spectroscopy photoelectric X-ray (XPS). To investigate the physical and mechanical properties were measured the contact angle by sessile drop method and surface energy of the harmonic and geometric methods, the roughness of the films from atomic force microscopy (AFM), the elastic modulus and hardness of the films using the nanoindentation. Results show indicate that well known films such as amorphous fluorinated carbon has a different behavior when deposited on stainless steel and others such as EDA and its combination with HMDSO, show a further material with potential to biocompatible implants and other applications.

ÍNDICE

i.	Lista de Figuras	X
ii.	Lista de Tabelas	XIII
1.	Introdução	1
2.	Objetivo	3
3.	Revisão Bibliográfica	4
3.1.	Energia Livre de Superfície	4
3.2.	Ângulo de Contato	4
3.3.	Rugosidade	7
3.3.1.	Rugosidade Média	8
3.3.2.	Rugosidade Média Quadrática	8
3.4.	Ângulo de Contato e Rugosidade	9
3.5.	Recobrimentos de filmes por rf-PACVD	9
3.5.1.	Carbono amorfo fluorado	9
3.5.2.	Hexametidisiloxano (HMDSO)	15
3.5.3.	Etilenodiamino (EDA)	16
4.	Materiais e Métodos	17
4.1.	Preparação dos Substratos	17
4.2.	Deposição dos Filmes rf-PACVD no substrato de aço inoxidável	17
4.3.	Medida do Ângulo de Contato	21
4.4.	Espectroscopia Fotoelétrica de Raio-X (XPS)	22
4.5.	Microscopia de Força Atômica (AFM)	25
4.6.	Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	27
4.7.	Nanoindentação	28
5.	Resultados e Discussão	31
5.1.	Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	31
5.1.1.	Carbono amorfo fluorado	31
5.1.2.	Etilenodiamino	33
5.1.3.	EDA(HMDSO)	35
5.1.4.	EDA + HMDSO	36
5.2.	Espectroscopia Fotoelétrica de Raio-X (XPS)	37

5.3. Rugosidade	38
5.3.1. Carbono amorfo fluorado	39
5.3.2. Etilenodiamino	44
5.3.3. EDA(HMDSO)	50
5.3.4. EDA + HMDSO	53
5.4. Energia Livre de Superfície	55
5.5. Nanoindentação	57
5.5.1. Carbono amorfo fluorado	57
5.5.2. Etilenodiamino	59
5.5.3. EDA(HMDSO)	61
5.5.4. EDA + HMDSO	63
6. Conclusão	67
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	71
8. Referências Bibliográficas	72

i. LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ângulo de contato entre uma gota e o substrato sólido	5
Figura 2. Características morfológicas da superfície	8
Figura 3. Ilustração da medida da Rugosidade Média	8
Figura 4. Diagrama de fases ternário do carbono amorfo	10
Figura 5. Polimento Mecânico	17
Figura 6. Esquema simplificado de um reator de placas paralelas	19
Figura 7. Ilustração do sistema rf-PACVD utilizado para deposição de filmes DLC	20
Figura 8. Visualização da inserção de uma gota sob a superfície do substrato	21
Figura 9. Imagem da medição do ângulo de contato	22
Figura 10. Imagem do Goniômetro ramé-hart	22
Figura 11. Diagrama de níveis energéticos envolvidos em transições XPS	23
Figura 12. Diagrama representativo do fenômeno de XPS	24
Figura 13. Vista de uma ponta de AFM de Si ₃ N ₄ com raio nominal < 30nm	25
Figura 14. Esquema de funcionamento de um AFM	26
Figura 15. Relação das forças que atuam entre a ponta e a superfície em função da distancia que as separa	27
Figura 16. Gráficos de indentação	29
Figura 17. FTIR do filme recoberto com carbono amorfo fluorado na faixa de número de onda de 1700-500 cm ⁻¹	31
Figura 18. FTIR do filme recoberto com carbono amorfo fluorado passivado na faixa de número de onda de 1700-500 cm ⁻¹	31
Figura 19. FTIR do filme recoberto com carbono amorfo fluorado na faixa de número de onda de 4000-2750 cm ⁻¹	32
Figura 20. FTIR do filme recoberto com carbono amorfo fluorado passivado na faixa de número de onda de 4000-2750 cm ⁻¹	32
Figura 21. FTIR do filme recoberto com EDA 120V na faixa de número de onda de 4000-400 cm ⁻¹	33
Figura 22. FTIR do filme recoberto com EDA 240V na faixa de número de onda de 4000-400 cm ⁻¹	34
Figura 23. FTIR do filme recoberto com EDA(HMDSO) na faixa de número de onda de 4000-400 cm ⁻¹	35

Figura 24. FTIR do filme recoberto com EDA + HMDSO na faixa de número de onda de 4000-400 cm^{-1}	36
Figura 25. XPS do filme de carbono amorfo fluorado	38
Figura 26. Imagens de AFM da região I do filme de DLC:F	40
Figura 27. Imagens de AFM da região II do filme de DLC:F	40
Figura 28. Imagens de AFM da região III do filme de DLC:F	41
Figura 29. Imagens de AFM da região I do filme de DLC:F passivado	41
Figura 30. Imagens de AFM da região II do filme de DLC:F passivado	42
Figura 31. Imagens de AFM da região III do filme de DLC:F passivado	42
Figura 32. Imagens de AFM da região I do filme de EDA 120V	45
Figura 33. Imagens de AFM da região II do filme de EDA 120V	45
Figura 34. Imagens de AFM da região III do filme de EDA 120V	46
Figura 35. Imagens de AFM da região I do filme de EDA 240V	46
Figura 36. Imagens de AFM da região II do filme de EDA 240V	47
Figura 37. Imagens de AFM da região III do filme de EDA 240V	47
Figura 38. Imagens de AFM da região I do filme de EDA(HMDSO)	50
Figura 39. Imagens de AFM da região II do filme de EDA(HMDSO)	51
Figura 40. Imagens de AFM da região III do filme de EDA(HMDSO)	51
Figura 41. Imagens de AFM da região I do filme de EDA + HMDSO	53
Figura 42. Imagens de AFM da região II do filme de EDA + HMDSO	54
Figura 43. Imagens de AFM da região III do filme de EDA + HMDSO	54
Figura 44. Gráfico de Nanoindentação carga versus deslocamento para o DLC:F.	57
Figura 45. Gráfico de Nanoindentação módulo elástico versus profundidade para o DLC:F.	58
Figura 46. Gráfico de Nanoindentação Dureza versus profundidade para o DLC:F.	58
Figura 47. Gráfico de Nanoindentação carga versus deslocamento para EDA	59
Figura 48. Gráfico de Nanoindentação módulo elástico versus profundidade para EDA.	59
Figura 49. Gráfico de Nanoindentação Dureza versus profundidade para EDA	60
Figura 50. Gráfico de Nanoindentação carga versus deslocamento para o EDA (HMDSO).	61

Figura 51. Gráfico de Nanoindentação módulo elástico versus profundidade para o EDA (HMDSO).	61
Figura 52. Gráfico de Nanoindentação Dureza versus profundidade para o EDA (HMDSO).	62
Figura 53. Gráfico de Nanoindentação carga versus deslocamento para o EDA + HMDSO.	63
Figura 54. Gráfico de Nanoindentação Módulo Elástico versus deslocamento para o EDA + HMDSO.	63
Figura 55. Gráfico de Nanoindentação Dureza versus profundidade para o EDA + HMDSO.	64
Figura 56. Gráfico de Nanoindentação Módulo Elástico versus profundidade para os filmes depositados a 240V.	65
Figura 57. Gráfico de Nanoindentação Dureza versus profundidade para os filmes depositados a 240V.	66

ii. LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos filmes de carbono adaptada do site do Instituto Fraunhofer	12
Tabela 2: Parâmetros utilizados para recobrimentos dos filmes fabricados por rf-PACVD	20
Tabela 3. Valores da média aritmética com desvio-padrão das rugosidades média e quadrática dos filmes de DLC:F	43
Tabela 4. Valores da média aritmética com desvio-padrão das rugosidades média e quadrática dos filmes de DLC:F passivado	44
Tabela 5: Valores da média aritmética com desvio-padrão das rugosidades média e quadrática dos filmes de EDA 120V	48
Tabela 6: Valores da média aritmética com desvio-padrão das rugosidades média e quadrática dos filmes de EDA 240V	49
Tabela 7: Valores da média aritmética com desvio-padrão das rugosidades média e quadrática dos filmes de EDA(HMDSO)	52
Tabela 8: Valores da média aritmética com desvio-padrão das rugosidades média e quadrática dos filmes de EDA+HMDSO	55
Tabela 9: Valores das medidas de ângulo de contato e energia de superfície dos filmes estudados	56

1. INTRODUÇÃO

Recobrimentos em geral são muito utilizados pela indústria a fim de melhorar o desempenho de seus produtos. Para essa melhoria de desempenho algumas propriedades devem ser modificadas, tais como dureza, módulo elástico, resistência à corrosão, resistência ao desgaste, energia de superfície entre outras. A fim de atender a essa demanda, vários tipos de recobrimento são pesquisados em todo o mundo e alguns tipos tem tido atenção especial, como os recobrimentos produzidos por deposição química a vapor assistida por plasma.

Uma das técnicas utilizadas é a deposição química a vapor por plasma assistido por rádio frequência (rf-PACVD na sigla em inglês) que permite a deposição de amostras de qualquer tamanho e geometria a temperatura ambiente garantindo grande versatilidade e permitindo a produção de diversos tipos de recobrimentos, com características diversificadas e aplicações bem específicas em vários ramos industriais.

Os recobrimentos tipo diamante tem sido objeto de vários estudos a fim de aplicá-los em diversos segmentos industriais como o automotivo, eletro-eletrônico, petrolífero, etc. Os filmes de carbono tipo diamante apresentam, dependendo dos parâmetros de fabricação, elevada dureza, módulo elástico, resistência a corrosão, resistência ao desgaste, baixa energia de superfície, entre outras propriedades. Uma particularidade dos recobrimentos de carbono tipo diamante é que podemos incorporar ao plasma outros gases para introduzir no filme outros elementos a fim de aperfeiçoar alguma propriedade específica que pode ser qualquer uma das propriedades já citadas. Um exemplo são os filmes de carbono tipo diamante fluorados que são formados quando adicionamos ao plasma derivados de carbono fluorados, como por exemplo tetrafluoreto de carbono (CF_4). Esses revestimentos apresentam uma diminuição significativa da energia de superfície em relação aos revestimentos de carbono tipo diamante produzindo revestimentos com ângulos de contato maiores e mais hidrofóbicos [1].

Outro tipo de recobrimento são os produzidos por rf-PACVD a partir do Hexametildisiloxano (HMDSO). Os revestimentos produzidos, dependendo dos parâmetros de deposição, apresentam uma estrutura vítrea tipo sílica ou uma estrutura

polimérica que podem ser aplicadas em diversas áreas como, por exemplo, biomedicina, indústria de embalagens, microeletrônica e corrosão [2].

O recobrimento produzido a partir de etilenodiamino (EDA) por rf-PACVD apresenta um filme polimérico em biomedicina, sensores, em membranas permeáveis [3].

A união do EDA com HMDSO em revestimentos produzidos por rf-PACVD é utilizado em biosensores para controle de adesão de células em superfícies de equipamentos analíticos [4].

2. OBJETIVO

O presente trabalho visa estudar e caracterizar os recobrimentos produzidos por plasma CVD a fim de investigar as propriedades tais como dureza, módulo elástico, entre outras dos filmes obtidos a partir dos seguintes precursores: metano, tetrafluoreto de carbono, etilenodiamino e hexametildisiloxano. Os filmes depositados na superfície do aço inoxidável foram avaliados por meio da medição da energia de superfície pelo método da gota séssil, nanoindentação e da microscopia de força atômica (AFM) e caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS).

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1. Energia Livre de Superfície

Em um sólido os átomos se encontram unidos devido às forças de atração e repulsão mútuas existentes entre eles. Essas forças atuam em todas as direções, logo os átomos que se encontram na superfície do sólido apresentam forças apenas para o interior do sólido gerando uma região de elevada energia. A diferença entre a energia dos átomos da superfície e do interior do sólido é denominada energia livre de superfície.

A energia livre de superfície é um fator característico que afeta as propriedades da superfície e as interações interfaciais tal como adsorção, molhabilidade e adesão [5].

3.2. Ângulo de contato

Uma das formas para se medir a energia de superfície é a partir de medidas experimentais do ângulo de contato, que é uma quantidade macroscópica facilmente medida em laboratório e é utilizado como um indicador de molhabilidade [6]. Essas medidas podem ser essenciais para várias áreas de aplicação, como por exemplo, impressão, semicondutores, cosméticos, biologia, laca e tintas, preservação de ambientes, óptica, materiais odontológicos, têxteis, polímeros, adesivos, etc.

O ângulo de contato pode ser definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido estático e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado.

Segundo Wo *et al* [7] molhabilidade é uma importante propriedade de superfícies sólidas e pode ser aferida por várias técnicas [8, 9] como a gota séssil, bolha cativa, gota transferida, gota distribuída, peso da gota, gota pendente, máxima pressão de bolha, método da ascensão capilar entre outros. A técnica da gota séssil é a mais empregada para efetuar a medição do ângulo de contato formado entre um líquido e uma superfície. Esta técnica consiste na deposição de uma gota de um líquido conhecido em uma superfície sólida a ser estudada, conforme esquematizado na Figura 1.

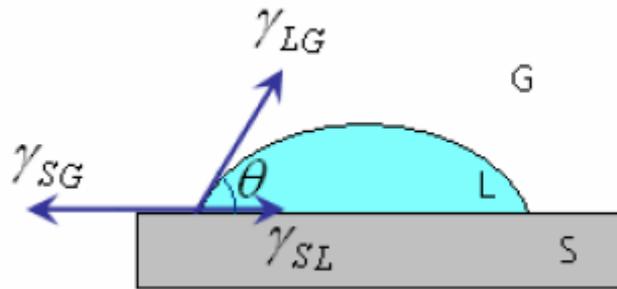


Figura 1. Ângulo de contato entre uma gota e o substrato sólido [10].

O sistema representado pela figura 1 é composto por três fases: a superfície do sólido, o líquido e o seu vapor. As três fases interagem duas a duas entre si formando três interfaces distintas. São elas: interface líquido-gás, interface sólido-gás e interface sólido-líquido. O ângulo de contato é formado pela tangente ao líquido e a superfície do sólido.

O ângulo de contato pode ser calculado pela equação de Young:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (1)$$

onde θ é o ângulo de contato, γ_{lg} , γ_{sg} e γ_{sl} são as tensões associadas as interfaces líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido respectivamente.

As superfícies são definidas como [11]:

- Hidrofóbicas: superfícies que apresentam ângulos de contato maiores que 90° ;
- Hidrofílicas: superfícies que apresentam ângulos de contato menores que 90° e
- Superhidrofóbicas: superfícies que apresentam ângulos de contato maiores que 150° .

Segundo Fowkes [12] cada tensão superficial pode ser dividida em duas componentes: uma componente polar (constituída pelas interações de natureza polar como as ligações hidrogênio) e outra componente dispersiva (constituída pelas interações de natureza apolar como as forças de Van der Waals), como representado abaixo:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2)$$

A componente representa γ^d a componente dispersiva da energia de superfície e a componente γ^p representa a componente polar da energia de superfície.

Existem vários métodos para calcular a energia livre de superfície a partir do ângulo de contato, como por exemplo, método geométrico, método harmônico, entre outros.

O método geométrico, definido por Fowkes em 1964, baseia-se na interação das moléculas de duas interfaces. A energia associada a uma molécula na interface, por exemplo, no líquido, com as moléculas do seu volume é igual γ_l e a energia associada a interação com as moléculas da outra interface, por exemplo do sólido (γ_s) é igual a média geométrica das energias das duas substâncias $\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d}$. A análise é semelhante para o sólido em relação ao líquido, energia associada a uma molécula na superfície do sólido formadora da interface, com as moléculas do seu volume é igual a γ_s e a energia associada às moléculas do líquido é igual à média geométrica das energias das duas substâncias $\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d}$. Assim:

$$\gamma_{ls} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_{lg}^d \gamma_{sg}^d} \quad (3)$$

O método sugerido por Fowkes é aplicado para moléculas apolares. Para moléculas polares, Owens-Wendt [13] fazem uma correção e acrescentam um termo que leva em consideração as interações polares $\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}$. Logo a expressão final para o método geométrico é

$$\gamma_{ls} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_{lg}^d \gamma_{sg}^d} - 2\sqrt{\gamma_{lg}^p \gamma_{sg}^p} \quad (4)$$

Substituindo a equação (4) na equação de Young (1) chega-se a seguinte expressão:

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}} = \sqrt{\gamma_{sg}^p} \sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}} + \sqrt{\gamma_{sg}^d} \quad (5)$$

Outra maneira de avaliar a energia de superfície é a partir do método harmônico, desenvolvido por Wu [14], com a proposta de ser um método alternativo ao método geométrico que não é aplicável a sistemas polares.

O método proposto por Wu considera que a energia da interação entre as moléculas que fazem parte da interface interage com o volume da outra molécula participante da interface é igual à média harmônica das energias de superfície de cada participante da interface.

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \frac{4\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d}{\gamma_{sg}^d + \gamma_{lg}^d} - \frac{4\gamma_{sg}^p \gamma_{lg}^p}{\gamma_{sg}^p + \gamma_{lg}^p} \quad (6)$$

3.3. Rugosidade

A rugosidade pode ser definida como o conjunto de irregularidades mais estreitamente espaçadas entre si na textura superficial. A rugosidade pode fornecer, aos átomos ou moléculas que estão sendo depositados, locais preferenciais de nucleação influenciando diretamente na adesão do filme no substrato e no modo de crescimento.

Obviamente superfícies ideais raramente existem em aplicações reais. Superfícies reais são usualmente heterogêneas, quimicamente e topograficamente (rugosidade pode ser referida como heterogeneidade topográfica). Em superfícies rugosas o ângulo local de inclinação da superfície sólida com respeito a algumas referências planas pode mudar de um ponto para outro. Similarmente, em superfícies quimicamente heterogêneas, a composição química pode ser diferente nos diversos locais da superfície [15].

Algumas características importantes da superfície devem ser consideradas, são elas: erro de forma, ondulação e rugosidade. Erro de forma é o componente topográfico de periodicidade da ordem de centímetros, sendo assim o aspecto macroscópico da topografia. Ondulação constitui o componente microscópico de periodicidade maior ou da ordem do comprimento de onda da luz e a rugosidade é a componente de menor periodicidade, em escala submilimétrica [16]. A figura 2 ilustra esses componentes.

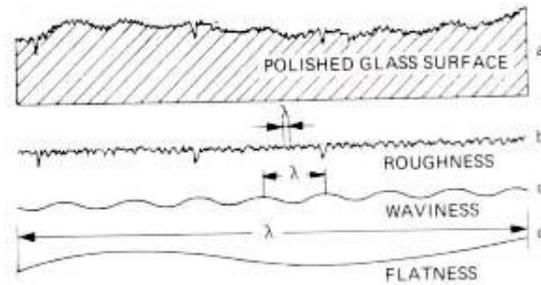


Figura 2. Características morfológicas da superfície: (a) superfície real, (b) rugosidade, (c) ondulação e (d) erro de forma.

3.3.1. Rugosidade Média

O valor de rugosidade média é definido como a média aritmética das alturas a partir de uma linha média, conforme mostra a figura 3:

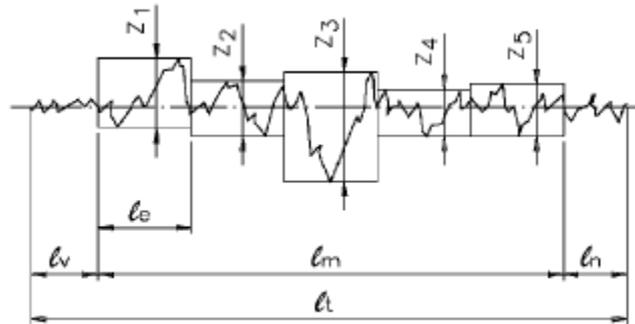


Figura 3. Ilustração da medida da Rugosidade Média (RM).

Que pode ser expressa matematicamente pela expressão

$$R_M = \sum \frac{z_i}{n} \quad (7)$$

Onde

R_M = Rugosidade média da superfície

z_i = Altura do perfil a partir da linha média

n = Número de segmentos que a superfície rugosa foi dividida

3.3.2. Rugosidade Média Quadrática.

A rugosidade R_Q (*Root Mean Square* - raiz média quadrática), é definida como uma medida da dispersão das alturas na superfície. Sua definição é dada na equação:

$$R_Q = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_i^L (y_i - \bar{y}_L)^2} \quad (8)$$

Onde:

R_Q = Rugosidade Média Quadrática

L = Extensão do perfil

y_i = Altura no ponto i

\bar{y}_L = Altura media sobre todo perfil

3.4. Ângulo de contato e rugosidade

A relação entre ângulo de contato e rugosidade é dada pelo modelo de Wenzel [17] que afirma que o cosseno do ângulo de contato aparente é igual ao fator rugosidade (r) multiplicado pelo cosseno do ângulo de contato que é dado pela expressão.

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (9)$$

Onde r é igual a

$$r = \frac{\textit{superfície real}}{\textit{superfície geométrica}} \quad (10)$$

Quando a superfície plana, $r = 1$, e quando $r \neq 1$ utiliza-se a expressão.

Esta relação afirma que quanto maior a rugosidade da superfície maior é o ângulo de contato. Isso se justifica devido a rugosidade tornar a superfície real maior que a superfície geométrica fazendo com que o valor do fator de rugosidade seja maior que 1 aumentando assim o ângulo de contato aparente [15].

3.5. Recobrimentos de filmes por rf-PACVD

3.5.1. Carbono amorfo

DLC é o nome atribuído a uma série de materiais de carbono amorfo, comumente usado para designar a forma de carbono do tipo diamante, alguns contendo cerca de 50% de

hidrogênio (a-C:H), outros contendo menos de 1% de hidrogênio como o carbono tetraédrico, ta-C, por exemplo. O DLC contém frações significativas de carbonos com hibridação sp^3 , dando-lhes atraentes propriedades físicas e mecânicas que são, em certa medida, semelhantes ao diamante. Dependendo da concentração de hidrogênio e da razão entre as ligações sp^2/sp^3 , que podem ser controladas pela deposição, eles podem exibir uma grande melhoria em relação ao substrato das propriedades mecânicas e tribológicas [18].

Os filmes de DLC apresentam uma variedade de propriedades, tais como: elevada dureza, baixa constante dielétrica, inércia química, elevado módulo elástico, que o habilitam a ser usado em diversas aplicações [18, 19]. Filmes de DLC também apresentam baixa energia de superfície [19].

Na figura 4 vemos o diagrama de fases ternário com as composições de alguns filmes de DLC [18].

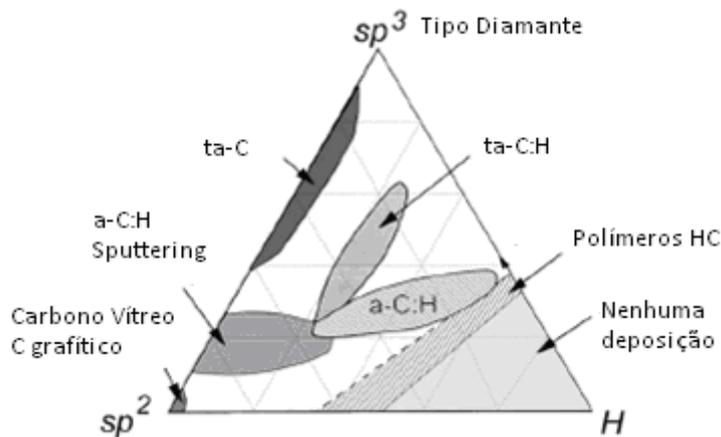


Figura 4. Diagrama de fases ternário do carbono amorfo. [19]

O diagrama mostra a formação dos filmes de carbono em função das “concentrações” de ligações do tipo sp^3 , sp^2 e hidrogênio. Os filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) situam-se no centro do diagrama junto aos filmes de carbono tetraédrico hidrogenado (ta-C:H), a diferença entre esses dois filmes é a maior quantidade de sp^3 presente no filme tetraédrico. Outros filmes também estão presentes no diagrama como, por exemplo, o filme de carbono grafitico que é formado basicamente de ligações sp^2 . Os filmes poliméricos (polímeros HC) que apresentam grande quantidade de hidrogênio

e os filmes de carbono amorfo produzidos por sputtering (a-C:H sputtering) completam o diagrama.

Segundo Grischke et al [20] podemos alterar as propriedades da estrutura do DLC incorporando elementos como flúor (F), silício (Si), oxigênio (O) e nitrogênio (N) na matriz de carbono. Essa adição de elementos modifica propriedades como módulo elástico, dureza, energia livre de superfície, entre outras dos recobrimentos tipo diamante.

Quando incorporamos flúor a um filme de DLC a energia de superfície é reduzida para valores próximos ao do Politetrafluoretileno (PTFE) mais conhecido como Teflon. A adição de silício ao filme de DLC produz uma redução da energia de superfície menor, comparada ao flúor, mas a resistência ao desgaste é 10 vezes maior. A incorporação de silício e oxigênio ao filme de DLC que promove além da diminuição da energia de superfície melhorias nas características de dureza e desgaste mecânico [20, 21].

A Tabela 1, adaptada do site do Instituto Fraunhofer, mostra a classificação e informações sobre os diversos tipos de filmes finos de carbono.

Classificação dos filmes de carbono

Filmes de carbono								
Designação	Filmes poliméricos	Filmes de carbono amorfo (DLC)						
Elementos adicionais		Livre de Hidrogênio			Hidrogenado			
				modificado		modificado		
						com metal	com metal	com ametal
Tamanho do cristal		Amorfo						
Tipo de ligação C - C predominante	sp^2 ou sp^3 , ligação linear	sp^2	sp^3	sp^2	sp^2 ou sp^3	sp^3	sp^2	sp^2
Tipo de filme	Filme polimérico	Filme de carbono amorfo livre de hidrogênio	Filme de carbono amorfo tetraédrico livre de hidrogênio	Filme de carbono amorfo livre de hidrogênio contendo metal	Filme de carbono amorfo hidrogenado	Filme de carbono amorfo hidrogenado tetraédrico	Filme de carbono amorfo hidrogenado contendo metal	Filme de carbono amorfo hidrogenado modificado
Representação		a - C	ta - C	a - C : Me	a - C : H	ta - C : H	a - C : H : Me (Me = W, Ti, ...)	a - C : H : X (X = Si, O, F, ...)

Tabela 1: Classificação dos filmes de carbono adaptada do site do Instituto Fraunhofer, <http://www.ist.fraunhofer.de/english/c-products/tab/complete.html>, visualizada no mês de fevereiro de 2010.

O revestimento de carbono amorfo fluorado tem sido utilizado em vários estudos como nas aplicações em trocadores de calor, pois reduz a adesão de microorganismos nas paredes do tubo comparados com o revestimento de DLC, segundo Zhao *et al* [22]. Outra aplicação é usar esse revestimento para reduzir a adesão de bactérias em equipamentos biomédicos, a adição de flúor nos recobrimentos causa uma diminuição da energia de superfície em relação ao DLC devido ao acréscimo das ligações CF e CF₂ na superfície do filme aumentando a sua hidrofobicidade e conseqüentemente aumentando o ângulo de contato da superfície [23, 24]. O grau de substituição de flúor é um grande fator na redução da energia da superfície de polímeros hidrocarbonetos. Em geral, reduzidos valores de energia livre de superfície são tipicamente observados dentro da seguinte serie de estruturas – CH₂ – > – CH₃ > – CF₂ – > – CF₂H > – CF₃. A estrutura molecular adjacente e a distribuição de carga influenciam os valores de energia livre de superfície [25].

A variação da quantidade de ligações C – CF, CF e CF₂ é a causa da diminuição da componente dispersiva e conseqüentemente a diminuição da energia de superfície. Em geral a molhabilidade da superfície é controlada pela estrutura química do filme e sua rugosidade na superfície. Segundo Yu [24], uma alta quantidade de flúor na rede forma filmes poliméricos e uma baixa quantidade de flúor na rede forma filmes duros. A rugosidade também é afetada com o aumento da quantidade de flúor no filme, quanto maior a quantidade de flúor na superfície, menor a rugosidade do mesmo [26].

Os filmes fluorados formados a partir da mistura dos gases CH₄ + CF₄ apresentam quantidades variadas de flúor dependendo da composição do gás. Um aumento da concentração de CF₄ aumenta a concentração de íons F⁺ na composição do plasma resultando numa maior quantidade de espécies para bombardeamento na superfície [27]. O bombardeamento de íons leva uma maior fragmentação das espécies de hidrocarbonetos que chegam ao substrato acarretando maior quebra das ligações C – H aumentando assim a erosão na superfície. O aumento da quantidade de íons F⁺ no plasma aumenta a erosão e gera uma baixa taxa de deposição. O íon F⁺ é um eficiente agente de ataque levando a uma superfície suavizada sob o duplo efeito de bombardeamento de íons e formação de F₂ volátil.

O mecanismo de fluoração é descrito como uma substituição das ligações C – H por ligações C – F, essas ligações apresentam energia de ligação 3,5 eV e 5,6 eV, respectivamente. Os valores mostram que as ligações carbono-hidrogênio são quebradas mais facilmente que as ligações carbono-flúor, mostrando que o hidrogênio presente em uma ligação com carbono é mais facilmente substituído pelo flúor [27].

A influência do plasma no crescimento do filme e no processo de erosão é controlada em plasmas flúor-carbono pela taxa F/C dos gases precursores e no papel do plasma rádio frequência deve-se levar em conta a geração de espécies reativas e sua interação com as espécies ao redor. Plasmas de CF₄ apresentam principalmente íons CF₃⁺, enquanto que CF⁺ e F₂⁺ também são esperados para rapidamente serem convertidos para CF₃⁺ pela abstração de F das moléculas de CF₄. Também são gerados F neutros, radicais CF_n e espécies negativas [28, 29]. As espécies negativas não contribuem para reações de superfície e também para o crescimento do filme. Analogamente, no caso de plasmas de CH₄ a espécie iônica dominante é o CH₃⁺, outras espécies participantes são os outros íons CH_n⁺ e radicais CH_n. Os radicais neutros de carbono, como CH₃•, é a principal espécie responsável pelo crescimento do filme de aC:H. CH₃• também pode criar ligações insatisfeitas (pendentes) pela abstração do átomo de hidrogênio. Pelo mesmo caminho o hidrogênio atômico pode saturar as ligações pendentes da superfície ou criá-las a partir da abstração de hidrogênios. Os íons rápidos de carbono, como CH₃⁺, formam ligações pendentes pelo impacto na superfície do filme, podendo também ativar a formação de ligações C – C pela energia de deposição e assim melhorar as ligações cruzadas na rede do filme [28].

3.5.2. Hexametildisiloxano (HMDSO)

O hexametildisiloxano, HMDSO, é um líquido volátil com fórmula molecular $C_6H_{18}OSi_2$. É um composto organossilício usado como solvente e como reagente químico em sínteses orgânicas. É um monômero muito utilizado para preparar revestimentos protetores em metais, plásticos e lentes ópticas utilizando a técnica de plasma a radio frequência, graças a sua alta pressão de vapor a temperatura ambiente, não toxicidade, não inflamabilidade e fácil disponibilidade comercial [30, 31]. Dependendo da quantidade de HMDSO, dissolvido em oxigênio, presente no plasma os filmes podem apresentar uma estrutura vítrea tipo-silica (em torno de 20% de HMDSO) ou polimérico (quantidades superiores a 50% de HMDSO ou puro). Polímeros formados por plasma são diferentes daqueles produzidos por técnicas convencionais de sínteses em dois aspectos: (1) o material tem uma grande estrutura reticulada e (2) a estrutura química do monômero não é necessariamente preservada pelo processo de fragmentação e recombinação dentro do ambiente do plasma. Filmes polimerizados por plasma apresentam boas propriedades: são geralmente amorfos, livres de buracos, fortemente reticulados, muito resistentes ao calor e a corrosão e muito adesivo para diferentes substratos. Filmes finos de plasma polimerizado de HMDSO podem ser analisados por um grande número de aplicações em campos muito diferentes, tais como, revestimento de proteção anti-risco em substratos de plástico, “filme de barreira” em embalagens alimentícias e farmacêuticas, camadas hidrofóbicas, sensores de umidade, revestimento para materiais bio-compatíveis, camadas de baixa constante dielétrica para microeletrônicos e recobrimentos anti-corrosão [30, 32]. Os filmes poliméricos de HMDSO apresentam grupos Si – O – Si, Si – O – C, Si – H, Si – CH₃, – CH₃ e – CH₂ [33].

Segundo Prasad *et al* [34] quanto o menor o potencial de auto polarização maior o ângulo de contato do filme fino de HMDSO utilizado como precursor. Isso se justifica pela maior presença de grupos Si–C e Si–(CH₃)_x. Um aumento do potencial de auto polarização causa um aumento da fragmentação do precursor e os grupos Si–C e Si–(CH₃)_x são oxidados formando dióxido de carbono e água. Um dos grupos formado pela oxidação é o Si–O–Si e a presença dele na rede causa diminuição do ângulo de contato porque há formação de ligações hidrogênio com as moléculas de água.

3.5.3. Etilenodiamino (EDA)

O etilenodiamino, de fórmula $C_2H_4(NH_2)_2$, é um líquido volátil incolor com odor semelhante à amina (NH_3).

Os filmes de etilenodiamino fabricados por rf-PACVD formam filmes poliméricos [35], com aplicações em membranas para purificação de águas residuais, melhoria da biocompatibilidade de materiais artificiais e imobilização de biomoléculas para aplicações biomédicas, sistemas de eletrodos enzimáticos, sensores de ondas, entre outras aplicações [36, 37].

Testrich *et al* [38] aplicou os filmes de EDA em sínteses mecânicas de filmes finos, em aço inoxidável, estáveis com interface biofuncional relevante para revestimento de implantes, onde conseguiu um aumento considerável da adesão celular em comparação com uma amostra não revestida.

Çökeliler *et al* [39] tratou fibras de vidro com um plasma de EDA e as incorporou a polimetilmetacrilato (PMMA) e observou que o EDA aumenta consideravelmente a resistência a flexão de polímeros a base de PMMA, que é a base para fabricação de dentaduras, a partir do reforço da fibra.

Segundo Nakanish *et al* [40] o EDA pode ser usado na produção de imunossensores (biossensores). A técnica de fabricação consiste em depositar um filme fino, utilizando EDA como precursor, utilizando rf-PACVD em cristais de quartzo extremamente finos e homogêneos para imobilização de anticorpos. Os biossensores oferecem vantagens como sinal de saída em tempo real, grande sensibilidade e especificidade, simplicidade de uso e baixo custo efetivo.

Kim *et al* [4] utilizou um filme fino de EDA como precursor a fim de controlar a adesão de células para aplicação em superfícies de ferramentas analíticas na área de engenharia biomédica. O EDA é depositado sobre uma superfície previamente recoberta com um filme fino de HMDSO como precursor protegido por um suporte vazado, onde serão formadas ilhas de EDA sobre o HMDSO. Foi verificado que a adesão de células é pequena quando se utiliza HMDSO como precursor e potencial de auto-polarização pequeno, 10W, e a adesão das células concentra-se na área limitada do EDA.

4. Materiais e Métodos

Os materiais e os métodos utilizados na preparação e caracterização dos filmes estudados serão apresentados a seguir.

4.1. Preparação dos substratos

Foram usados substratos de aço inoxidável AISI 430 com dimensões 25 x 25 x 0,9 mm, lixados progressivamente com lixas #100, #220, #320, #400, #500, #600 e polidos com pasta de diamante de 6 μm , 3 μm e 1 μm para o lado que será recoberto. A figura 5 mostra a realização de um polimento mecânico.

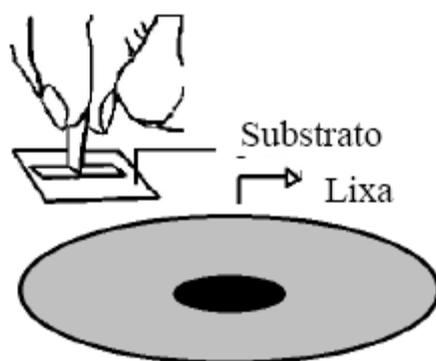


Figura 5. Polimento Mecânico [9].

4.2. Deposição dos filmes por rf-PACVD no substrato de aço inoxidável

Os filmes foram depositados pela técnica de deposição química a vapor assistida por plasma com rádio frequência (rf-PACVD – radio frequency - Plasma Assisted Chemical Deposition) nos substratos de aço inoxidável AISI 430.

Este método é a mais popular técnica de deposição [41] que, como o próprio nome diz, usa radio frequência para depositar filmes finos isolantes, semicondutores e condutores utilizados na fabricação de equipamentos elétricos e ópticos, além de alterar as propriedades dos revestimentos superficiais [42]. O método de deposição rf-PACVD é capaz de produzir filmes duros, lisos e uniformes, que podem ser depositados em substratos de várias formas e tamanhos. Outra vantagem deste método de deposição é a

baixa temperatura de processo (usualmente abaixo de 300°C) e a boa adesão dos filmes em vários substratos [43].

A deposição de filmes pelo método rf-PACVD é governada pelos seguintes parâmetros: geometria do reator, temperatura do substrato, tempo de deposição, o tipo e as condições do material do substrato, pressão do gás, voltagem V_b (potencial de auto polarização) e o gás precursor [44, 45, 46]. Os parâmetros mais importantes são a voltagem V_b (potencial de auto polarização), que representa a energia média dos íons transferidos para o filme a partir do plasma durante a deposição [47], e a pressão do gás [44]. Os valores da voltagem V_b são responsáveis por algumas das propriedades do filme. O equipamento utilizado para realizar os recobrimentos é composto por um reator, que em seu interior possui duas placas paralelas que funcionam como eletrodos de deposição, onde é feita a decomposição dos gases precursores para abertura do plasma gerado pela diferença de potencial dos eletrodos induzido pelo gerador de rádio frequência.

O plasma é formado com o acionamento do gerador de rádio frequência, que produz um campo elétrico entre os eletrodos fazendo com que os átomos e moléculas sejam ionizados, acelerados e bombardeados na superfície do eletrodo (cátodo). Elétrons secundários são emitidos devido a este bombardeamento de íons e acelerados dentro do plasma. Esta energia é dissipada no plasma pelas colisões e ionizações. Este processo é o mecanismo dominante de manutenção no plasma com rádio frequência. Por este processo, átomos e moléculas da fonte de gás são decompostas formando o filme [48].

A figura 6 mostra o esquema de um reator de placas paralelas:

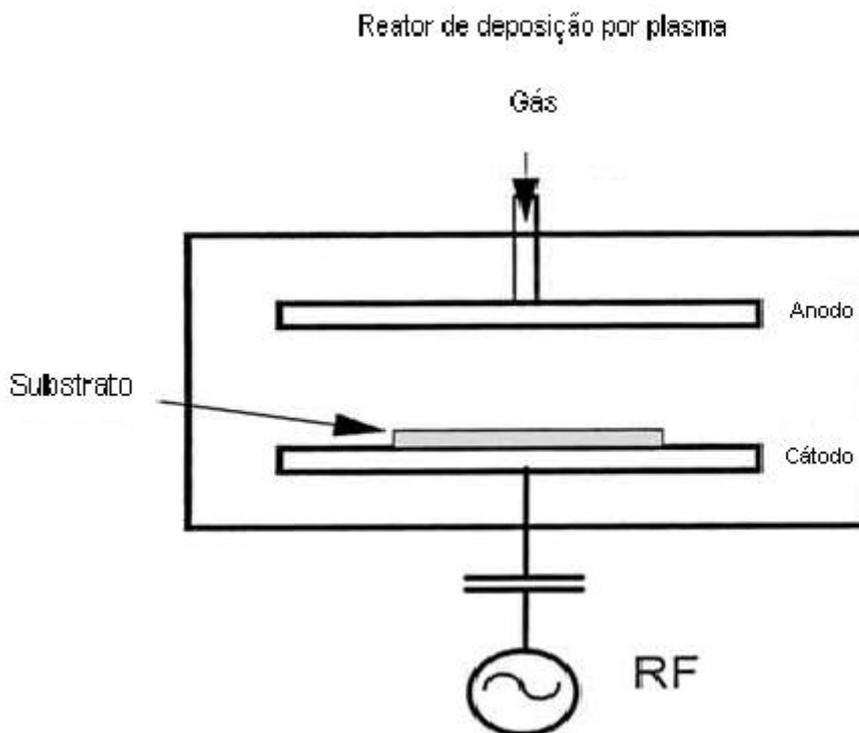


Figura 6. Esquema simplificado de um reator de placas paralelas. [19]

Segundo Clay, K.J. *et al* [49] o mecanismo de deposição de filmes por PACVD compreende três processos:

- 1) Processo de reação do plasma, isto é, a decomposição de moléculas do precursor pelas colisões inelásticas primárias com elétrons de grande energia e promover reações com colisões elásticas de espécies enérgicas resultando em dissociação, ionização e reações de transferência de carga.
- 2) Processo de transporte, isto é, aceleração de íons e difusão de átomos, moléculas e radicais em toda extensão do plasma;
- 3) Reações de superfície resultando no crescimento do filme.

O esquema representado pela figura 7 ilustra o sistema de deposição que foi usado.

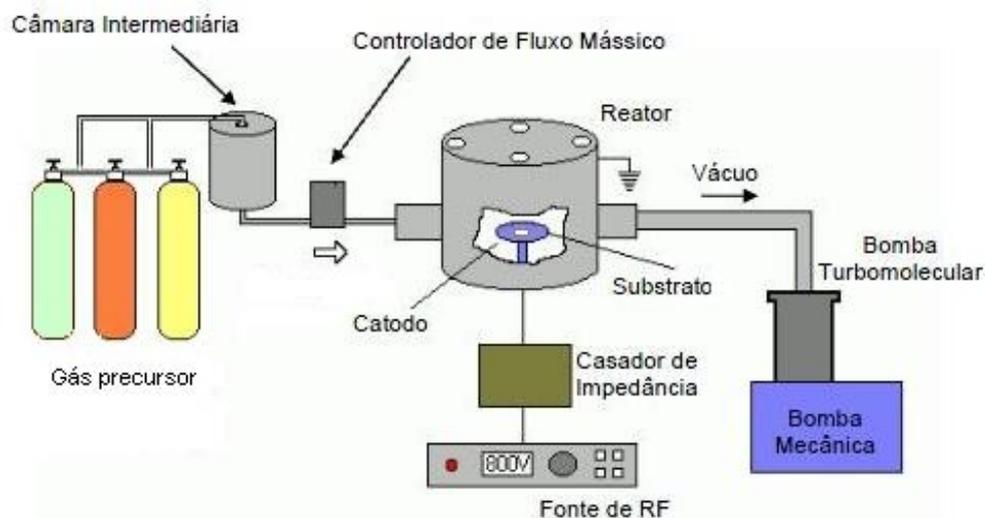


Figura 7. Ilustração do sistema rf-PACVD utilizado para deposição de filmes. [10]

Os parâmetros utilizados para o recobrimento de cada filme recoberto pela técnica de rf-PACVD são detalhados na Tabela 2. Em todos os substratos, antes da deposição dos filmes, foi aplicado um plasma de argônio (Ar). A função desse plasma é efetuar a limpeza da superfície.

Filme	Precursor	Proporção (%)	Pressão (torr)	Potencial de auto polarização (V)	Tempo (min)	Observação
DLC:F	CH ₄	50	0,076	-350	90	1, 3
	CF ₄	50				
DLC:F passivado	CH ₄	50	0,076	-350	90	1, 3
	CF ₄	50				
	CF ₄	100	0,076		5	2, 3
EDA 120V	EDA	100	0,8	-120	20	1, 4
EDA 240V	EDA	100	0,8	-240	20	1, 4
EDA(HMDSO)	HMDSO	100	0,8	-130	5	1, 4
	EDA	100		-240	20	2, 4
EDA + HMDSO	HMDSO	100	0,8	-130	5	1, 4
	EDA	50		-240	20	2, 4
	HMDSO	50				

Tabela 2: Parâmetros utilizados para recobrimentos dos filmes fabricados por rf-PACVD

Observações:

- (1) Primeira ou única etapa da fabricação do filme.
- (2) Segunda etapa da fabricação do filme.
- (3) Filmes produzidos no Laboratório Van der Graff na PUC-RIO.
- (4) Filmes produzidos no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos da COPPE/UFRJ.

4.3. Medida do ângulo de contato

Para medir o ângulo de contato fez-se uso de um goniômetro que funciona pela inserção de uma gota de aproximadamente 0,4 - 0,5 cm de raio, formada através de um capilar de Teflon, sob a superfície de um sólido. A linha trifásica de contato da gota avança lentamente, fornecendo mais líquido através do capilar, que sempre é mantido em contato com a gota. A figura 8 mostra como é realizado o procedimento.

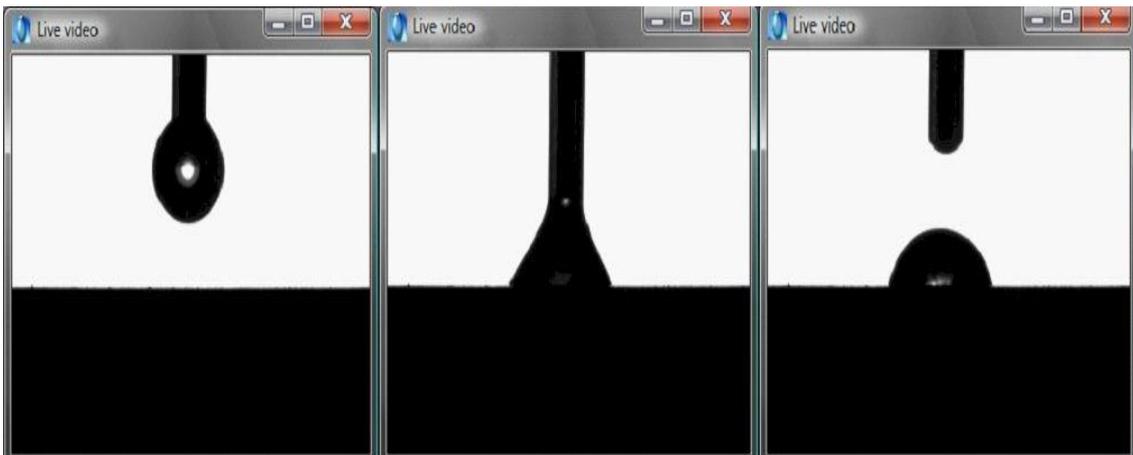


Figura 8. Visualização da inserção de uma gota sob a superfície do substrato, imagem obtida no site <http://knol.google.com/k/-/-/1lfb9vuvh4x3s/mbo7of/5.jpg> e visualizada em fevereiro de 2010.

O valor máximo dos ângulos de contato foi medido cuidadosamente pelo lado direito e esquerdo da gota e, posteriormente, em média, como mostra a figura 9.

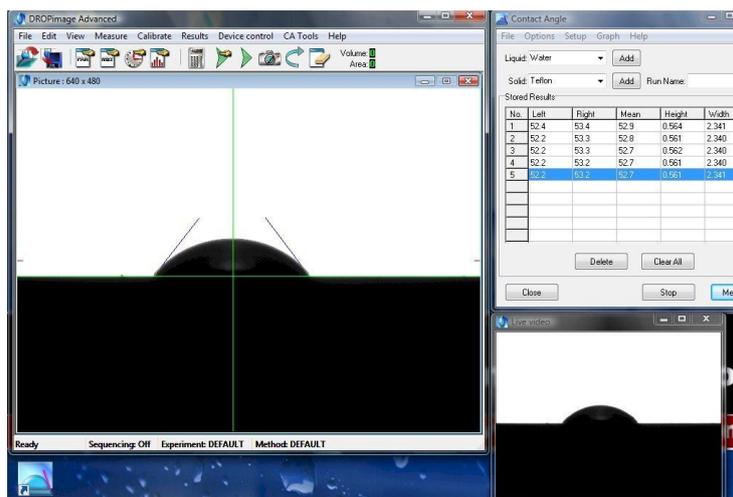


Figura 9. Imagem da medição do ângulo de contato, imagem obtida no site <http://knol.google.com/k/-/1lfb9vuvh4x3s/mbo7of/13.jpg> e visualizada em fevereiro de 2010.

O procedimento acima foi repetido para todos os filmes depositados. Foram medidos os ângulos de contato de quatro gotas depositadas em cada filme e tirada a média aritmética das medidas e o desvio-padrão. Os líquidos utilizados para efetuar as medidas foram água e etilenoglicol P.A. A figura 10 mostra a imagem do goniômetro utilizado.

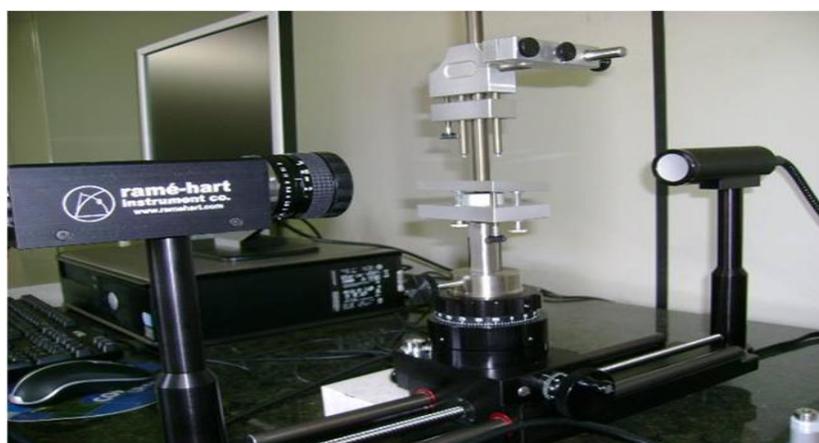


Figura 10. Imagem do Goniômetro ramé-hart.

4.4. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados com Raio-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados com raios-X (XPS) é uma técnica que fornece análise elementar e informação sobre ligações químicas de superfícies sólidas.

XPS pode ser aplicado para a maioria dos elementos químicos e é utilizado para fazer análises da superfície sólida, incluindo monocamadas. O XPS é empregado extensivamente para estudar oxidação, adsorção, catálise, corrosão, difusão e também filmes finos e recobrimentos.

Segundo Nefedov [50], a técnica de XPS consiste em incidir um feixe de raios-X de alta energia ($h\nu$) sobre a amostra, promovendo a ejeção de elétrons dos orbitais mais internos com velocidades diversas, na qual pode ser mensurada a energia cinética (E_k) do elétron ejetado. Isto ocorre pela interação do feixe de radiação (raio-X) com a estrutura eletrônica dos átomos da amostra promovendo as transições observadas, que são mostradas a partir do diagrama de níveis de energia mostrado na Figura 11.

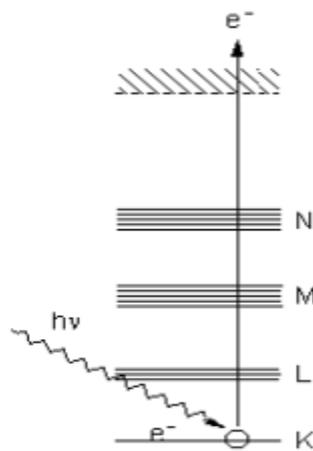


Figura 11. Diagrama de níveis energéticos envolvidos em transições XPS.

A equação do efeito fotoelétrico resume matematicamente o que foi discutido por Nefedov.

$$h\nu = E_b + E_k \quad (11)$$

onde E_b é a energia de ligação do elétron e E_k é a energia cinética dos elétrons ejetados.

O equipamento é constituído de uma fonte de raios-X um detector de energia dos fotoelétrons, colocados em uma câmara de vácuo como mostrado na Figura 12.

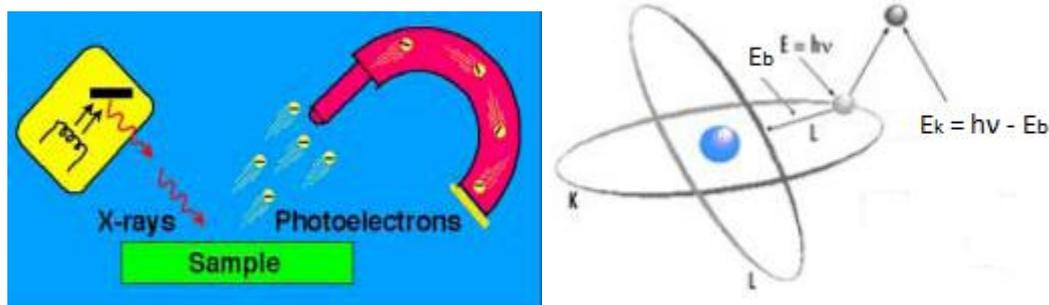


Figura 12. Diagrama representativo do fenômeno de XPS.

A fonte de raio-X é constituída por um alvo de alumínio (Al) ou magnésio (Mg), onde seus elétrons são excitados por energias de 1486,6 eV e 1253,6 eV, respectivamente. O feixe de raio-X antes de atingir a amostra é colimado e monocromado.

O detector de energia pode ser de dois tipos:

- Dispersão de comprimento de onda, onde os planos da rede cristalina (com espaçamento definido d) de um monocristal difratam a radiação emitida pela amostra.
- Dispersão de energia, que por meio de um contador de Si(Li) e um analisador multicanal separam com base em suas energias os vários comprimentos de onda na radiação emitida pela amostra.

A técnica de XPS foi usada para investigar o estado químico dos átomos de carbono na superfície dos filmes. O espectro fotoelétrico do C1s foi monitorado, excitado pela radiação Mg-K α (1253,6 eV). O ângulo entre a superfície normal e o eixo do analisador de energia de elétrons foi de 45°. Nenhum procedimento de limpeza da superfície foi realizado por meio de sputtering de argônio, a fim de evitar mudanças de hibridação dos átomos de carbono devido ao bombardeamento. O espectro de XPS obtido no presente trabalho foi normalizado para a intensidade máxima do pico C1s para facilitar a comparação [51].

4.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM) permite desde a simples visualização da morfologia da superfície até o exame mais avançado das características morfológicas, estruturais e moleculares do material em escalas nanométricas. Neste tipo de microscópio, uma sonda, que consiste de uma agulha fina, geralmente de Si_3N_4 ou de silício, localizada próxima à extremidade de uma haste, que possui de 100 a 200 μm de comprimento, varre a superfície da amostra por intermédio de um sistema de scanner piezo-elétrico, como mostrado na Figura 13. A distância da ponta em relação à amostra determina o modo de operação da microscopia de força atômica [52].

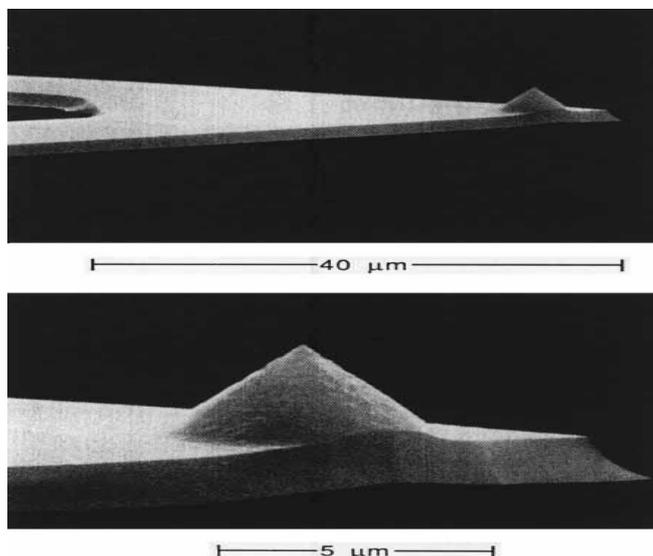


Figura 13. Vista de uma ponta de AFM de Si_3N_4 com raio nominal $< 30\text{nm}$, que alcançou resolução atômica [53].

Assim sendo, os modos de operação são: contato e não contato [54]. No presente trabalho utilizou-se o modo não contato e me resumirei a comentá-lo.

A microscopia de força atômica no modo não contato é baseado na interação de uma ponta de dimensões reduzidas, quase atômicas, fixada na extremidade de uma haste (cantilever) sobre uma superfície a fim de detectar forças atrativas e repulsivas resultantes desta interação.

Para varrer a amostra faz-se uso de um scanner piezo-elétrico movimentado em todas as direções conjuntamente com a deflexão da haste. O movimento, tanto da haste quanto

do scanner, é detectado e processado por um software de modo a transformar o sinal recebido em uma imagem topográfica.

A deflexão é medida a partir da reflexão do feixe de laser na parte superior da haste. Este sinal (laser) é direcionado a um detector onde sua intensidade é medida pela diferença entre a parte superior, (A+B), e a parte inferior, (C+D), do detector é proporcional a deflexão normal da haste. Por fim o sinal é encaminhado ao computador onde o software o compara com um sinal de referência e então corrige o sinal modificando a posição do scanner piezo-elétrico.

A figura 14 mostra o esquema de funcionamento de um equipamento de AFM.

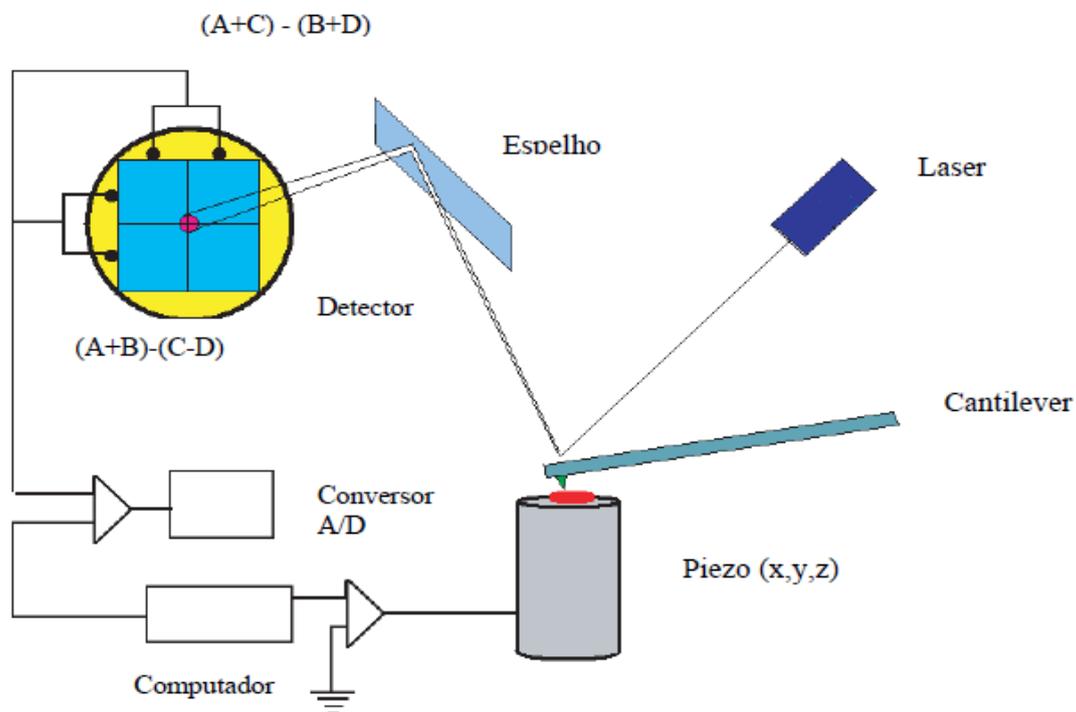


Figura 14. Esquema de funcionamento de um AFM [55].

A Figura 15 ilustra de forma simplificada as forças que contribuem para a deflexão da haste em função da distância entre a agulha e amostra. Outras forças como capilar, repulsão, magnética, lateral, dentre outras, também estão envolvidas neste processo [52].

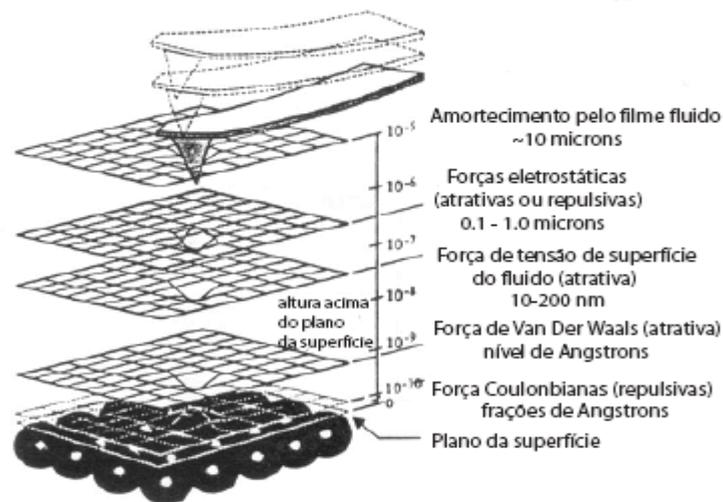


Figura 15. Relação das forças que atuam entre a ponta e a superfície em função da distancia que as separa [52]

A vantagem do modo de operação não contato do AFM é que a ponta nunca entra em contato com a superfície a ser analisada, logo, não pode perturbar ou destruir a amostra e/ou ponta. Isso é particularmente importante em aplicações biológicas ou amostras com recobrimento macio [52].

As medidas de rugosidade foram feitas utilizando a microscopia de força atômica pelo método de não contato. As varreduras foram feitas no equipamento Witec Alpha 300. Em cada filme foram escolhidas três regiões de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ ($400\ \mu\text{m}^2$) e de cada uma dessas regiões escolhemos outras três regiões de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ($25\ \mu\text{m}^2$), onde foram medidas a rugosidade média e a rugosidade geométrica de cada uma das regiões $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

4.6. Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho estuda a interação da radiação eletromagnética na faixa do infravermelho com a matéria, onde um dos principais motivos é estudar os níveis de energia dos átomos e moléculas. Para ocorrer a absorção da radiação é preciso que haja um movimento vibracional ou rotacional da molécula que faça variar seu momento de dipolo elétrico. O espectro de absorção no infravermelho mostra a vibração da ligação quando a radiação eletromagnética apresenta uma frequência correspondente à transição entre dois níveis vibracionais.

O equipamento de FTIR é constituído por uma fonte, um interferômetro e um detector. A fonte é a responsável por gerar o feixe de energia infravermelha que é direcionado para o interferômetro onde o feixe é transformado em um “sinal codificado” chamado interferograma. O sinal agora é direcionado para o compartimento onde se encontra a amostra a ser analisada fazendo com que o sinal seja transmitido através da amostra ou refletido por ela, dependendo do tipo de análise que está sendo realizada. Após o sinal sair do compartimento da amostra ele passa pelo detector para mensurar a intensidade do sinal do interferograma, ser digitalizado e enviado a um computador para ser convertido em um espectro de infravermelho por transformada de Fourier.

A região do espectro eletromagnético frequentemente utilizado no estudo de infravermelho é a região situada entre 2,5 a 25 μm (4000 a 400 cm^{-1}).

A espectroscopia no infravermelho possui uma larga aplicação na caracterização de compostos, sendo o espectro infravermelho uma ferramenta importante na identificação de novas substâncias ou misturas muito complexas.

O infravermelho por transformada de Fourier foi utilizada para caracterização e identificação das espécies que compõem os filmes depositados. O aparelho utilizado foi o equipamento Nicolet 6700 FTIR e as medidas de absorbância dos filmes na região de 4000 – 500 cm^{-1} .

4.7. Nanoindentação

A nanoindentação é um ensaio mecânico que nos permite medir a dureza e o módulo elástico de um sólido em pequenas escalas, essa técnica nos permite mensurar as propriedades mecânicas em escala micro e nanométrica de filmes finos e pequenas características estruturais [56]. O ensaio consiste em ciclos de carregamentos e descarregamentos com cargas pré-definidas.

A Figura 16 ilustra o ciclo e o processo de indentação, respectivamente:

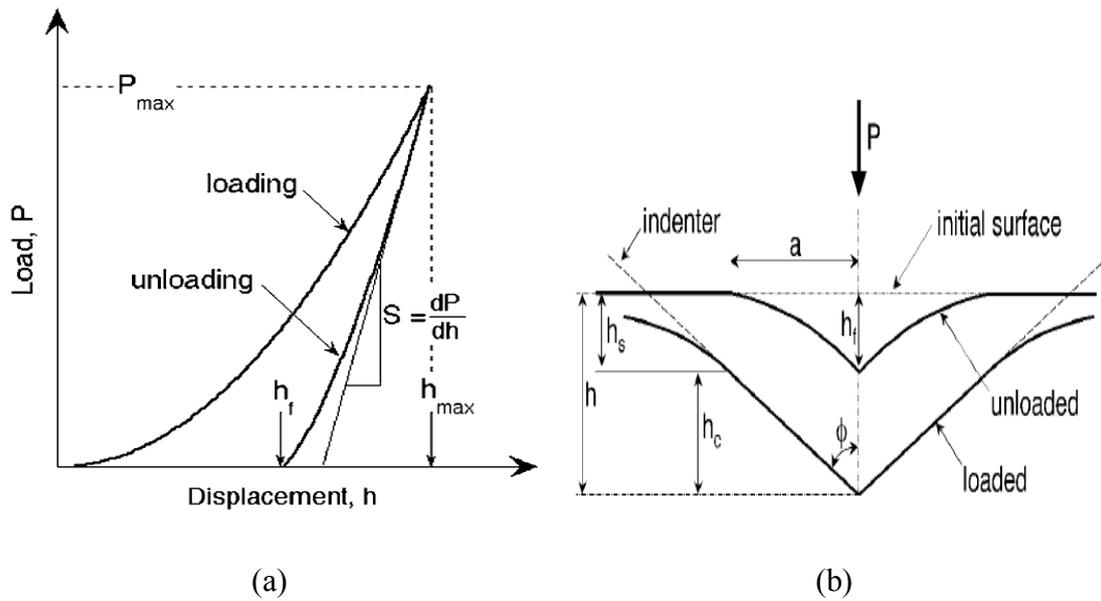


Figura 16. Gráficos de indentação: (a) gráfico ilustrativo de indentação com dados de carga-deslocamento mostrando parâmetros importantes mensurados. (b) ilustração esquemática do processo de carga-descarga mostrando parâmetros caracterizando o contato geométrico [56].

Os principais parâmetros obtidos a partir do gráfico são o carregamento máximo ($P_{m\acute{a}x}$), a profundidade máxima de indentação ($h_{m\acute{a}x}$), a profundidade final após o descarregamento (h_f) e a inclinação da parte superior da curva de descarregamento ($S = dP/dh$), que possui dimensão de força por unidade de comprimento e é conhecida como rigidez de contato.

Portanto, as determinações da dureza e do módulo elástico estão condicionadas ao conhecimento da rigidez de contato (S) e da área de contato projetada (A). Oliver e Pharr [53] desenvolveram um método para obter estes valores. O procedimento inicia-se ajustando a curva de descarregamento por uma lei de potência na forma:

$$P = \alpha (h - h_f)^m \quad (12)$$

onde α e m são duas constantes de ajuste.

A rigidez de contato (S) fica determinada pela diferencial analítica da equação anterior, no ponto onde a profundidade de indentação é máxima (h_f), ou seja,

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{m\acute{a}x}} = \alpha m (h_{m\acute{a}x} - h_f)^{m-1} \quad (13)$$

A área projetada (A) é obtida por meio de equações empíricas, que são funções da profundidade de contato h_c (vide Figura 14 (b)). Assim, como $A = f(h_c)$, devemos obter o valor de h_c conforme se segue:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \quad (14)$$

onde ε é uma constante associada a geometria do indentador.

Deste modo, a avaliação da dureza de um material indentado (H) fica determinada pela equação:

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A} \quad (15)$$

e o módulo de elástico (E) fica determinado conforme as equações:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{ef} \sqrt{A} \quad (16)$$

Onde β é um parâmetro adimensional usado para explicar desvios na rigidez referente à geometria do indentador e E_{ef} é o módulo elástico efetivo definido pela equação

$$\frac{1}{E_{ef}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (18)$$

Onde ν e E são o coeficiente de Poisson e módulo de Young do sólido indentado, respectivamente, e ν_i e E_i são o coeficiente de Poisson e módulo de Young do indentador, respectivamente.

Os ensaios de dureza e módulo elástico foram realizados por meio do nanoindentador Agilent Nano-G200 a partir de um ciclo completo de indentação com 16 testes com aplicações de cinco cargas diferentes com valores de 2, 4, 8, 16 e 30 mN, compreendendo ciclos de carregamento e descarregamento. Partiu-se do princípio que depois de terminado um carregamento que provoca uma deformação plástica localizada em um sólido, parte dessa deformação se regenera como consequência exclusiva da recuperação elástica.

5. Resultados e Discussão

5.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes produzidos foram caracterizados por FTIR usando o método de refletância. Os espectros de absorbância encontrados são discutidos a seguir.

5.1.1. Carbono Amorfo Fluorado (DLC:F e DLC:F passivado)

As figuras 17 e 18 mostram os espectros dos filmes de carbono amorfo fluorado (DLC:F e DLC:F passivado, respectivamente) e as suas respectivas bandas de absorção na região de $1700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

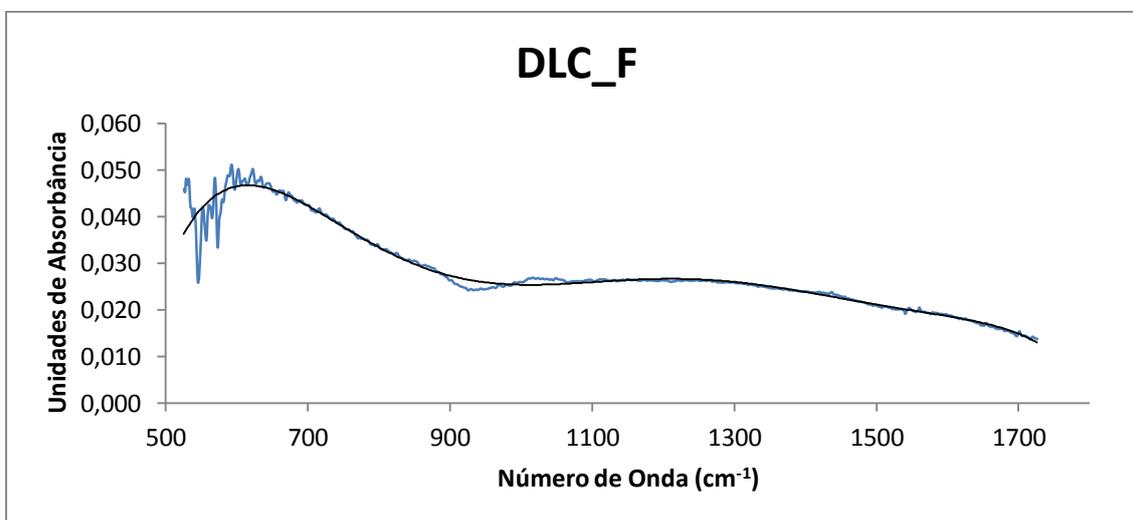


Figura 17: FTIR do filme recoberto com carbono amorfo fluorado na faixa de número de onda de $1700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

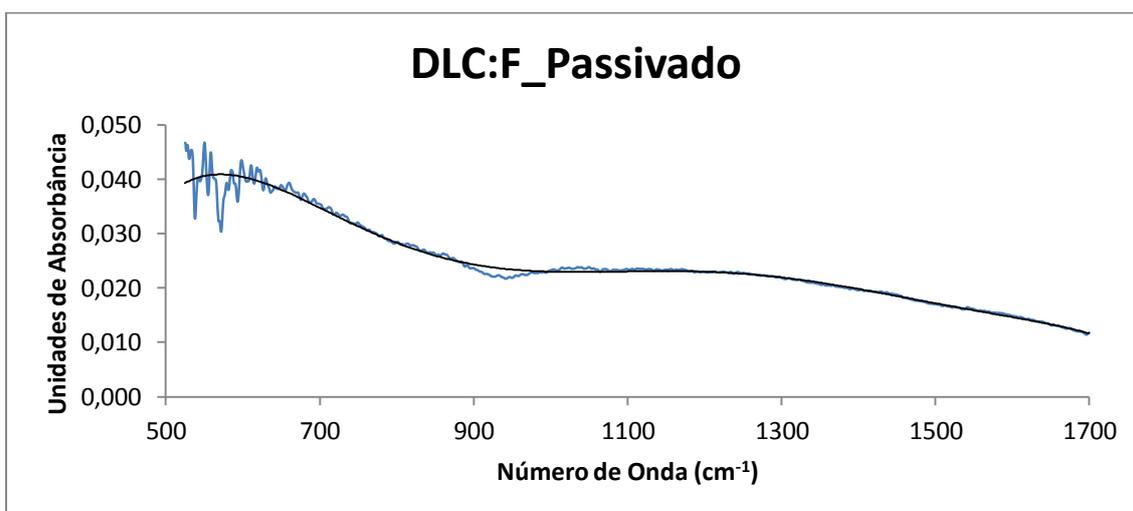


Figura 18. FTIR do filme recoberto com carbono amorfo fluorado passivado na faixa de número de onda de $1700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

Pode-se observar que na região de 1100-1000 cm^{-1} apresenta um pequeno pico que corresponde à frequência vibracional de estiramento do grupo CF [57, 58] no espectro do DLC:F, esse mesmo pico aparece de forma mais discreta no espectro do DLC:F passivado.

As figuras 19 e 20 mostram a outra parte do espectro dos filmes de carbono amorfo fluorado e as suas respectivas bandas de absorção na região de 4000-2750 cm^{-1} .

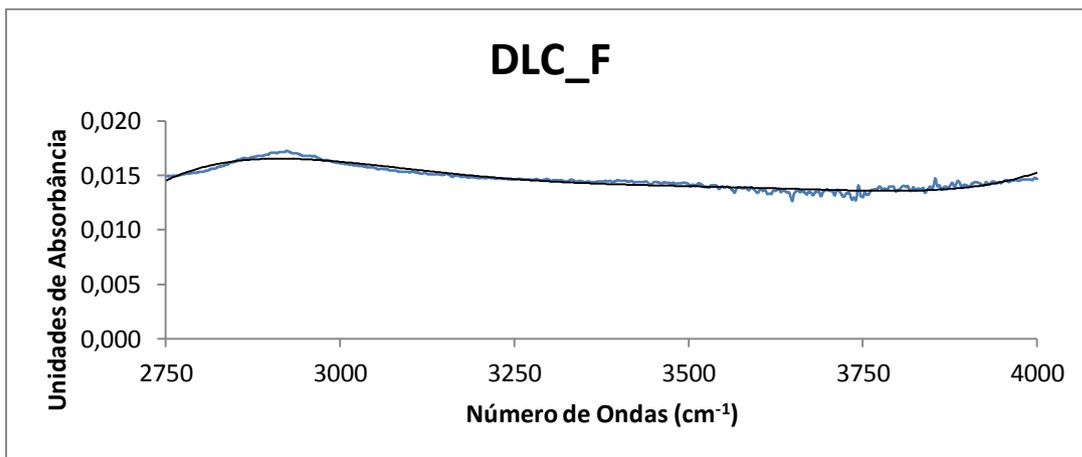


Figura 19: FTIR do filme recoberto com carbono amorfo fluorado na faixa de número de onda de 2750-4000 cm^{-1} .

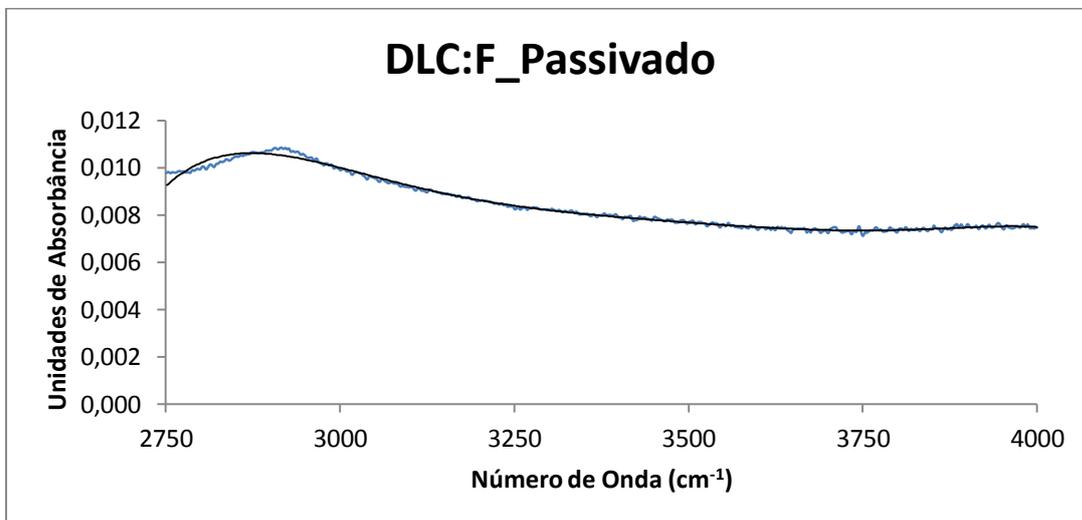


Figura 20. FTIR do filme recoberto com carbono amorfo fluorado passivado na faixa de número de onda de 4000-2750 cm^{-1} .

Na região do espectro de 2750-4000 podemos observar um pico largo na região de 3000-2900 cm^{-1} referente à região de absorção do grupamento CH_3/CH_2 referente a sua frequência vibracional de estiramento [57, 58] tanto para o DLC:F quanto para o DLC:F passivado.

Na região entre 1700-2750 cm^{-1} nenhum pico relevante foi observado, sendo assim essa região não foi apresentada aqui.

5.1.2. Etilenodiamino (EDA)

As figuras 21 e 22 apresentam uma parte do espectro do EDA 120V e do EDA 240V com suas respectivas bandas de absorção na região entre 4000-400 cm^{-1} [38, 57, 58].

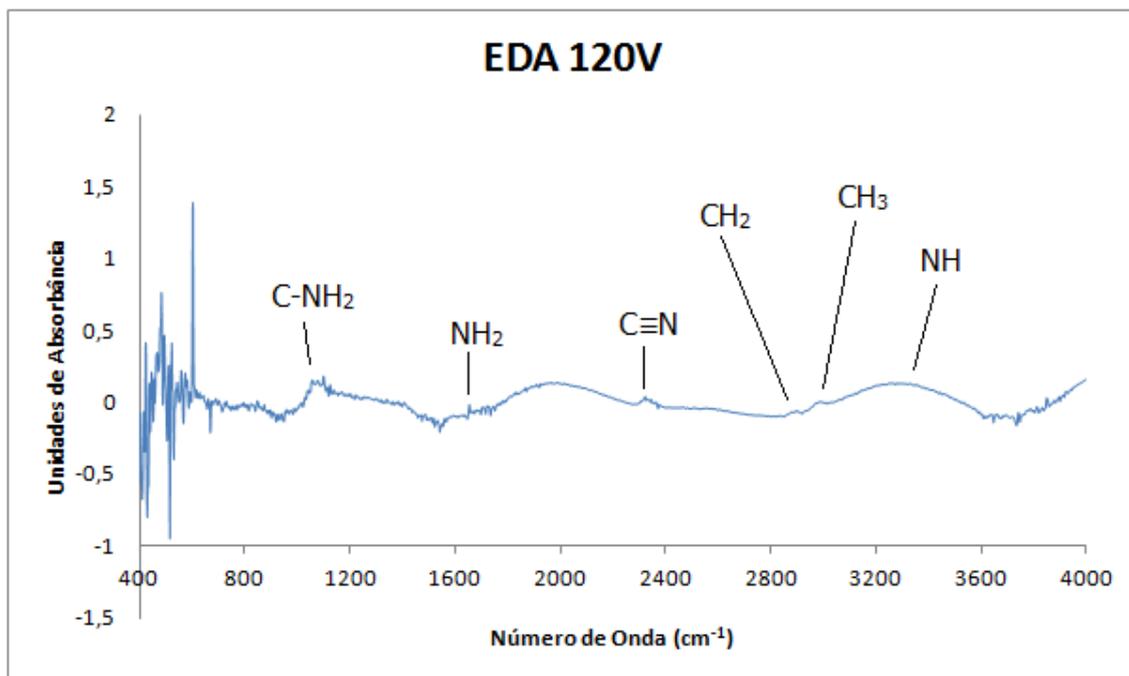


Figura 21: FTIR do filme recoberto com EDA 120V na faixa de número de onda de 4000-400 cm^{-1} .

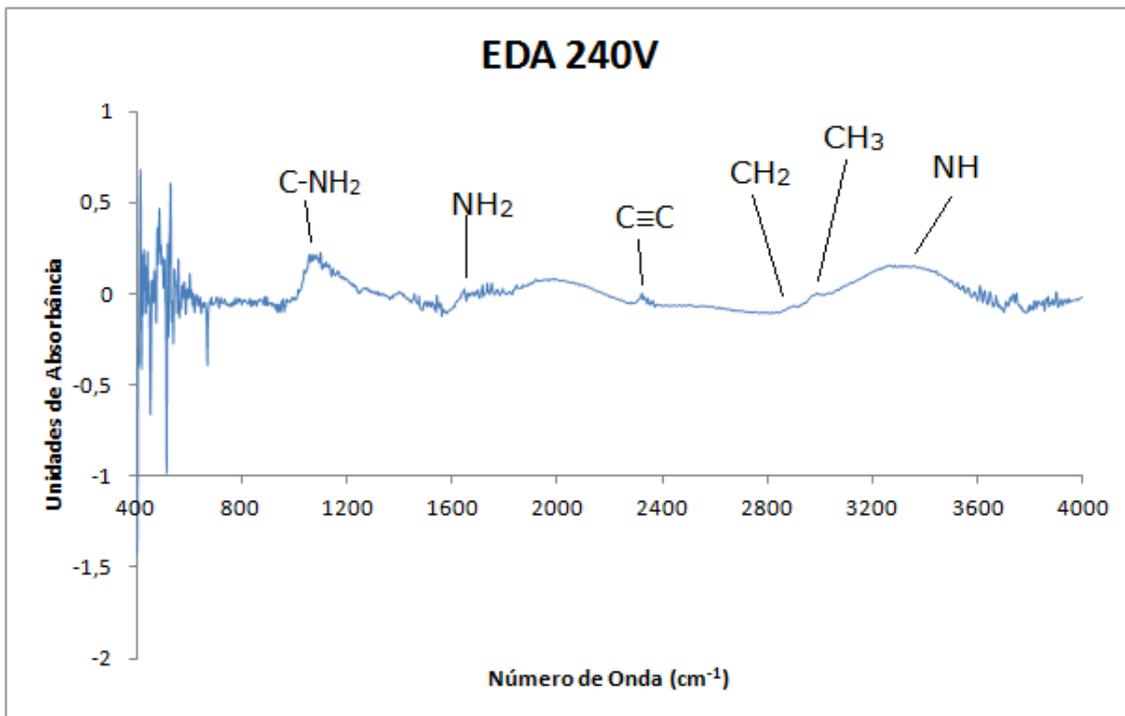


Figura 22: FTIR do filme recoberto com EDA 240V na faixa de número de onda de 4000-400 cm^{-1} .

Na figura 21 observamos um pico largo no espectro do filme de EDA 120V na região entre 1700-1600 cm^{-1} que é relacionado a frequência de deformação angular plana referente ao grupo NH_2 [57, 58] e outro pico que aparece no espectro na região entre 2400-2300 cm^{-1} pode representar a absorção na região do grupo nitrila ($\text{C}\equiv\text{N}$) ou $\text{C}\equiv\text{C}$, mostrando sua frequência vibracional de estiramento [38, 59]. No espectro do filme de EDA 240V, na figura 22, ocorrem os mesmos picos presentes no filme de EDA 120V, nas mesmas posições, sendo que nesse espectro da figura 22 os picos são semelhantes aos que aparecem no espectro da figura 21.

Observa-se nessa região do espectro de EDA, a presença de uma deformação de um pico de absorção na região de 3500 cm^{-1} que pode ser atribuída a frequência de estiramento do grupo NH [38, 57] no espectro de EDA 120V. No espectro de EDA 240V, observa-se a mesma deformação na região de 3500 cm^{-1} de forma muito discreta no espectro.

O espectro do filme de EDA 240V não apresenta picos na mesma intensidade do espectro do filme de EDA 120V nas mesmas bandas de absorção, mas as regiões onde estas absorções são observadas são as mesmas para os dois filmes.

5.1.3. EDA (HMDSO)

Para o filme de EDA(HMDSO), figura 23, observamos uma parte do espectro na região de absorção de 4000-700 cm^{-1} .

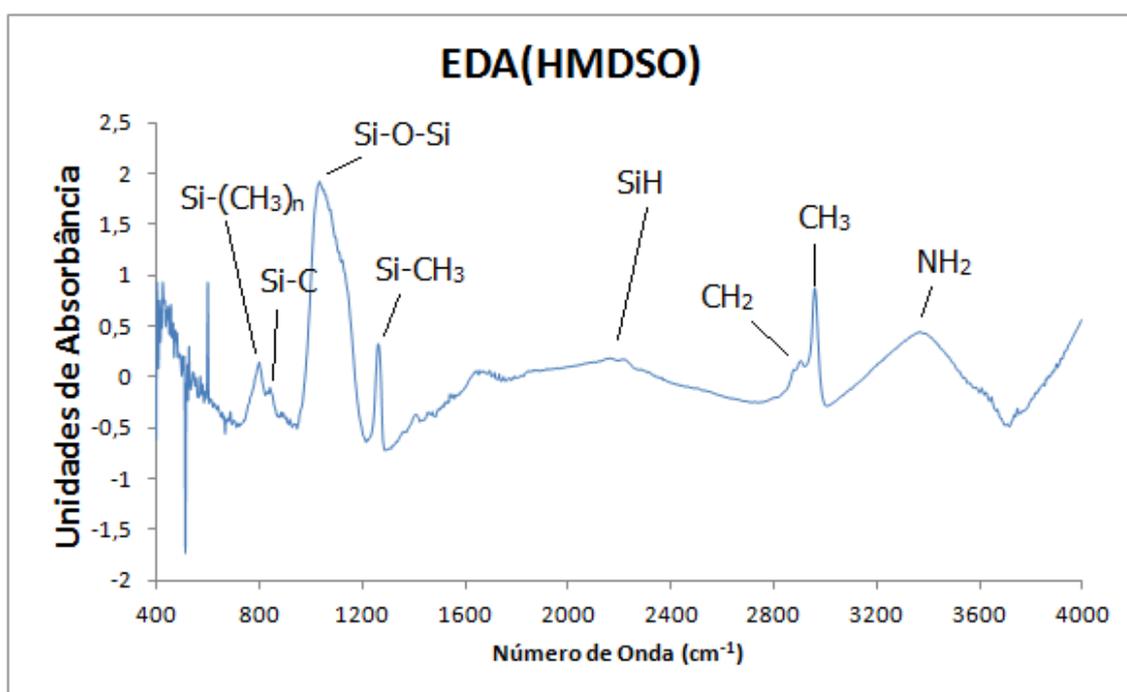


Figura 23. FTIR do filme recoberto com EDA(HMDSO) na faixa de número de onda de 4000-400 cm^{-1} .

O espectro do filme de EDA(HMDSO) mostra um pico largo absorvendo na região de entre 1130-1000 cm^{-1} , referente a frequência de estiramento do grupamento Si-O-Si [57, 58] e um outro pico de absorção na região de 1250 cm^{-1} referente a deformação angular simétrica do grupamento SiCH₃ [57, 58].

O espectro de EDA(HMDSO) nesse trecho mostra uma banda larga de absorção na região de 3500-3300 cm^{-1} que representa a banda de absorção do NH₂. Era esperada uma banda de absorção referente a frequência vibracional de estiramento do grupo metil (CH₃) na região de 3000-2900 cm^{-1} [57, 58].

5.1.4. EDA + HMDSO

A figura 24 mostra uma parte do espectro do filme de EDA + HMDSO na região de absorção de 4000-400 cm^{-1} .

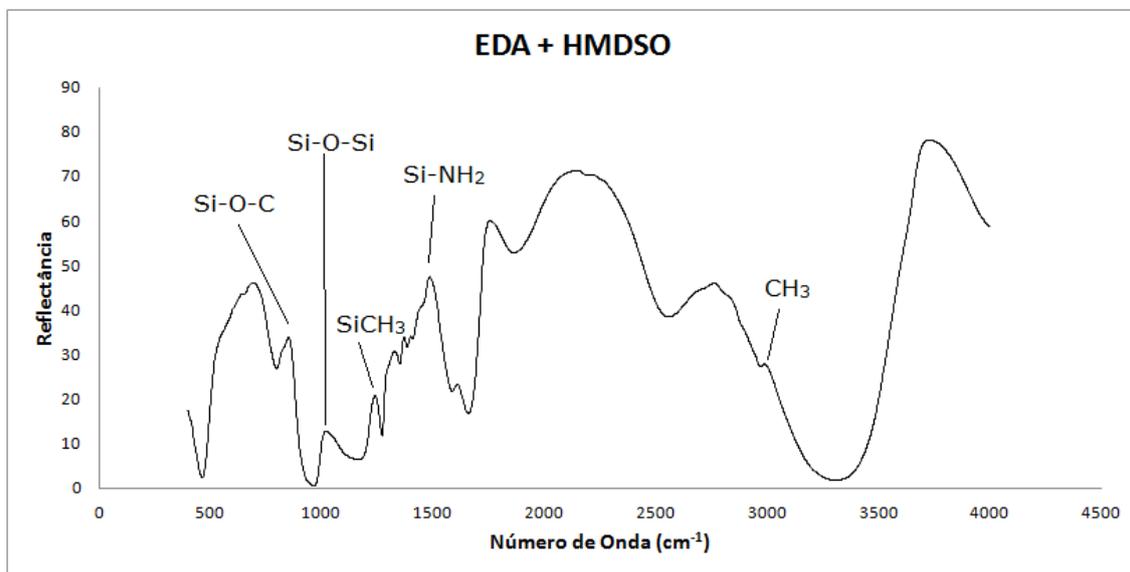


Figura 24: FTIR do filme recoberto com EDA + HMDSO na faixa de número de onda de 4000-400 cm^{-1} .

O espectro do recobrimento do filme de EDA + HMDSO apresenta um pico largo de absorção nas regiões 1270-1250 cm^{-1} (frequência vibracional de deformação simétrica) que podem ser atribuídos a regiões de absorção do grupo SiCH₃. Outro pico de absorção de 1100-1000 cm^{-1} que pode ser atribuído a frequência de estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si. Surge também uma pequena absorção na região de 1540 cm^{-1} que pode ser atribuída a frequência vibracional de deformação do SiNH₂ [57].

A figura 24 mostra no espectro uma absorção discreta na região de 3000-2900 cm^{-1} que é referente à região de absorção da frequência vibracional de estiramento do grupo CH₃/CH₂. Era esperado uma banda de absorção na região 3500-3300 cm^{-1} referente a frequência vibracional de estiramento do grupo NH₂ [57].

5.2. Espectroscopia Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

A análise dos filmes de carbono amorfo fluorado formado pelos precursores $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$ por FTIR não conseguiu mostrar com clareza a presença de compostos fluorados no filme recoberto no substrato de aço inoxidável. Na análise por espectroscopia fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi detectado a presença das espécies que eram esperadas no FTIR.

O gráfico mostra picos na posição 288,7 eV que se refere ao grupo C-CF, 290,4 eV que se refere ao grupo CF e 292,3 eV que se refere ao grupo CF_2 . Esses picos aparecem em regiões muito próximas aos apresentados na literatura como os apresentados por Freire Jr *et al* [60, 61].

A presença desses grupos na análise do XPS confirma a dissociação dos gases CH_4 e CF_4 no plasma e evidencia uma possível competição entre hidrogênio e flúor no crescimento do filme.

A figura 25 mostra o gráfico da análise de XPS no filme de carbono amorfo fluorado, DLC:F passivado, onde pode ser verificado a presença das ligações C-CF, CF e CF_2 .

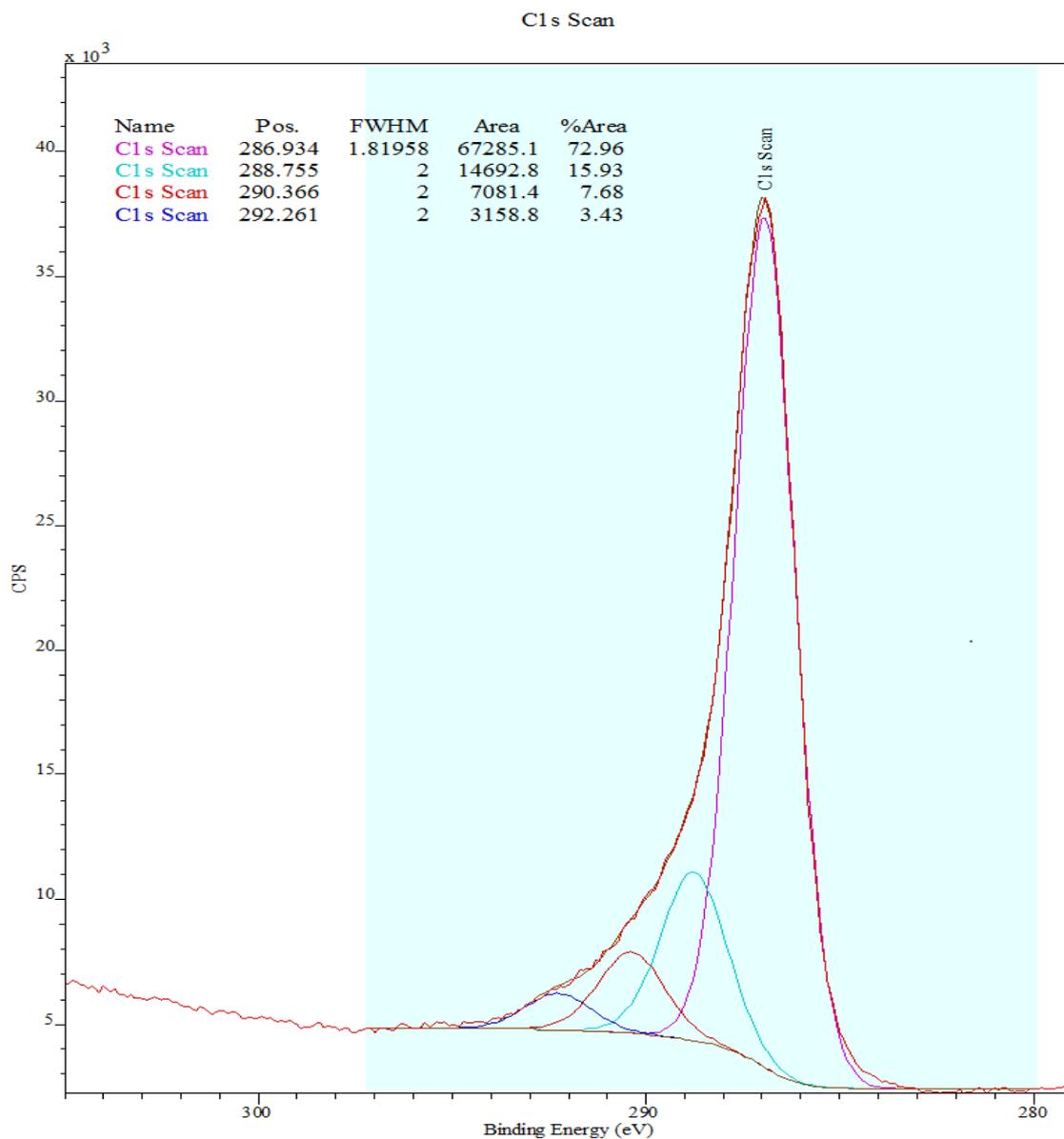


Figura 25: XPS do filme de carbono amorfo fluorado.

5.3. Rugosidade

A análise da rugosidade dos filmes estudados é mostrada a partir da análise das imagens adquiridas pela técnica de microscopia de força atômica (AFM). Em todas as figuras dos filmes produzidos por rf-PACVD são apresentadas imagens da morfologia de cada um dos filmes. Cada figura é constituída de quatro imagens: uma de tamanho 20 μm x 20 μm , imagem (a), e outras três imagens de tamanho 5 μm x 5 μm , imagens (b), (c) e (d). Essas três regiões são escolhidas dentro da imagem (a) para análise da rugosidade.

5.3.1. DLC:F

Na morfologia dos filmes de carbono amorfo fluorado, pode-se observar que a morfologia dos dois filmes (DLC:F e DLC:F Passivado) é muito semelhante, apresentando características como formato e tamanho de grão muito similares.

Nos filmes observou-se em todas as imagens, figuras 26 a 31, a presença de linhas (riscos) em varias direções que podem ser oriundas do polimento dos substratos e que mesmo com o recobrimento continuam a serem visíveis nas imagens de AFM. Observaram-se também muitas regiões com coloração mais clara de várias formas e tamanhos na imagem (a) de cada figura. Uma hipótese provável é que alguma impureza ou defeito tenha criado um centro de nucleação nessas regiões e provocado um crescimento pontual com alturas bem diferentes de outras regiões do mesmo filme. Para uma análise mais precisa necessitaríamos de outros estudos para identificar esses aglomerados, o que não foi realizado. Podemos observar na imagem (a) de cada figura a presença dos contornos de grãos do aço na imagem de AFM.

Podemos observar nas imagens de tamanho $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ das figuras 26 a 28, referente ao DLC:F, que o crescimento dos filmes é por nucleação e apresentam um tamanho médio de grão em torno de $0,5\ \mu\text{m}$ em todas as regiões. Nas figuras 29 a 31, referente ao DLC:F passivado, apresentam também crescimento por nucleação e grãos com um tamanho maior, mas o tamanho de grão médio é também da ordem $0,5\ \mu\text{m}$.

Não há diferença entre as morfologias observadas para os dois tipos de filmes de carbono amorfo fluorado.

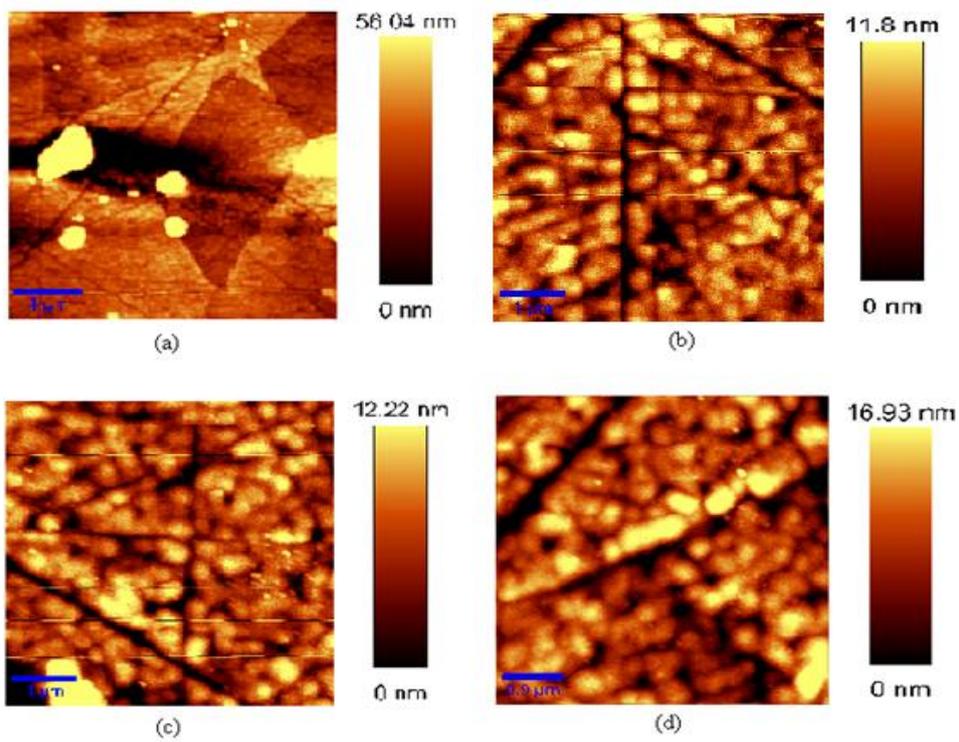


Figura 26. Imagens de AFM da região I do filme de DLC:F. (a) área de $400 \mu\text{m}^2$, (b), (c) e (d) áreas de $25 \mu\text{m}^2$ retiradas de (a).

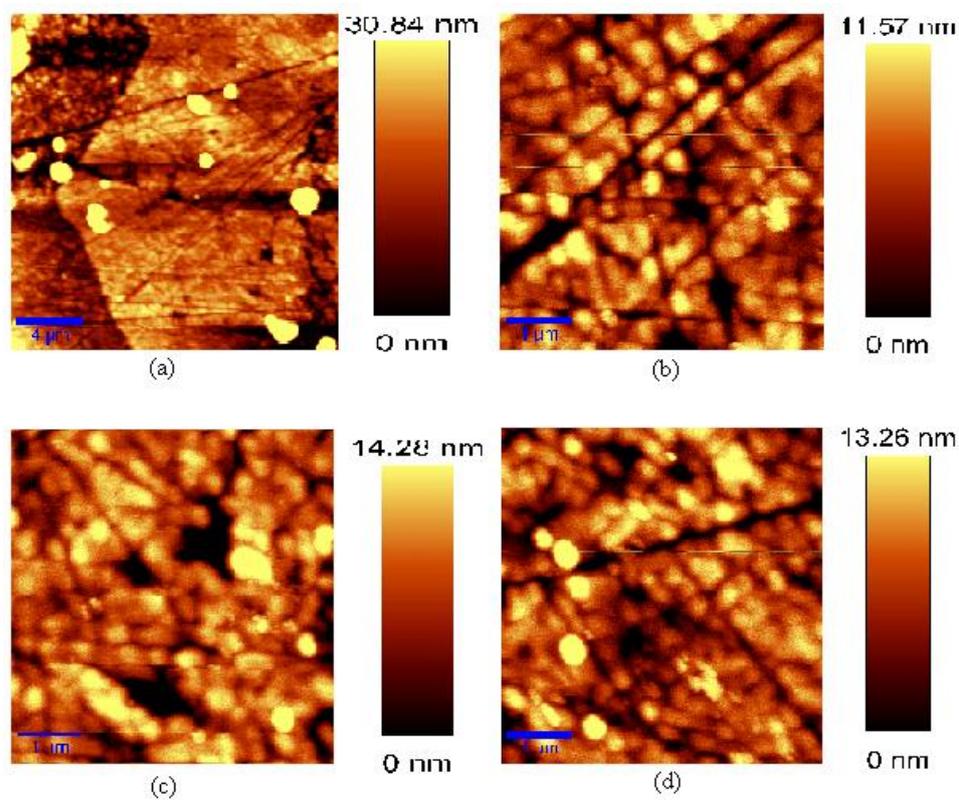


Figura 27. Imagens de AFM da região II do filme de DLC:F. (a) área de $400 \mu\text{m}^2$, (b), (c) e (d) áreas de $25 \mu\text{m}^2$ retiradas de (a).

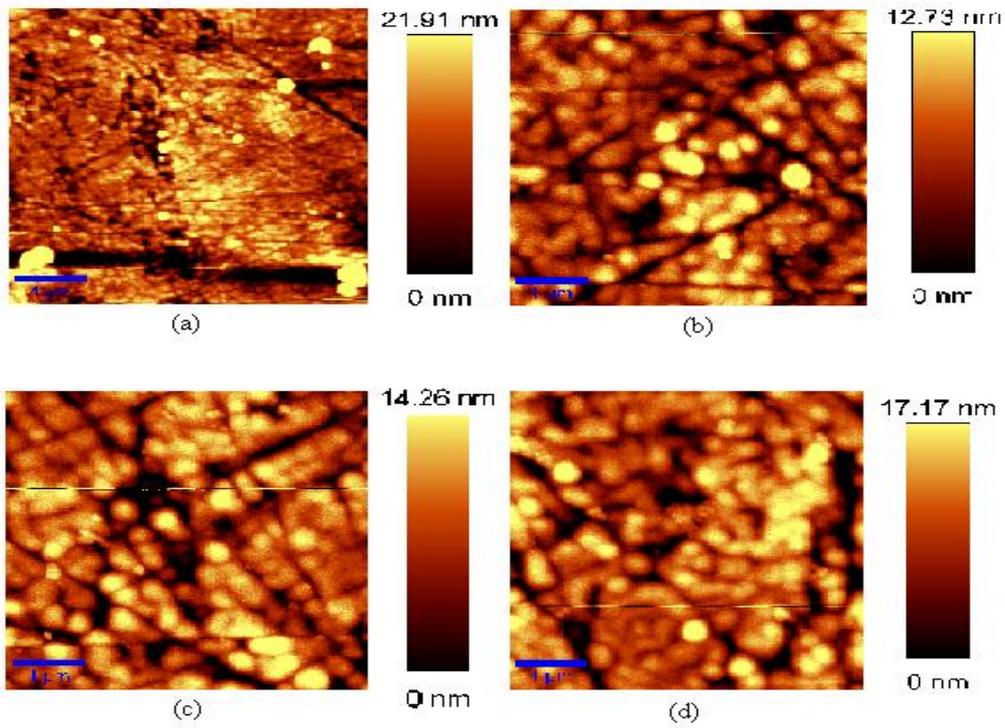


Figura 28. Imagens de AFM da região III do filme de DLC:F: (a) área de $400 \mu\text{m}^2$, (b), (c) e (d) áreas de $25 \mu\text{m}^2$ retiradas de (a).

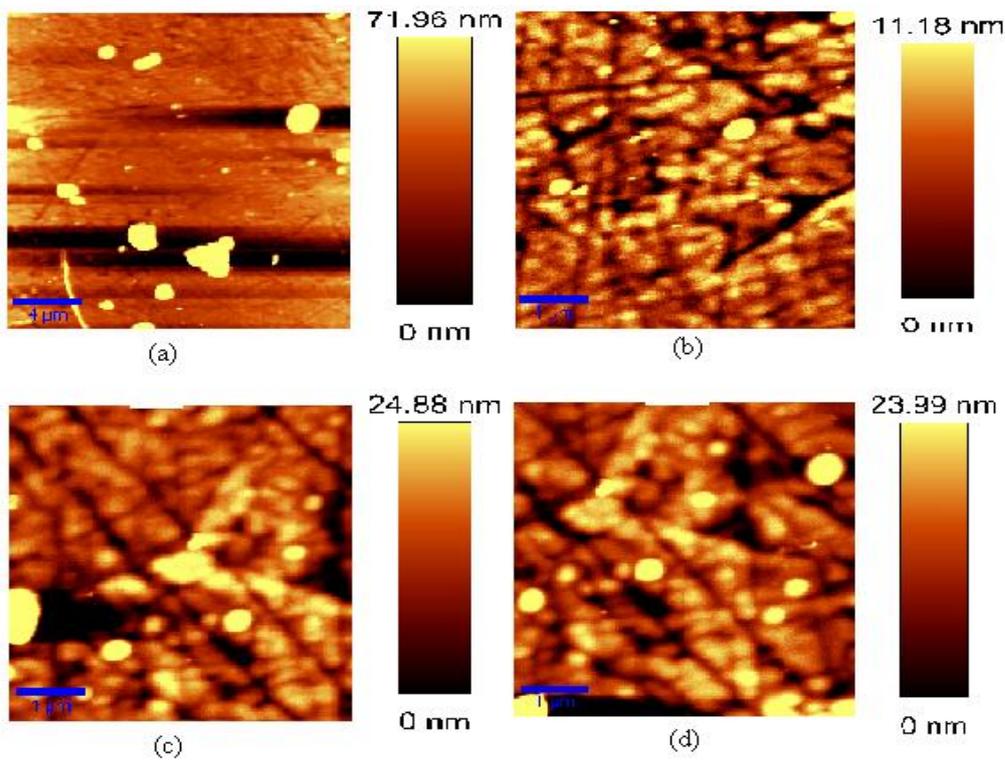


Figura 29. Imagens de AFM da região I do filme de DLC:F passivado. (a) área de $400 \mu\text{m}^2$, (b), (c) e (d) áreas de $25 \mu\text{m}^2$ retiradas de (a).

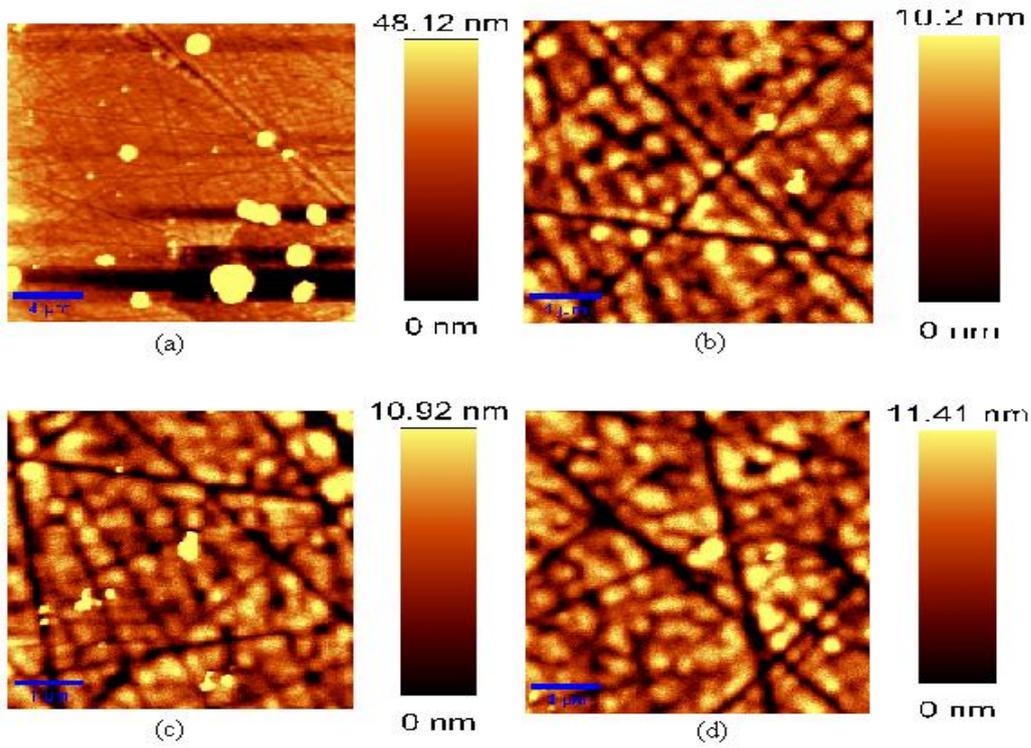


Figura 30. Imagens de AFM da região II do filme de DLC:F passivado. (a) área de 400 μm², (b), (c) e (d) áreas de 25 μm² retiradas de (a).

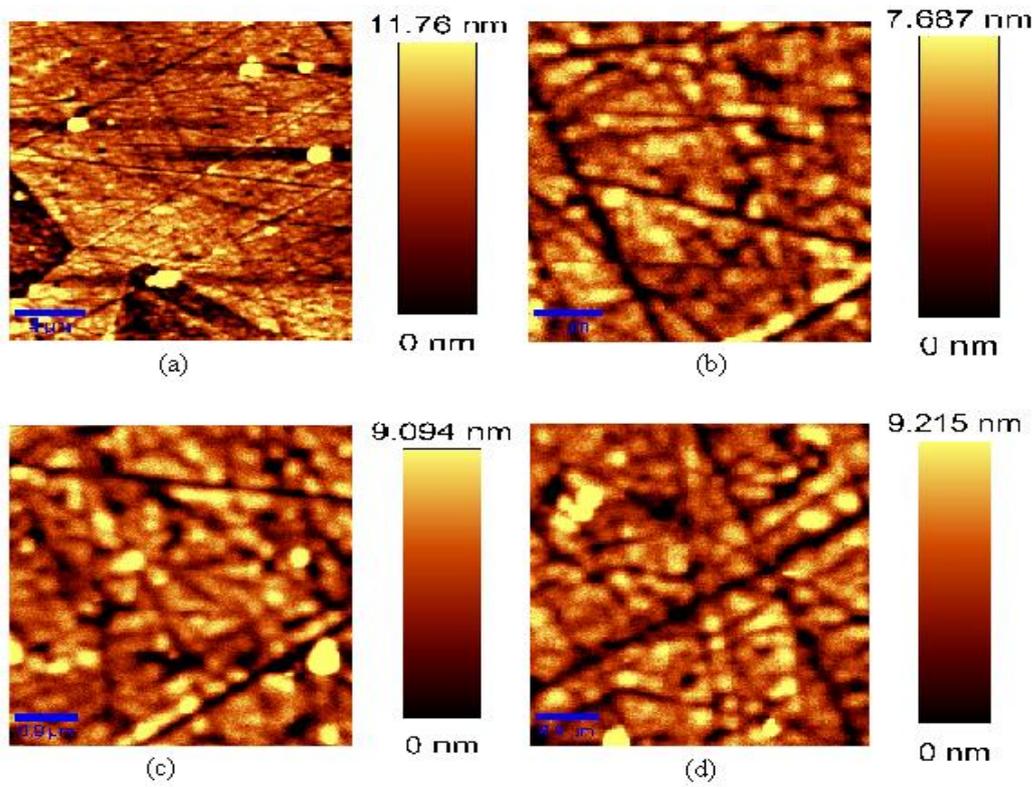


Figura 31. Imagens de AFM da região III do filme de DLC:F passivado: (a) área de 400 μm², (b), (c) e (d) áreas de 25 μm² retiradas de (a).

As tabelas 3 e 4 mostra os valores de rugosidade média e de rugosidade média quadrática e seus respectivos desvios-padrão para os filmes de carbono amorfo fluorados, DLC:F e DLC:F passivado, respectivamente.

Os valores apresentados na tabela 3 para o DLC:F mostram que tanto para a rugosidade média, quanto para a rugosidade média quadrática os valores são muito semelhantes, o que pode evidenciar que nas regiões I, II e III a rugosidade seja uniforme.

DLC:F							
Região	Varredura	RM (nm)	Média (nm)	D-P (nm)	RQ (nm)	Média (nm)	D-P (nm)
I (Figura 30)	400 μm^2	15,19			25,91		
	25 μm^2	3,51	4,10	0,51	4,47	5,27	0,71
		4,31			5,54		
		4,47			5,81		
II (Figura 31)	400 μm^2	23,75			36,74		
	25 μm^2	3,73	4,14	0,36	4,79	5,32	0,51
		4,44			5,80		
		4,24			5,35		
III (Figura 32)	400 μm^2	8,04			12,78		
	25 μm^2	4,81	4,37	0,38	5,93	5,52	0,39
		4,10			5,16		
		4,20			5,47		

Tabela 3. Valores da média aritmética com desvio-padrão das rugosidades média e quadrática dos filmes de DLC:F.

Na tabela 4 o DLC:F passivado apresenta um conjunto de valores para a rugosidade média e para a rugosidade média quadrática diferentes entre si para as tres regiões estudadas. Diferentemente do filme de DLC:F em que os resultados evidenciam uma rugosidade uniforme, os filmes de DLC:F passivado apresentam resultados não uniformes, podendo indicar uma superfície com os valores de rugosidade variando muito ao longo da superfície.

DLC:F passivado							
Região	Varredura	RM (nm)	Média (nm)	D-P (nm)	RQ (nm)	Média (nm)	D-P (nm)
I (Figura 33)	400 μm^2	35,26			60,98		
	25 μm^2	5,28	7,09	1,58	6,62	10,62	3,51
		7,83			12,01		
		8,17			13,22		
II (Figura 34)	400 μm^2	12,34			33,15		
	25 μm^2	3,32	3,55	0,40	4,42	4,61	0,33
		3,32			4,42		
		4,01			4,99		
III (Figura 35)	400 μm^2	3,97			6,40		
	25 μm^2	3,04	2,93	0,41	3,87	3,80	0,35
		2,48			3,42		
		3,28			4,12		

Tabela 4: Valores da média aritmética com desvio-padrão das rugosidades média e quadrática dos filmes de DLC:F passivado.

A diferença apresentada em relação a rugosidade média e a rugosidade média quadrática observada entre os valores de rugosidade dos filmes carbono amorfo fluorado pode ser atribuída ao plasma de CF_4 que provoca erosão no filme de DLC:F passivado aumentando assim a rugosidade destes filmes.

5.3.2. EDA

Nas figuras 32 a 37 são apresentadas as imagens de AFM referentes a morfologia dos filmes de etilenodiamino.

Nas imagens observamos os mesmos riscos provenientes do polimento do substrato, no caso dos filmes de EDA eles são mais perceptíveis nas regiões de menor tamanho analisadas, especificamente nos itens (b), (c) e (d) de cada figura. As imagens tanto do EDA 120V quanto do EDA 240V apresentam uma morfologia bem diferente dos filmes de carbono amorfo, os grãos formados são muito pequenos e difíceis de mensurar com a resolução das imagens. Nas figuras observamos que as imagens também apresentam regiões esbranquiçadas, porém muitas dessas regiões se apresentam ao longo dos riscos o que pode indicar que essas formações podem ser devido a esses riscos. Não é observada diferença entre os dois filmes de EDA.

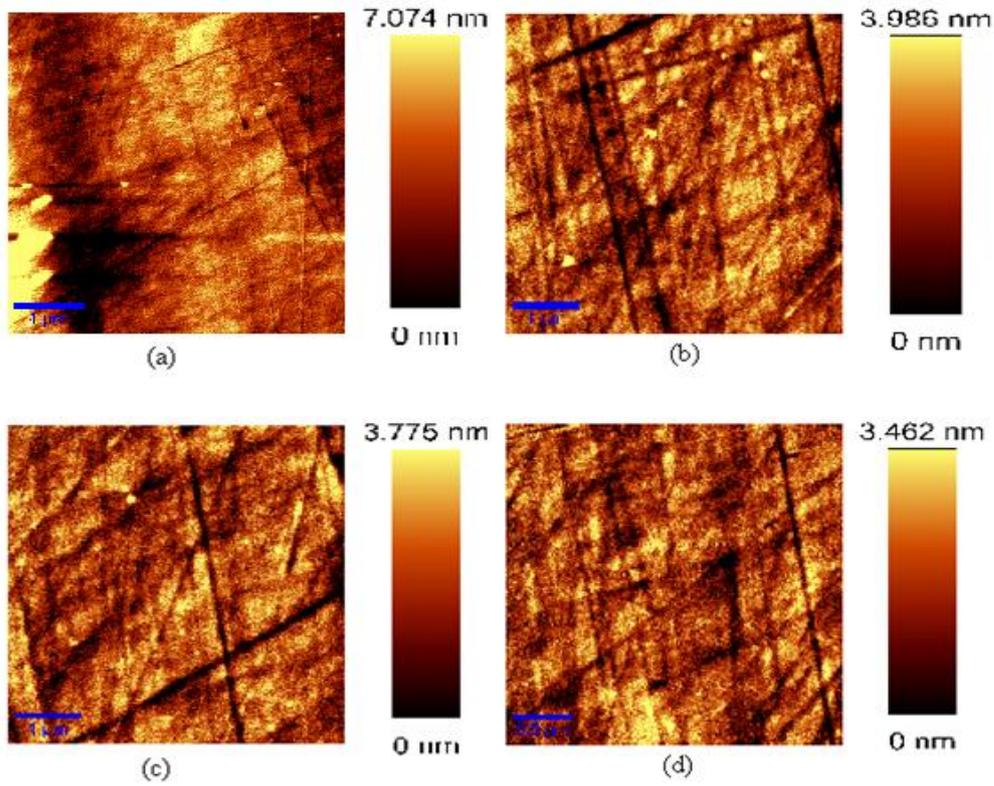


Figura 32. Imagens de AFM da região I do filme de EDA 120V: (a) área de 400 μm^2 , (b), (c) e (d) áreas de 25 μm^2 retiradas de (a).

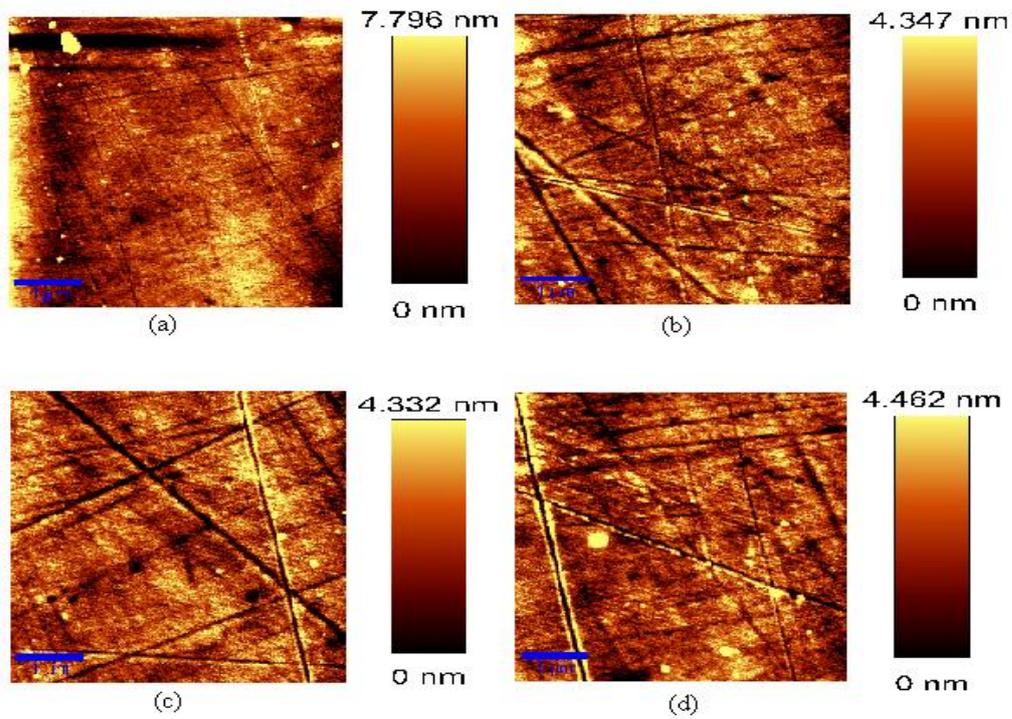


Figura 33. Imagens de AFM da região II do filme de EDA 120V: (a) área de 400 μm^2 , (b), (c) e (d) áreas de 25 μm^2 retiradas de (a).

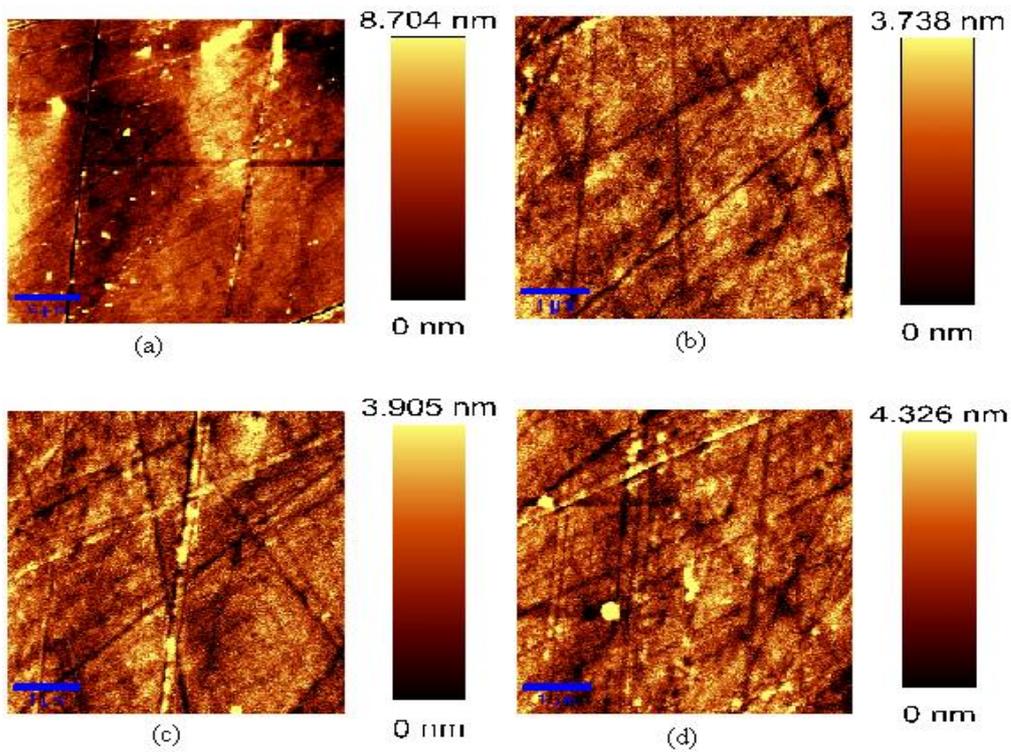


Figura 34. Imagens de AFM da região III do filme de EDA 120V: (a) área de $400 \mu\text{m}^2$, (b), (c) e (d) áreas de $25 \mu\text{m}^2$ retiradas de (a).

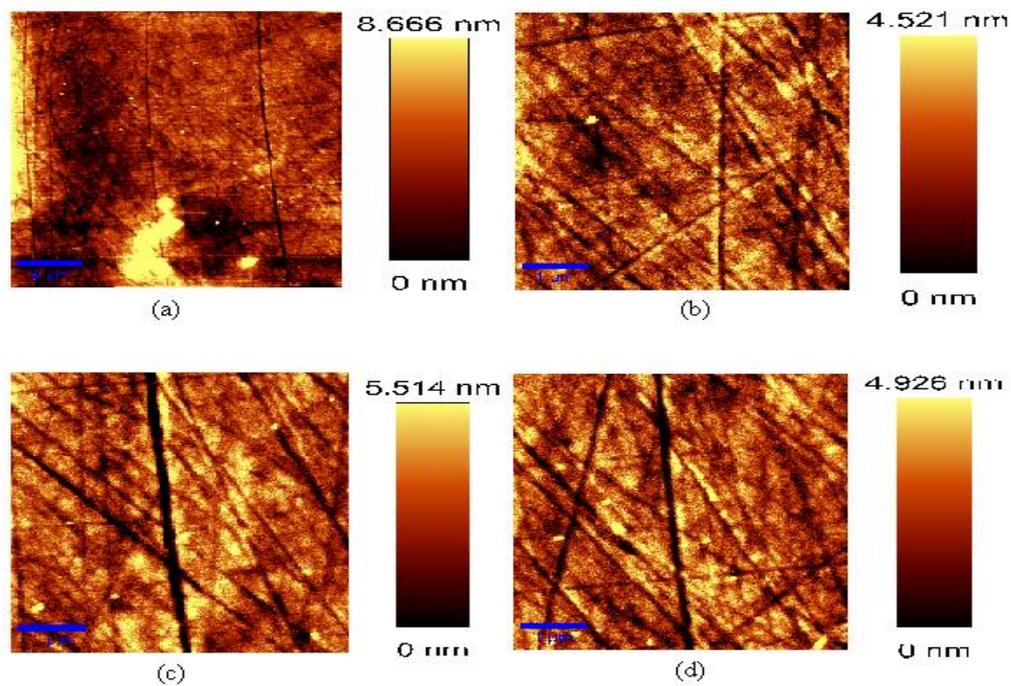


Figura 35. Imagens de AFM da região I do filme de EDA 240V: (a) área de $400 \mu\text{m}^2$, (b), (c) e (d) áreas de $25 \mu\text{m}^2$ retiradas de (a).

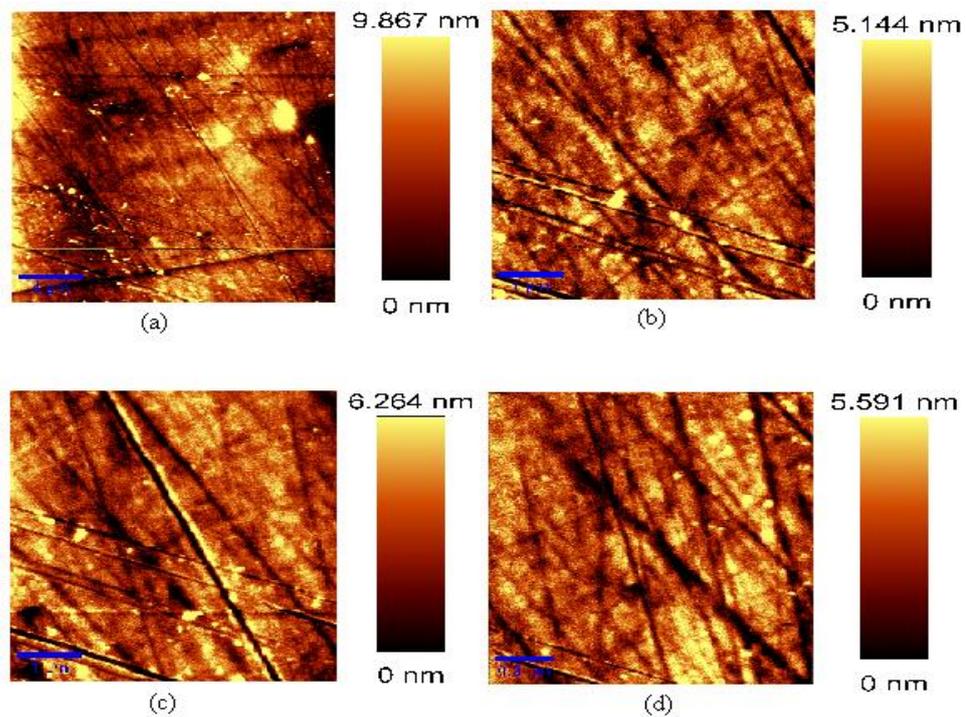


Figura 36. Imagens de AFM da região II do filme de EDA 240V: (a) área de $400 \mu\text{m}^2$, (b), (c) e (d) áreas de $25 \mu\text{m}^2$ retiradas de (a).

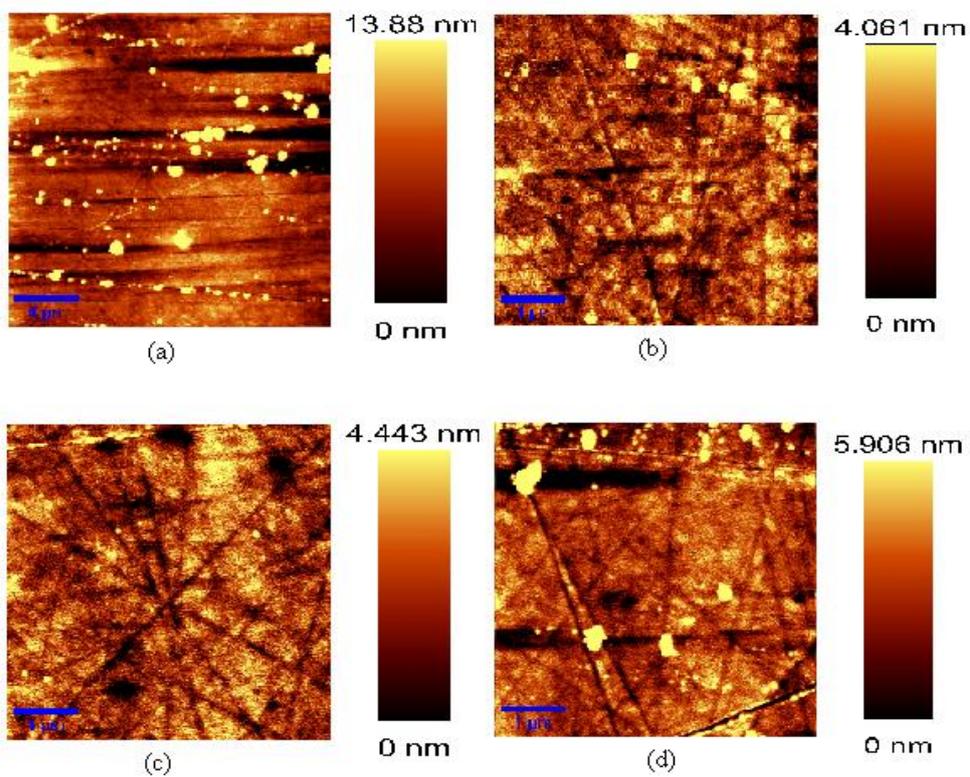


Figura 37. Imagens de AFM da região III do filme de EDA 240V: (a) área de $400 \mu\text{m}^2$, (b), (c) e (d) áreas de $25 \mu\text{m}^2$ retiradas de (a).

As tabelas 5 e 6 mostram os valores de rugosidade média e de rugosidade média quadrática e seus respectivos valores de desvios-padrão dos filmes de EDA 120V e EDA 240V, respectivamente.

Na tabela 5 observamos que os dados de rugosidade média e de rugosidade média quadrática obtidos para o filme de EDA 120V apresentam valores semelhantes, mostrando evidências de uma rugosidade uniforme para todo o filme a partir das regiões estudadas. A região II do filme de EDA120V apresentou um valor tanto de rugosidade média quanto de rugosidade média quadrática maior que as regiões I e III podendo ser um ponto isolado ou não, necessitando de mais investigação.

EDA 120V							
Região	Varredura	RM (nm)	Média (nm)	D-P (nm)	RQ (nm)	Média (nm)	D-P (nm)
I (Figura 36)	400 μm^2	4,40			5,91		
	25 μm^2	3,92	3,05	0,87	4,90	3,78	1,08
		3,05			3,71		
		2,18			2,74		
II (Figura 37)	400 μm^2	19,21			24,92		
	25 μm^2	3,81	3,81	0,89	4,73	4,81	1,18
		2,91			3,67		
		4,69			6,04		
III (Figura 38)	400 μm^2	4,27			5,50		
	25 μm^2	2,73	3,11	0,95	3,39	3,80	1,03
		4,19			4,97		
		2,40			3,04		

Tabela 5: Valores da média aritmética com desvio-padrão das rugosidades média e quadrática dos filmes de EDA 120V.

EDA 240V							
Região	Varredura	RM (nm)	Média (nm)	D-P (nm)	RQ (nm)	Média (nm)	D-P (nm)
I (Figura 39)	400 μm^2	27,52			40,66		
	25 μm^2	4,12	4,62	0,65	5,22	5,66	0,68
		5,35			6,44		
		4,38			5,31		
II (Figura 40)	400 μm^2	51,51			69,31		
	25 μm^2	3,26	5,90	2,99	4,21	7,89	4,62
		9,15			13,07		
		5,28			6,40		
III (Figura 41)	400 μm^2	188,46			235,73		
	25 μm^2	2,38	8,55	10,68	3,04	11,04	13,24
		20,88			26,32		
		2,38			3,75		

Tabela 6: Valores da média aritmética com desvio-padrão das rugosidades média e quadrática dos filmes de EDA 240V.

A tabela 6 apresenta os valores de rugosidade média para o filme EDA 240V, os valores de rugosidade média e de rugosidade média quadrática mostrados para cada região são diferentes, o que pode ser devido a irregularidades na superfície nas regiões estudadas. A região III do filme de EDA 240V, figura 41, apresentou um valor elevado de rugosidade, tanto média quanto quadrática, para a imagem (c) ($R_M=20,8808$ e $R_Q=26,3137$), pela imagem não é possível observar nenhuma alteração na morfologia do filme que justifique o valor encontrado.

Os dois filmes de EDA apresentam valores de rugosidades diferentes devido ao aumento do potencial de auto-polarização aplicado à produção de cada filme. Esse aumento provoca uma maior decomposição do precursor em íons e consequentemente uma maior aceleração das espécies ionizadas. No plasma de EDA 240V os íons colidem com a superfície com maior velocidade provocando erosão devido ao impacto, aumentando assim a rugosidade do mesmo.

5.3.3. EDA (HMDSO)

As imagens de AFM do filme de EDA(HMDSO) são apresentadas nas figuras 38 a 40 e mostram a morfologia apresentada pelo filme.

As imagens apresentadas mostram um filme que cresce segundo uma orientação. E esta orientação pode ser devido aos riscos de polimento onde ocorre uma nucleação contínua do filme de EDA sobre o filme de HMDSO. Podemos observar na imagem (a) das figuras 38 e 40 que o filme segue a mesma orientação de dois riscos de polimento visíveis na imagem. Na imagem (a) da figura 40 não é possível observar nenhum risco de polimento visível. Nas imagens (c) e (d) da figura 38 e na imagem (c) da figura 39 é possível observar a presença de alguns grãos com aproximadamente $0,4 \mu\text{m}$.

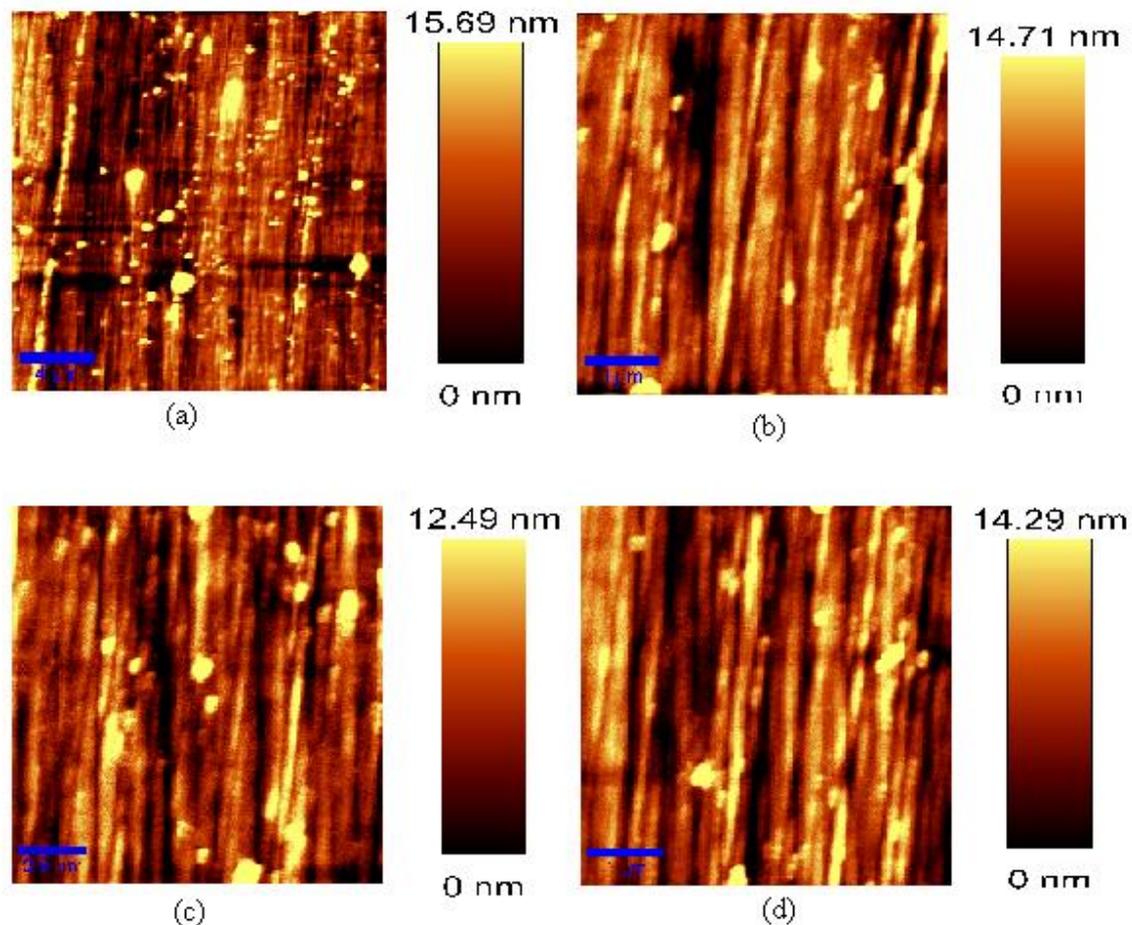


Figura 38. Imagens de AFM da região I do filme de EDA(HMDSO): (a) área de $400 \mu\text{m}^2$, (b), (c) e (d) áreas de $25 \mu\text{m}^2$ retiradas de (a).

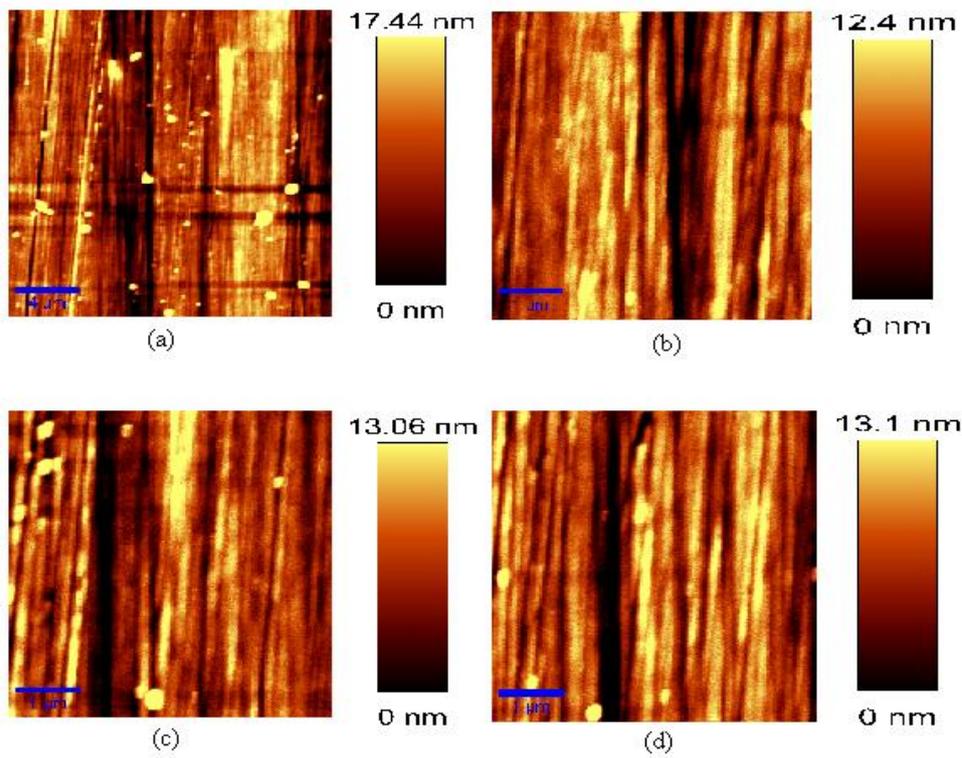


Figura 39. Imagens de AFM da região II do filme de EDA(HMDSO): (a) área de 400 μm^2 , (b), (c) e (d) áreas de 25 μm^2 retiradas de (a).

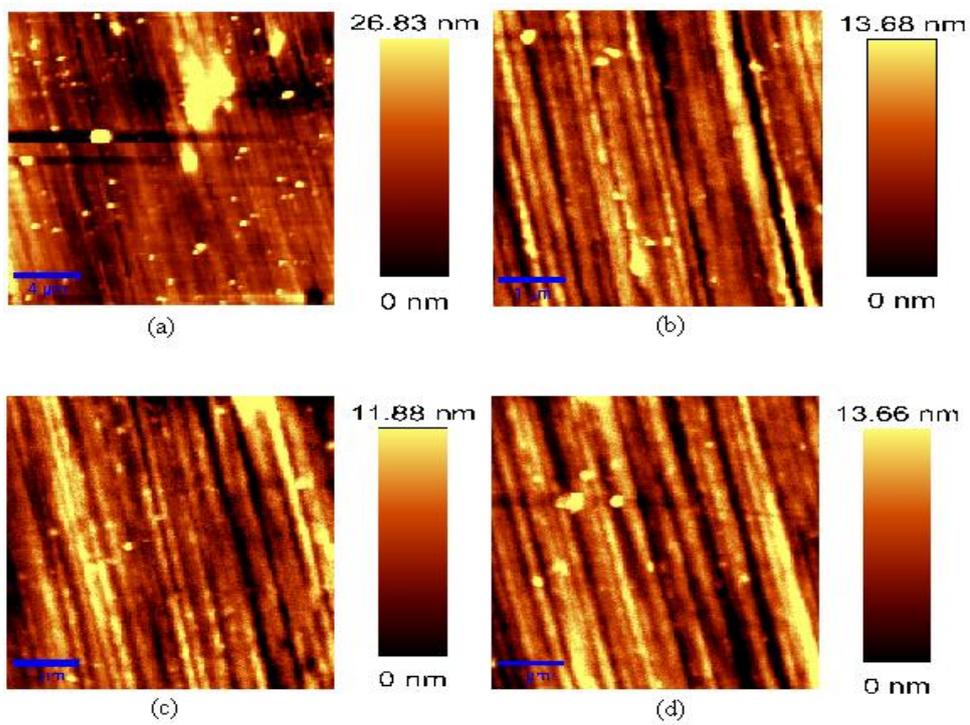


Figura 40. Imagens de AFM da região III do filme de EDA(HMDSO): (a) área de 400 μm^2 , (b), (c) e (d) áreas de 25 μm^2 retiradas de (a).

A tabela 7 mostra os valores mensurados para a rugosidade média e de rugosidade média quadrática do filme de EDA(HMDSO) com seus respectivos valores de desvios-padrão.

Observamos que a rugosidade média apresenta duas regiões com valores semelhantes, regiões II e III, e um valor muito diferente. A princípio pode-se dizer que o filme apresenta uma superfície uniforme pelos valores apresentados pelas regiões com rugosidade semelhante, mas com o valor apresentado pela região I essa observação não se mostra conclusiva necessitando verificar a rugosidade em outras regiões da superfície do filme.

A rugosidade média quadrática do filme comporta-se de forma semelhante à rugosidade média.

EDA (HMDSO)							
Região	Varredura	RM (nm)	Média (nm)	D-P (nm)	RQ (nm)	Média (nm)	D-P (nm)
I (Figura 42)	400 μm^2	13,89			16,70		
	25 μm^2	5,79	5,55	0,61	7,23	6,87	0,73
		5,99			7,35		
		4,85			6,04		
II (Figura 43)	400 μm^2	9,49			14,11		
	25 μm^2	3,77	3,83	0,08	4,84	4,89	0,10
		3,92			5,00		
		3,81			4,82		
III (Figura 44)	400 μm^2	15,20			20,34		
	25 μm^2	3,72	3,93	0,41	4,78	5,00	0,44
		3,67			4,70		
		4,40			5,50		

Tabela 7: Valores da média aritmética com desvio-padrão das rugosidades média e quadrática dos filmes de EDA(HMDSO).

5.3.4. EDA + HMDSO

A mistura dos dois gases precursores forma também filmes com a estrutura orientada, como mostrada nas figuras 41 a 43. A princípio a orientação do filme segue a orientação dos riscos de polimento como é possível observar nas imagens 42 (a) e 43 (a). Neste filme observamos claramente o contorno dos grãos formados pela nucleação do filme formado. Os grãos apresentam tamanhos variados, de aproximadamente $0,25\ \mu\text{m}$ a $0,6\ \mu\text{m}$, e a morfologia do filme apresenta características semelhantes a filmes produzidos com HMDSO [62].

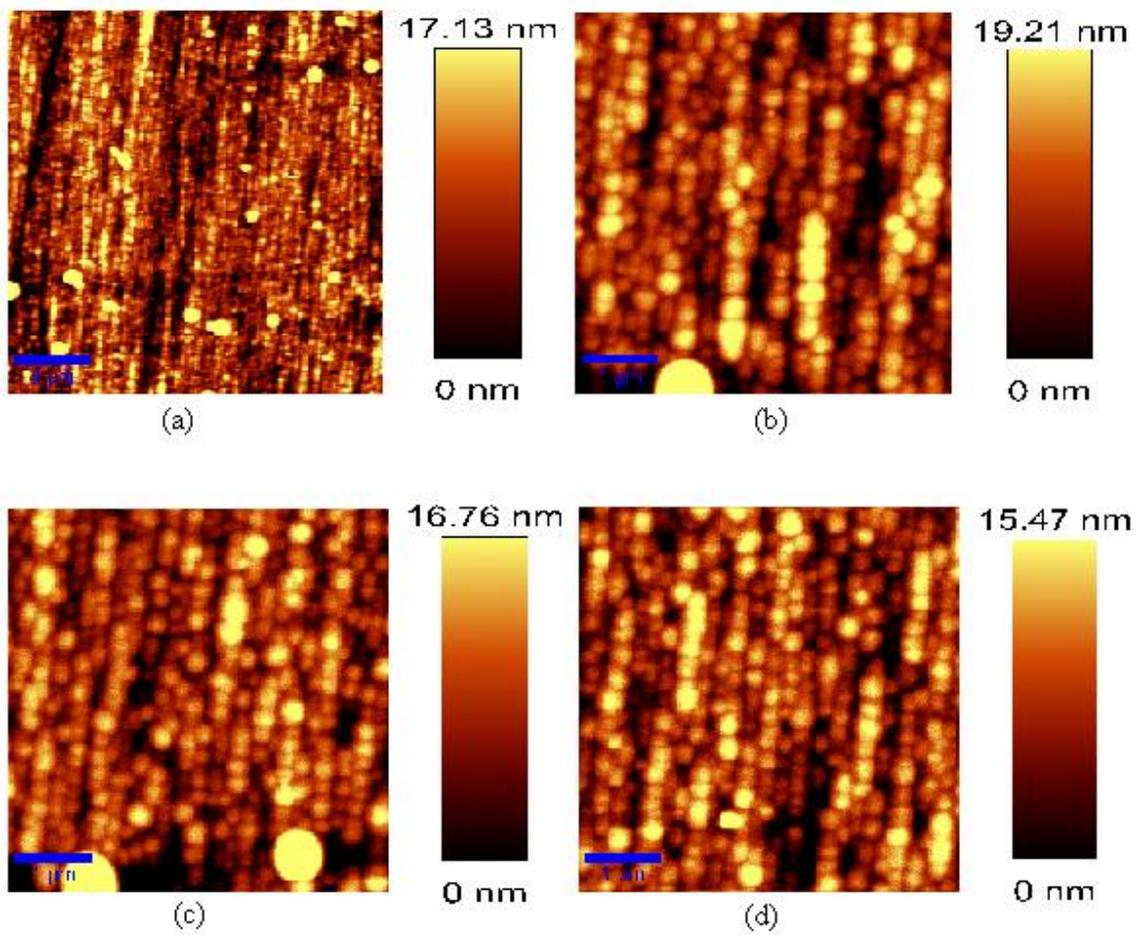


Figura 41. Imagens de AFM da região I do filme de EDA+HMDSO: (a) área de $400\ \mu\text{m}^2$, (b), (c) e (d) áreas de $25\ \mu\text{m}^2$ retiradas de (a).

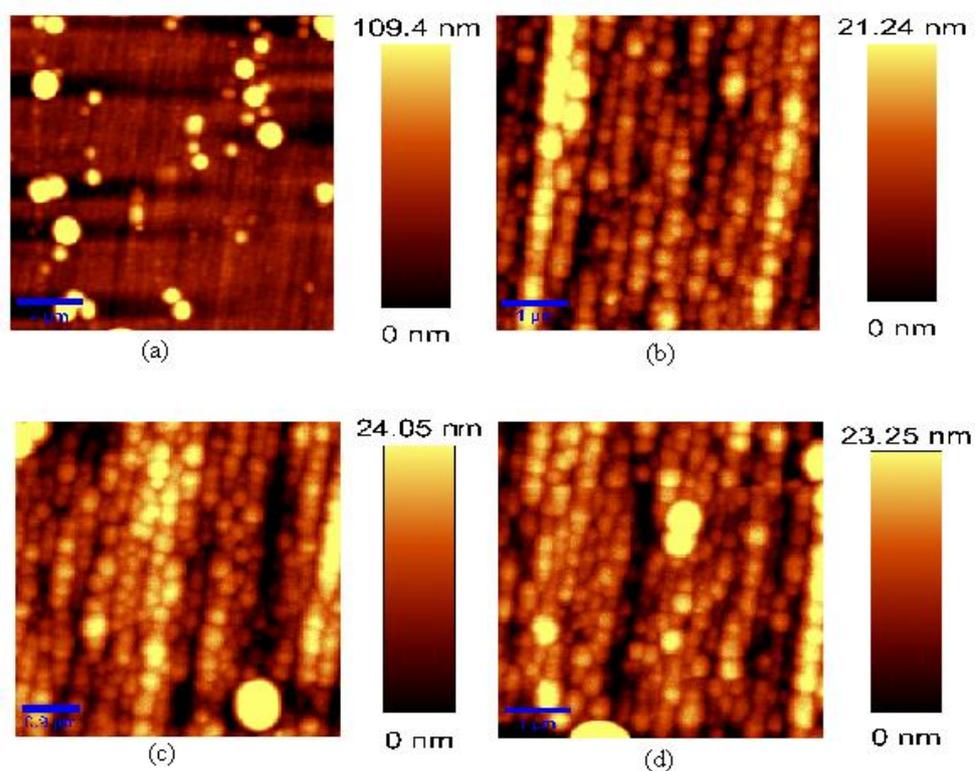


Figura 42. Imagens de AFM da região II do filme de EDA+HMDSO: (a) área de $400 \mu\text{m}^2$, (b), (c) e (d) áreas de $25 \mu\text{m}^2$ retiradas de (a).

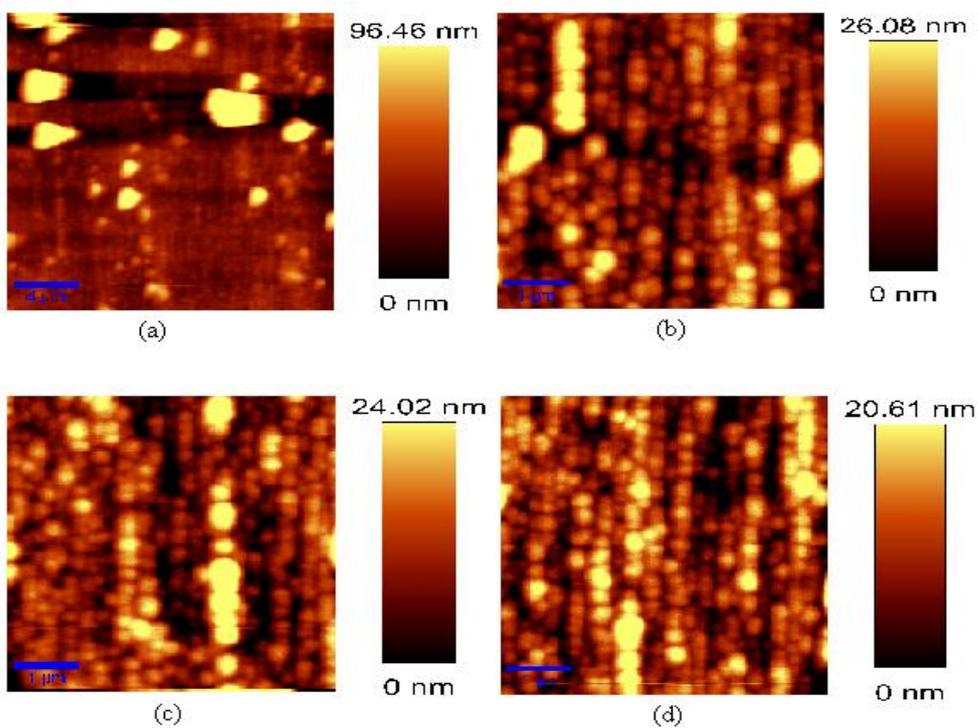


Figura 43. Imagens de AFM da região III do filme de EDA+HMDSO: (a) área de $400 \mu\text{m}^2$, (b), (c) e (d) áreas de $25 \mu\text{m}^2$ retiradas de (a).

O conjunto de valores apresentado na tabela 8 para rugosidade média e rugosidade média quadrática do filme de EDA+HMDSO são muito próximos entre si, podendo indicar que a superfície do filme apresenta uma rugosidade regular. A alta rugosidade do filme pode interferir ou não na molhabilidade do filme.

EDA + HMDSO							
Região	Varredura	RM (nm)	Média (nm)	D-P (nm)	RQ (nm)	Média (nm)	D-P (nm)
I (Figura 45)	400 μm^2	18,41			24,97		
	25 μm^2	5,45	5,99	1,11	7,34	7,89	0,86
		5,25			7,45		
		7,26			8,89		
II (Figura 46)	400 μm^2	19,61			34,37		
	25 μm^2	6,19	6,32	0,39	7,85	8,18	0,48
		6,75			8,73		
		6,00			7,95		
III (Figura 47)	400 μm^2	17,50			28,32		
	25 μm^2	6,17	6,32	0,74	8,04	9,63	3,45
		7,13			13,59		
		5,67			7,27		

Tabela 8: Valores da média aritmética com desvio-padrão das rugosidades média e quadrática dos filmes de EDA+HMDSO.

5.4. Energia de Superfície

Os valores de energia de superfície dos filmes foram estimados pelo método geométrico e pelo método harmônico com ângulo de contato medido pelo método da gota sésil.

A tabela 9 mostra os valores dos ângulos de contato da água e do etilenoglicol, os valores da componente polar e apolar calculada a partir do método geométrico e do método harmônico e o valor da energia de superfície total para cada filme estudado. A unidade da energia de superfície é dada em mJ/m^2 .

Os valores de energia de superfície calculados pelos dois métodos apresentaram valores com aproximadamente $\pm 10\%$ de diferença entre eles, mas o que chama a atenção é a diferença entre os valores obtidos entre a componente polar e dispersiva calculada a partir de cada método. Essas componentes apresentam valores muito diferentes se os compararmos para cada filme que foi estudado.

Filme	$\theta_{\text{Água}}$	$\theta_{\text{Etilenoglicol}}$	Método Geométrico			Método Harmônico		
			T_p	T_d	T_T	T_p	T_d	T_T
DLC:F_P	$86,4^\circ \pm 3,2$	$50,5^\circ \pm 2,1$	2,50	34,48	36,98	9,26	24,10	33,66
DLC:F	$89,8^\circ \pm 1,2$	$56,9^\circ \pm 2,2$	2,19	30,92	33,11	8,50	22,12	30,62
EDA 120V	$66,7^\circ \pm 1,3$	$53,4^\circ \pm 0,3$	25,31	10,17	35,48	26,49	12,57	39,06
EDA 240V	$69,1^\circ \pm 1,9$	$46,5^\circ \pm 2,7$	17,20	17,89	35,09	21,73	16,67	38,40
EDA (HMDSO)	$82,1^\circ \pm 0,6$	$49,0^\circ \pm 1,8$	4,79	30,45	35,24	12,05	22,02	34,07
EDA + HMDSO	$71,8^\circ \pm 3,2$	$69,4^\circ \pm 3,5$	30,56	3,16	33,72	29,24	6,85	36,32

Tabela 9: Valores das medidas de ângulo de contato e energia de superfície dos filmes estudados.

Observamos que o ângulo de contato dos filmes de carbono amorfo apresentam valores muito próximos a 90° mostrando um filme com características hidrofóbicas, os valores das componentes polar e dispersivas, em mJ/m^2 , corroboram para essa avaliação. Comparando o valor das componentes da energia livre de superfície calculada por cada método apresentam valores muito distintos principalmente na componente polar. Para os filmes de etilenodiamino, EDA 120V e EDA240V, apresentam valores semelhantes de ângulo de contato, no cálculo das energia de superfície no filme de EDA 120V observamos que a energia de superfície apresentam valores quase idênticos independente do método de cálculo, no EDA 240V o valor da componente polar do filme calculado pelo método geométrico apresentou diferença em relação ao valor calculado pelo método harmônico. No filme de EDA(HMDSO) observamos um bom ângulo de contato, o valor da energia de superfície para o filme é praticamente o mesmo mas as componentes polar e dispersiva apresentam valores distintos em cada método, o revestimento preliminar de HMDSO sobre o substrato e o posterior recobrimento do EDA tornou o filme mais hidrofóbico em relação ao filme de EDA puro. O filme de EDA+HMDSO aumentou em algumas unidades o seu ângulo de contato em relação ao EDA, no caso desse filme o valor da componente polar possui um valor semelhante aos dois métodos e a componente dispersiva o valor calculado pelo método geométrico e a metade do valor da componente polar calculada pelo método harmônico.

O método geométrico [12] e o método harmônico [13] diferem no cálculo da componente polar. Segundo Wu [13] a equação utilizada pelo método geométrico para componente polar não se aplica a sistemas polar/polar.

5.5. Nanoindentação

Os resultados da nanoindentação de todos os recobrimentos são apresentados a seguir.

5.5.1. DLC:F

A figura 44 mostra as curvas de indentação carga versus deslocamento para os filmes de carbono amorfo fluorado. As curvas mostram uma boa recuperação elástica dos filmes tendo o DLC:F passivado recuperado mais que o DLC:F.

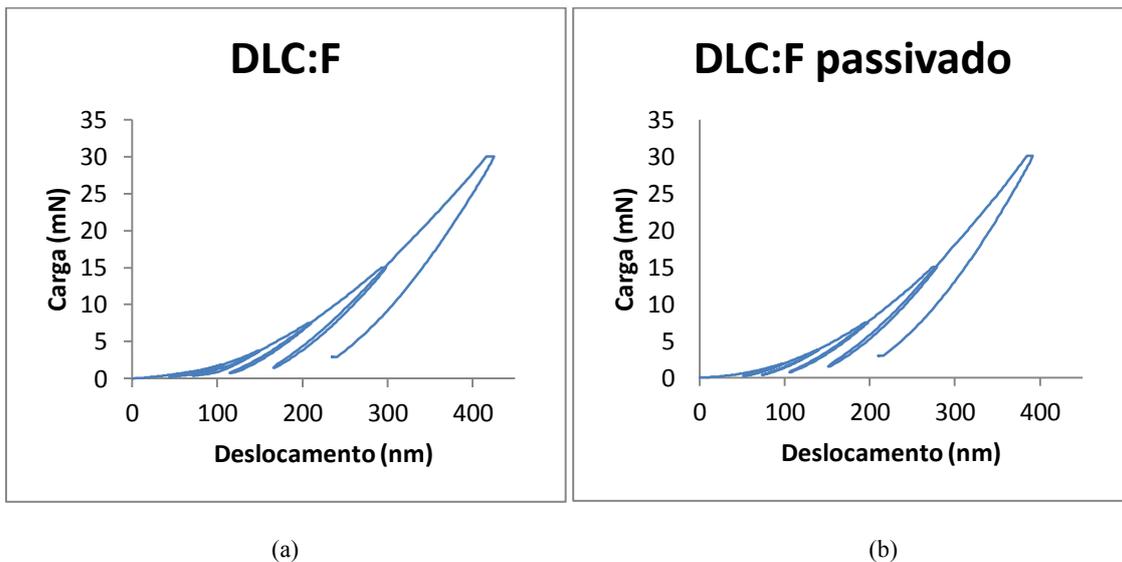
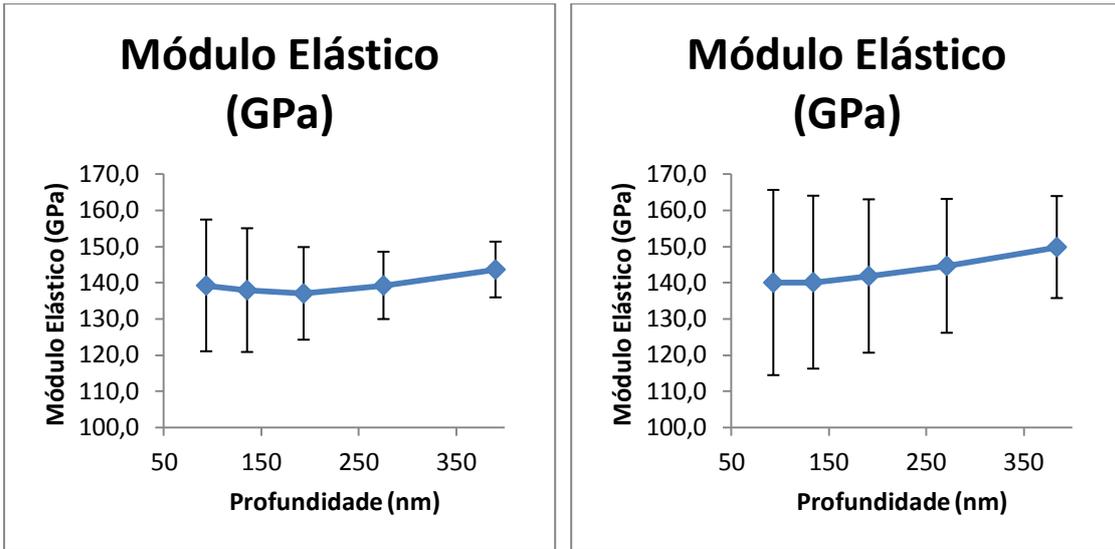


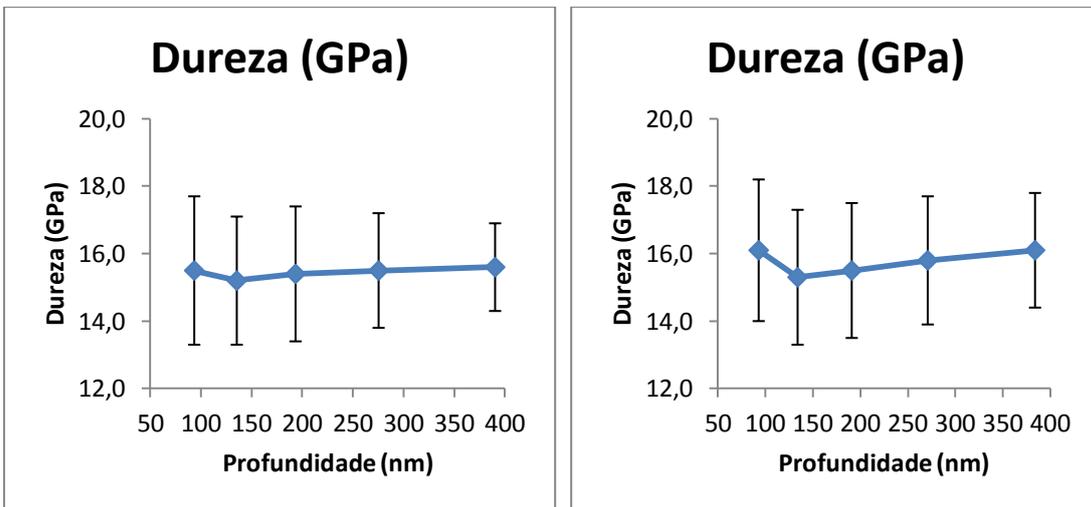
Figura 44. Gráfico de Nanoindentação carga versus deslocamento: (a) DLC:F e (b) DLC:F passivado.

O gráfico mostra uma pequena penetração da ponta no filme com a aplicação da carga tanto DLC:F quanto no DLC:F passivado.

As figuras 45 e 46 apresentam os gráficos de módulo elástico e dureza do material ambos plotados versus a profundidade de penetração em que observamos que o DLC:F passivado apresenta valores tanto de módulo elástico e dureza um pouco maiores que o DLC:F. Em relação ao substrato de aço inoxidável, que apresentou um valor de $304,8 \pm 9,3$ GPa para o módulo elástico e de $4,3 \pm 0,4$ GPa para dureza, o filme apresentou melhoria em relação a dureza que foi aumentada cerca de 35 vezes e em relação ao módulo elástico houve uma redução de aproximadamente 50%.



(a) (b)
 Figura 45. Gráfico de Nanoindentação módulo elástico versus profundidade: (a) DLC:F e (b) DLC:F passivado.

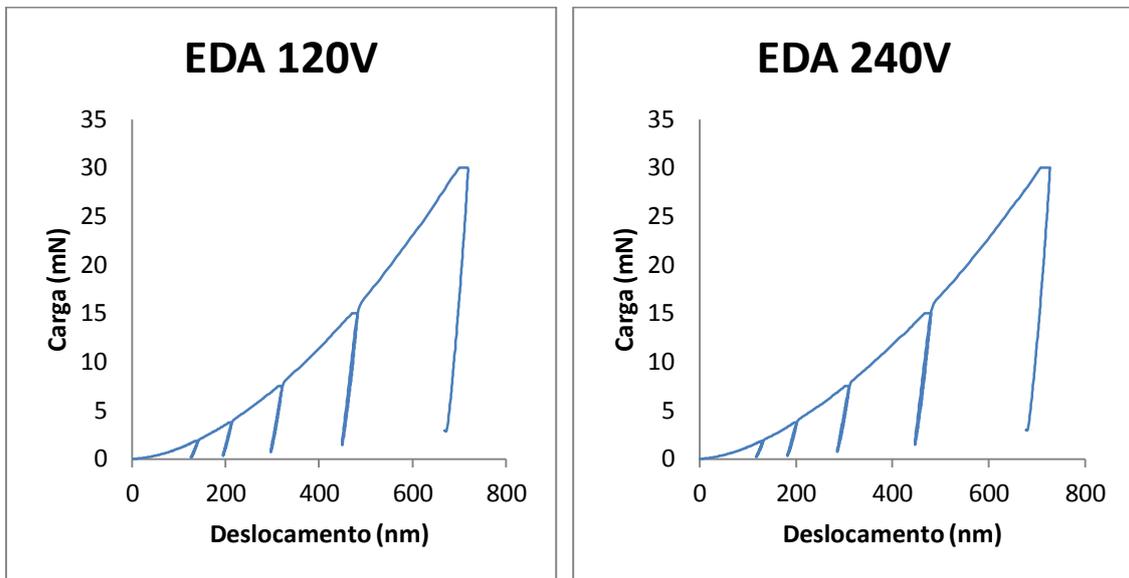


(a) (b)
 Figura 46. Gráfico de Nanoindentação Dureza versus profundidade: (a) DLC:F e (b) DLC:F passivado.

Os filmes de carbono amorfo apresentam a mesma dureza , 15,8 GPa, e modulo elástico igual a 140 GPa.

5.5.2. EDA

A figura 47 apresenta a curva de indentação dos filmes de EDA 120V e EDA 240V. A curva mostra que os dois filmes apresentam comportamento semelhante e pouca recuperação elástica dos filmes.



(a) (b)
Figura 47. Gráfico de Nanoindentação carga versus deslocamento: (a) EDA 120V e (b) EDA 240V.

A figura 48 apresenta os gráficos de módulo de elástico dos filmes de EDA 120V e 240V. Os gráficos apresentam elevados valores desta propriedade, mostrando que os filmes apresentam aproximadamente o mesmo valor para o módulo elástico, 255 GPa.

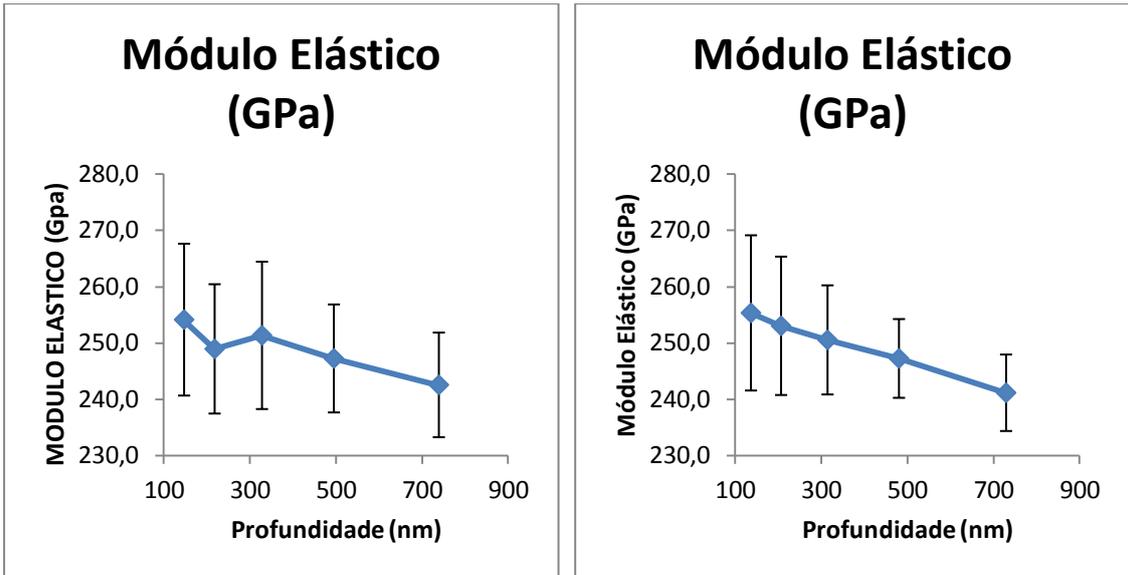


Figura 48. Gráfico de Nanoindentação módulo elástico versus profundidade: (a) EDA 120V e (b) EDA 240V.

A figura 49 apresenta os valores de dureza em função da profundidade de penetração. Os valores do filme EDA 240V apresentam valores maiores que os do filme de EDA 120V, algo em torno de 10%, com valor aproximado de 4,3 GPa.

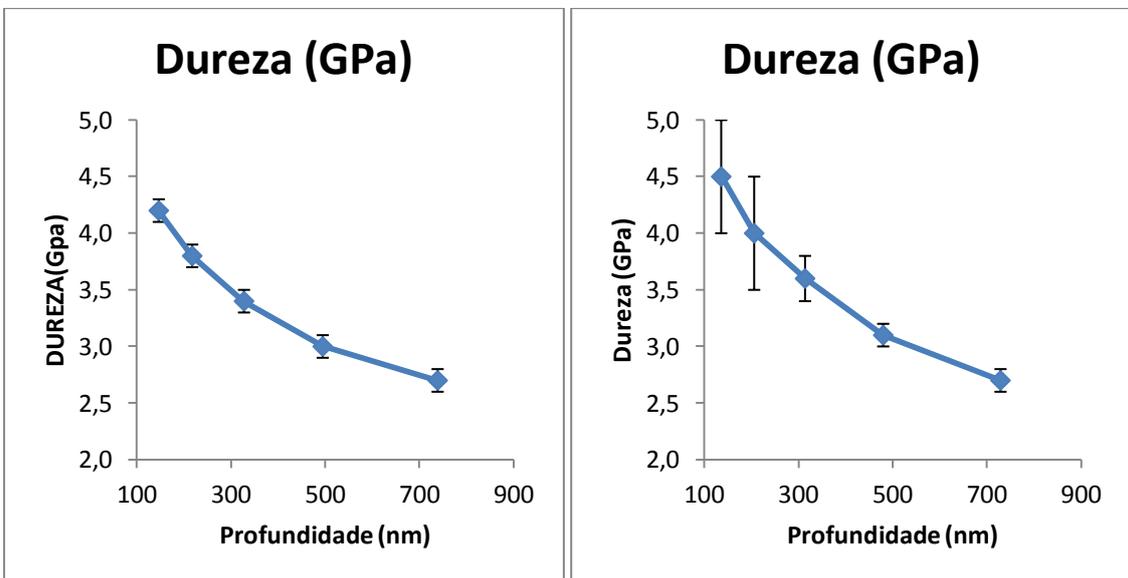


Figura 49. Gráfico de Nanoindentação Dureza versus profundidade: (a) EDA 120V e (b) EDA 240V.

5.5.3. EDA (HMDSO)

A figura 50 apresenta a curva de indentação do filme EDA (HMDSO). O filme apresenta uma baixa recuperação elástica como apresentada pelo EDA. O filme apresenta uma deformação irreversível, pois o material ao receber a carga não retorna ao seu estado inicial.

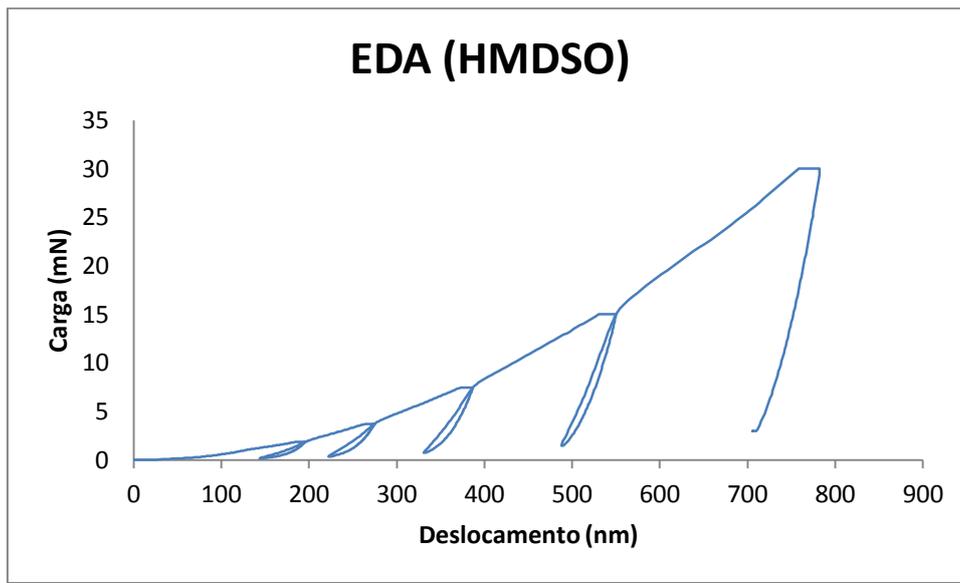


Figura 50. Gráfico de Nanoindentação carga versus deslocamento para o EDA (HMDSO).

A figura 51 apresenta os valores de módulo elástico em função da profundidade de penetração. Os valores aumentam à medida que a profundidade de penetração aumenta. Isso mostra que no interior do volume a rigidez a deformação aumenta, apresentando um valor em torno de 160 GPa.

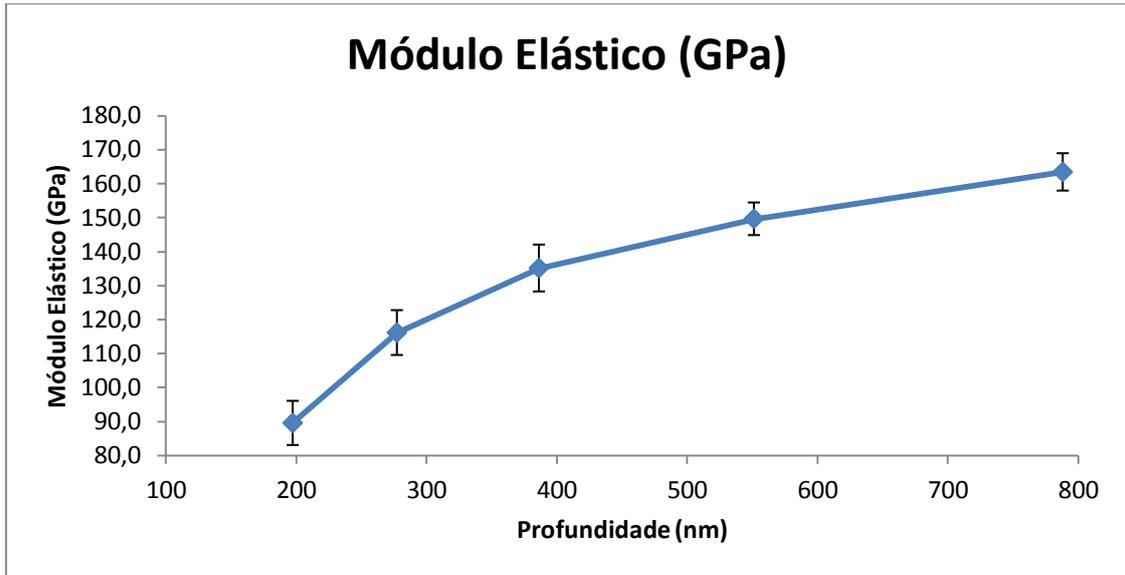


Figura 51. Gráfico de Nanoindentação módulo elástico versus profundidade para o EDA (HMDSO).

A figura 52 apresenta os valores de dureza em função da profundidade de penetração, os valores apresentados mostram que os valores de dureza são praticamente constantes, 2,4 GPa. O que mostra uma baixa resistência a deformações permanentes.

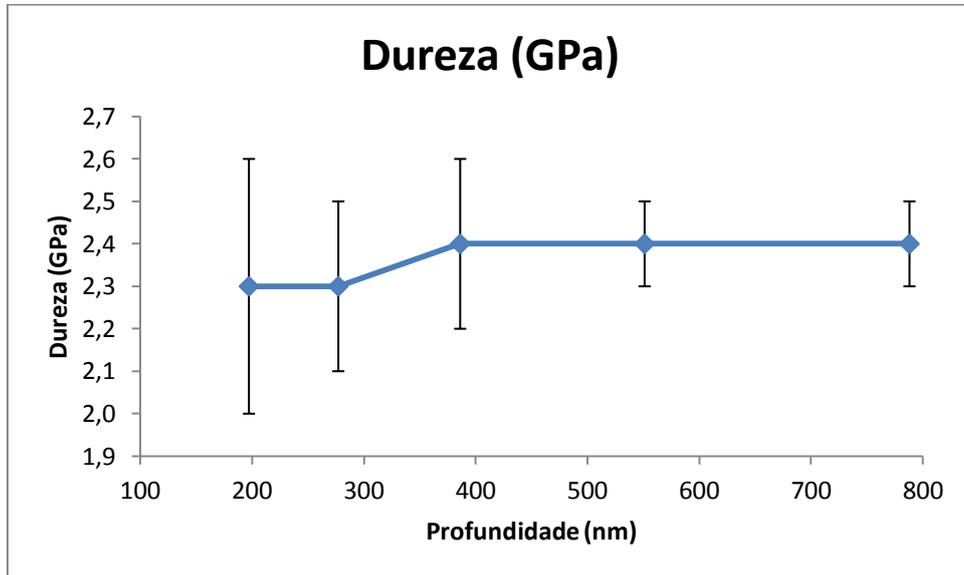


Figura 52. Gráfico de Nanoindentação Dureza versus profundidade para o EDA (HMDSO).

5.5.4. EDA + HMDSO

A figura 53 apresenta a curva de indentação do filme de EDA + HMDSO. O filme apresenta pouca recuperação elástica, a ponta penetra com mais facilidade indicando um filme macio. Nota-se que nas curvas de carregamento que mesmo com a carga constante a ponta continua a penetrar no filme.

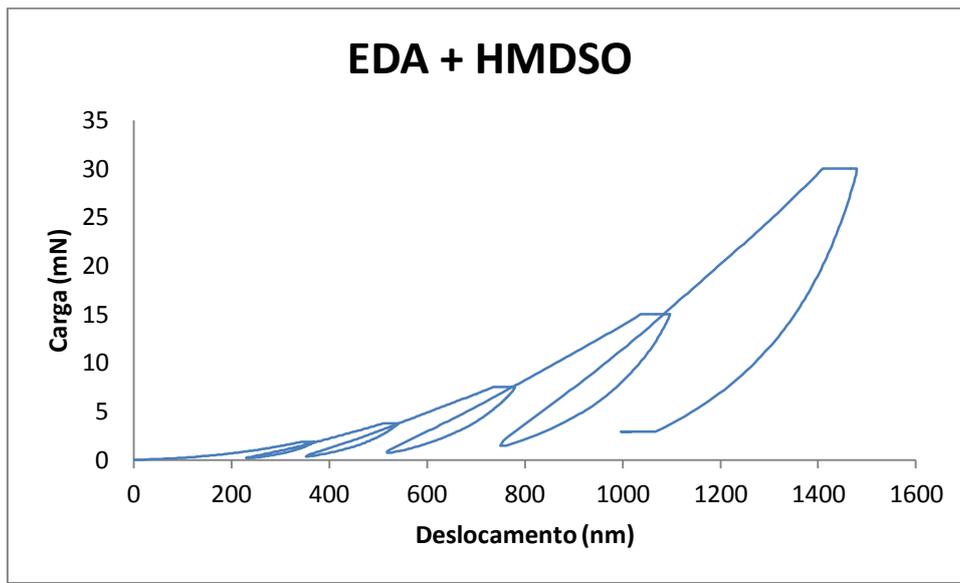


Figura 53. Gráfico de Nanoindentação carga versus deslocamento para o EDA + HMDSO.

A figura 54 apresenta as curvas de módulo elástico em função da profundidade de penetração do filme. O gráfico mostra que a propriedade apresenta valores pequenos e que aumenta com a profundidade de penetração. Os valores apresentados pelo filme são típicos para materiais poliméricos.

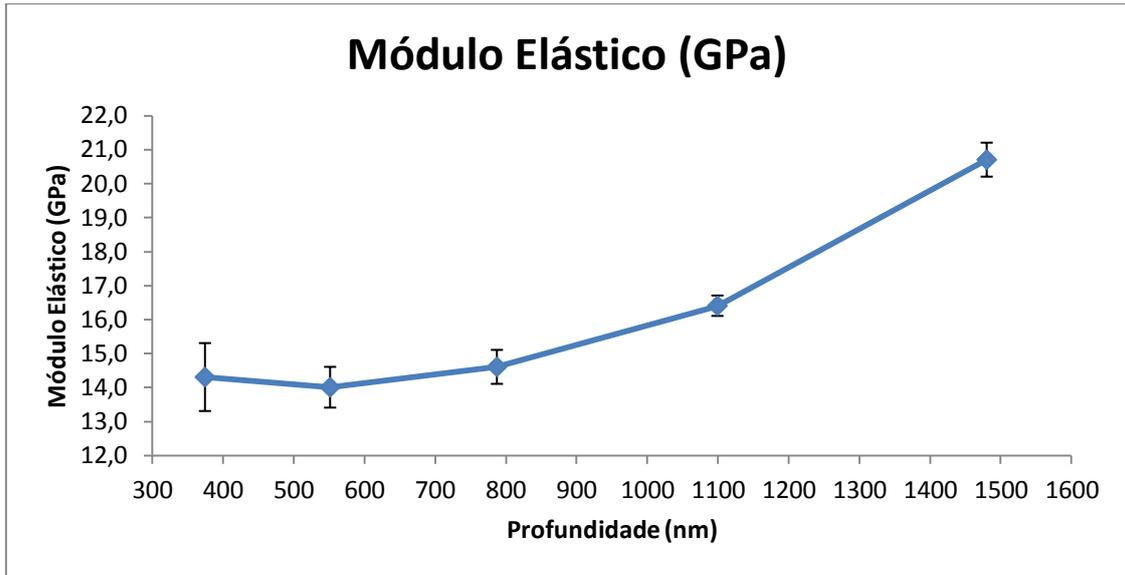


Figura 54. Gráfico de Nanoindentação Módulo Elástico versus deslocamento para o EDA + HMDSO.

A figura 55 apresenta o gráfico de dureza em função profundidade de penetração, onde podemos observar que os valores são praticamente constantes. Os valores apresentados pelo filme são muito baixos, 0,7 GPa, mostrando filmes muito macios, o que comprova a natureza polimérica do filme.

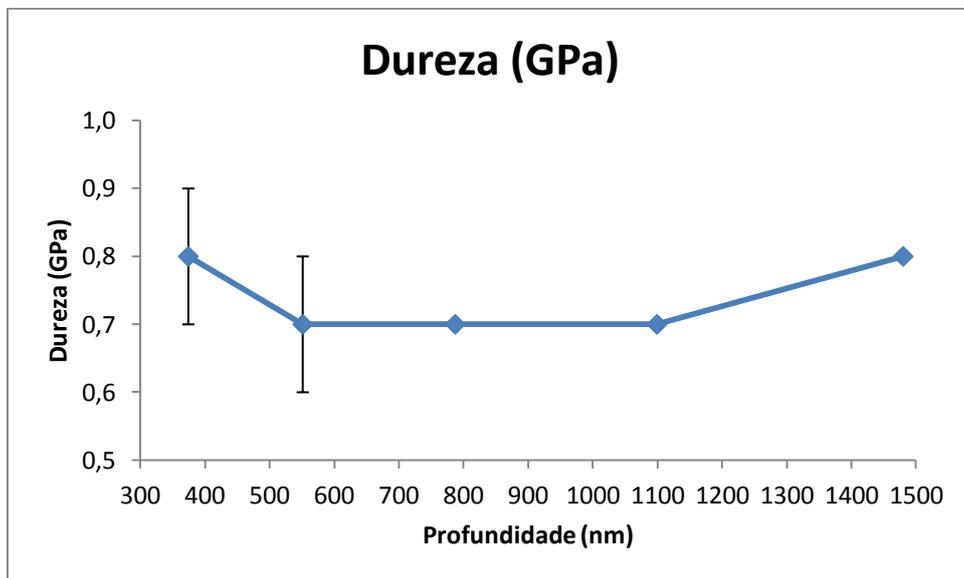


Figura 55. Gráfico de Nanoindentação Dureza versus profundidade para o EDA + HMDSO.

As figuras 56 e 57 apresentam, respectivamente, os gráficos de módulo elástico e dureza dos filmes depositados com o potencial de auto polarização igual a 240V e mostra o comportamento dos filmes com e sem a presença do precursor HMDSO junto ao filme de EDA.

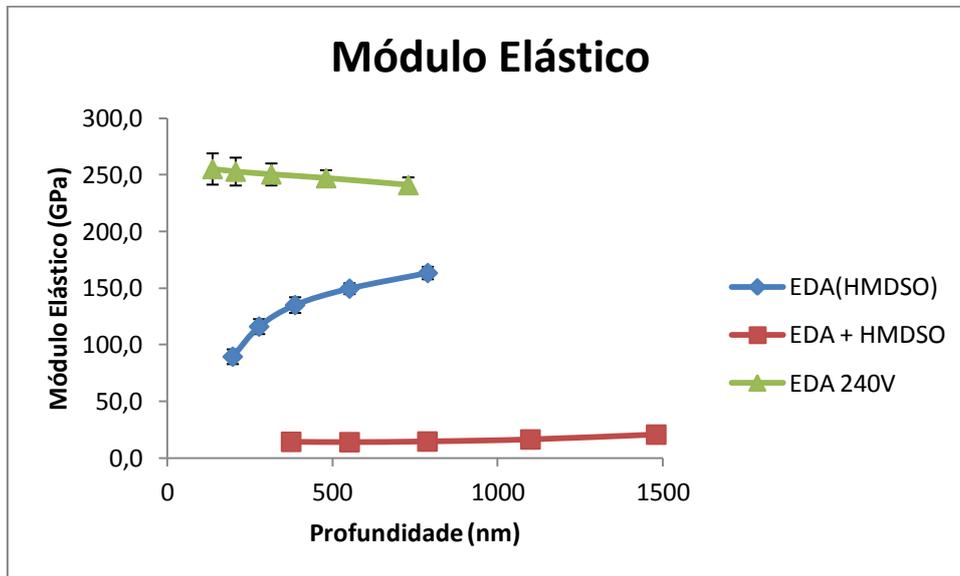


Figura 56. Gráfico de Nanoindentação Módulo Elástico versus profundidade para os filmes depositados a 240V.

Na figura 56 observa-se que o módulo elástico apresenta um valor elevado comparado com os outros filmes, diminuindo com a profundidade de penetração no filme. Para o filme de EDA(HMDSO) o módulo elástico aumenta com a profundidade de penetração. E para o EDA + HMDSO o valor do módulo elástico é baixo e constante. Observa-se que a introdução do precursor HMDSO diminui o módulo elástico quando é utilizado junto ao precursor EDA.

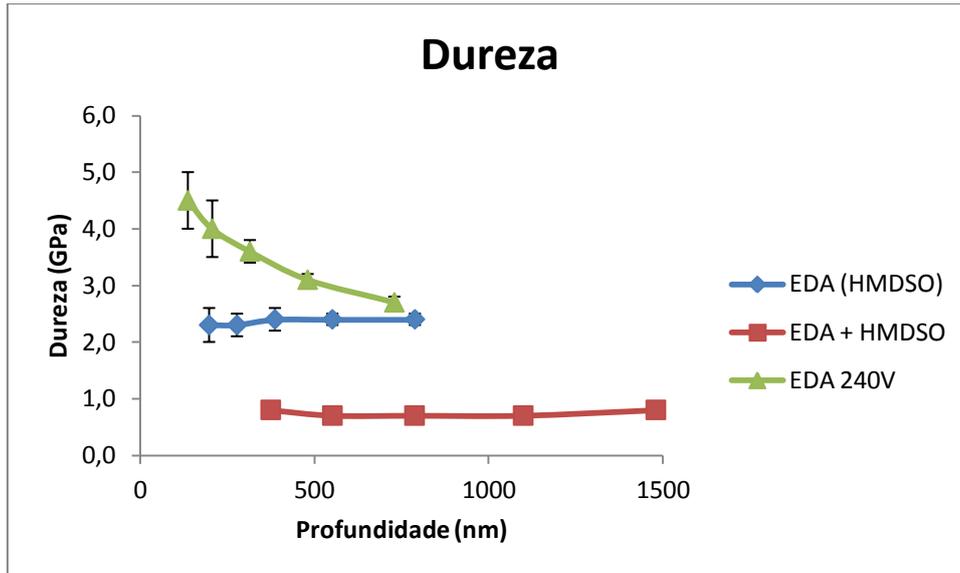


Figura 57. Gráfico de Nanoindentação Dureza versus profundidade para os filmes depositados a 240V.

A figura 57 mostra que os gráficos de dureza dos filmes depositados com potencial de auto polarização de 240V apresentam uma tendência a estabilizarem seus valores a medida que a profundidade de penetração no filme aumenta. A adição do precursor HMDSO aos filmes mostra que a dureza dos filmes adquiriu a tendência de apresentarem um valor constante, no caso 2,7 GPa para o EDA(HMDSO) e 0,8 GPa para EDA + HMDSO. Observa-se que todos os filmes apresentam características poliméricas.

6. Conclusão

Apresentamos nas paginas anteriores a analise dos quatro filmes estudados, todos depositados por rf-PACVD. São eles: carbono amorfo fluorado (DLC:F e DLC:F passivado), etilenodiamino (EDA 120V e EDA 240V), EDA(HMDSO) e EDA + HMDSO. Todos estes filmes foram produzidos sobre o substrato de aço inoxidável e apresentam características distintas e inerentes a cada um deles.

Carbono amorfo fluorado

- A caracterização do filme por FTIR mostrou a composição dos filmes qualitativamente. Os espectros observados possuem bandas de absorção discretas, com exceção para a que caracteriza o grupo CH_2/CH_3 .
- A identificação das ligações C-F presentes no filme foram feitas pela técnica de XPS, onde foi identificado a presença das ligações C-CF, CF e CF_2 com picos muito próximos aos apresentados na literatura.
- A análise da morfologia dos filmes mostra filmes com características semelhantes como formato e tamanho dos grãos.
- A rugosidade dos filmes apresentou diferenças, os resultados mostraram um filme com rugosidade regular (DLC:F) e outro com uma rugosidade irregular (DLC:F passivado). A diferença foi causada pelo plasma CF_4 que alterou a superfície do filme irregular.
- Os valores do ângulo de contato para os filmes foram próximos, com o filme de rugosidade irregular apresentou menor ângulo de contato e consequentemente maior energia de superfície.
- A energia de superfície apresentou uma diferença em torno de 10% para cada filme, com componentes muito distintas em relação a cada método utilizado para o cálculo.
- Os valores de módulo elástico (140 GPa) e de dureza (15, 5 GPa) apresentaram boa rigidez e resistência a deformações permanentes. Esses valores independem do tipo de filme.

Etilenodiamino

- A análise dos filmes de EDA por infravermelho (FTIR) apresentou espectros com picos mais intensos para o filme de EDA 120V e mostrou as espécies que formam o filme.
- A morfologia dos filmes de EDA apresentou as mesmas características um filme uniforme com grãos muito pequenos e difíceis de mensurar com a resolução da imagem adquirida.
- Os valores de rugosidade para os filmes de EDA mostram que o aumento do potencial de auto polarização modifica a superfície tornando-a mais irregular.
- Os valores mensurados para o ângulo de contato foram muito próximos com a superfície com maior irregularidade apresentando maior ângulo de contato.
- A energia de superfície calculada para os filmes de EDA apresentou uma diferença inferior a 10%, com as componentes com valores semelhantes.
- Os filmes de EDA apresentam uma grande rigidez e baixa resistência a deformações permanentes como mostra os resultados obtidos para o módulo elástico e dureza.
- Para regiões mais próximas a superfície a dureza é igual a aproximadamente 4,2 GPa e o módulo elástico igual a aproximadamente 255 GPa.

EDA (HMDSO)

- A análise do espectro de FTIR para o filme de EDA(HMDSO) mostrou que não há recombinação das espécies decompostas pelo plasma.
- A morfologia do filme mostra um crescimento seguindo a orientação dos riscos de polimento do substrato.
- O ângulo de contato apresentou um valor elevado que pode ser devido a presença do HMDSO que forma filmes muito hidrofóbico.
- Os valores de energia de superfície apresentam valor total semelhante com as componentes polar e dispersivas apresentando valores distintos calculados a partir dos métodos propostos.
- A rugosidade apresentou valores que podem sugerir um filme com uma superfície com rugosidade regular e algumas regiões com rugosidade irregular.
- O filme apresenta o módulo elástico aumentando com a profundidade de penetração evidenciando um aumento da rigidez no volume do sólido e uma dureza pequena mostrando baixa rigidez a deformações permanentes.
- A dureza do filme independe da carga.

EDA + HMDSO

- A análise dos filmes feitas a partir do FTIR mostrou que nesse filme há uma recombinação das espécies decompostas pelo plasma., comprovada pela presença do grupo Si-NH₂ na estrutura do filme.
- A morfologia do filme também apresenta a estrutura orientada, como no filme de EDA (HMDSO), com grãos de tamanho variado semelhantes aos apresentados em filmes de HMDSO.
- O filme apresenta uma superfície uniforme com elevada rugosidade.
- O filme apresentou ângulos de contato semelhantes aos filmes de EDA puro, com uma pequena redução da energia de superfície em relação ao EDA.
- O filme apresenta baixos valores de módulo elástico e dureza. A baixa rigidez e resistência a deformações são característicos de filmes poliméricos.
- Apresentou menor dureza e menor módulo elástico do que o filme de EDA(HMDSO) (H = 2,3 GPa, E = 89,5 GPa) para a carga de 2 mN.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

Carbono amorfo fluorado

- Investigar a influência do potencial de auto polarização e energia superficial no processo de deposição.

Etilenodiamino

- Aprofundar os estudos do EDA em plasmas aplicados a implantes dentários.

EDA(HMDSO) e EDA + HMDSO

- Variar as quantidades de EDA e HMDSO no plasma, o potencial de auto polarização a fim de avaliar a modificação das propriedades.
- Verificar se os filmes apresentam biocompatibilidade

8. Referências Bibliográficas

- [1] KULINICH, S.A., FARZANEH, M., “On Wetting of Fluorocarbon Coatings with Various Chemical and Roughness Characteristics”, **Vacuum** v. 79, pp: 255–264, 2005.
- [2] GRIMOLDI, E., ZANINI, S., SILIPRANDI, R.A., et al., “AFM and Contact Angle Investigation of Growth and Structure of pp-HMDSO Thin Films”, **The European Physical Journal D** v. 54, pp. 165-172, 2009.
- [3] VOLCKE, C., GANDHIRAMAN, R.P., GUBALA, V., et al., “Reactive Amine Surfaces for Biosensor Applications, Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapour Modification of Polyolefin Materials”, **Biosensors and Bioelectronics** v.25, pp. 1875-1880, 2010.
- [4] KIM, K.S., CHOI, C., KIM, S.H., et al, “Selective Adhesion of Intestinal Epithelial Cells on Patterned Films with Amine Functionalities Formed by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”, **Applied Surface Science** v. 257, pp. 398-403, 2010.
- [5] LUGSCHEIDER, E., BOBZIN, K., “The influence on surface free energy of PVD-coatings”, **Surface and Coatings Technology** v. 142-144, pp: 755–760, 2001.
- [6] LEC, L.L., VORONOV, R.S., PAPAVALASSILOU, D.V., “Review of Fluid Slip Over Superhydrophobic Surfaces and Dependence on Contact Angle”, **Industrial and Engineering Chemistry Research** v. 47, pp: 2455-2477, 2008.
- [7] WO, B.; ZHOU, M.; LI, J.; YE, X.; LI, G.; CAI, L.; “Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser”; **Applied Surface Science**, v. 256, pp. 61–66, 2009.
- [8] M.E.R. DOTTO; R. N. MARTINS; M. FERREIRA; S. S. CAMARGO JR; “Influence of hydrogenated amorphous carbon coatings on the formation of paraffin deposits”. **Surface and Coatings Technology** v. 200, pp: 6479 – 6483, 2006.
- [9] ABRUNHOSA, RICARDO PEREIRA, *Estudo da formação de depósitos de parafina em superfícies planas*, Dissertação de M.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- [10] SARACENO, ALESSANDRA S P; *Estudo do fenômeno de parafinação a partir de um óleo cru*, Dissertação de M.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

- [11] YAN, A., XIAO, X., KULAOTS, I., et al, “Controlling Water Contact Angle on Carbon Surfaces From 5° to 167°”, **Letter to the Editor/Carbon** v. 44, pp. 3116-3120.
- [12] FOWKES, F. M; “Attractive Forces at Interfaces”, **Industrial and Engineering Chemical**, v. 56, n. 12, pp. 40-52, December 1964.
- [13] OWENS, D., WENDT, R., “Estimation of the surface free energy of polymers”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, n. 8, pp. 1741-1747, 1969.
- [14] WU, S., “Calculation of interfacial tension of polymer system”, **Journal of polymer system Part C: Polymer Symposia**, v. 34, n. 1, pp. 19-30, 1971.
- [15] MARMUR, A., “Solid-Surface Characterization by wetting”, **Annual Review of Materials Research** v. 39, pp. 473-489, 2009.
- [16] BUNSHAS, R. F., **Deposition Technologies for Films and Coatings**, 2 ed, London, Noyes Publications.
- [17] WENZEL, R.N., “Surface Roughness and Contact Angle”, **Journal of physical chemistry**, v. 53, n. 9, pp.1466 -1467, 1949.
- [18] GRILL, A; “Diamond-like carbon: State of the art”; **Diamond and Related Materials** v. 8, pp. 428 – 434, 1999.
- [19] ROBERTSON, J., “Diamond-like amorphous carbon”; **Materials Science and Engineering R-Reports** v.37, pp. 129-281, 2002.
- [20] GRISCHKE, M.; HIEKE, A.; MORGENWECK, F.; *et al*, “Variation of the wettability of DLC-coatings by network modification using silicon and oxygen”. **Diamond and Related Materials** v. 7, pp. 454 – 458, 1998.
- [21] CAPOTE, G., BONETTI, L.F, SANTOS, L.V., *et al*, “Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition”, **Thin Solid Films** v. 516, pp. 4011–4017, 2008.
- [22] SU, X.J; ZHAO, Q.; WANG, S.; *et al*; “Modification of diamond-like carbon coatings with fluorine to reduce biofouling adhesion”, **Surface & Coatings Technology** v.204, pp. 2454–2458, 2010.
- [23] MARCIANO, F.R., LIMA-OLIVEIRA, D.A., DA-SILVA, N.S., *et al.*; “Antibacterial activity of fluorinated diamond-like carbon films produced by PECVD”, **Surface & Coatings Technology**, v.204, p. 2986–2990, 2010.

- [24] YU, G.Q., TAY, B.K., SUN, Z., *et al*; “Properties of fluorinated amorphous diamond like carbon films by PECVD”, **Applied Surface Science** v. 219, pp. 228–237, 2003.
- [25] NISHINO, T., MEGURO, M., NAKAMAE, K., *et al*, “The Lowest Surface Free Energy Based on -CF₃ Alignment”, **Langmuir** v. 15, pp. 4321-4323, 1999.
- [26] YAO, Z., YANG, P., HUANG, N., *et al*, “Structural, mechanical and hydrophobic properties of fluorine-doped diamond-like carbon films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition (PIII-D)”, **Applied Surface Science** v. 230, pp. 172–178, 2004.
- [27] BENDAVID, A., MARTIN, P.J., RANDENIYA, *et al*; “The properties of fluorine containing diamond like carbon films prepared by PECVD”, **Diamond and Related Materials** v. 18, pp. 66-79, 2009.
- [28] JACOBSON, L.G., FRANCESCHINI, D.F., MAIA DA COSTA, M.E.H., *et al*; “Structural and mechanical characterization of fluorinated amorphous – carbon films deposited by plasma decomposition of CF₄ – CH₄ gas mixtures”, **Journal Vacuum Science and Technology a-Vacuum surfaces and film** v.18, n. 5, pp. 2230 – 2238, 2000.
- [29] MORRIS RA; VIGGIANO AA; VANDOREN JM; *et al*; “Chemistry of CF_n⁺ (N = 1-3) Ions With Halocarbons”, **Journal of Physical Chemistry** v. 96, n.6, pp. 2597-2603, 1992.
- [30] CHOUDHURY, A.J., BARVE, S.A., CHUTIA, J., *et al*; “RF-PACVD of water repellent and protective HMDSO coatings on bell metal surfaces: Correlation between discharge parameters and film properties”, **Applied Surface Science** v. 257, n. 20, pp. 8469– 8477, 2011.
- [31] MORENT, R., GEYTER, N., VLIERBERGHE, S.V., *et al*; “Organic–inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure”, **Surface and Coatings Technology** v. 203, n. 10-11, pp. 1366–1372, 2009.
- [32] VAUTRIN-UI, C., ROUX, F., BOISSE-LAPORTE, C., *et al*, “Hexametildisiloxane (HMDSO) –Plasma-Polymerised coatings as primer for Iron corrosion Protection: Influence of RF Bias”, **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, pp. 2318-2324, 2002.

- [33] VAUTRIN-UI, C., BOISSE-LAPORTE, C., BENISSAD, N., et al, “Plasma Polymerised coatings using HMDSO precursor for Iron Protection”, **Progress in Organic Coatings** v. 38, pp. 9 - 15, 2000.
- [34] PRASAD, G.R., DANIELS, S., CAMERON, D.C., et al, “ PECVD of Biocompatible Coatings on 316L Stainless Steel”, **Surface and Coatings Technology** v. 200, pp. 1031-1035, 2005.
- [35] CHOUKOROV, A., BIEDERMAN, H., SLAVINSKA, D., “Mechanistic Studies of Plasma Polymerization of Allylamine”, **Journal Physical Chemistry B**, v. 109, n. 48, pp. 23086 – 23095, 2005.
- [36] BIEDERMAN, H., BOYACI, I., BILKOVA, P., *et al*, “Characterization of Glow-Discharge-Treated Cellulose Acetate Membrane Surfaces for Single-Layer Enzyme Electrode Studies”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, pp. 1341 – 1352, 2001.
- [37] CHOUKOROV, A., BIEDERMAN, H., KHOLODKOV, I., *et al*, “Properties of Amine-Containing Coatings Prepared by Plasma Polymerization”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, pp. 979 – 990, 2004.
- [38] TESTRICH, H., REBL, H., WIENHOLTZ, F., *et al.*, “Biofunctional Plasma Polymrized Ethylenediamine Thin Fims for Implant Coatings”, *Workshop "Plasmas in Medicine"*, 20th ESCAMPIG, 13-17, Novi Sad, Serbia, July 2010.
- [39] ÇÖKELILER, D., ERKUT, S., ZEMEK, J., *et al*, “Modification of Glass Fibers to Improve Reinforcement: A Plasma Polymerization Technique”, **Dental Materials**, v. 23, pp. 335-342, 2007.
- [40] NAKANISH, K., MUGURUMA, H., KARUBE, I., “A Novel Method of Immobilizing Antibodies on a Quartz Cristal Microbalance Using Plasma-Polymerized Films for Immunosensors”, **Analytical Chemistry** v. 68, n. 10, pp. 1695-1700, 1996.
- [41] SMIETANA, M., KORWIN-PAWLOWSKI, M.L., GRABARCZYK, J., *et al*, “Correlation between thickness and optical properties of thin diamond-like carbon films deposited with RF PACVD method”, **Materials Science and Engineering B**, v. 165, pp. 132 -134, 2009.
- [42] HITCHMAN, M. L., JENSEN, K.F., **Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications**, Academic Press, 1993.

- [43] CHOY, K.L., “Chemical Vapour Deposition of Coatings”, **Progress in Materials Science** v. 48, pp. 57–170, 2003.
- [44] BUBENZER, A; DISCHLER, B; BRANDT, G, *et al*; “RF-Plasma Deposited Amorphous Hydrogenated Hard Carbon Thin Films Preparation, Properties and Applications”, **Journal of Applied Physics** v. 54, pp. 4590-4595, 1983.
- [45] DONNET, C.; GRILL, A.; “Friction control of diamond-like carbon coatings”, **Surface and Coatings Technology** v. 94-95, pp. 156-462, 1997.
- [46] SMIETANA, M.; SZMIDT, J.; KORWIN-PAWLOWSKI, M.L.; *et al.*; “Influence of RF PACVD Process Parameters of Diamond-Like Carbon Films on Optical Properties and Nano-Hardness of the Films”, **Diamond and Related Materials**, v. 17, pp. 1655–1659, 2008.
- [47] MITURA, S., MITURA, E., MITURA, A., “Manufacture of Amorphous Carbon Layers by r.f. Dense Plasma CVD”, **Diamond and Related Materials**, v. 4, pp. 302-303, 1995.
- [48] MUTSUKURA, N.; INOUE, S.; MACHI, Y.;” Deposition Mechanism of Hydrogenated Hard-Carbon Films in a CH₄ rf Discharge Plasma”, **Journal of Applied Physics**, v. 72, pp. 43-53, 1992.
- [49] CLAY, K.J.; SPEAKMAN, S.P.; MORRISON, N.A.; *et al*; “Material Properties and Tribological Performance of rf-PECVD Deposited DLC Coatings”, **Diamond and Related Materials** v. 7, pp. 1100-1107, 1998.
- [50] NEFEDOV, V.I., **X-ray Photoelectroscopy of Solid Surface**, Utrecht:VSP, 1 ed, 1988.
- [51] PRIOLI, R., JACOBSON, L.G., MAIA DA COSTA, M.E.H, FREIRE, F.L., “Nanotribological Properties of amorphous carbon-fluorine films”, **Tribology Letters**, v. 15, n. 3, 2003.
- [52] MACEDO, M.M.G, LIMA, L.C, SIMÃO, R.A., *et al.*, “Cálculo da rugosidade e dimensão fractal de materiais nano-estruturados”, **CBPF-NT-005/10**, Janeiro de 2011.
- [53] VENABLES, J.A., **An Introduction to Surface and Thin Film Processes**, Cambridge University Press, 1 ed, 2000.
- [54] GARCÍA, R., PERÉZ, R., “Dynamic Atomic Force Microscopy Methods”, **Surface Science Reports** v. 47, pp. 197-301, 2002.

- [55] MARTINS, RENATA NUNES, *Influência de recobrimentos de carbono no processo de deposição de parafinas*, Dissertação de M.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [56] OLIVER, W.C., PHARR, G.M., “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology”, **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, pp. 1 – 18, 2004.
- [57] COLTHUP, NORMAN B., **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 3 ed, Academic Press Inc., 1990.
- [58] FLETT, M.ST.C., **Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infrared**, 1 ed, Elsevier Publishing Company, 1963.
- [59] KRISHNAMURTHY, V., “Analysis of Plasma polymerization of allylamine by FTIR”, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, n. 4, pp. 1211-1224, 1989.
- [60] P. AYALA, M.E.H. MAIA DA COSTA, R. PRIOLI, F.L. FREIRE JR., “Nano- and micro-scale wear of fluorinated carbon films”, **Surface and Coatings Technology**, v. 182, pp. 335–341, 2004.
- [61] MAIA DA COSTA, M.E.H., FREIRE JR, F.L., JACOBSON, L.G, *et al*, “Fluorine Incorporation into Amorphous Hydrogenated Carbon films Deposited by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: Structural Modifications Investigated by X-ray Photoelectron Spectrometry and Raman Spectroscopy”. **Diamond and Related Materials** v. 10, pp. 910-914, 2001.
- [62] MAHLBERG, R., NIEMI, H.E.-M, DENES, F., *et al*, “Effect of Oxygen and Hexamethyldisiloxane plasma on morphology wettability and Adhesion Properties of Polypropylene and Lignocellulosics”, **International Journal of Adhesion & Adhesives** v. 18, pp. 283-297, 1998.