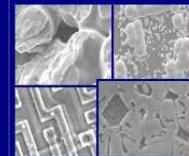




**PUCRS**

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



**PGETEMA**

# **FORMAÇÃO E ESTABILIDADE TÉRMICA DE FILMES ULTRAFINOS DE PMMA**

**CHRISTIAN ROBERTO BECKER ESTEVES**

LICENCIADO EM FÍSICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

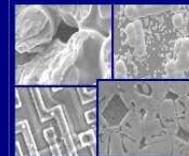
**Junho, 2013**



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **FORMAÇÃO E ESTABILIDADE TÉRMICA DE FILMES ULTRAFINOS DE PMMA**

**CHRISTIAN ROBERTO BECKER ESTEVES**

LICENCIADO EM FÍSICA

ORIENTADOR: PROF. DR. RICARDO MEURER PAPALÉO

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Junho, 2013**

As explicações são reformulações da experiência aceitas por um observador. (...) A ciência não tem a ver com a predição, com o futuro, com fazer coisas, mas sim com o explicar. Os cientistas são pessoas que têm prazer em explicar.  
*(Humberto Maturana)*

## **DEDICATÓRIA**

A minha mãe Vera e meu irmão Henrique, por sempre me apoiarem.

## AGRADECIMENTOS

Primeira mente agradeço ao Criador, pois sempre me fez achar os caminhos para chegar ao destino que me tem reservado. Em especial, agradeço muito a minha família (mãe e irmão) que sempre me apoiaram, pois eles sabem o quão difícil foi chegar até aqui. Não tem como não agradecer ao Prof. Papaléo, que me aceitou no seu grupo de pesquisa, além de me colocar em projetos que puderam me ajudar financeiramente. Nesse período em que estou no grupo conheci muitos colegas, que se tornaram amigos, e a todos esse tenho a agradecer (Myung Hee, Raquel, Leandro, Luis, Thiago, Maxx, Júlio, Daniel, Francisco, Eliza, Paulo, Jéfferson, Cláudia, Dani (Sotelo) e Dani (Born). Também agradeço as alegres companhias de almoço das gurias do NET-Solar Nathália, Angélica, Deise e as duas Vanessas, além da Milena. Aos amigos da UFRGS (Gustavo, Matheus, Barbara) também não posso esquecer de mencionar, pois muito me ajudaram. Aos professores e responsáveis dos laboratórios que utilizei como o GEPSI (lab. André), NET-Solar (Prof. Adriano, lab. Mussa e Sandro), LAM (Prof. Gustavo e lab. Matheus), Implantador (Prof. Paulão, Prof. Zacarias, lab. P. Borba, Miro, Éder) e Lab. Físico-Químico (Prof. Cláudio).

Como grandes companheiros de trabalho, com quem aprendi muito, tenho a agradecer ao Luis que me ensinou a deposição dos filmes e usar os dois microscópicos de força atômica utilizados nesse trabalho. A amiga Raquel (excelente colega) que também me ensinou a trabalhar com o AFM e os demais programas que utilizei, assim como nas dificuldades para escrever esse trabalho. Ao camarada Leandro (marido da Raquel) que teve paciência de esperar sua esposa enquanto ela estava me ajudando. Ao camarada Heron pelos resultados prévios que serviram de parâmetros para meu trabalho, além da Myung Hee que também muito me ajudou nesse trabalho.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>6</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>14</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>15</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>16</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>18</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>20</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>22</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
2.1 <b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>24</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1. Polímeros: Definição e suas Propriedades</b> .....	<b>25</b>
3.1.1 <b>Relação Entre Forças Intramoleculares, Intermoleculares e as</b> <b>Propriedades dos Polímeros</b> .....	<b>32</b>
3.1.2 <b>PMMA: Definição e propriedades</b> .....	<b>32</b>
<b>3.2 . Filmes Ultrafinos</b> .....	<b>33</b>
3.2.1 <b>Alteração das Propriedades de Filmes Ultrafinos</b> .....	<b>36</b>
3.2.2 <b>Instabilidade em filmes finos</b> .....	<b>37</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>40</b>
<b>4.1 Preparação dos Filmes Finos</b> .....	<b>40</b>
<b>4.2 Parâmetros utilizados para caracterização por AFM</b> .....	<b>42</b>
4.2.1 <b>Obtenção das medidas de rugosidade</b> .....	<b>42</b>
4.2.2 <b>Obtenção das medidas de espessura</b> .....	<b>43</b>
<b>4.3 Tratamento Térmico dos Filmes</b> .....	<b>45</b>
<b>4.4 Tratamentos por Irradiação</b> .....	<b>46</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>48</b>
<b>5.1 Características dos filmes como depositados</b> .....	<b>48</b>
<b>5.2 Estabilidade térmica em condições atmosféricas</b> .....	<b>52</b>

<b>5.3 Estabilidade térmica em condições de vácuo .....</b>	<b>57</b>
<b>5.4 Estabilidade térmica em ambiente de N<sub>2</sub> .....</b>	<b>63</b>
<b>5.5 Comparação dos efeitos das diferentes condições de tratamento na estabilidade dos filmes .....</b>	<b>65</b>
<b>5.6 Influência da irradiação na estabilidade térmica dos filmes .....</b>	<b>66</b>
5.6.1 Irradiação com íons pesados .....	67
5.6.2 Irradiação com íons leves.....	73
5.6.3 Comparação dos efeitos causados por Au <sup>7+</sup> e H <sup>+</sup> .....	82
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>83</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>85</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>86</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Estrutura molecular do PP. A área em destaque indica um mero da cadeia. Esferas azuis representam átomos de carbono e esferas cinzas representam átomos de hidrogênio.....25
- Figura 3.2. Gráfico da quantidade de cadeias do polímero em função do peso molecular [14].....27
- Figura 3.3. Conformação espacial do PMMA demonstrando um possível ângulo de ligações. ....27
- Figura 3.4. (a) Molécula em temperatura ambiente (b) Molécula aquecida. Adaptado [15] .....28
- Figura 3.5.  $R_{EE}$  é a distância entre pontas em uma cadeia polimérica.....29
- Figura 3.6. Representação esquemática de  $R_{ee}$  e  $R_g$  de uma molécula.  $R_{ee}$  (barra vermelha) é a distância entre pontas da cadeia e  $R_g$  (barra azul) é o raio de giração da molécula. ....29
- Figura 3.7. Círculos representam o raio de giração ( $R_g$ ) para diferentes conformações moleculares: a) anel b) disco cilíndrico c) cilindro d) forma de haste fina. Adaptado de [17].....30
- Figura 3.8. Diagrama de volume específico em função da temperatura para um sólido amorfo e cristalino.  $T_g$  e  $T_m$  marcam as temperaturas de aumento abrupto de volume. Adaptado de [20] .....31
- Figura 3.9. Mero de metacrilato de metila. ....32
- Figura 3.10. Tensão superficial ( $\gamma$ ) entre as três interfaces (líquido-sólido, líquido-vapor e sólido-vapor).....34
- Figura 3.11. Etapas da formação de um filme polimérico durante a evaporação do solvente. a) Início da evaporação do solvente. b) fim da evaporação do solvente e diminuição da espessura do filme. C) a cadeia polimérica tende a esticar. d) estrutura entra em colapso com evaporação do solvente e criam-se pequenos buracos. e) a junção de inúmeros buracos forma um buraco de proporções maiores.....35
- Figura 3.12. Imagem de AFM para filmes de PS . Barras em branco indicam 5  $\mu\text{m}$ . Escala de altura é representada por preto para 0 nm e branco para 20

nm. (a) Dewetting spinodal em filme de 3.9 nm (b) Nucleação de buracos por efeito térmico (c) Nucleação heterogênea adaptado de [23].39

- Figura 4.1. Esquema ilustrando o processo de deposição por *spin-coating*. a) deposição da solução b) sistema é posto a girar em alta rotação c) excesso de solução é expelido d) o solvente evapora. ....41
- Figura 4.2. (a) Imagem obtida por AFM de um filme após ser riscado por bisturi. Os pontos A e B da linha transversal indicam os pontos de referência para a medida de espessura. (b) Seção transversal mostrando perfil de profundidade ao longo da linha AB. ....43
- Figura 4.3. Gráfico da espessura em função da concentração de filmes de PMMA/Si de elipsometria e AFM. ....44
- Figura 5.1. Imagens de AFM da superfície de filmes de PMMA de diferentes espessuras (como depositados): (a) 2,7 nm; (b) 5 nm; (c) 10.6 nm; (d) 13,9 nm; (e) 19.4 nm; (f) 25.1 nm; (g) 38.7 nm; (h) 52nm. ....48
- Figura 5.2. Imagem de AFM de filmes de PMMA com espessura  $h \sim 50$  nm como depositados. (a) Região com poucos buracos comuns em filmes com  $h > 10$  nm após deposição. (b) Região com densidade maior de buracos, comparável com a nucleação térmica em Poliestireno (PS) [11]. ....49
- Figura 5.3. Gráfico da rugosidade RMS em função da espessura para filmes como depositados. ....50
- Figura 5.4. Espectro de XPS na região correspondente aos elétrons 2p do Si. Os ajustes indicam as ligações: Si-Si ( 99,18 eV); Si-Si (99,58 eV); Si-C (102,12 eV) e Si-O<sub>2</sub> (102,72 eV). ....51
- Figura 5.5. Espectro de XPS na região correspondente aos elétrons 1s do C. Os ajustes indicam para as ligações: C-C (284,6 eV); O-CH<sub>3</sub> (286,33 eV) O-C=O (288,6 eV). ....51
- Figura 5.6. Imagens de AFM de filmes de PMMA representando a evolução da rugosidade RMS em função do tempo para duas diferentes espessuras. (a) filmes de 3 nm 18 dias após deposição (b) filmes de 3 nm 116 dias após deposição. (c) Filme de 4 nm e 1 dia após deposição (d) filme de 4 nm e 60 dias após deposição. ....52
- Figura 5.7. Rugosidade RMS em função do tempo de envelhecimento em ar (T~ 23°C) para filmes de 3 e 4 nm. Linhas coloridas indicam a tendência de crescimento da rugosidade do filme. ....53
- Figura 5.8. Imagens de AFM de filmes de PMMA representando a evolução da rugosidade RMS em função do tempo de tratamento em T = 150 °C para

- três diferentes espessuras: filmes de 3,5 nm (a) – (d); filmes de 15,7 nm (e)-(h); filmes de 52 nm (i) - (l).....54
- Figura 5.9. Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo de tratamento em ar, e  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....54
- Figura 5.10. Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo de tratamento em ar e  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....55
- Figura 5.11. Rugosidade RMS de filmes após diferentes tempos de tratamento em ambiente (ar) à temperatura de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  em função da espessura. Linha em vermelho representa a tendência para filme sem tratamento e linha azul para os filmes com tratamento.....56
- Figura 5.12. Imagens de AFM mostrando a evolução da morfologia de um filme de PMMA de 11 nm, submetida a tratamento de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  em ar, *in situ*, onde círculos pretos demarcam a região observada. a) Filme sem tratamento b) tratamento de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{min}$  em ar c) tratamento de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}/70\text{min}$  em ar d) tratamento de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}/80\text{min}$  em ar. ....57
- Figura 5.13. Imagens de AFM de filmes de 3 nm mantidos em vácuo de  $\sim 10^{-6}$  Torr por diferentes períodos e temperaturas. Imagens (a) - (e) temperatura ambiente. Imagens (f) - (i) temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$ .....59
- Figura 5.14. Imagens de AFM de filmes de 40 nm mantidos em vácuo ( $\sim 10^{-6}$  Torr) por diferentes períodos e temperaturas. Imagens (a) - (e) sem tratamento térmico. Imagens (f) - (i) temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  .....60
- Figura 5.15. Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo da após tratamento térmico em ambiente de vácuo para espessuras de 3 e 40 nm. ....61
- Figura 5.16. Imagens de AFM de filmes de PMMA como depositados com espessuras de (a) 8 nm e (b) 40 nm e após tratamento térmico  $120^{\circ}\text{C}$  por 24h em ambiente vácuo (c) 8 nm e (d) 40 nm.....62
- Figura 5.17. Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo após tratamento térmico de  $120^{\circ}\text{C}$  em ambiente vácuo.....62
- Figura 5.18. Imagens de AFM de filmes de PMMA, para espessuras de 3 nm, 14 nm e 50 nm. Comparação da evolução de rugosidade em função do tempo. Imagens de (a) – (d) filmes de 3nm; (e) – (h) filmes de 14 nm; (i) – (m) filmes de 50 nm. ....63
- Figura 5.19. Rugosidade RMS dos filmes de PMMA, em função da espessura (nm) após tratamento térmico de  $108\text{ }^{\circ}\text{C}$  em ambiente de  $\text{N}_2$  em comparação aos filmes como depositados. ....64

- Figura 5.20. Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo de tratamento térmico (108 °C) em ambiente de N<sub>2</sub>. ..... 64
- Figura 5.21 Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo de tratamento à 150 °C em ambiente de N<sub>2</sub>. Linhas coloridas indicam tendência do crescimento de RMS. .... 65
- Figura 5.22. Comparação da rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo de tratamento térmico sob vácuo (120°C), N<sub>2</sub> (150°C) e ar (150°C). Linhas coloridas indicam tendência do crescimento de RMS. .... 66
- Figura 5.23. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 5 nm irradiados com Au<sup>+7</sup> 18 MeV para diferentes fluências. (a) - (d) topografia (e) – (h) imagem de fase. .... 68
- Figura 5.24. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 50 nm irradiados com Au<sup>+7</sup> 18 MeV para diferentes fluências. (a) - (c) topografia (d) – (f) Fase da imagem. .... 69
- Figura 5.25. Gráfico das rugosidades dos filmes de PMMA de 5 e 50 nm irradiados com diferentes fluências de Au<sup>7+</sup> de 18 MeV. .... 69
- Figura 5.26. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 3 nm (a) – (d) e 40 nm (e) – (h). (a) filme de 3 nm de espessura sem irradiação (b) – (d) filmes de 3 nm de espessura irradiados com Au<sup>+7</sup> 18 MeV com fluência de 1x10<sup>11</sup> íons/cm<sup>2</sup> para diferentes tempos com tratamento de 100°C. (e) filme de 40 nm de espessura sem irradiação (f) – (h) filmes de 40 nm de espessura irradiados com Au<sup>+7</sup> 18 MeV com fluência de 1x10<sup>11</sup> íons/cm<sup>2</sup> para diferentes tempos com tratamento de 100°C. .... 71
- Figura 5.27. Gráfico das rugosidades dos filmes de PMMA de 3 e 40 nm irradiados com íons de Au<sup>7+</sup> de 18 MeV, com fluência de 1x10<sup>11</sup> íons/cm<sup>2</sup> a uma temperatura de 100 °C, para diferentes tempos de tratamento térmico. 72
- Figura 5.28. Gráfico das rugosidades dos filmes de PMMA de 40 nm irradiados com íons de Au<sup>7+</sup> de 18 MeV, com fluência de 1x10<sup>11</sup> íons/cm<sup>2</sup> a uma temperatura de 100 °C, para diferentes tempos de tratamento térmico e filmes que sofreram o mesmo tratamento térmico, porém não foram irradiados. .... 72
- Figura 5.29. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 5 nm. (a) Filme não irradiado, porém mantido a vácuo durante a irradiação em temperatura de 23 °C. (b) – (d) Irradiações com diferentes fluências de íons de H<sup>+</sup> de 300 keV em 23 °C. (e) Filme não irradiado, porém mantido em vácuo por 4h em 100 °C e mais 11h em 23°C. (f) – (h) Irradiações com diferentes fluências de íons de H<sup>+</sup> de 300 keV em temperatura de 100°C por 4h de annealing e 11 h de vácuo. .... 74

- Figura 5.30. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 50 nm. (a) Filme não irradiado, porém mantido a 23 °C dentro da câmara de irradiação durante o período de irradiação sem ser; (b) – (d) Irradiações com diferentes fluências de íons de H<sup>+</sup> de 300 keV em temperatura ambiente. (e) Filme não irradiado, porém mantida em vácuo a 100°C por 4h de annealing e 11 h 30 min de vácuo em temperatura ambiente; (f) – (h) Irradiações com diferentes fluências de íons de H<sup>+</sup> de 300 keV em temperatura de 100°C por 4h de annealing e 11 h 30 min de vácuo em temperatura ambiente. .... 75
- Figura 5.31. Gráfico da rugosidade de filmes de PMMA de 5 nm de espessura irradiados com H<sup>+</sup> de 300 KeV para diferentes fluências para tratamento térmico a temperaturas de 23 a 100 °C..... 77
- Figura 5.32. Gráfico da rugosidade de filmes de PMMA de 50 nm de espessura irradiados com H<sup>+</sup> de 300 keV para diferentes fluências para tratamento térmico a temperaturas de 23 e 100 °C..... 77
- Figura 5.33. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 5 nm (a) - (e) e 50 nm (f) – (j). (a) Filme não irradiado, porém mantido a vácuo por 2h em temperatura de 100 °C. (b) – (d) Irradiações com diferentes fluências de íons de H<sup>+</sup> de 2 MeV em temperatura 100 °C. (f) Filme não irradiado, porém mantido em vácuo por 2h em temperatura 100 °C. (g) – (j) Irradiações com diferentes fluências de íons de H<sup>+</sup> de 2 MeV em temperatura de 100°C por 2h..... 78
- Figura 5.34. Gráfico da rugosidade de filmes de PMMA de 5 e 50 nm de espessura irradiados com H<sup>+</sup> de 2 MeV para diferentes fluências para tratamento térmico a temperaturas de e 100 °C por 2h. .... 79
- Figura 5.35. Gráfico da rugosidade de filmes de PMMA de 4 e 50 nm de espessura irradiados com H<sup>+</sup> de 300 keV e 2 MeV para diferentes fluências para tratamento térmico a temperaturas de e 100 °C..... 79
- Figura 5.36. Gráfico da rugosidade de filmes de PMMA de 50 nm de espessura irradiados com H<sup>+</sup> de 300 keV e 2 MeV para diferentes fluências para tratamento térmico a temperaturas de e 100 °. .... 80
- Figura 5.37. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 4 nm (a) – (d) e 50 nm (e) – (h). (a) Filme de 4 nm sem irradiação e 100 °C. (b) – (d) filmes irradiados com H<sup>+</sup> 2 MeV e dose  $1 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>, 100 °C para diferentes tempos. (e) Filme de 50 nm sem irradiação e 100 °C. (f) – (h) filmes irradiados com H<sup>+</sup> 2 MeV e dose  $1 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>, 100 °C para diferentes tempos..... 81
- Figura 5.38. Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo de tratamento térmico, para filmes irradiados com H<sup>+</sup>, energia de 2 MeV e dose de  $1 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> e filmes sob tratamento térmico em

ambiente vácuo. As linhas pontilhadas representam a rugosidade dos filmes de PMMA assim como depositados para o filme de espessura igual a 4 nm (vermelha) e 50 nm (preta). ..... 82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Valores da concentração de solução de PMMA utilizadas para preparar os filmes (utilizados no tratamento em ambiente) e as respectivas espessuras, onde $Z_{\text{Elip}}$ são as medidas obtidas por elipsometro e $Z_{\text{AFM}}$ obtidas por AFM. ....	41
Tabela 4.2. Período de tratamento térmico para as diferentes atmosferas. ....	45
Tabela 4.3. Fluência dos íons de 18 MeV de $\text{Au}^{7+}$ e 300 keV e 2 MeV de $\text{H}^+$ . ....	47

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1.2. Fórmulas para cálculo de $R_g$ para diferentes geometrias [19]. .....	30
---	----

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área	$m^2$
AFM	Microscópio de força atômica	
$D_L$	Coefficiente de difusão do líquido	$m^2/s$
$F_d$	Força capilar	Dina/cm
$F_r$	Força resultante	N
G	Energia livre de Gibbs	kJ/mol
$\Delta H$	Varição de Entalpia	kJ/mol
$h$	Altura do pico	m
$\bar{h}_i$	Altura média do pico	m
L	Comprimento	m
$M_i$	Massa molecular na faixa de tamanho i	
$M_n$	Massa molecular	g/mol
$\bar{M}_n$	Massa molecular média	g/mol
$M_w$	Massa molecular em peso	g/mol
$\bar{M}_w$	Massa molecular média em peso	g/mol
PMMA	Poli(metacrilato de metila)	
PS	Poliestireno	
R	Raio	m
$R_{EE}$	Raio médio de alcance da cadeia polimérica	m
$R_g$	Raio de giro da molécula	m
$R_{RMS}$	Rugosidade quadrática média	m
RMS	Igual a $R_{RMS}$	m
$\Delta S$	Varição de entropia	J/K
$T_f$	Temperatura de fusão	°C
$T_g$	Temperatura de transição vítrea	°C
$t$	Espessura do filme	m
V	Velocidade	m/s
$V_p$	Volume permeável	$m^3$
$w_i$	Fração de peso da molécula pelo intervalo do mesmo	
$x_i$	Número de cadeias dentro de um tamanho correspondente	

XPS	Espectroscopia de fotoemissão de raio-x	
$\epsilon$	Densidade de energia coesiva	J/cm <sup>3</sup>
$\gamma$	Tensão superficial	Dina/ cm
$\gamma_{sv}$	Tensão superficial sólido-vapor	Dina/ cm
$\gamma_{sl}$	Tensão superficial Sólido-líquido	Dina/ cm
$\gamma_{lv}$	Tensão superficial Líquido-Vapor	Dina/ cm
$\theta$	Ângulo entre $\gamma_{sv}$ e $\gamma_{sl}$	graus
$\eta$	Viscosidade	N.m <sup>-2</sup> .s

## RESUMO

(BECKER ESTEVES, Christian Roberto. **Formação e Estabilidade Térmica de Filmes Ultrafinos de PMMA**. Porto Alegre. 2012. Anteprojeto de Mestrado em Engenharia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Nesse trabalho foi investigada a formação e estabilidade térmica de filmes ultrafinos de PMMA de diferentes espessuras (entre 2 e 50 nm) depositados sobre lâminas de Si. Para observar os efeitos ocasionados por tratamento térmico nos diferentes ambientes na morfologia da superfície, foram realizados recozimentos em tempos pré-determinados em ar, N<sub>2</sub> e vácuo, em temperaturas acima (150 C°), próximas (100 e 120°C) ou muito abaixo da temperatura de transição vítrea T<sub>g</sub> nominal do material. Também foi estudado o efeito de pré-irradiação com íons de alta energia (300 keV e 2 MeV H<sup>+</sup> e 18 MeV Au<sup>+</sup>) na estabilidade dos filmes para tratamento térmico no vácuo. Os filmes como depositados apresentaram superfícies lisas e uniformes com exceção de alguns filmes, em geral mais grossos, que apresentaram buracos circulares de tamanhos entre 100 e 300 nm em algumas regiões. Observou-se um aumento suave da rugosidade dos filmes com o crescimento da espessura  $h$  dos filmes até  $h \sim 10$  nm. Para filmes com espessura  $h > 10$  nm a rugosidade quadrática média ( $R_{RMS}$ ) do filme tendeu a estabilizar em torno de  $\sim 0,25$  nm. Os filmes mantidos em ar na temperatura ambiente mostraram em alguns casos efeito de envelhecimento com aumentos na rugosidade de até 20% num período de 60 dias. Para períodos curtos, não se observou um efeito significativo nos filmes.

Os filmes que foram tratados em temperatura acima ou próximo da T<sub>g</sub> apresentaram crescimento nos valores de  $R_{RMS}$  para todos os tipos de atmosferas. A magnitude de variação foi, contudo mais acentuado para o vácuo: a rugosidade dos filmes chegou a alcançar um valor até três vezes o valor inicial após um período de 24h. No geral, os filmes mais finos se mostraram mais estáveis frente aos tratamentos térmicos em todos os diferentes ambientes. Esse resultado pode estar vinculado ao predomínio das interações de interface polares (entre o óxido nativo na superfície do silício e os grupos C=O do PMMA) nos filmes ultrafinos.

A irradiação com íons pesados aumentou a rugosidade dos filmes para todas as fluências utilizadas. Por sua vez a irradiação com íons leves nas duas energias utilizadas acelerou a desestabilização dos filmes em doses baixas, mas gerou uma melhoria na estabilidade em doses intermediárias. Esses efeitos podem ser atribuídos aos tipos de modificações introduzidas pelos íons em cada regime de energia. Para os íons de  $\text{Au}^+$  os danos e o sputtering são muito mais acentuados, favorecendo formação de buracos na superfície. Para íons de  $\text{H}^+$ , predominam os efeitos diluídos dos elétrons secundários que podem aumentar a mobilidade das cadeias via processo de cisão em fluências baixas, mas favorecem a reticulação e estabilização para doses mais altas.

Palavras-Chaves: Filmes Ultrafinos, Estabilidade Térmica, Irradiação.

## ABSTRACT

BECKER ESTEVES, Christian Roberto. **Training and Thermal Stability of Ultrathin Film of PMMA**. Porto Alegre. 2012. Work plan. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In this study, we investigated the formation and thermal stability of PMMA ultrathin films of different thicknesses  $h$  from 2 to 50 nm deposited on Si wafers. To observe the effects caused by temperature in the surface morphology annealings at predetermined times were performed in air,  $N_2$  or vacuum atmospheres, at temperatures above ( $150^\circ C$ ), closed to ( $100$  and  $120^\circ C$ ) or much below the glass transition temperature  $T_g$  at the material. We also studied the effect of pre-irradiation with high-energy ions (300 keV and 2 MeV of  $H^+$  and 18 MeV of  $Au^{7+}$ ) on the stability of the films in vacuum. The as deposited films showed smooth and uniform surfaces, except in a few movies which presented circular holes of sizes between 100 and 300 nm in some regions. We observed a slight crease in the roughness of the films with increasing thickness up to  $h \sim 10$  nm. For films with  $h > 10$  nm, the root mean square roughness ( $R_{RMS}$ ) tended to stabilize around  $\sim 0.25$  nm. The films maintained in air at ambient temperature showed, in some cases an aging effect with a increase in roughness of up to 20% after 60 days. For short periods, no significant effect was observed  $R_{RMS}$  increased in all films treated at temperatures near or above the  $T_g$  values for all kinds of atmospheres. The magnitude of variation was however larger for films treated in vacuum. The roughness of the films reached up to three times the initial value after a period of 24h. In general, the thinnest films were more stable in all different environments. This result may be linked to the predominance of polar interactions at the interface (between the native oxide on the silicon surface and COO groups of PMMA) in the ultrathin films.

The irradiation with heavy ions increased the roughness of the films for all fluences used. Irradiation with light ions, in the two energies used, accelerated the destabilization of the films at low doses, but generated an improvement in stability in intermediate doses. These effects can be attributed to the types of changes introduced by the ions in each energy regime. For the  $Au^+$  ion sputtering and damage are much more pronounced favoring formation of holes in the surface. For  $H^+$  ions

predominate the diluted effects of secondary electrons that can increase the mobility of the chains via the fission process at low fluences, but eventually favors crosslinking and stabilization for higher doses

Key-words: Ultrathin Films, Thermal Stability, Irradiation.

## 1. INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos fazem parte do nosso dia a dia devido a sua boa processabilidade, suas versáteis propriedades, além do baixo custo relativo a outros materiais, os quais eles podem facilmente substituir. Um exemplo de polímero é o poli (metacrilato de metila) (PMMA), que é utilizado em vários segmentos para substituir o vidro, sem perder os aspectos do mesmo, como transparência e dureza, e possuir um menor custo de produção. Uma área que vem crescendo cada vez mais é a utilização de filmes poliméricos pela indústria nos seus diversos setores, eletrônica, adesivos, próteses, entre outros. Com a finalidade de diminuir custos e melhorar desempenho surgem novas tecnologias que necessitam fabricar dispositivos em dimensões muito pequenas. Assim há uma necessidade de diminuição das dimensões dos filmes depositados de polímeros, e ao mesmo tempo, de melhorar ou manter suas propriedades, a uniformidade, a estabilidade e a adesão à superfície [1]. Torna-se assim imprescindível o estudo detalhado dos fatores que governam as propriedades de filmes ultrafinos de PMMA.

Os filmes poliméricos ultrafinos de poli (metacrilato de metila) (PMMA) têm sido exaustivamente estudados, em relação a suas propriedades para aplicações, tais como: fabricação de adesivos, camadas dielétricas, dispositivos para microeletrônica e nanodispositivos [2]. Os filmes de PMMA têm aplicação em diversas tecnologias, devida sua alta resistência mecânica e baixa densidade, assim como sua boa biocompatibilidade, além de excelentes propriedades litográficas.

A importância do estudo de filmes poliméricos ultrafinos está na mudança de propriedades que esses materiais podem sofrer devido aos efeitos de confinamento espacial e da proximidade com interfaces [3,4]. A distinção entre filmes ultrafinos e filmes finos não é unânime entre pesquisadores, sendo que alguns trabalhos referem-se a filmes finos como filmes de espessura abaixo de 100nm [5] e outros consideram as mesmas espessuras como sendo ultrafinas [6]. Nesse

trabalho, utilizou-se o termo ultrafino para filmes com espessuras inferiores a 100nm, devido às observações de que as propriedades dos filmes em geral se alteram somente para espessuras inferiores a essa. Isso é particularmente importante quando a espessura aproxima-se do raio de giração das moléculas [3,4]. Para esses filmes produzidos com baixa espessura, os efeitos de confinamento são importantes na alteração de propriedades como densidade [7], temperatura de transição vítrea, ou ponto de fusão [8], pois as forças intermoleculares podem dominar o comportamento com a interface, mudando assim as características do polímero.

Ao submeter os filmes à tratamento térmico, poderá ocorrer desestabilização nas forças intermoleculares e variação na energia de superfície [7,8], aumento de enrugamento da superfície do polímero, até o ponto de ocorrer o colapso da estrutura do filme [9] e o *dewetting* [10]. O estudo desses casos nos ajuda a compreender os mecanismos que levam a desorganização estrutural dos filmes [11].

Neste trabalho foi observada a estabilidade de filmes de PMMA em diferentes ambientes (ar, N<sub>2</sub> e vácuo) após tratamento térmico em temperaturas variando de 100 °C até 150 °C, para diferentes períodos de tratamento (de 15min até 24h). Também foi investigado efeito de irradiação de íon (Au<sup>7+</sup> e H<sup>+</sup>) na estabilidade dos filmes.

No terceiro capítulo, deste trabalho, será apresentada uma breve introdução teórica ao tema, incluindo uma discussão das características dos filmes ultrafinos e uma revisão bibliográfica sobre a influência do tratamento térmico nas características desses filmes. No quarto capítulo, estão descritos os métodos utilizados para fazer os filmes e os tipos de tratamentos térmicos utilizados, assim como as técnicas utilizadas para averiguar as modificações desses filmes. O quinto capítulo é dedicado a apresentação de resultados e análise dos mesmos. Os capítulos subsequentes são dedicados a conclusão, sugestão para trabalhos futuros e referências bibliográficas.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho consiste em estudar de forma sistemática a estabilidade de filmes ultrafinos de PMMA frente a tratamento térmico em diferentes ambientes atmosféricos, na presença ou não da radiação.

### 2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho consistem em:

- a) preparar filmes finos de PMMA com diferentes espessuras e rugosidade média quadrática ( $R_{RMS}$ ) inicial inferior a 0.3 nm;
- b) estudar a estabilidade térmica dos filmes em ambiente de ar,  $N_2$ , vácuo e diferentes temperaturas;
- c) comparar o comportamento observado nas três diferentes atmosferas;
- d) Investigar os efeitos provocados por tratamento com radiação iônica na estabilidade dos filmes;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Polímeros: Definição e suas Propriedades

Polímeros são moléculas constituídas de várias unidades elementares repetidas chamadas de meros. O material polimérico se diferencia dos demais por possuir uma cadeia longa, de alta massa molar, o que influencia nas suas propriedades físico-químicas [12]. O crescimento da cadeia deve-se ao processo de polimerização, no qual se adiciona monômeros à cadeia principal. A Fig. 3.1 representa uma cadeia polimérica de polipropileno (PP) e seu mero  $[\text{CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-CH}_2]_n$  em destaque. Os polímeros em geral, são formados de cadeias de diversos tamanhos, isto é apresentam um certo grau de dispersão em torno do valor médio, sendo que a polidispersão varia de acordo com o processo de síntese.

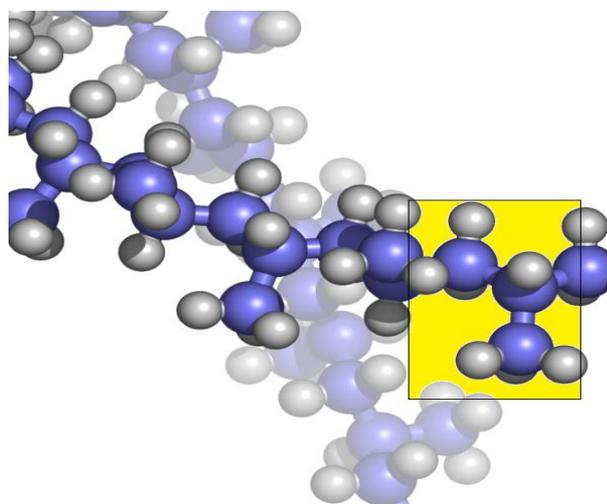


Figura 3.1. Estrutura molecular do PP. A área em destaque indica um mero da cadeia. Esferas azuis representam átomos de carbono e esferas cinzas representam átomos de hidrogênio.

As propriedades físicas dos polímeros como viscosidade, dureza, resistência ao solvente e ponto de fusão são afetadas pela magnitude da massa molar [13]. O fato de haver maior energia de interação na cadeia polimérica de maior massa molecular em relação ao de menor massa, diminui a mobilidade da cadeia, exigindo maior energia para permitir o seu deslocamento. Além da massa molecular, os grupos constituintes (através das forças intra e intermoleculares), a estrutura química, o raio de giração da cadeia, a densidade e a cristalinidade, podem definir alguma das principais características do material polimérico.

A massa molecular média pode ser definida pela classificação das cadeias em faixas de tamanho distribuídas em séries, e posteriormente, pela determinação da fração das cadeias que se encontram nas faixas de tamanho. Sendo assim, temos que a massa molecular média ponderada pelo número de moléculas é obtida pela Equação 3.1:

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i, \quad (3.1)$$

sendo  $M_i$  a massa molecular da faixa de tamanho  $i$  e  $x_i$  o número total de cadeias dentro da faixa do tamanho correspondente. Já a massa molecular média em peso  $\bar{M}_w$ , está baseada nas frações dos pesos das moléculas em várias faixas de tamanho. A equação que descreve o peso molecular médio ponderado pelo peso é dada por:

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i, \quad (3.2)$$

onde  $w_i$  é a fração em peso das moléculas de massa  $M_i$  pelo intervalo de tamanho do mesmo e  $M_i$  é a massa molecular da fração  $i$ . Uma distribuição de massa molecular típica de um polímero é apresentada na Fig.3.2.

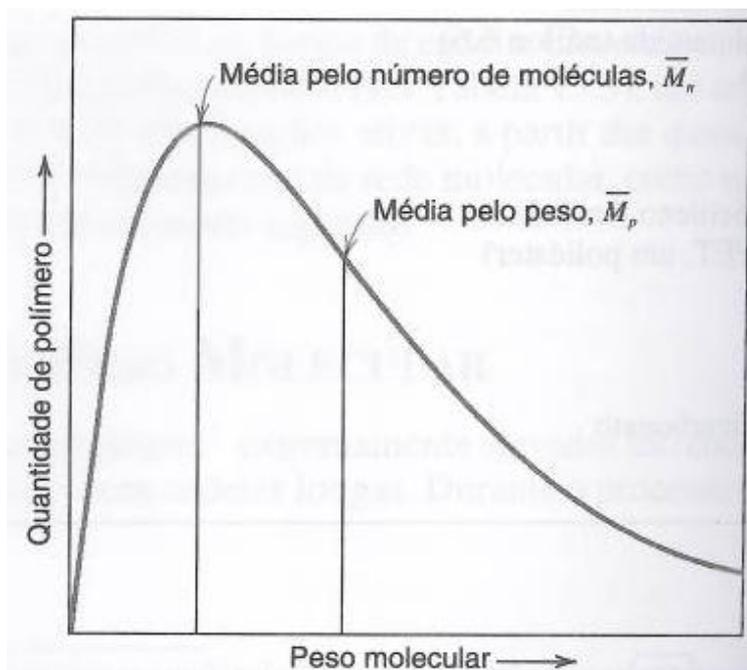


Figura 3.2. Gráfico da quantidade de cadeias do polímero em função do peso molecular [14].

Devido à existência de regiões com diferentes densidades eletrônicas, as ligações moleculares possuem ângulos de ligações que podem variar. Na Fig. 3.3 temos exemplos de diferentes ângulos de ligação na molécula do poli(metacrilato de metila) (PMMA), para as ligações de C-C. Os diferentes ângulos e rotações em torno das ligações permitem variadas conformações moleculares.

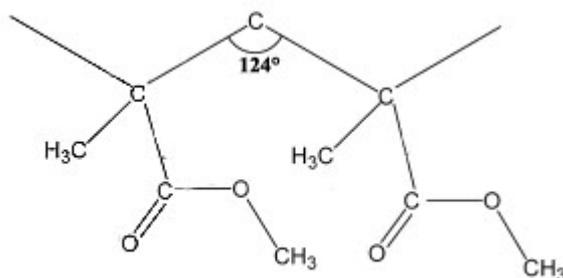


Figura 3.3. Conformação espacial do PMMA demonstrando um possível ângulo de ligações.

As diferentes conformações das cadeias poliméricas são os diferentes arranjos geométricos espaciais que a cadeia polimérica pode assumir devido à rotação em torno das ligações simples como C-C ou C-O. Esses movimentos são reversíveis e interferem na geometria da molécula. A rotação respeita o ângulo, a

distância da ligação e a geometria do carbono [12]. Esse fato permite em geral uma grande mobilidade na cadeia do polímero, possibilitando sua fluidez e sua processabilidade.

A conformação mais estável para cadeia em solução é a conformação em novelo (Fig. 3.4 a). Em contato com solventes termodinamicamente favoráveis [15] ou em altas temperaturas o volume da cadeia cresce (Fig.3.4b). Um decréscimo de volume também pode ocorrer devido a fatores como a diminuição de temperatura ou pelo uso de solvente termodinamicamente não favorável a interações com o polímero [7] A variação de volume dinâmico aparente da cadeia devido a hidratação/solvatação é chamado de volume hidrodinâmico.

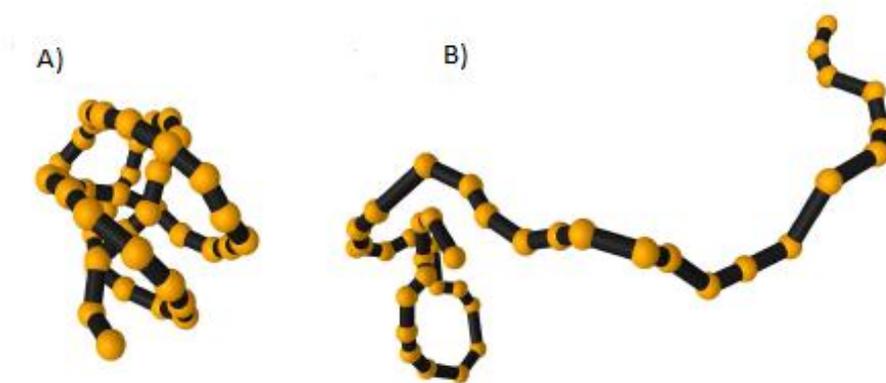


Figura 3.4. (a) Molécula em temperatura ambiente (b) Molécula aquecida. Adaptado [15]

Em solução, moléculas tendem a excluir (do volume que ela ocupar) todas as outras moléculas. A variação do volume pode ocorrer com alteração de pressão e temperatura: com a diminuição da temperatura ocorre a diminuição do volume. Quando alcançada uma temperatura mínima, conhecida como temperatura  $\theta$ , o volume excluído zera. Com a diminuição do volume excluído, também ocorre à diminuição da interação das forças de longo alcance entre às moléculas [16]. Para volumes excluídos menores que zero, ocorre uma atração entre moléculas, até chegarem a um colapso da estrutura novelar e a aglomeração das cadeias [12].

Com o alongamento da cadeia, assim como mostrado na Fig. 3.4 existe um aumento na distância entre pontas, gerando uma diminuição na entropia [16]. A distância entre pontas da cadeia molecular é chamada de  $R_{EE}$  e está representada na Fig. 3.5.

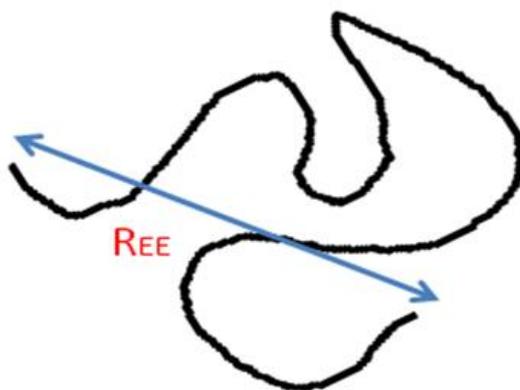


Figura 3.5.  $R_{EE}$  é a distância entre pontas em uma cadeia polimérica.

A distância entre pontas ( $R_{EE}$ ) pode ser relacionada ao raio de giração ( $R_g$ ), para uma cadeia randômica, como sendo;

$$R_g^2 = \frac{R_{EE}^2}{6} \quad (3.4)$$

onde  $R_g^2$  é a média quadrática da distância para o centro de gravidade da cadeia molecular. Por definição o termo  $R_g$  é descrito como sendo o raio de giração de um corpo, no qual o raio é comparado com o raio de um anel fino (Fig. 3.6 e 3.7(a)) de mesma massa e momento de inércia do corpo quando centrado no mesmo eixo [16].

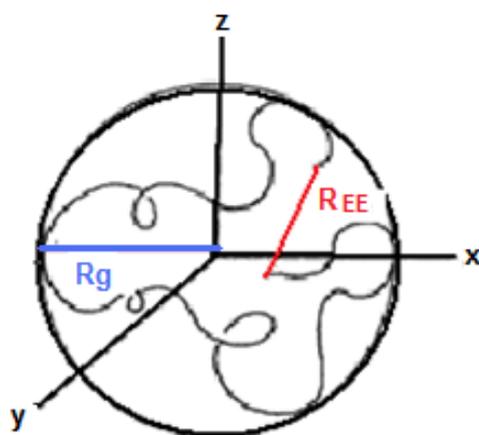


Figura 3.6. Representação esquemática de  $R_{EE}$  e  $R_g$  de uma molécula.  $R_{EE}$  (barra vermelha) é a distância entre pontas da cadeia e  $R_g$  (barra azul) é o raio de giração da molécula.

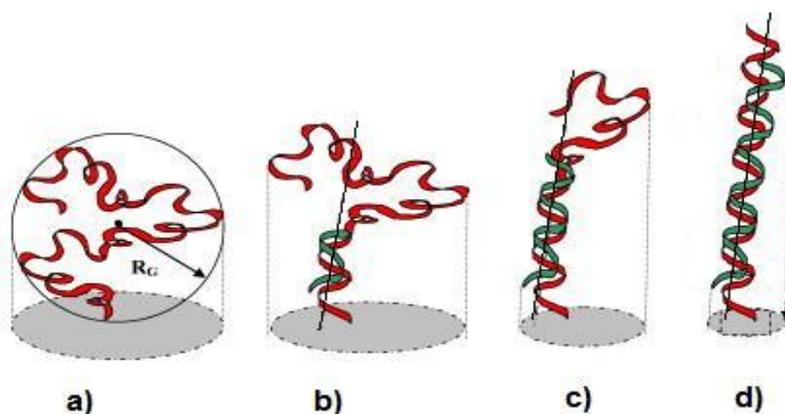


Figura 3.7. Círculos representam o raio de giração ( $R_g$ ) para diferentes conformações moleculares: a) anel b) disco cilíndrico c) cilindro d) forma de haste fina. Adaptado de [17]

Existem outras fórmulas que descrevem o raio de giração, dependendo da geometria da molécula [16-18]. Algumas dessas definições estão no quadro 1.2.

Quadro 1.2. Fórmulas para cálculo de  $R_g$  para diferentes geometrias [19].

Geometria	Símbolo	Parâmetro de definição	Raio de giração a partir do centro de gravidade
randômica	$R_g^2$	Media quadrática da distância entre pontos	$R_g^2 = \frac{\overline{r^2}}{6}$
esférica	R	Raio da esfera	$R_g^2 = \frac{2}{5}R^2$
haste fina	L	Comprimento da vara	$R_g^2 = \frac{L^2}{12}$
disco cilíndrico	R	Raio do disco	$R_g^2 = \frac{1}{2}R^2$

Um polímero em solução apresenta aumento de volume hidrodinâmico com o aumento da massa molecular média em peso ( $M_w$ ). Com o aumento do volume hidrodinâmico aumenta-se o  $R_g$ . Assim, pode ser determinado  $M_w$  a partir de  $R_g$  e de  $R_{ee}$ .

No estado vítreo, a mobilidade da cadeia polimérica é em grande parte restrita ao movimento rotacional da cadeia [16,18,19]. Com o aumento da temperatura, o volume específico da molécula tende a aumentar em proporções muito pequenas

até atinge a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Aquecimento acima da  $T_g$  ocasiona um elevado aumento no volume específico (Fig.3.8). A transição vítrea pode ser interpretada como o início do movimento coordenado de longo alcance das moléculas [19]. Em temperaturas abaixo da  $T_g$ , estima-se que de 1-4 átomos moleculares podem movimentar-se. Já para a região da  $T_g$ , estima-se que 10-50 o número de átomos que atingem energia necessária para movimentar-se em conjunto [19]. Na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a partir do estado fundido, o polímero tem um aumento na viscosidade devido ao incremento da mobilidade das cadeias [19].

Acima da  $T_g$ , o polímero apresenta-se borrachoso, ou viscoelástico. A viscoelasticidade do material vai depender do peso molecular, que influencia no emaranhamento da cadeia molecular [19].

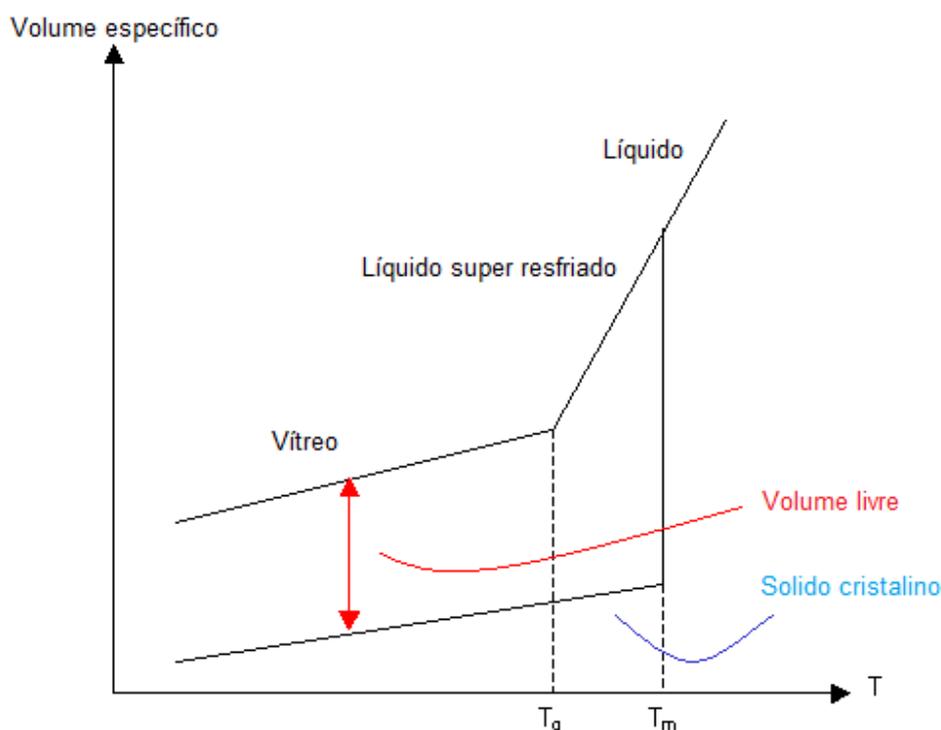


Figura 3.8. Diagrama de volume específico em função da temperatura para um sólido amorfo e cristalino.  $T_g$  e  $T_m$  marcam as temperaturas de aumento abrupto de volume. Adaptado de [20]

### 3.1.1 Relação Entre Forças Intramoleculares, Intermoleculares e as Propriedades dos Polímeros

As ligações dos átomos nas moléculas dos polímeros possuem um caráter covalente predominante [12]. As forças intramoleculares, covalentes e fortes, influenciam na rigidez da cadeia, assim como na estabilidade térmica, química e fotoquímica do material.

Nas cadeias, a presença dos grupos polares tende a alterar o empacotamento das moléculas adjacentes, modificando as propriedades mecânicas do material. Um exemplo de grupo polar é o grupo carbonila C=O. O oxigênio possui dois pares de elétrons opostos a região de ligação com o carbono, tendendo a atrair átomos carregados positivamente como o hidrogênio [13]. Esse processo origina ligações secundárias (de polarização) entre partes da mesma cadeia ou entre cadeias adjacentes. Essas forças intermoleculares agem nos líquidos e sólidos, sendo responsáveis por características como tensões superficiais, viscosidade, volatilidade, miscibilidade e solubilidade [19]. A energia coesiva (energia necessária para afastar uma molécula da estrutura sólida ou líquida) e sua variação conforme a estrutura molecular demonstra o efeito das forças intermoleculares sobre as propriedades físicas da matéria [12].

### 3.1.2 PMMA: Definição e propriedades

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) possui fórmula molecular  $(C_5H_8O_2)_n$ . A estrutura de seu mero está representada na figura 3.9.

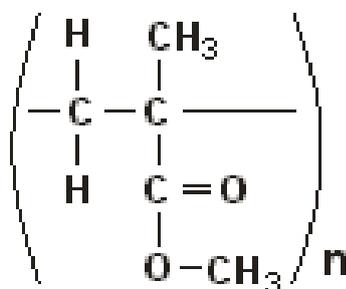


Figura 3.9. Mero de metacrilato de metila.

O PMMA comercial possui temperatura de transição vítrea variada de 43 até 160°C, devido à grande variação da Tg com a taticidade (diferentes formas estereoregulares no qual é comercializado). O poli(metacrilato) de metila é um polímero termoplástico rígido, em geral transparente e incolor. Transmite luz na faixa de comprimento de onda entre 360-1000nm. E seu índice de refração é em média 1.49. O polimetacrilato de metila comercial, costuma absorver e bloquear radiação UV na faixa de comprimento de onda entre 290-350nm.

### 3.2. Filmes Ultrafinos

De modo geral denominam-se filmes ultrafinos poliméricos camadas com pouco material polimérico, na ordem de nanômetros de espessura, onde as condições do substrato influenciam nas características do filme.

Muitos autores consideram os filmes como ultrafinos, quando a espessura da camada fica abaixo de 100nm [5], porém outros autores classificam às mesmas espessuras como filmes finos [6]. O critério utilizado nesse trabalho foi considerar os filmes com espessura  $h < 100$  nm como sendo ultrafinos. Isso baseou-se nas observações, na literatura, de alterações das características físico-químicas do polímero em relação ao seu comportamento em bulk para espessuras em torno ou menores que 100 nm.

O comportamento morfológico de filmes ultrafinos em interfaces sólidas é de fundamental importância para um grande número de aplicações tecnológicas como empacotamento eletrônico (revestimento de chips) [2], litografia, sensores, células solares, revestimentos e lubrificantes. Tais aplicações necessitam de estudo da adesão do polímero ao substrato.

O tratamento da adesão de polímeros em superfícies inclui considerações de mecânica de interface e efeitos termodinâmicos. O termo adesão se refere à energia necessária para separar dois materiais que possuem interfaces juntas. Assim, como duas superfícies juntas formam uma interface é importante a compreensão das forças que agem em contato às duas superfícies.

Em filmes poliméricos depositados por *spincoating*, onde um polímero líquido recobre uma superfície sólida, o recobrimento é descrito pela equação de Young;

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta, \quad (3.5)$$

onde,  $\gamma_{SV}$  é a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor,  $\gamma_{LV}$  a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor e  $\gamma_{SL}$  a tensão superficial entre sólido e líquido, sendo  $\theta$  o ângulo de molhamento, assim como visto na fig. 3.10.

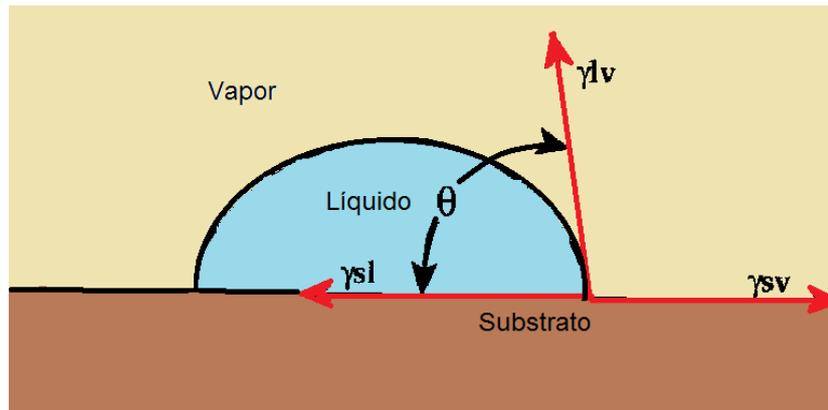


Figura 3.10. Tensão superficial ( $\gamma$ ) entre as três interfaces (líquido-sólido, líquido-vapor e sólido-vapor).

Sendo que o molhamento espontâneo ocorre com  $\theta=0^\circ$ , ou quando;

$$\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (3.6)$$

Em condições de temperatura e pressão constantes, a tensão superficial é a energia de superfície, que é descrita pela equação de Gibbs:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T} \quad (3.7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.8)$$

Onde  $\Delta H$  é a variação de entalpia,  $\Delta S$  a variação da entropia e  $T$  a temperatura. Nessa equação, pode ser observado que com o aumento da temperatura, ocorre uma diminuição na energia de superfície, onde o líquido aumenta a vaporização e ocorre a calefação pela degasagem do polímero.

Filmes produzidos por *spin coating* são em geral metaestáveis. A formação do filme pode ser analisada com base nas principais etapas da sua formação (Fig.3.11). Estas indicam o período de evaporação do solvente, a etapa do completo bombeamento do solvente para fora do polímero, relação de espessura, o colapso e relaxação da cadeia até a formação de buracos.

Na primeira fase, com a diminuição do solvente na solução, a temperatura de  $T_g$  sobe até que alcance a temperatura ambiente. Quando a  $T_g$  se iguala a temperatura ambiente o sistema vitrifica. A vitrificação do sistema começa a ocorrer quando as cadeias do polímero formam uma rede rígida que tende a impedir a compactação do sistema, que ocorre com a evaporação do solvente.

A segunda fase ocorre quando o restante do solvente é bombeado para fora do polímero. Em sua evaporação, o solvente deixa um espaço vazio que é ocupado por um monômero. O deslocamento do monômero gera outro espaço vazio, que tende a ser ocupado por outro monômero. Uma grande quantidade de espaços vazios surge com a saída do solvente, e tendem a se juntar formando buracos no filme.

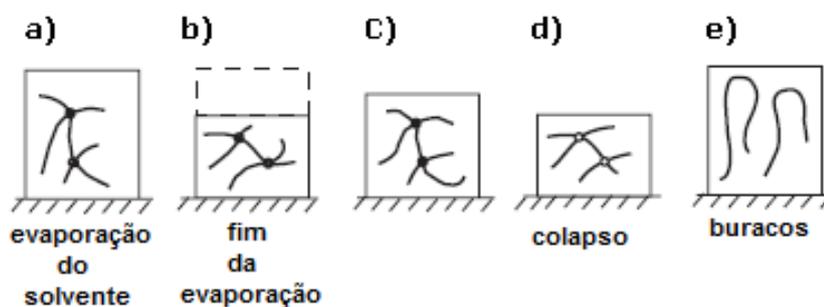


Figura 3.11. Etapas da formação de um filme polimérico durante a evaporação do solvente. a) Início da evaporação do solvente. b) fim da evaporação do solvente e diminuição da espessura do filme. c) a cadeia polimérica tende a esticar. d) estrutura entra em colapso com evaporação do solvente e criam-se pequenos buracos. e) a junção de inúmeros buracos forma um buraco de proporções maiores.

### 3.2.1 Alteração das Propriedades de Filmes Ultrafinos

Filmes ultrafinos caracterizam-se pela alta razão área de superfície /volume, e pela importância das interações de interface [27] e efeitos de confinamento nas suas propriedades [3,4,22,23,29]. Nessas condições algumas propriedades são observadas dependentes da espessura da camada [7] e até mesmo variando ao longo da espessura do filme [21]. Filmes ultrafinos com interfaces entre ar/polímero [24] tendem a apresentar maior mobilidade [25] na superfície devido à maior concentração de terminações da cadeia polimérica junto à superfície, aumentando o volume livre no qual a cadeia pode movimentar-se. Já estudos de difusão de polímeros próxima ao substrato de Si indicam aumento da mobilidade da cadeia para poli (metacrilato de metila) e polistireno e redução na mobilidade para poli (4-vinilpiridina) [26]. Essas variações na mobilidade da cadeia afetam as propriedades térmicas e mecânicas dos filmes ultrafinos [26], assim o tipo do substrato sobre o qual filmes finos são depositados é importante para as propriedades dos filmes [25,27].

Efeitos de confinamento também podem alterar a conformação das moléculas na superfície, fazendo o término da cadeia dobrar, voltando em direção ao volume e interagindo mais com as cadeias vizinhas [4]. A observação dos efeitos de confinamento em diferentes interfaces [28] é de extremo interesse pois influencia a miscibilidade de blendas, a permeabilidade em membranas e também a Tg em filmes finos [18].

Um dos efeitos mais estudados é a alteração da Tg com a espessura dos filmes ultrafinos (tipicamente abaixo de 100nm). São observadas diminuição da Tg quando há interações específicas entre substrato e polímero [21]. Incremento na Tg é obtido quando ligações secundárias adicionais como pontes de hidrogênio e dipolo-dipolo são formadas entre o substrato e o polímero [21]. Por exemplo, observou-se o aumento da Tg com a diminuição da espessura do filme de PMMA em substrato de SiOx nativo e uma diminuição da Tg em substrato de Si revestido em ouro [21]. Para filmes de poliestireno (PS) sob os mesmos substratos, ocorre a

diminuição da  $T_g$  com a diminuição da espessura do filme [21]. Para a superfície de silício com óxido, ligações de pontes de hidrogênio entre o substrato e o PMMA são os responsáveis pela restrição na mobilidade da cadeia e um aumento na  $T_g$  [16,19]. A energia de superfície influencia na variação de  $T_g$ , para filmes de PMMA abaixo de 40nm em substrato revestidos de ouro [16], devido ao incremento da mobilidade da molécula, com a diminuição da espessura do filme.

Em filmes com espessura próximas ao raio de giração da molécula ( $R_g$ ), a densidade tende a ser diminuída com a diminuição da espessura [1,10,21,22]. Para filmes de PS em substrato de silício, com a redução da espessura do filme, houve uma diminuição da densidade (aproximadamente 10%) em relação ao bulk [21,22] e para filmes de PMMA uma redução também foi observada [1]. A diminuição da densidade influencia na viscosidade do polímero, tendendo a reduzir a sua resistência a fluidez e a causar um decréscimo na  $T_g$  [1,21,22].

Por ser uma estrutura permeável, a cadeia pode interagir com outras cadeias e essa interação poderá restringir à mobilidade das mesmas. A mobilidade da cadeia também pode ser modificada pela variação do volume permeável ( $V_p$ ). Com a espessura do filme aproximando-se do comprimento da cadeia polimérica o volume permeável decai. A redução do  $V_p$  ocasiona o decaimento de densidade de emaranhamento da cadeia, alterando as características do filme. Mudanças no emaranhamento da cadeia provoca alteração nas propriedades dos filmes, como no ponto de fusão, na viscosidade e na resistência mecânica [15].

### 3.2.2 Instabilidade em filmes finos

Em filmes poliméricos, entende-se que a superfície é instável e se deforma espontaneamente quando as energias das interações moleculares na interface (polímeros/ substrato) são menores que as forças de coesão entre as moléculas do polímero [5].

Em filmes de espessura muito pequena, podem ser observadas as interações intermoleculares das forças de van der Waals [1,5,6], que possuem uma interação de mais longo alcance, porém menos intensas do que às forças de ligações covalentes. Nesses casos, as interações intermoleculares serão sensíveis a qualquer variação térmica, além das energias associadas às interfaces do polímero

[5]. Altas temperaturas em camadas finas (10nm) podem provocar flutuações de densidade que desestabilizam e reestruturam a camada. Essa reestruturação ocorre pela movimentação das moléculas para interface, gerando regiões de densidade reduzida no filme. A flutuação de densidade ocorre devido à flutuação das forças de van der Waals na superfície [6], esse processo é conhecido como mecanismo spinodal.

O mecanismo spinodal consiste na ocorrência da separação de fases por flutuações deslocalizadas da concentração do material. Em materiais heterogêneos, a decomposição spinodal ocorre devido à flutuação de densidade, da região de maior densidade para a região de menor densidade [5, 23]. No caso de mistura homogênea, esse processo ocorre por difusão contra o gradiente de concentração (difusão negativa) [5,6]. A estabilidade em filmes finos também depende dos defeitos e rupturas espontâneas das moléculas no filme [5]. A desestabilização dos filmes finos sobre um substrato pode ser descrita pelo processo de *dewetting*.

O *dewetting* em filmes finos é o processo no qual ocorre à desestabilização do filme com o grande aumento da rugosidade até o total “despegamento” do filme que retrai com a formação de gotículas [6], uma espécie de processo inverso ao molhamento da superfície, necessário para a formação da camada.

A origem desse comportamento é fundada na ação de forças capilares ( $F_d$ ) agindo nas três fases de contato, devido ao desequilíbrio das três tensões interfaciais (líquido-ar, líquido-substrato e substrato-ar) [24,25]. São conhecidos basicamente dois processos de formação de *dewetting*: i) A nucleação de buracos (heterogênea e térmica) ii) o aumento da flutuação na energia de superfície, gerando variação de densidade, chamada de *dewetting* spinodal [6,25]. Também existe, porém pouco estudado, o *dewetting* induzido por desestabilizante que age repulsivamente contra as moléculas do polímero, ocasionando a desestabilização em partes do filme. [26].

Na Fig.3.12 são apresentadas imagens de AFM de filmes de Poliestireno (PS) demonstrando os diversos tipos de *dewetting*.

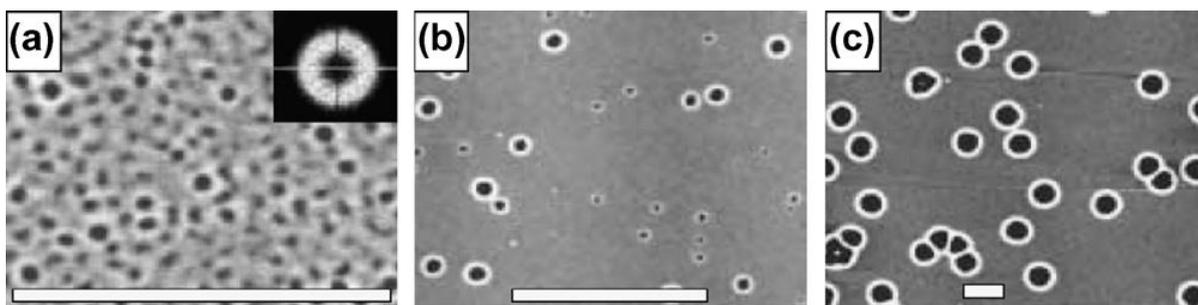


Figura 3.12. Imagem de AFM para filmes de PS . Barras em branco indicam 5  $\mu\text{m}$ . Escala de altura é representada por preto para 0 nm e branco para 20 nm. (a) Dewetting spinodal em filme de 3.9 nm (b) Nucleação de buracos por efeito térmico (c) Nucleação heterogênea adaptado de [23].

Quando um filme líquido é suficientemente espesso, o filme permanece estável devido aos efeitos da gravidade. Se o filme for menos espesso que a espessura crítica (ou comprimento capilar  $h$ ) as forças moleculares irão prevalecer sobre as forças gravitacionais e o filme pode se romper [27]. Filmes com espessuras maiores que a crítica são estáveis. Filmes com espessuras abaixo da crítica são considerados instáveis e a sua ruptura é conhecida como *dewetting*. Em filmes metaestáveis, ocorrem nucleações devido à busca do sistema para um menor estado de energia [27].

Nos filmes com espessura crítica, a ruptura ocorre pela formação de pequenos buracos, que tendem a se aglomerarem com a evolução do tempo ou aumento de temperatura.

Em filmes de espessuras maiores ocorre um processo um pouco diferente. Na fase inicial de crescimento da rugosidade, o material tende a se aglomerar, e formar depressões [4]. Essas depressões ampliam e se coalescem para produzirem vales muito antes do *dewetting*. Os vales produzem grandes cristas que tendem a se juntar e formar micro gotas. Essas micro gotas tornam-se cada vez mais circulares devido à tensão superficial. O crescimento das micro gotas se deve a fusão com gotículas vizinhas [5]. Nesses casos podemos notar o crescimento da rugosidade da superfície filme, e até o crescimento da espessura [6] de alguns filmes.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será abordado o método de fabricação e tratamento dos filmes, assim como as técnicas de caracterização utilizadas.

### 4.1 Preparação dos Filmes Finos

Os filmes de PMMA foram produzidos pela técnica de *spin coating*, onde o polímero em solução é depositado sobre pedaços de silício (Si), e após ocorre centrifugação para eliminação do excesso de material.

O substrato utilizado nesse trabalho possui uma pequena camada de óxido nativo ( $\text{SiO}_x$ ) com espessura de aproximadamente 2 nm. A remoção de artefatos sólidos (partículas de poeira e possíveis agentes químicos) do substrato foi realizada por lavagem com álcool etílico e secagem com  $\text{N}_2$  antes da deposição dos filmes. Os *wafers* foram utilizados de um mesmo lote, tendo a rugosidade quadrática média  $R_{\text{RMS}} \sim 0,21$  nm.

A Fig. 4.1. apresenta as fases da formação do filme, a partir da deposição. Na primeira fase, a alta retração do substrato elimina o excesso de solução por força centrífuga. Em uma segunda fase, devido à evaporação do solvente, a viscosidade aumenta muito até chegar a uma espessura de equilíbrio [12]. A variação da espessura do filme pode ser feita pela variação de concentração da solução e tipo de solvente, ou pela variação da velocidade da centrifugação. Nesse trabalho foi utilizada a variação de concentração do polímero em solução.

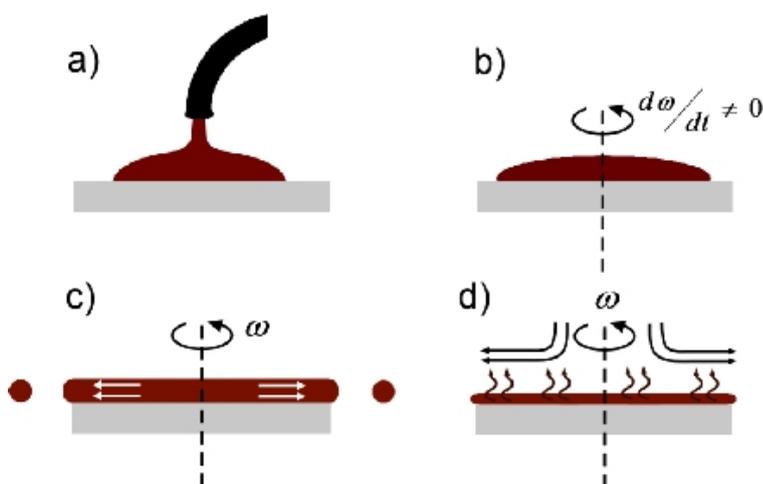


Figura 4.1. Esquema ilustrando o processo de deposição por *spin-coating*. a) deposição da solução b) sistema é posto a girar em alta rotação c) excesso de solução é expelido d) o solvente evapora.

Foram preparadas soluções de PMMA com concentrações de 0,5 g/l a 25 g/l, como informado na tabela 4.1. A remoção de sujeiras dos substratos (partículas de poeira e possíveis agentes químicos) foi realizada com álcool etílico antes da deposição dos filmes. Após a limpeza, a solução polimérica foi depositada em substrato de Si, com medidas de aproximadamente 2 cm x 2 cm, para serem centrifugados em velocidade angular de 3000 r.p.m. por 45s.

Tabela 4.1. Valores da concentração de solução de PMMA utilizadas para preparar os filmes (utilizados no tratamento em ambiente) e as respectivas espessuras, onde  $Z_{\text{Elip}}$  são as medidas obtidas por elipsometro e  $Z_{\text{AFM}}$  obtidas por AFM.

Concentração (g/l)	Massa (mg)	Volume (ml)	$Z_{\text{Elip}}$ (nm)	$Z_{\text{AFM}}$ (nm)
0,5	0,5	1	$2,48 \pm 0,02$	$1,9 \pm 0,3$
1	1	1	$3,52 \pm 0,02$	$3,8 \pm 0,9$
2	1	0,5	$5,08 \pm 0,02$	$4,9 \pm 0,9$
3	1,5	0,5	$7,37 \pm 0,02$	$6,5 \pm 0,5$
5	2,5	0,5	$11,31 \pm 0,02$	$7,6 \pm 0,9$
7	3,5	0,5	$15,70 \pm 0,02$	$16,2 \pm 1,4$
10	5	0,5	$26,50 \pm 0,02$	$19,9 \pm 3,2$
15	7,5	0,5	$29,60 \pm 0,02$	$34,8 \pm 3,0$
20	10	0,5	$45,40 \pm 0,02$	$42,6 \pm 1,9$
25	12,5	0,5	$52,00 \pm 0,02$	$64,3 \pm 3,8$

As medidas de espessura informadas na Tab. 4.1, referem-se a valores típicos medidos para filmes com tratamento em ambiente. Para as demais deposições foram obtidos valores semelhantes aos da tabela.

## 4.2 Parâmetros utilizados para caracterização por AFM

Para obtenção de dados sobre a rugosidade, foram realizadas imagens no AFM em modo *tapping*, com dimensões laterais entre 5 µm x 5 µm e 0.5 µm x 0.5 µm, utilizando-se taxa de varredura de 1Hz e matrizes de aquisição de 256 x 256 ou 512 x 512 pixels. O valor do *setpoint* utilizado foi de aproximado a 2.8 V. Para medidas de espessura, foram feitas imagens de 60 µm x 60 µm, sendo o restante dos parâmetros iguais aos utilizados para obtenção das outras imagens.

Para obtenção das medidas de rugosidade, após a realização das imagens, utilizou-se o programa Nanoscope 5.35b, o mesmo programa utilizado pelo controlador do AFM. O tratamento das imagens segue a seguinte ordem: a) escolha da imagem de topografia, b) planificação da imagem com valores pré ajustados (*Order 2, Color Table 12, Contrast 1, Offset 26*), c) obtenção da rugosidade RMS calculada pelo *software*.

A análise qualitativa da ponta da sonda foi realizada com a obtenção de imagens de uma amostra padrão, que possui rugosidade RMS de 10 nm, sendo feitas imagens laterais de 1 µm x 1 µm

### 4.2.1 Obtenção das medidas de rugosidade

Para obtenção das medidas de rugosidade, analisaram-se ao menos três imagens de AFM de cada amostra. Foram utilizadas as medidas de rugosidade quadrática média  $R_{RMS}$  ( $R_q$ ) (equação 4.1) de cada imagem, sendo utilizado para comparação da média dessas medidas e seu erro relativo. A rugosidade quadrática média pode ser definida como:

$$R_{RMS} = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h}_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

Onde  $h_i$  é a altura de um pico ou vale e  $\bar{h}_i$  é o nível médio da altura da superfície, sendo N a área da superfície.

Para a medida de rugosidade pelo AFM, e aferir a qualidade das pontas da sonda do microscópio [31,32], foram realizadas medições da rugosidade em uma amostra padrão. A amostra referência é constituída de um filme duro e rugoso, depositada em substrato de Si. Os parâmetros para medição do  $R_{RMS}$  da amostra padrão foram os mesmos descritos anteriormente para análise de rugosidade dos filmes.

A média do  $R_{RMS}$  realizadas pelas 20 pontas foi de 14.07 nm, A diferença entre o valor máximo encontrado em um filme em relação e o valor mínimo em relação ao valor médio foi de aproximadamente 10%.

#### 4.2.2 Obtenção das medidas de espessura

Para medir a espessura por AFM riscou-se a superfície do filme até atingir o substrato, e logo depois foi obtida a imagem do sulco. A espessura foi determinada pela média de altura obtida em vários pontos da imagem. Um exemplo de medida pode ser visto na fig.4.2.

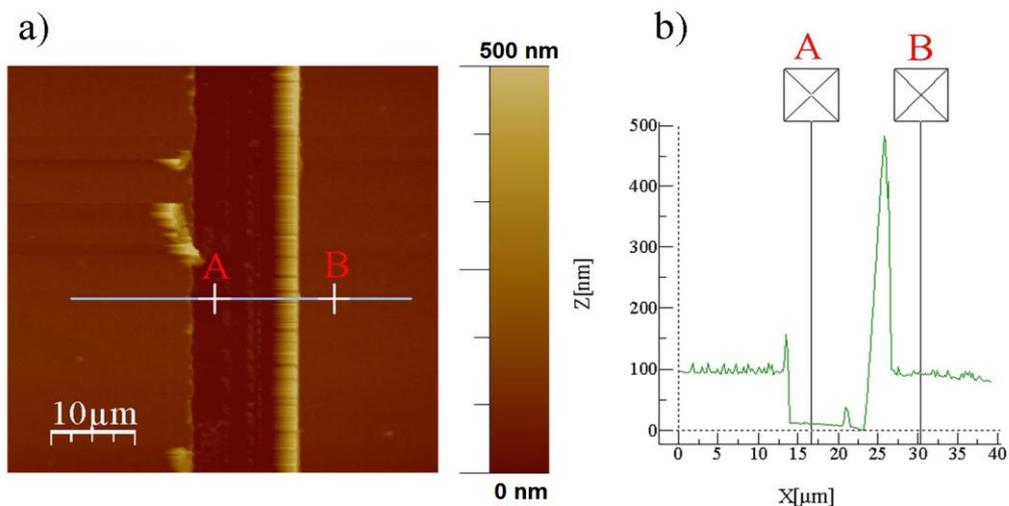


Figura 4.2. (a) Imagem obtida por AFM de um filme após ser riscado por bisturi. Os pontos A e B da linha transversal indicam os pontos de referência para a medida de espessura. (b) Seção transversal mostrando perfil de profundidade ao longo da linha AB.

Outra técnica de mensurar a espessura dos filmes é a elipsometria, a qual utiliza a luz refletida por um material para caracterizá-lo, baseando-se na mudança do estado de polarização das ondas após a reflexão [33].

As medidas foram realizadas no elipsometro **MARCA TAL** com incidência da luz em ângulo fixo de  $75^\circ$ . Para cada amostra, buscou-se o alinhamento que proporcionasse maior incidência recebida pelo detector de luz após a reflexão da mesma na amostra. As medidas de espessura realizadas por elipsometria apresentam seu índice de erro informado pelo programa do equipamento. Na tabela 4.1 constam medidas feitas por elipsometria e seu erro, para os filmes preparados para tratamento em ambiente (ar).

A aquisição de dados para a medida de espessura em escala nanométrica pode ser influenciada por muitos fatores, dependendo da técnica utilizada. O índice de refração do óxido nativo na superfície do silício tem seu índice de refração próximo ao do PMMA, o que pode acarretar uma alteração nas medidas de espessura do filme realizadas por elipsometria. No AFM, a medida de espessura pode ter seu valor alterado pelas bordas que são geradas na remoção do filme pelo bisturi (Fig. 4.2). A comparação entre os valores obtidos pelas duas técnicas pode ser vista na Fig. 4.3. Pode ser observado a proximidade na linha de tendência das espessuras medidas pelas técnicas de AFM e elipsometria com exceção das amostras mais grossas.

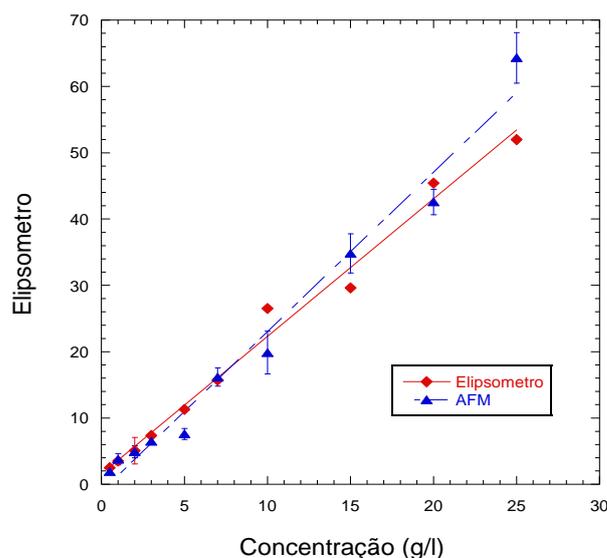


Figura 4.3. Gráfico da espessura em função da concentração de filmes de PMMA/Si de elipsometria

e AFM.

### 4.3 Tratamento Térmico dos Filmes

Após deposição as amostras foram submetidas a tratamento térmico por períodos de tempos diferentes e em atmosferas variadas. Na tabela 4.2, estão indicadas todas as diferentes condições empregadas.

Tabela 4.2. Período de tratamento térmico para as diferentes atmosferas.

Ambiente/ Temperatura °C	Tempo de tratamento						
	0,25h	2h	4h	6h	12h	15h	24h
Ar/ 150°C				X	X		X
Nitrogênio/150°C				X	X		X
Nitrogênio/108°C				X	X		X
Vácuo/ 120°C		X	X			X	
Vácuo/ 100°C	X	X	X			X	

A realização do *annealing* em ambiente ar aconteceu no Laboratório de Materiais e Nanociência da PUC, na estufa microprocessada de secagem Quimis Q317M-23. A estufa tem taxa de aquecimento próximo aos 4°C/min. Após alcançar a temperatura ajustada (*setpoint*) há uma oscilação em sua temperatura entre +/- 3°C. Também foi realizado *annealing* em ar diretamente utilizando estágio de aquecimento (Lake Shore) do AFM. Nesse caso foi empregado o Agilent 5500 SPM (Laboratório de Química UFRGS).

Para o *annealing* (108 °C) em ambiente de N<sub>2</sub>, foi utilizada a estufa Solab SL 104/12 , do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. O alcance da atmosfera de em N<sub>2</sub> passou por duas etapas. Na primeira etapa gerou-se vácuo para remoção de ar e posteriormente liberado fluxo constante de 1l/min N<sub>2</sub>. A rampa de aquecimento até o *setpoint* é de ~2°C/min, com oscilação em torno do *setpoint* de aproximadamente ~0,5°C. Para *annealing* (150 °C) em ambiente de N<sub>2</sub>, utilizou-se tubo de quartzo e forno do mesmo laboratório.

O *annealing* (100 °C) em ambiente de vácuo ( $1 \times 10^{-6}$  Torr) foi realizado na câmara de vácuo do Implantador de íons, pertencente ao Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. Também utilizou-se um tubo de quartzo e forno para realização dos testes em vácuo, a temperaturas de 120 °C no mesmo laboratório.

Terminada cada etapa de *annealing*, realizou-se a aquisição de imagens por AFM do Laboratório de Magnetismo da UFRGS (LAM-UFRGS) para análise qualitativa e quantitativa, da superfície dos filmes e a suas respectivas rugosidades.

#### 4.4 Tratamentos por Irradiação

Filmes finos de PMMA foram irradiados com íons pesados,  $\text{Au}^{7+}$  e íons leves,  $\text{H}^+$ , a fim de investigar a influência da irradiação na estabilidade dos filmes. Para comparação entre os possíveis efeitos causados pela irradiação em função da espessura, dois grupos de filmes de diferentes espessuras foram utilizados. O primeiro, com filmes mais finos, espessura de aproximadamente 3 a 5 nm, e o segundo grupo, com filmes mais espessos, de espessura média entre 40 e 50 nm.

Os filmes foram mantidos na câmara de implantação à vácuo ( $\sim 2 \times 10^{-6}$  Torr) e irradiados em duas temperaturas distintas, ambiente ( $\sim 23^\circ\text{C}$ ) e 100 °C. Após a irradiação os filmes permaneceram na câmara à temperatura definida para o tratamento térmico durante tempos pré-determinados.

A irradiação das amostras foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), mediante utilização do acelerador Tandetron de 3 MV e do implantador de 500 kV. A energia utilizada para o feixe de ouro foi de 18 MeV e para o próton, feixes de 300 keV e 2 MeV. O poder de freamento dos íons de ouro de 18 MeV no PMMA, calculado pelo software TRIM 2008, é de 235 eV/Å, enquanto para prótons de 300 keV e 2 MeV são de 6,1 eV/Å e 1,9 eV/Å respectivamente. A corrente utilizada para as irradiações de alta, foi de 10 nA, enquanto para as irradiações no implantador de 500 keV foi de 20 nA/cm<sup>2</sup>. Todas as irradiações foram realizadas sob vácuo de aproximadamente  $2 \times 10^{-6}$  torr, com incidência dos íons perpendicular à superfície da amostra. O feixe de íons varre a superfícies da amostra de forma homogênea em todo o plano de interesse.

Para o estudo dos efeitos de irradiação na evolução da rugosidade dos filmes em função do tempo, os filmes de PMMA, com espessuras de 3 nm e 40 nm foram

inicialmente irradiados com íons de  $\text{Au}^{7+}$  de 18 MeV com uma fluência fixa de  $1 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> e com  $\text{H}^+$  de 2 MeV e fluência de  $1 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>. Após a irradiação as atmosferas foram mantidas sob tratamento térmico em vácuo durante períodos de 15 min, 2h 4h e 15h.

Para a realização de medidas da estabilidade do filme em função da dose de irradiação, filmes de PMMA foram irradiados com íons de  $\text{Au}^{7+}$  de 18 MeV e  $\text{H}^+$  de 300 keV e 2 MeV em diferentes fluências. A irradiação com  $\text{Au}^{7+}$  de 18 MeV ocorreu apenas em temperatura ambiente (23 °C) para as fluências especificadas na Tabela 4.6. Após serem irradiadas as amostras foram retiradas da câmara de vácuo (~30 min). A irradiação com  $\text{H}^+$  de 300 keV foi realizada no implantador de 500 keV nas temperaturas de 23 e 100 °C para três fluências, Tabela 4.6. As amostras irradiadas a 23 °C foram retiradas da câmara de vácuo ao término da implantação, enquanto as amostras irradiadas a 100 °C foram mantidas aquecidas durante 4 h em vácuo e permaneceram em vácuo a 23 °C por mais 11 h.

Os filmes irradiados com  $\text{H}^+$  de 2 MeV no Tandetron sofreram tratamento térmico a 100 °C, Tabela 4.3. As amostras irradiadas foram mantidas aquecidas em vácuo por duas horas na câmara de implantação.

Tabela 4.3. Fluência dos íons de 18 MeV de  $\text{Au}^{7+}$  e 300 keV e 2 MeV de  $\text{H}^+$ .

Fluência 18 MeV $\text{Au}^{7+}$ (íons/cm <sup>2</sup> )						
Temperatura (°C)	Espessura (nm)	0	$1 \times 10^9$	$1 \times 10^{11}$	$5 \times 10^{11}$	
23	5	X	X	X	X	
	50	X	X	X	X	
Fluência 300 keV de $\text{H}^+$ (íons/cm <sup>2</sup> )						
Temperatura (°C)	Espessura (nm)	0	$5 \times 10^{12}$	$5 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{14}$	
23	5	X	X	X	X	
	50	X	X	X	X	
100	5	X	X	X	X	
	50	X	X	X	X	
2 MeV de $\text{H}^+$ (íons/cm <sup>2</sup> )						
Temperatura (°C)	Espessura (nm)	0	$1,5 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{14}$	$3,5 \times 10^{14}$
100	5	X	X	X	X	
	50	X	X	X	X	

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Características dos filmes como depositados

A topografia dos filmes depositados pelo processo de *spin coating* foi observada por AFM, como apresentado na Fig. 5.1. Os filmes de PMMA apresentam superfície uniforme, com pouca variação de rugosidade, demonstrando assim uma boa cobertura da película sobre o substrato. O valor típico de rugosidade quadrática média ( $R_{RMS}$ ) ficou dentro do esperado ( $\sim 0,2$  nm)

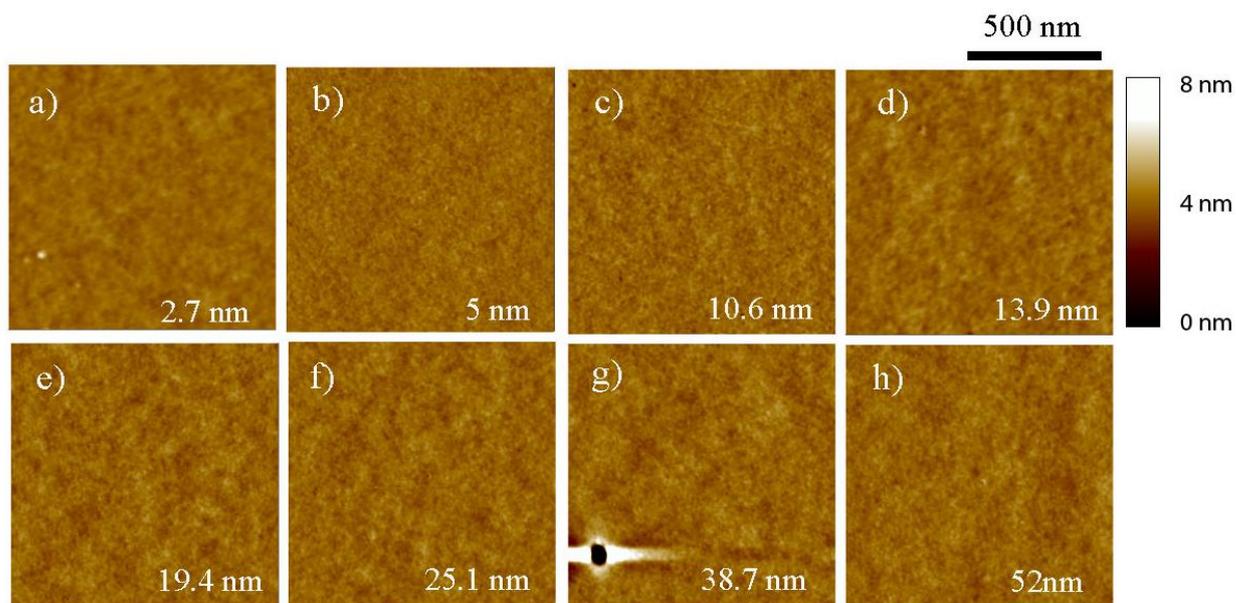


Figura 5.1. Imagens de AFM da superfície de filmes de PMMA de diferentes espessuras (como depositados): (a) 2,7 nm; (b) 5 nm; (c) 10.6 nm; (d) 13,9 nm; (e) 19.4 nm; (f) 25.1 nm; (g) 38.7 nm; (h) 52nm.

Foram observados nos filmes acima de 10 nm de espessura a formação de buracos (Fig. 5.1 (g)). Esses buracos são encontrados em apenas algumas regiões dos filmes, o restante do filme apresenta-se liso. Tipicamente esses defeitos tem

diâmetros entre 100 nm e 300 nm. A profundidade é variada e pode chegar espessura do filme. Um perfil de um buraco encontrado num filme de espessura de 50 nm pode ser observado na Fig. 5.2 (a) e (b).

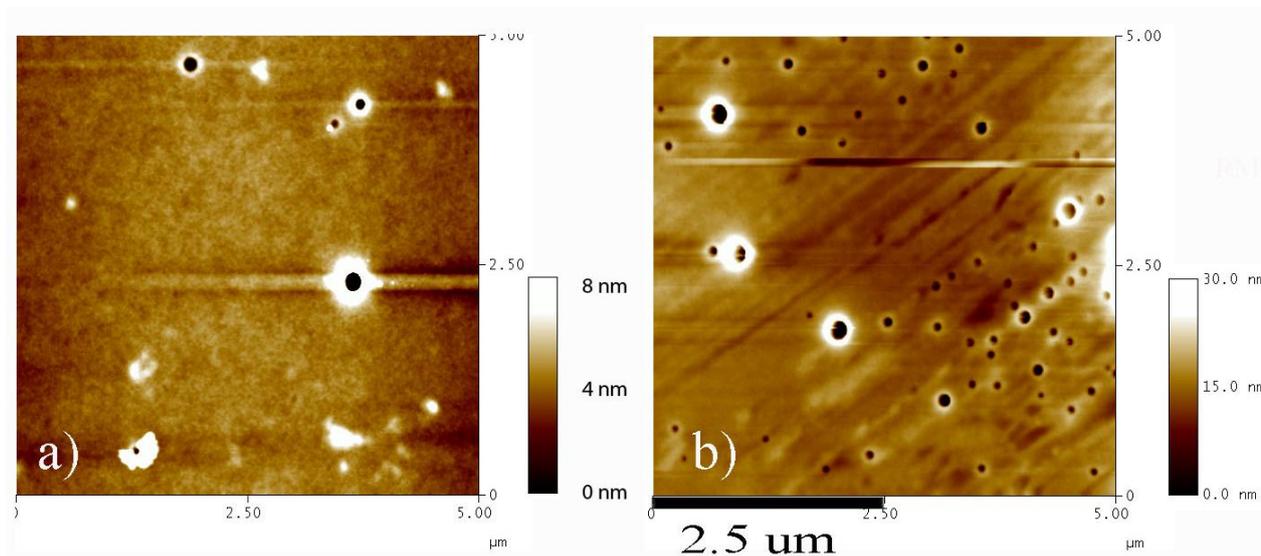


Figura 5.2. Imagem de AFM de filmes de PMMA com espessura  $h \sim 50$  nm como depositados. (a) Região com poucos buracos comuns em filmes com  $h > 10$  nm após deposição. (b) Região com densidade maior de buracos, comparável com a nucleação térmica em Poliestireno (PS) [11].

A imagem de AFM do filme PMMA com espessura de 50 nm após a deposição mostra a formação de vários buracos, que podem ter diâmetros e profundidades diferentes. A provável causa da formação dos buracos seja o processo de *dewetting* por nucleação, ocasionado pela liberação do estresse residual acumulado durante o preparo do filme [11,29]. O aumento da evaporação do solvente cria a necessidade do aumento do emaranhamento das cadeias, para que haja equilíbrio termodinâmico até o ponto de vitrificação do filme [29]. A rápida evaporação do solvente com o aumento do emaranhamento das cadeias cria um estado de desequilíbrio, introduzindo um estresse residual no filme [29]. Outra possível causa seria a formação de bolhas de solvente durante a deposição, que posteriormente podem estourar se forem próximas a superfície. As bordas salientes na Fig. 5.2, são condizentes com esse processo.

O gráfico da rugosidade RMS em relação à espessura dos filmes de PMMA após a deposição pode ser observada na Fig. 5.3.

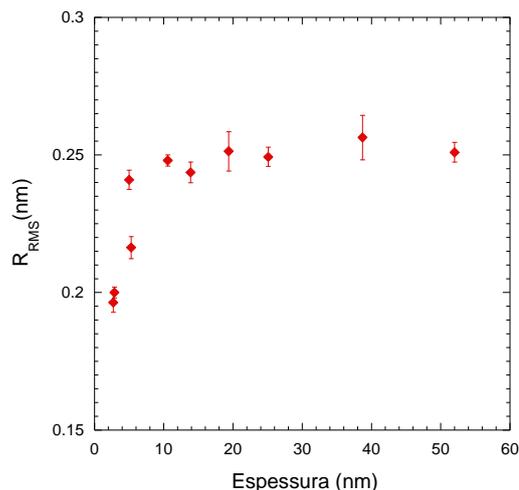


Figura 5.3. Gráfico da rugosidade RMS em função da espessura para filmes como depositados.

É observado um pequeno aumento da rugosidade  $R_{RMS}$  dos filmes com o aumento da espessura ( $t$ ) até  $t \sim 10$  nm. Para espessuras maiores observa-se uma estabilização na rugosidade, que flutua em torno de aproximadamente 0,25 nm.

Para análise química dos componentes elementares do polímero e sua possível interação com o substrato, foram realizadas medidas de XPS de todos os filmes como depositados. A caracterização por espectroscopia baseia-se na contagem de elétrons por unidade de tempo versus a energia de ligação dos elétrons detectados, sendo que cada elemento produz um pico característico de energia de ligação, variando de acordo com a vizinhança química do ligamento.

As medidas de XPS apresentaram os picos típicos do PMMA para todas as espessuras dos filmes. Para os filmes com  $t \sim 10$  nm picos das ligações do substrato (óxido de silício ( $SiO_2$ )) também foram localizados.

Nos espectros de XPS (Fig. 5.4 e 5.5) as linhas em vermelho representam a leitura do sinal feita pelo detector. A linha em marrom representa a simulação feita pelo software. A partir do sinal captado pelo detector o *software* apresenta picos individuais de prováveis ligações presentes no material. Os picos encontrados (fig. 5.4 e 5.5) estão de acordo com a literatura [34-36], que indicam para os elétrons 2p do Si a ligação Si-Si em 99,18 eV; Si-Si (99,58 eV); Si-C (102,12 eV); e Si-O<sub>2</sub> (102,72 eV) (Fig.5.4). O sinal 1s do carbono (Fig.5.5) indica a presença das ligações C-C (284,6); O-CH<sub>3</sub> (286,33 eV), O-C=O (288,6 eV). Para filmes com espessuras

superiores a 10 nm não é encontrado o sinal do substrato pois a penetração máxima da técnica é excedida.

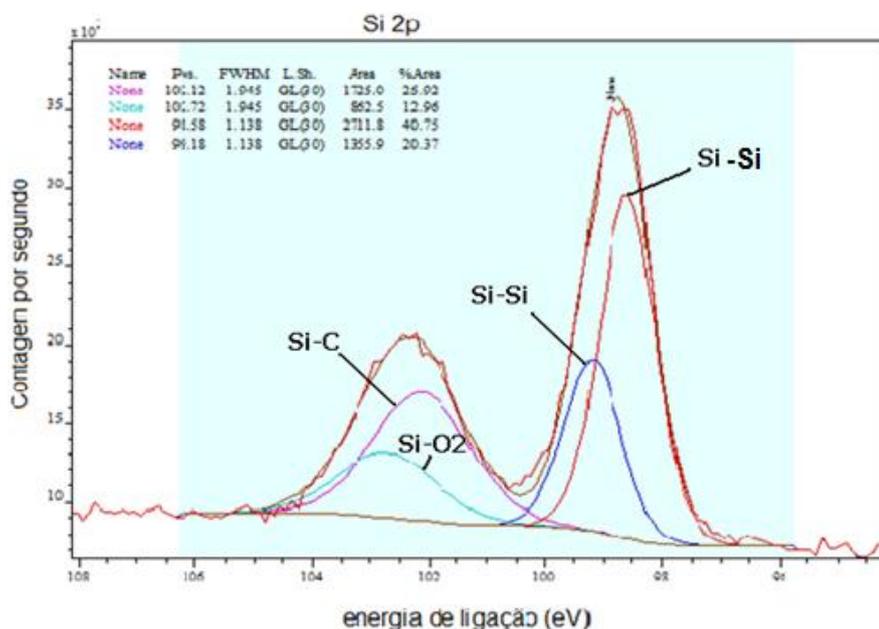


Figura 5.4. Espectro de XPS na região correspondente aos elétrons 2p do Si. Os ajustes indicam as ligações: Si-Si ( 99,18 eV); Si-Si (99,58 eV); Si-C (102,12 eV) e Si-O<sub>2</sub> (102,72 eV).

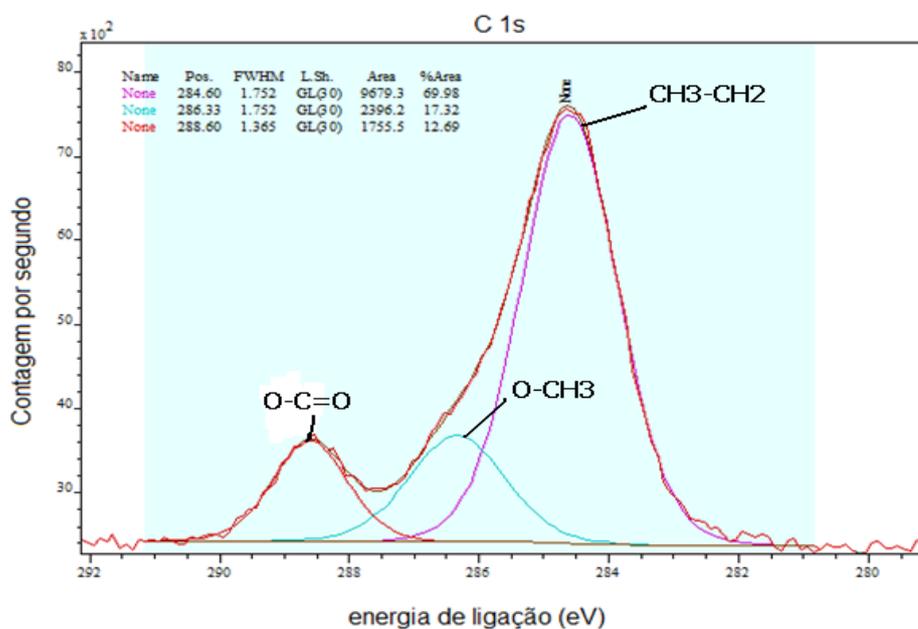


Figura 5.5. Espectro de XPS na região correspondente aos elétrons 1s do C. Os ajustes indicam para as ligações: C-C (284,6 eV); O-CH<sub>3</sub> (286,33 eV) O-C=O (288,6 eV).

## 5.2 Estabilidade térmica em condições atmosféricas

A evolução da rugosidade em condições ambiente (ar 23°C) foi investigada em dois filmes (3 e 4 nm) em períodos variados, chegando a 116 dias. As imagens da Fig. 5.6 demonstra diferentes comportamentos.

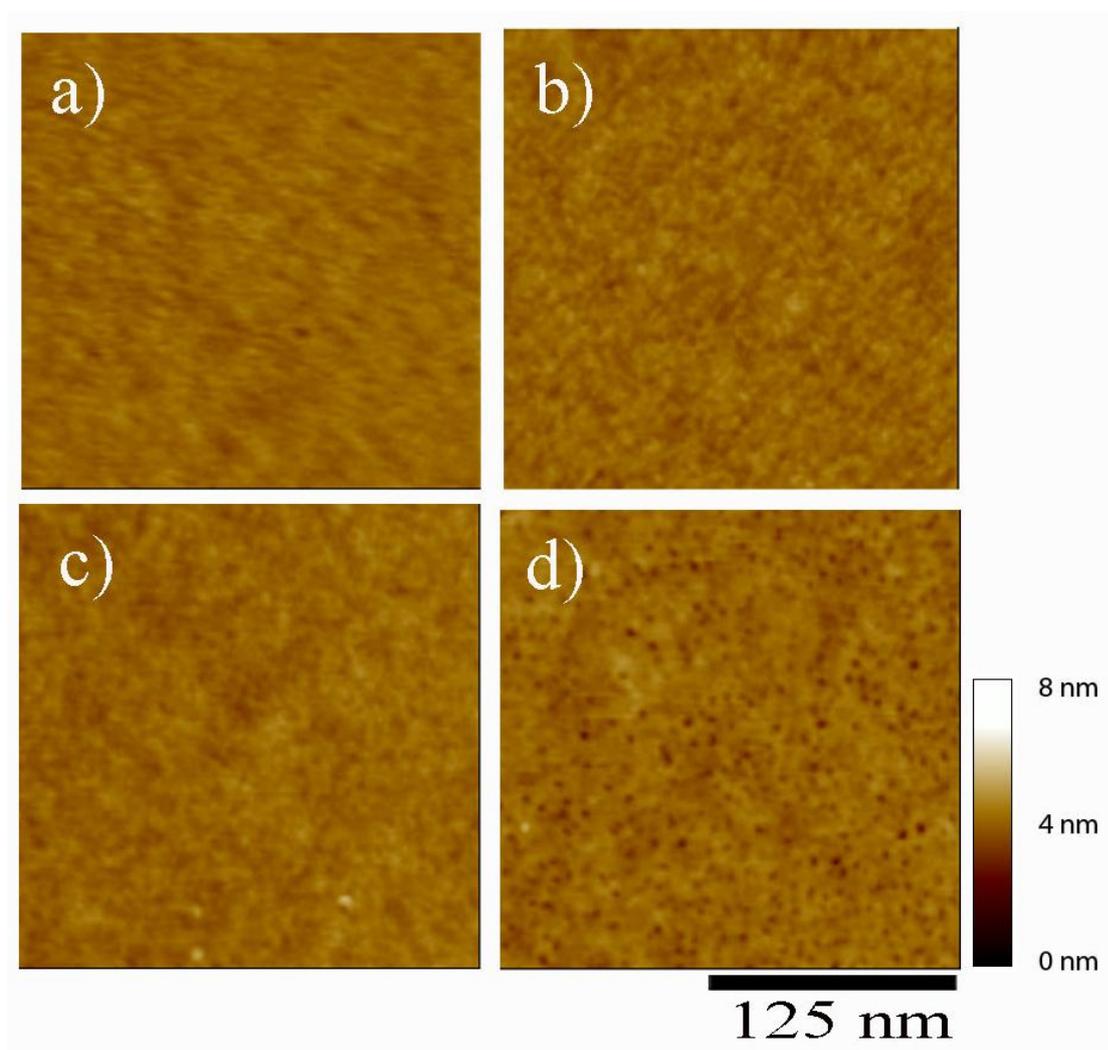


Figura 5.6. Imagens de AFM de filmes de PMMA representando a evolução da rugosidade RMS em função do tempo para duas diferentes espessuras. (a) filmes de 3 nm 18 dias após deposição (b) filmes de 3 nm 116 dias após deposição. (c) Filme de 4 nm e 1 dia após deposição (d) filme de 4 nm e 60 dias após deposição.

Um dos filmes de (3 nm) manteve a rugosidade RMS mesmo após um período superior a 100 dias. Contudo, filmes com 4 nm de espessura obtiveram aumento de rugosidade já após 60 dias de exposição ao ambiente. A imagem da Fig.5.6 (d) mostra o que provavelmente é o estágio inicial do processo de *dewetting* spinodal no filme de 4 nm. A análise quantitativa pode ser vista na Fig. 5.7 onde se observa a tendência do crescimento da rugosidade para filmes de 4nm e uma estabilização da rugosidade em filmes de 3 nm. O motivo dessa discrepância de comportamento não está claro no momento, mas pode estar ligado a diferenças na superfície do substrato que pode afetar na mobilidade do filme.

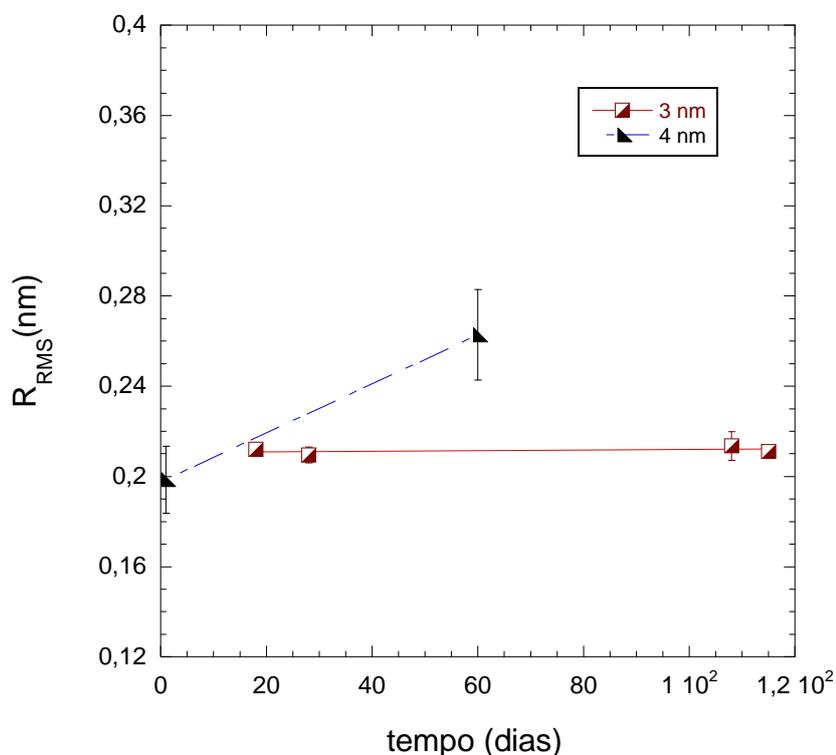


Figura 5.7. Rugosidade RMS em função do tempo de envelhecimento em ar ( $T \sim 23^{\circ}\text{C}$ ) para filmes de 3 e 4 nm. Linhas coloridas indicam a tendência de crescimento da rugosidade do filme.

Na Fig. 5.8 podemos observar a variação de morfologia de filmes com três espessuras diferentes adquiridas em ambiente de ar em função do tempo de tratamento, para temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ , onde ST representa o filme como depositado. As rugosidades médias ( $R_{\text{RMS}}$ ) para as diferentes espessuras em função do tempo de tratamento térmico são apresentadas nas FIG. 5.9 e 5.10.

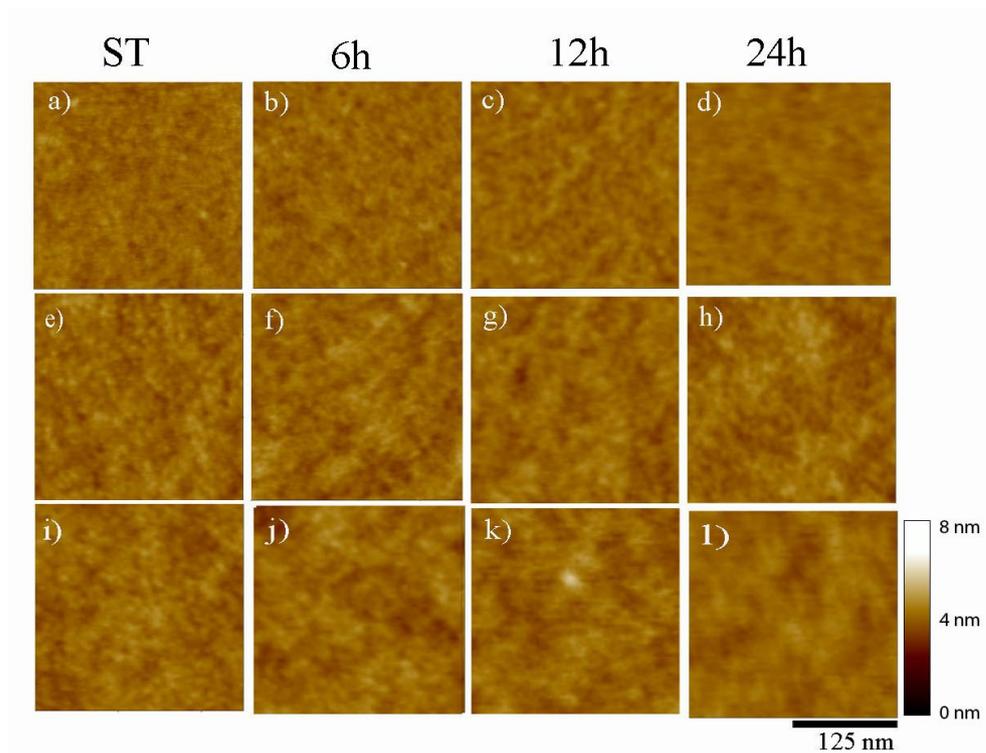


Figura 5.8. Imagens de AFM de filmes de PMMA representando a evolução da rugosidade RMS em função do tempo de tratamento em  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  para três diferentes espessuras: filmes de 3,5 nm – (a) – (d); filmes de 15,7 nm (e)-(h); filmes de 52 nm (i) - (l).

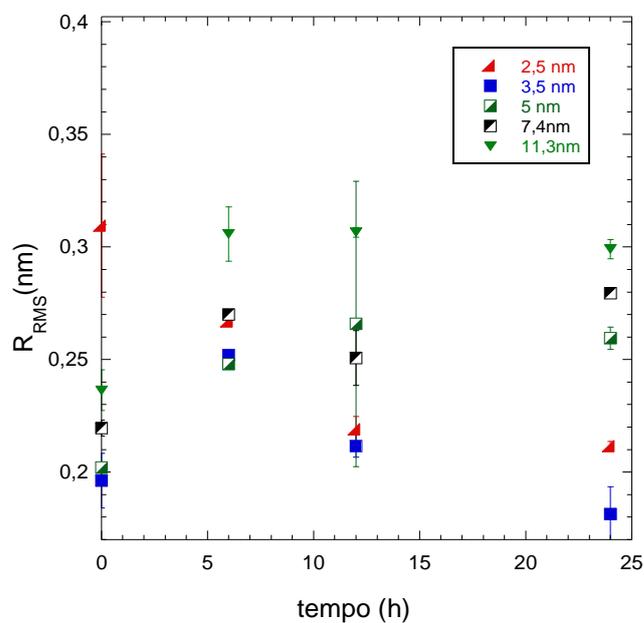


Figura 5.9. Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo de tratamento em ar, e  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

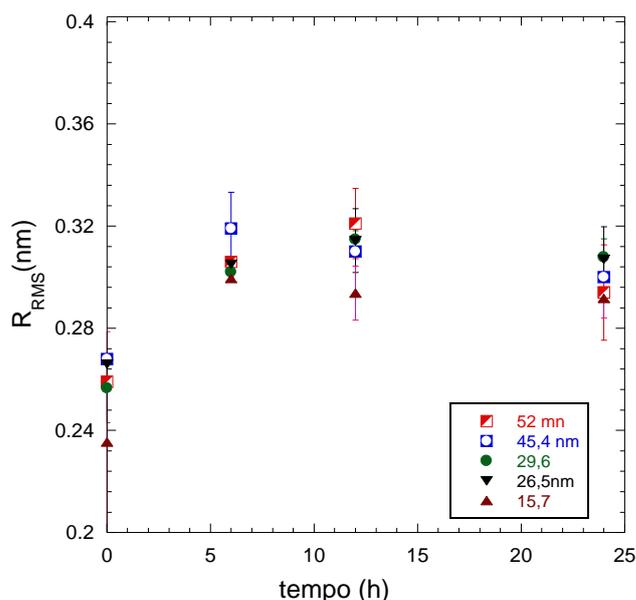


Figura 5.10. Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo de tratamento em ar e  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Em geral, para a maioria das espessuras acima de 5 nm (fig. 5.9 e 5.10) a rugosidade aumentou nas seis primeiras horas de *annealing* até um limiar, e estabilizando para tempos maiores. Entretanto os filmes com espessura abaixo de 5 nm tiveram comportamentos distintos apresentando uma pequena diminuição da rugosidade final em relação a rugosidade inicial.

A evolução da rugosidade para filmes de diferentes espessuras mostrou-se muito semelhante. A rugosidade tende a atingir um valor em torno de 0,3 nm para os filmes mais espessos. Isso fica evidente no gráfico da Fig. 5.11 que mostra o  $R_{\text{RMS}}$  em função da espessura para os diferentes tempos de tratamento. Para comparação, os dados dos filmes sem tratamento térmico também foram adicionados na figura.

O crescimento da rugosidade para os filmes com tratamento térmico pode ser atribuído ao aumento de mobilidade das cadeias do polímero próximas a superfície [24,37,38].

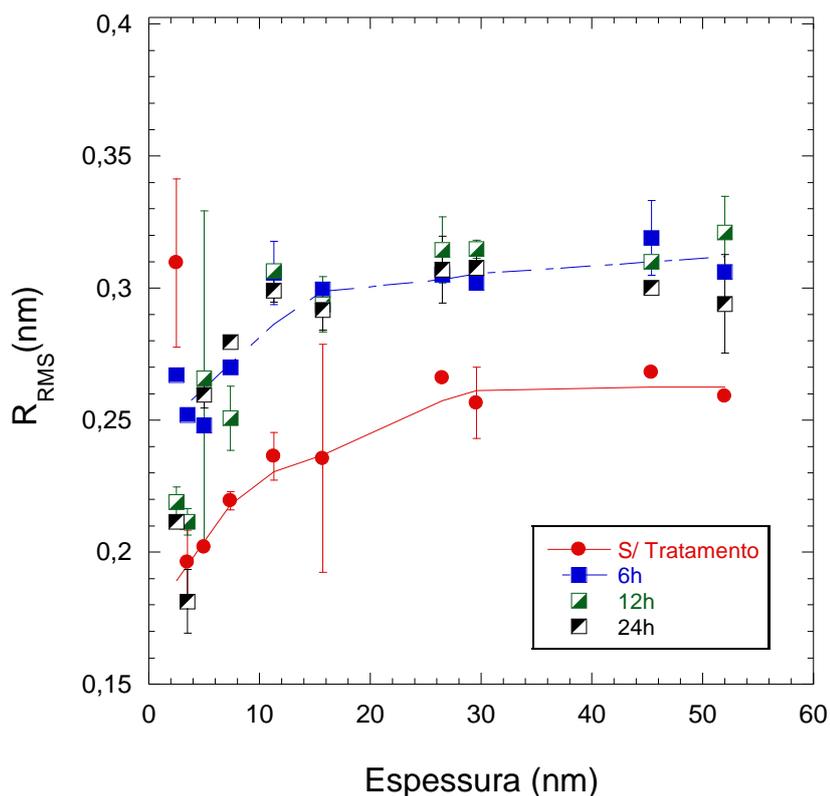


Figura 5.11. Rugosidade RMS de filmes após diferentes tempos de tratamento em ambiente (ar) à temperatura de 150 °C em função da espessura. Linha em vermelho representa a tendência para filme sem tratamento e linha azul para os filmes com tratamento.

Os efeitos do tratamento térmico também foram estudados *in situ*. Imagens de AFM foram realizadas ao longo do processo de aquecimento, utilizando o estágio de aquecimento do próprio microscópio. A Fig.5.12 mostra os resultados para um filme de  $t \sim 11$  nm mantido a 150 °C por um período total de 80 min. O crescimento da rugosidade ao longo do período de tratamento térmico, é claramente observado entre a Fig. 5.12(a) até o final do tratamento térmico na Fig. 5.12 (d). O interior das elipses pretas nas imagens da Fig.5.12, estão assinalando a mesma região, onde ouve a evolução da rugosidade até aparecerem pequenos buracos.

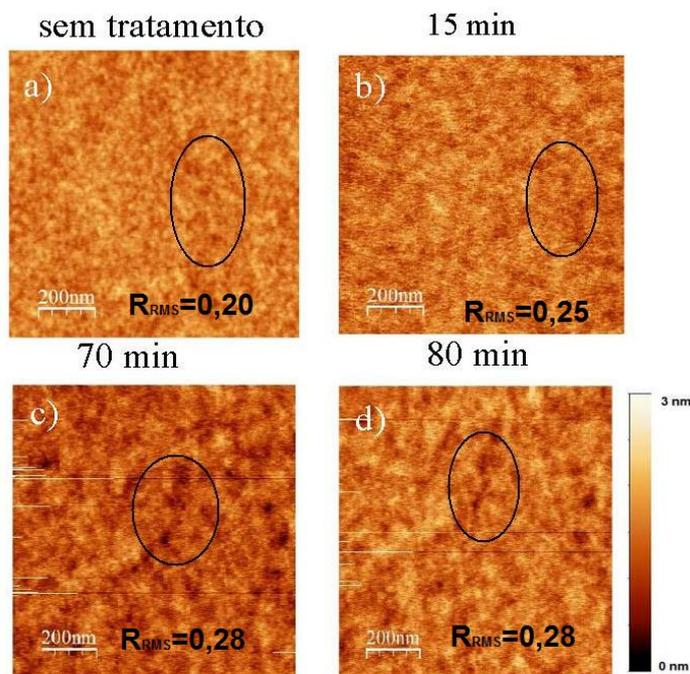


Figura 5.12. Imagens de AFM mostrando a evolução da morfologia de um filme de PMMA de 11 nm, submetida a tratamento de 150 °C em ar, *in situ*, onde círculos pretos demarcam a região observada. a) Filme sem tratamento b) tratamento de 150 °C/15min em ar c) tratamento de 150 °C/70min em ar d) tratamento de 150 °C/80min em ar.

A realização de imagens dos filmes durante *annealing in situ*, nos permite uma melhor análise qualitativa da evolução da rugosidade em uma região específica, sem precisar interromper o processo de *annealing*. Contudo as medidas *in situ* são demoradas e complexas: é necessário ter estabilidade da ponta da sonda durante a varredura da superfície do filme e a observação da mesma região torna-se complicadas quando a superfície é bastante homogênea. Além disso, devido ao aquecimento, a área investigada pode sofrer deriva e sair da região vista pelo microscópio.

### 5.3 Estabilidade térmica em condições de vácuo

A análise do comportamento dos filmes de PMMA sob tratamento térmico no ambiente de vácuo ( $1 \times 10^{-6}$  Torr), foi realizada comparando a rugosidade em filmes de espessura de 3 nm e 40 nm após tratamentos por períodos de 15 min até 15 h.

Para verificar apenas o efeito do vácuo na evolução da rugosidade dos filmes, um grupo de amostras controle também foi deixado em vácuo, sem nenhum aquecimento.

A Fig. 5.13 apresenta imagens de AFM dos filmes com 3 nm de espessura. As imagens na Fig.5.13 (b) até 5.11(e) servem para comparação dos efeitos que a exposição ao vácuo em temperatura ambiente causa na superfície do filme, em relação ao filme como depositado (Fig. 5.13(a)). Foi notado um aumento na rugosidade, em torno de 30 %, nos filmes exposto por 2h ao vácuo (sem tratamento térmico). Para períodos maiores houve uma diminuição da rugosidade até valores próximos a rugosidade do filme como depositado. As Fig. 5.13 (f) até 5.13 (i) apresentam imagens dos filmes de 3 nm após tratamento térmico de 100 °C. Os filmes expostos ao tratamento térmico sofreram um pequeno aumento da rugosidade, chegando 20%, nas duas primeiras horas de tratamento. Tempos posteriores de tratamento fizeram o filme diminuir a rugosidade até o valor da rugosidade inicial.

A Fig. 5.14 apresenta imagem de AFM dos filmes com espessura de 40 nm após tratamento em ambiente de vácuo, com e sem aumento de temperatura. A Fig. 5.14 (A) apresenta o filme como depositado. As imagens da Fig. 5.14 (b) até (e) mostram a situação para filmes que permaneceram no vácuo sem aquecimento. Após 2h de exposição ao vácuo, o filme apresentou aumento de rugosidade em torno de 20%. Tempos maiores de tratamento apresentaram rugosidade em torno de 10% inferiores aos valores medidos para 2h de tratamento térmico, o que estaria dentro da faixa de erro referente à variação de medidas da ponta da sonda do AFM.

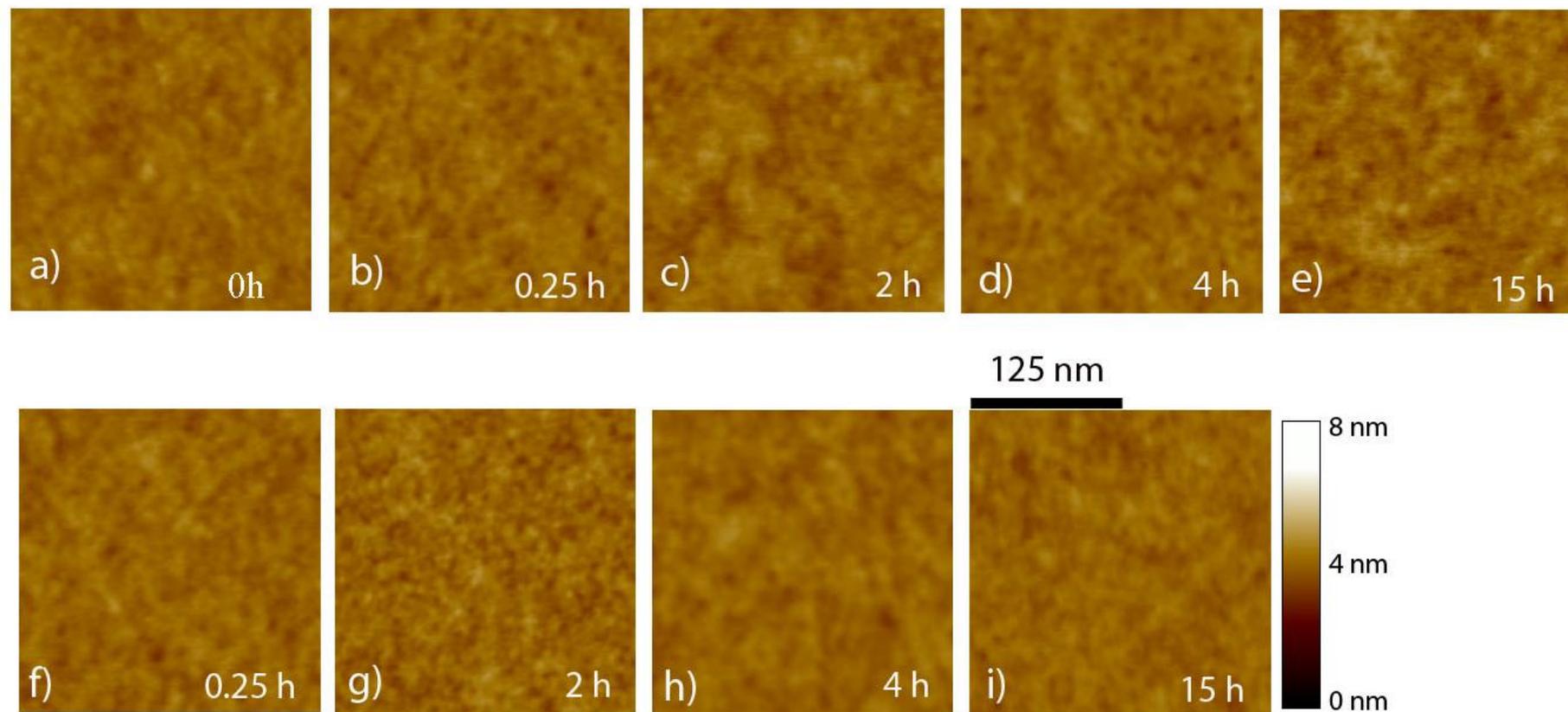


Figura 5.13. Imagens de AFM de filmes de 3 nm mantidos em vácuo de  $\sim 10^{-6}$  Torr por diferentes períodos e temperaturas. Imagens (a) - (e) temperatura ambiente. Imagens (f) - (i) temperatura de 100°C.

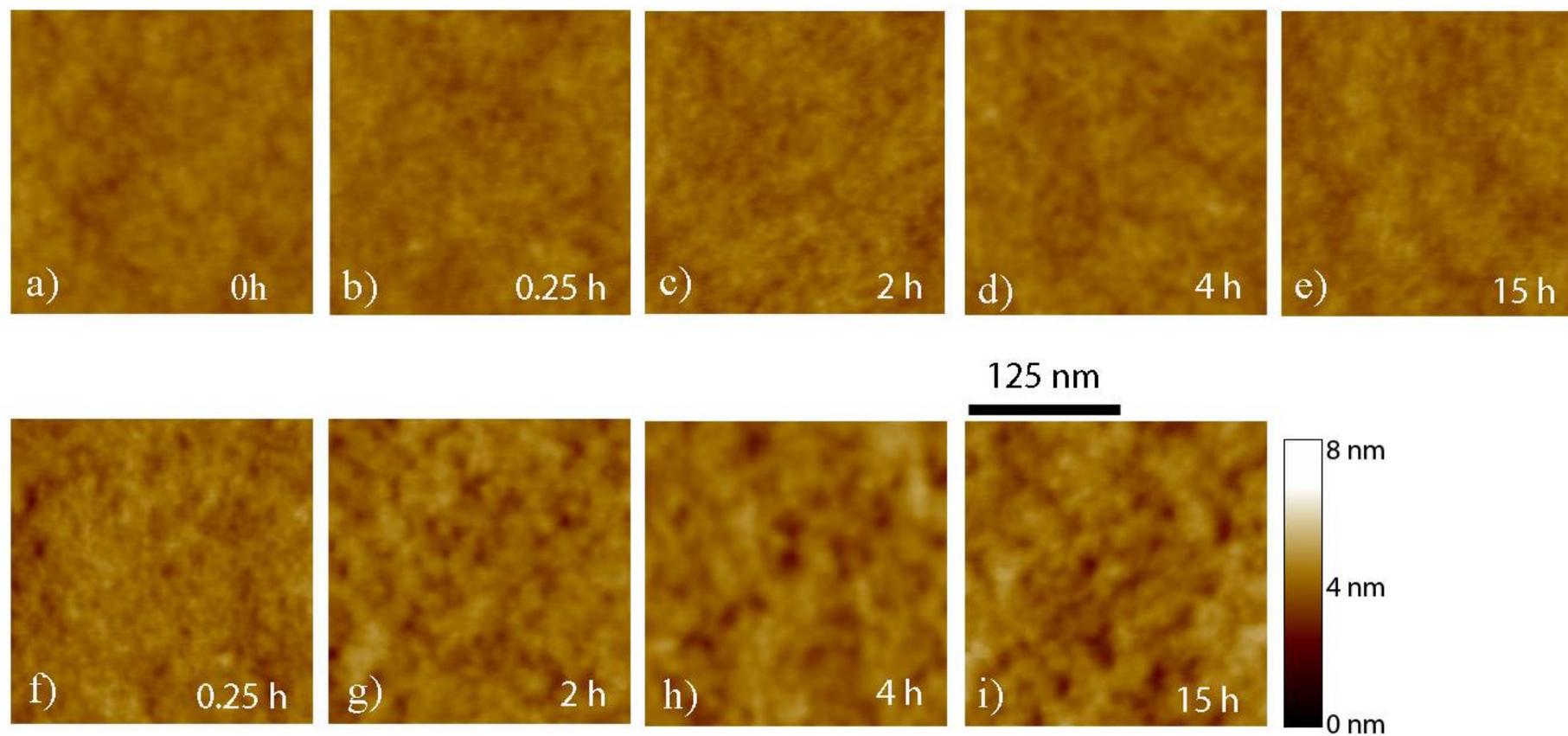


Figura 5.14. Imagens de AFM de filmes de 40 nm mantidos em vácuo ( $\sim 10^{-6}$  Torr) por diferentes períodos e temperaturas. Imagens (a) - (e) sem tratamento térmico. Imagens (f) - (i) temperatura de 100°C .

Uma comparação entre valores de  $R_{\text{RMS}}$  para filmes de 3 nm e 40 nm sob condições de vácuo (com e sem tratamento a 100 °C) é fornecido da figura 5.15. Para os filmes com 40 nm, sem tratamento térmico, mas mantidos a vácuo o  $R_{\text{RMS}}$  variou entre 0,2 nm e 0,3 nm. Contudo os filmes de 40 nm aquecidos a 100 °C demonstraram um aumento crescente da rugosidade RMS chegando até aproximadamente 0,47 nm após 15h. Uma variação ainda mais marcante foi observada quando o tratamento foi efetuado em 120 °C. A Fig. 5.16 mostra o resultado para filmes de 8 e 40 nm de espessura nessas condições.

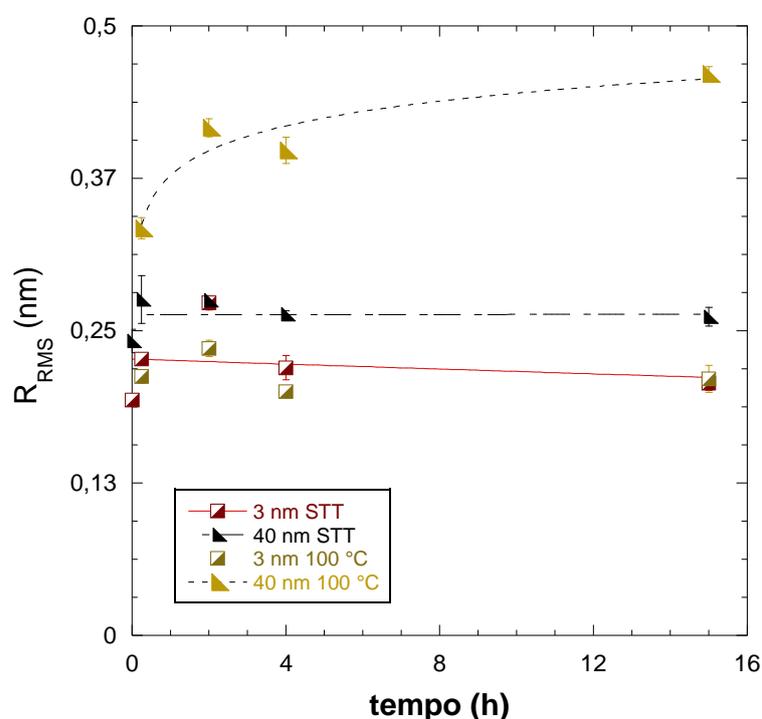


Figura 5.15. Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo da após tratamento térmico em ambiente de vácuo para espessuras de 3 e 40 nm.

Mesmo para tratamento com temperaturas inferiores a  $T_g$  (~130 °C), o filme obteve grandes modificações em sua rugosidade. A mobilidade da superfície não é somente função da temperatura [24], mas depende dos parâmetros associados com o grau de equilíbrio do sistema, como tensões superficiais (substrato/vapor).

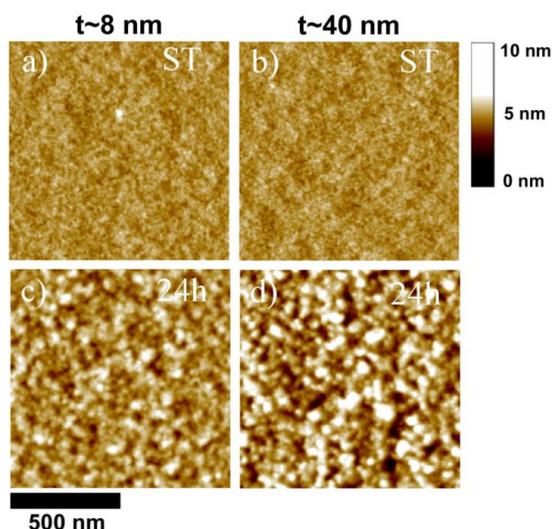


Figura 5.16. Imagens de AFM de filmes de PMMA como depositados com espessuras de (a) 8 nm e (b) 40 nm e após tratamento térmico 120°C por 24h em ambiente vácuo (c) 8 nm e (d) 40 nm.

Na figura 5.17 pode é mostrada a rugosidade RMS em função do tempo de recozimento para filmes de 8 nm, 20 nm e 40 nm, em ambiente de vácuo e tratamento de 120 °C. Há tendência de forte crescimento na rugosidade dos filmes, com o aumento do tempo de *annealing* em todos os casos.

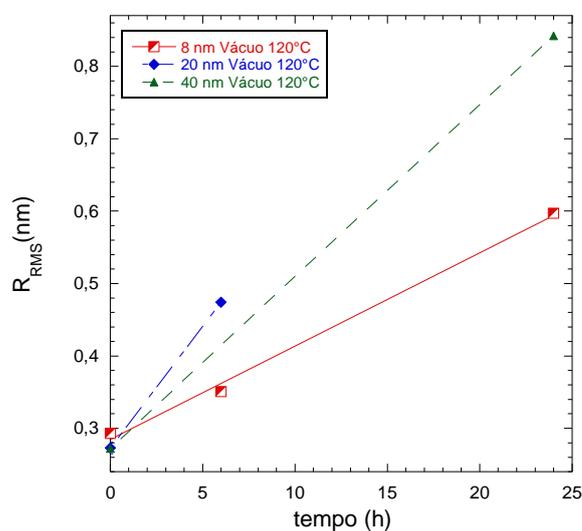


Figura 5.17. Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo após tratamento térmico de 120°C em ambiente vácuo.

O gráfico da figura 5.17 indica que os filmes de maior espessura apresentaram tendência de crescimento no  $R_{RMS}$  maior do que os mais finos, esse

fato pode ter sido ocasionado por efeitos entre as ligações do substrato e polímero (relacionados a entalpia das ligações), que diminui a movimentação das cadeias permitindo apenas a torção de algumas cadeias próximas a superfície [24]. Para filmes mais grossos, as moléculas do polímero em contato com o ambiente podem permitir uma maior movimentação das moléculas na superfície [6,24], fazendo com que haja aumento na rugosidade. A movimentação das moléculas também depende do aumento da temperatura, que para esse caso foi próxima a temperatura nominal da Tg (~130 °C).

#### 5.4 Estabilidade térmica em ambiente de N<sub>2</sub>

A topografia dos filmes sob tratamento térmico (108°C) em ambiente de nitrogênio pode ser observada na figura 5.18, onde são comparadas três espessuras de filmes. Os filmes apresentam-se lisos e com pouca variação em suas rugosidades, mesmo após o tratamento.

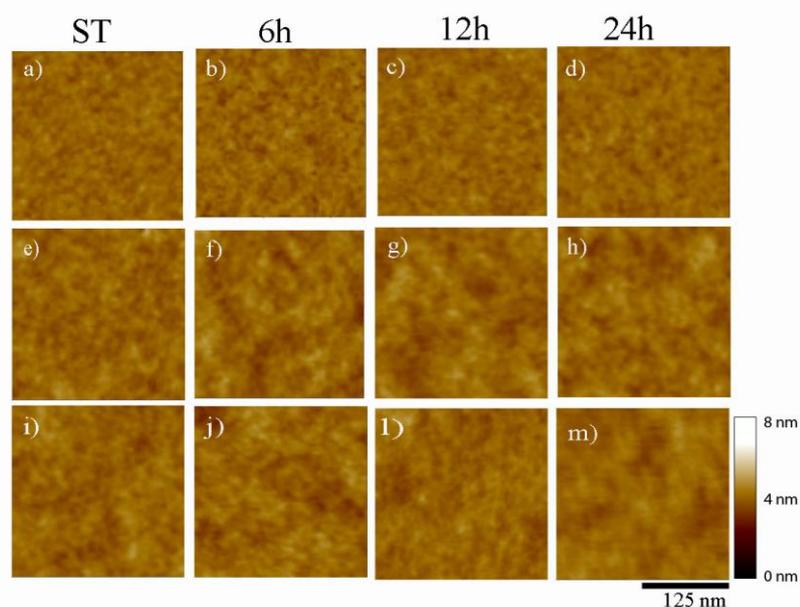


Figura 5.18. Imagens de AFM de filmes de PMMA, para espessuras de 3 nm, 14 nm e 50 nm. Comparação da evolução de rugosidade em função do tempo. Imagens de (a) – (d) filmes de 3nm; (e) – (h) filmes de 14 nm; (i) – (m) filmes de 50 nm.

Assim como observado para tratamento em ar, os filmes sob tratamento em N<sub>2</sub>, apresentaram um comportamento semelhante para a rugosidade em função da espessura. A partir de 10nm, os filmes apresentaram uma tendência de estabilizar o

crescimento da rugosidade, como pode ser observada na figura 5.19.

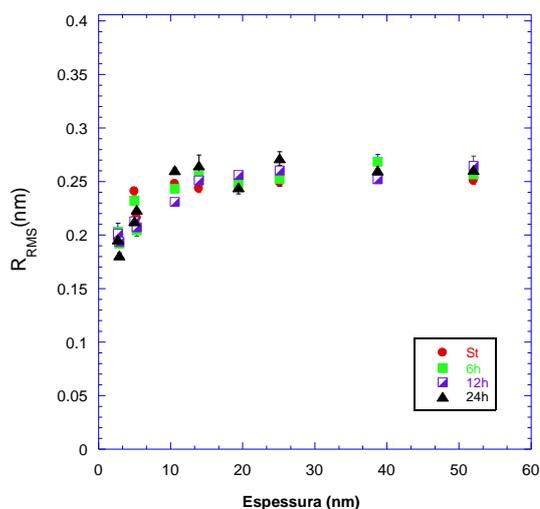


Figura 5.19. Rugosidade RMS dos filmes de PMMA, em função da espessura (nm) após tratamento térmico de 108 °C em ambiente de N<sub>2</sub> em comparação aos filmes como depositados.

A figura 5.20 apresenta os dados da  $R_{RMS}$  em função do tempo de *annealing* para os filmes com tratamento térmico (108°C) em ambiente de N<sub>2</sub>. Em ambos os casos não foram observados uma tendência que sugerisse desestabilização do filme após o tratamento térmico.

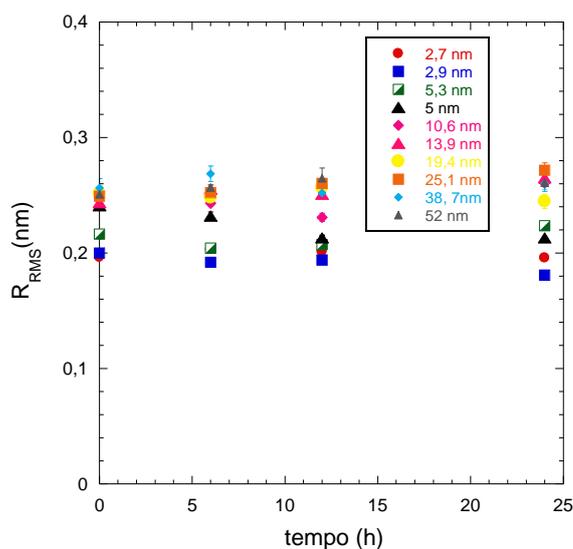


Figura 5.20. Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo de tratamento térmico (108 °C) em ambiente de N<sub>2</sub>.

Para filmes tratados em ambiente de nitrogênio em temperaturas de 150°C, por outro lado, foi observado um aumento pequeno mas contínuo da rugosidade (Fig. 5.21). Para esse teste foram utilizados filmes de 4nm, 20nm e 40nm. Observa-se uma tendência semelhante no crescimento da rugosidade para as três espessuras durante as 24h de tratamento.

A baixa variação de rugosidade dos filmes tratados em N<sub>2</sub> com temperaturas de 108 °C pode ter sido ocasionada possivelmente pela temperatura de tratamento, ser bastante inferior a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) nominal do PMMA (em torno de 130 °C). Esse fato dificultaria a reestruturação das cadeias moleculares para períodos curtos. Já nos filmes tratados com temperaturas de 150 °C, o aumento da mobilidade das cadeias é substancial, favorecendo o rearranjo molecular necessário para a reestruturação da superfície do filme.

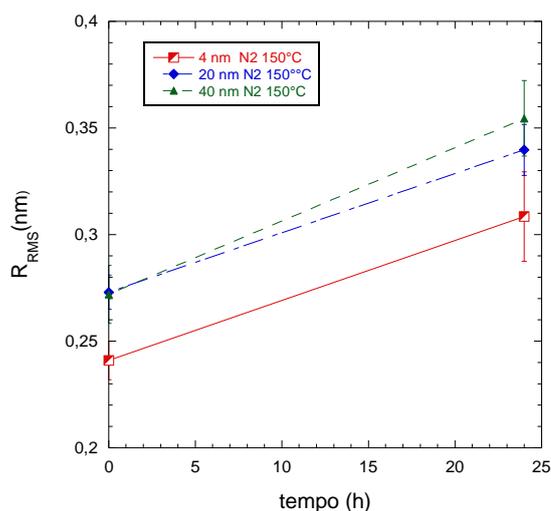


Figura 5.21 Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo de tratamento à 150 °C em ambiente de N<sub>2</sub>. Linhas coloridas indicam tendência do crescimento de RMS.

## 5.5 Comparação dos efeitos das diferentes condições de tratamento na estabilidade dos filmes

Uma comparação entre a influência dos diferentes ambientes (ar, N<sub>2</sub> e vácuo) é feita na Fig. 5.22 são comparadas a R<sub>RMS</sub> de filmes com espessuras próximas de 20nm e 40 nm após recozimento em temperaturas que variaram entre 120 °C (para vácuo) e 150 °C (ar e N<sub>2</sub>). Pode-se observar tendência de crescimento semelhante

da  $R_{RMS}$  para filmes com o mesmo tipo de tratamento e espessuras diferentes. Filmes tratados em ambiente a vácuo apresentaram crescimento da rugosidade maior que os filmes sob ambiente de ar para mesma temperatura. A evolução da  $R_{RMS}$  foi muito similar para o tratamento em  $N_2$  e ar.

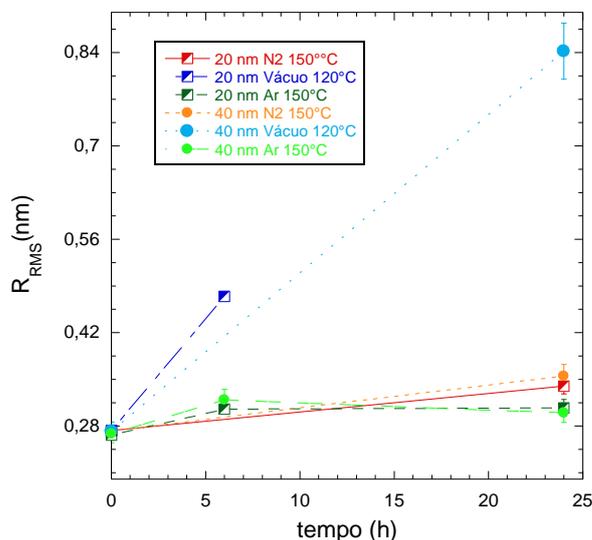


Figura 5.22. Comparação da rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo de tratamento térmico sob vácuo (120°C),  $N_2$  (150°C) e ar (150°C). Linhas coloridas indicam tendência do crescimento de RMS.

Uma provável explicação para o maior crescimento dos filmes em vácuo em relação ao ar e  $N_2$ , poderia ser pela diferença de tensão superficial (líquido vapor, vapor-substrato) ocasionada pelos diferentes ambientes [29]. Para o vácuo, a alteração no balanço entre as tensões superficiais seria maior que o ocasionado pelos outros ambientes, explicando assim a maior mobilidade de suas cadeias.

## 5.6 Influência da irradiação na estabilidade térmica dos filmes

Filmes finos de PMMA foram irradiados com íons pesados ( $Au^{7+}$ ) e íons leves ( $H^+$ ), a fim de investigar a influência da irradiação na estabilidade dos filmes. Para comparação entre os possíveis efeitos causados pela irradiação em função da espessura dois grupos de filmes de diferentes espessuras foram utilizados. O

primeiro, com filmes mais finos de espessura aproximadamente 5 nm, e o segundo grupo de filmes mais espessos, com espessura média de ~ 50 nm.

### 5.6.1 Irradiação com íons pesados

A estabilidade dos filmes de PMMA em função da dose de irradiação para íons pesados foi investigada utilizando  $\text{Au}^{7+}$  de 18 MeV. Filmes de 5 e 50 nm foram irradiados com fluências de  $1 \times 10^9$  a  $5 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> e corrente de 10 nA. Durante a irradiação os filmes foram mantidos à temperatura ambiente (23 °C). Os filmes foram caracterizados por microscopia de força atômica. As Fig. 5.23 e Fig. 5.24 apresentam imagens da topografia e de fase dos filmes para as diferentes fluências utilizadas. Essa técnica indica alterações da superfície sob efeito da irradiação. Tanto para o caso do filme de 5 nm quanto para o filme de 50 nm a superfície dos filmes irradiados com  $5 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> apresenta alteração bastante significativa. As imagens de fase dessas amostras são indícios de que houve alteração do material.

Para uma análise quantitativa das modificações apresentadas nos filmes, foram utilizados os valores encontrados para a rugosidade média dos filmes, Fig. 5.25. Como observado nas Fig. 5.23 Fig. 5.24 para fluências até  $1 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> a diferença na superfície das amostras é sutil, entretanto nas amostras irradiadas com  $5 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> a rugosidade sofre um aumento abrupto.

Análises preliminares de XPS foram realizadas a fim de compreender o que acontece na superfície do polímero após o bombardeamento com íons pesados. Os resultados indicam a redução de algumas ligações de carbono e oxigênio, assim como o aparecimento de ligações ausentes no filme virgem. Estes resultados ainda não foram completamente estudados, porém estão em concordância com pesquisas anteriores que indicam que a irradiação com íons pesados provoca a reorganização da estrutura polimérica, sendo esta atribuída à formação de novos componentes devido à quebra de ligações características do PMMA e a formação de novas ligações [39,40]. Outros estudos indicam ainda que o bombardeamento induz uma reorganização topográfica em direção a uma superfície menos complexa com perda das características do filme virgem [41].

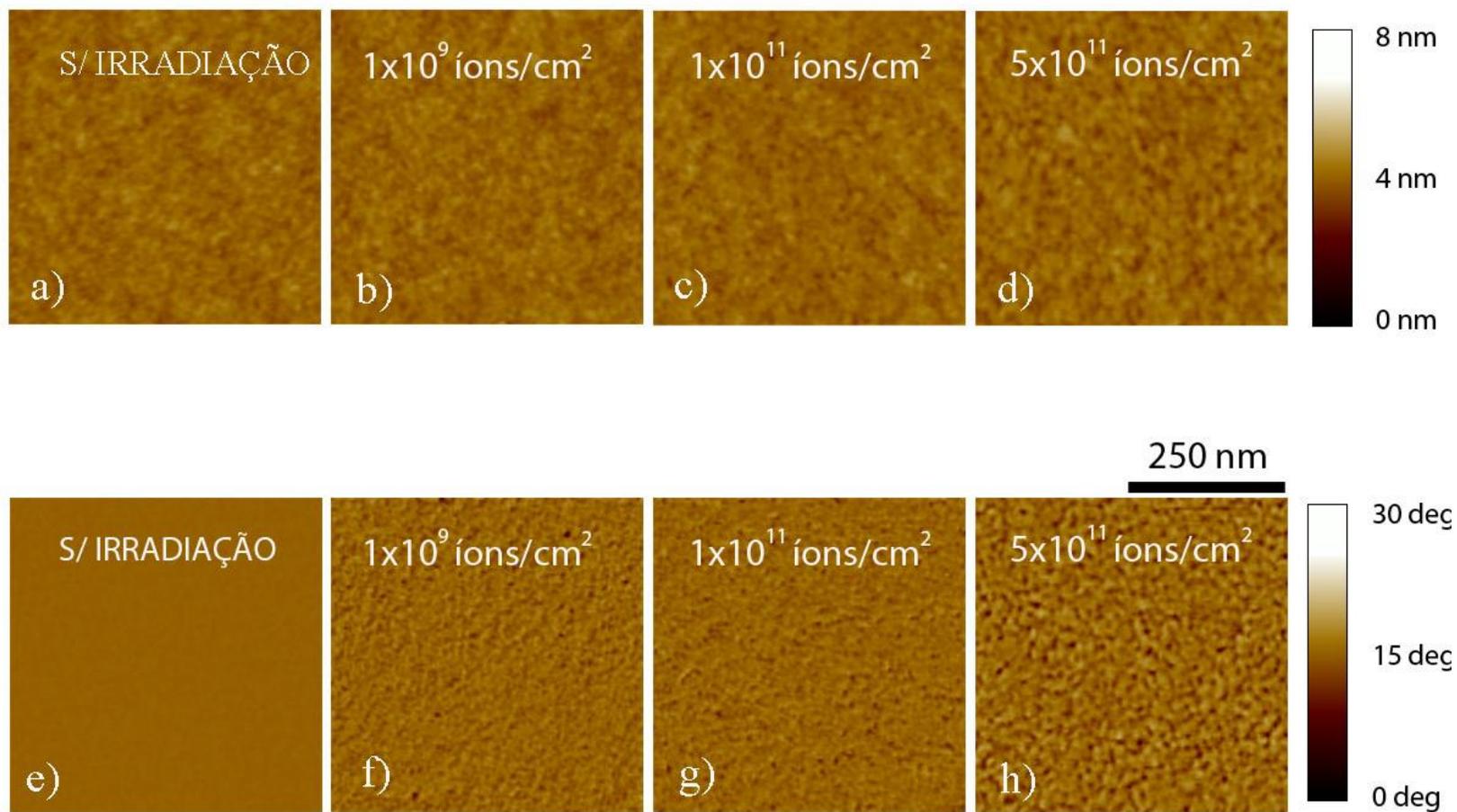


Figura 5.23. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 5 nm irradiados com Au<sup>7+</sup> 18 MeV para diferentes fluências. (a) - (d) topografia (e) - (h) imagem de fase.

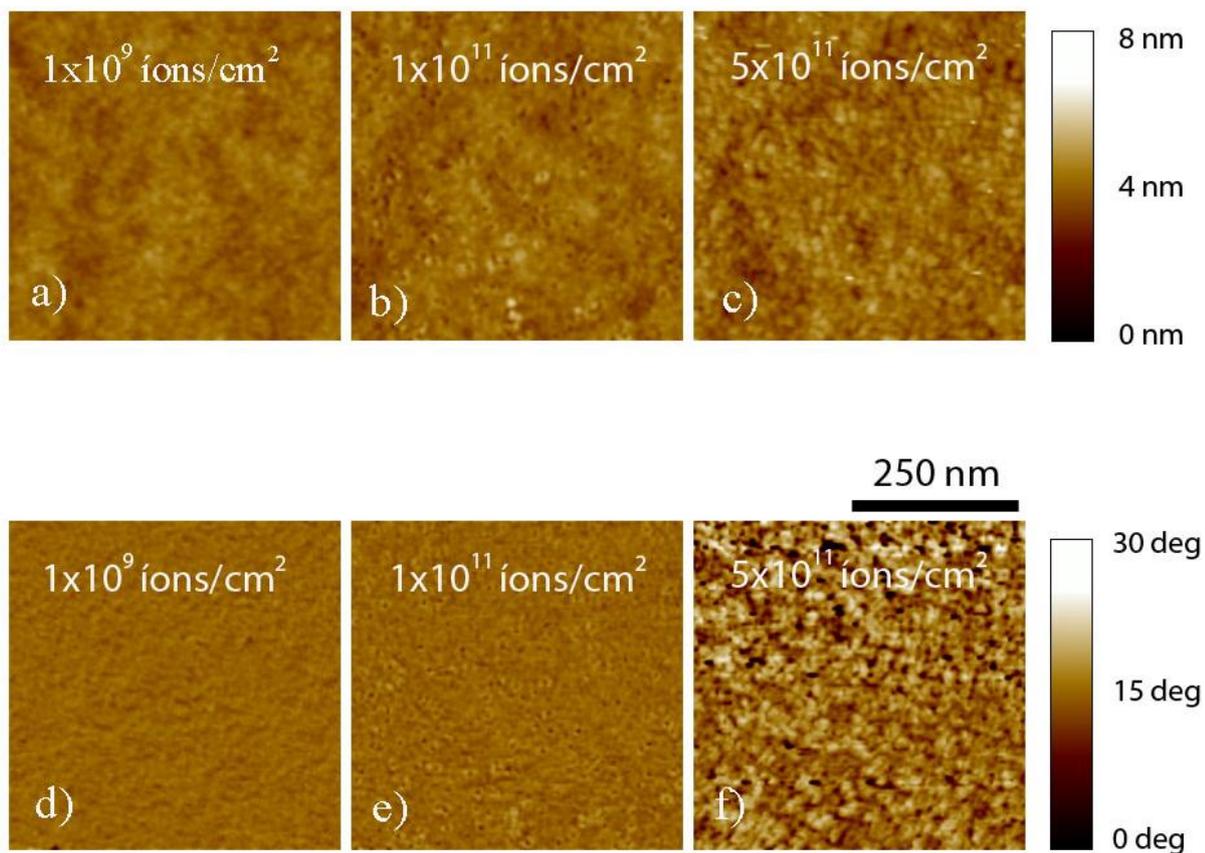


Figura 5.24. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 50 nm irradiados com  $\text{Au}^{+7}$  18 MeV para diferentes fluências. (a) - (c) topografia (d) – (f) Fase da imagem.

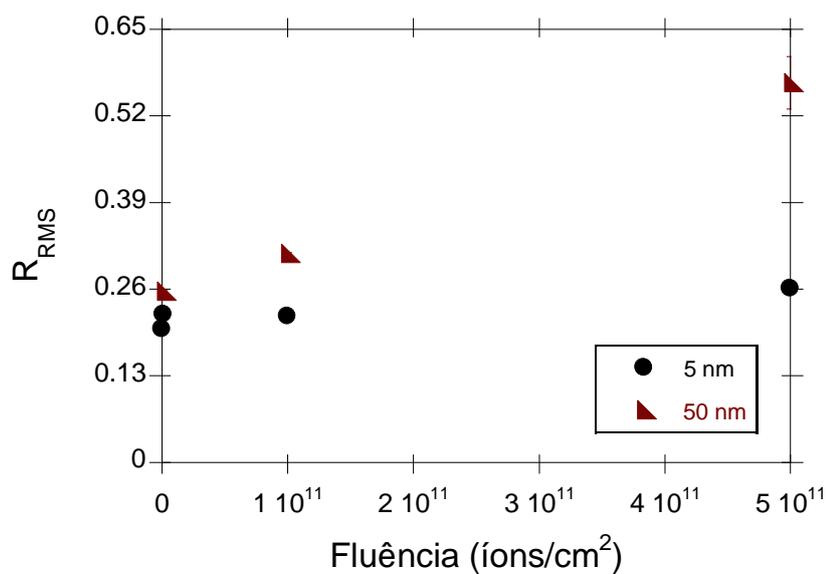


Figura 5.25. Gráfico das rugosidades dos filmes de PMMA de 5 e 50 nm irradiados com diferentes fluências de  $\text{Au}^{7+}$  de 18 MeV.

O estudo da estabilidade dos filmes irradiados em função do tempo de tratamento térmico foi realizado utilizando uma fluência constante de  $1 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>. Essa fluência foi determinada, pois a partir de resultados acima apresentados, observou-se que a fluência estabelecida promove alguma alteração no filme, sem provocar mudanças drásticas na superfície do filme. Filmes de 3 e 40 nm foram então irradiados com Au<sup>7+</sup> de 18 MeV e corrente de 0,07 nA/cm<sup>2</sup> a uma temperatura de 100 °C. Após a irradiação os filmes foram mantidos sob 100 °C por tempos pré-determinados e em seguida resfriados e retirados da câmara de implantação.

Os filmes de 3 nm após serem irradiados apresentaram uma sutil alteração da superfície em função do tempo de tratamento térmico, como pode ser observado nas imagens de AFM desses filmes, Fig.5.26a-d. Entretanto, os filmes mais espessos de 40 nm, apresentaram grandes alterações da superfície com a evolução do tempo de tratamento térmico, Fig.5.26e-h. A diferença entre o comportamento do filme mais fino e do mais espesso pode ser atribuída a forte interação da interface entre os grupos éster do polímero e o SiO<sub>2</sub> nativo, assim, no caso do filme de 3 nm, um percentual maior do filme fica ligado ao substrato, inibindo um possível movimento das cadeias próximas da superfície [42].

A análise quantitativa das amostras foi realizada a partir dos valores de rugosidade obtidos para os filmes, Fig.5.27. Como observado nas imagens da Fig.5.24, a superfície dos filmes de 3 nm sofrem uma alteração sutil na rugosidade. Entretanto, ocorreu um aumento de aproximadamente seis vezes o valor da rugosidade inicial da amostra quando irradiada e tratada por 15h em vácuo a 100 °C.

A fim de averiguar se o efeito observado ocorreu devido à irradiação ou ao tratamento térmico em vácuo, amostras controle foram levadas à câmara de irradiação, sendo tratadas com a mesma temperatura, vácuo e tempo de tratamento das amostras irradiadas, porém, sem irradiação. O resultado dessa comparação é apresentado na Fig. 5.28. Desta forma, podemos observar que o efeito de aumento da rugosidade é atribuído a irradiação em conjunto com o tratamento térmico.

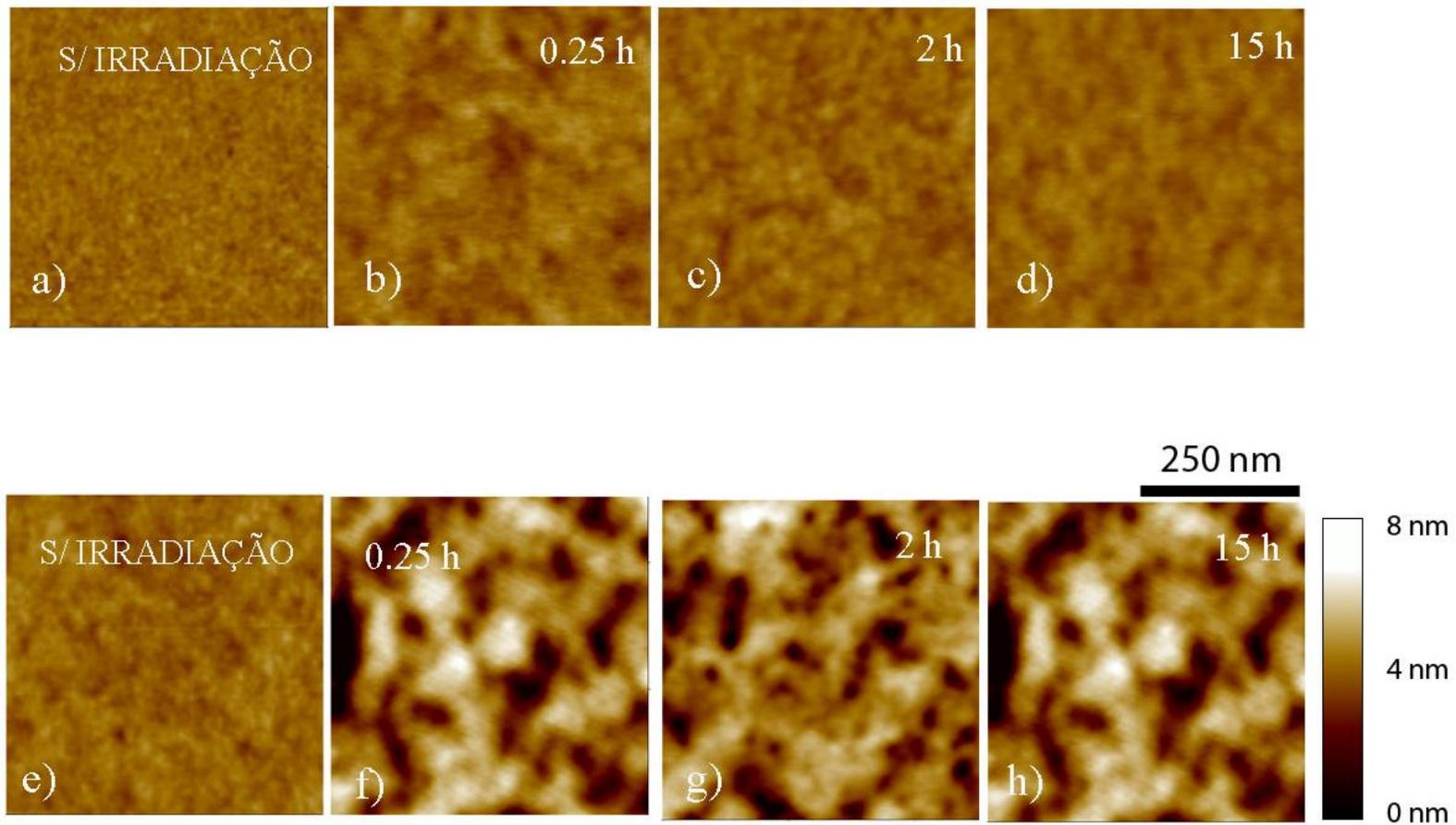


Figura 5.26. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 3 nm (a) – (d) e 40 nm (e) – (h). (a) filme de 3 nm de espessura sem irradiação (b) – (d) filmes de 3 nm de espessura irradiados com  $\text{Au}^{+7}$  18 MeV com fluência de  $1 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> para diferentes tempos com tratamento de 100°C. (e) filme de 40 nm de espessura sem irradiação (f) – (h) filmes de 40 nm de espessura irradiados com  $\text{Au}^{+7}$  18 MeV com fluência de  $1 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> para diferentes tempos com tratamento de 100°C..

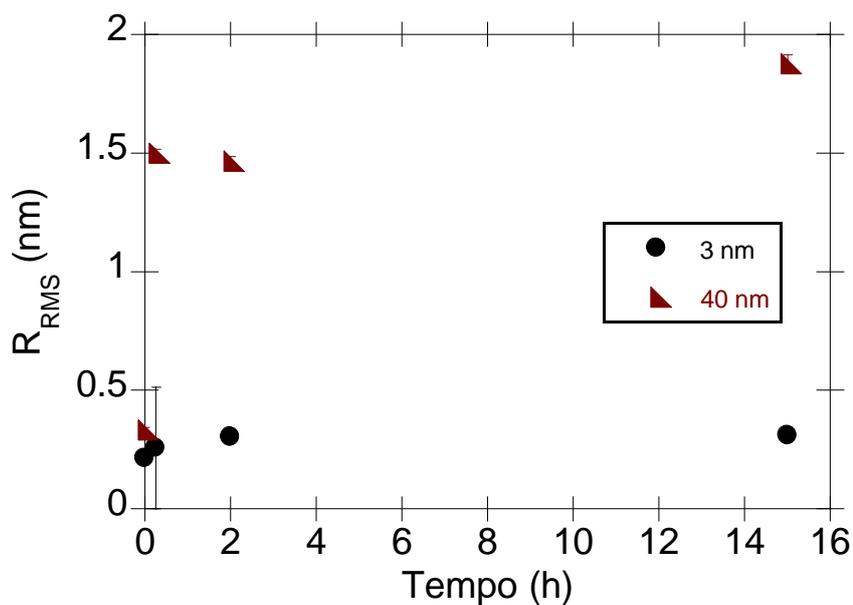


Figura 5.27. Gráfico das rugosidades dos filmes de PMMA de 3 e 40 nm irradiados com íons de  $Au^{7+}$  de 18 MeV, com fluência de  $1 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> a uma temperatura de 100 °C, para diferentes tempos de tratamento térmico.

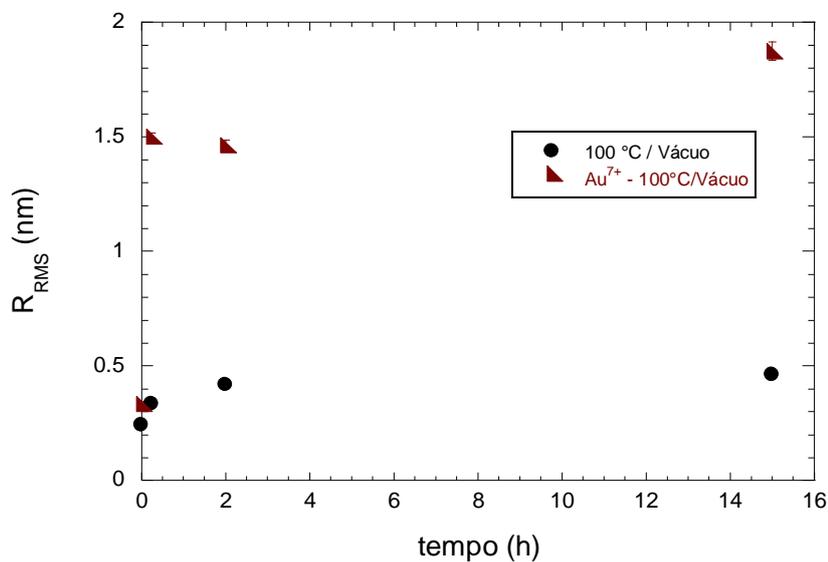


Figura 5.28. Gráfico das rugosidades dos filmes de PMMA de 40 nm irradiados com íons de  $Au^{7+}$  de 18 MeV, com fluência de  $1 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> a uma temperatura de 100 °C, para diferentes tempos de tratamento térmico e filmes que sofreram o mesmo tratamento térmico, porém não foram irradiados.

### 5.6.2 Irradiação com íons leves

A estabilidade dos filmes de PMMA em função da dose de irradiação para íons leves foi investigada utilizando  $H^+$  com energias de 300 keV e 2 MeV.

Para a irradiação com  $H^+$  300 keV foram utilizadas fluências de  $5 \times 10^{12}$  a  $1 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>. As espessuras dos filmes são de aproximadamente de 5 e 50 nm. Durante a irradiação, os filmes foram mantidos à temperatura de 23 e 100°C. Os filmes irradiados a 23 °C foram irradiados e em seguida retirados da câmara de irradiação. Já os filmes tratados a 100 °C foram irradiados e mantidos com aquecimento por mais 4 horas. Os filmes foram caracterizados por microscopia de força atômica. As Fig. 5.29 e Fig. 5.30 apresentam imagens da topografia dos filmes para as diferentes fluências e temperaturas utilizadas. Essa técnica indica alterações da superfície sob efeito da irradiação.

Para o caso do filme de 5 nm, a alteração da superfície para ambas os tratamentos térmicos foi sutil. Entretanto, para os filmes de 50 nm é possível observar mudanças mais visíveis na superfície para os dois tratamentos térmicos. Os filmes de 50 nm tratados a 23 °C apresentam um aumento na rugosidade em função da fluência. Já os filmes tratados a 100 °C, para fluências maiores que  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> apresentam uma significativa redução da rugosidade.

As Fig. 5.31 e 5.32 comparam a evolução quantitativa da rugosidade dos filmes com tratamento térmico a 23 e 100°C. As amostras de 5 nm, irradiadas a 23 °C, Fig.5.31, apresentam um aumento da rugosidade para fluências a  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>, sofrendo uma redução quando irradiada com uma fluência de  $1 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>. Para os filmes que sofreram tratamento térmico, houve um aumento da rugosidade com uma fluência de  $5 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>, sofrendo uma redução para maiores fluências quando irradiada com uma fluência de  $1 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>, Fig.5.31.

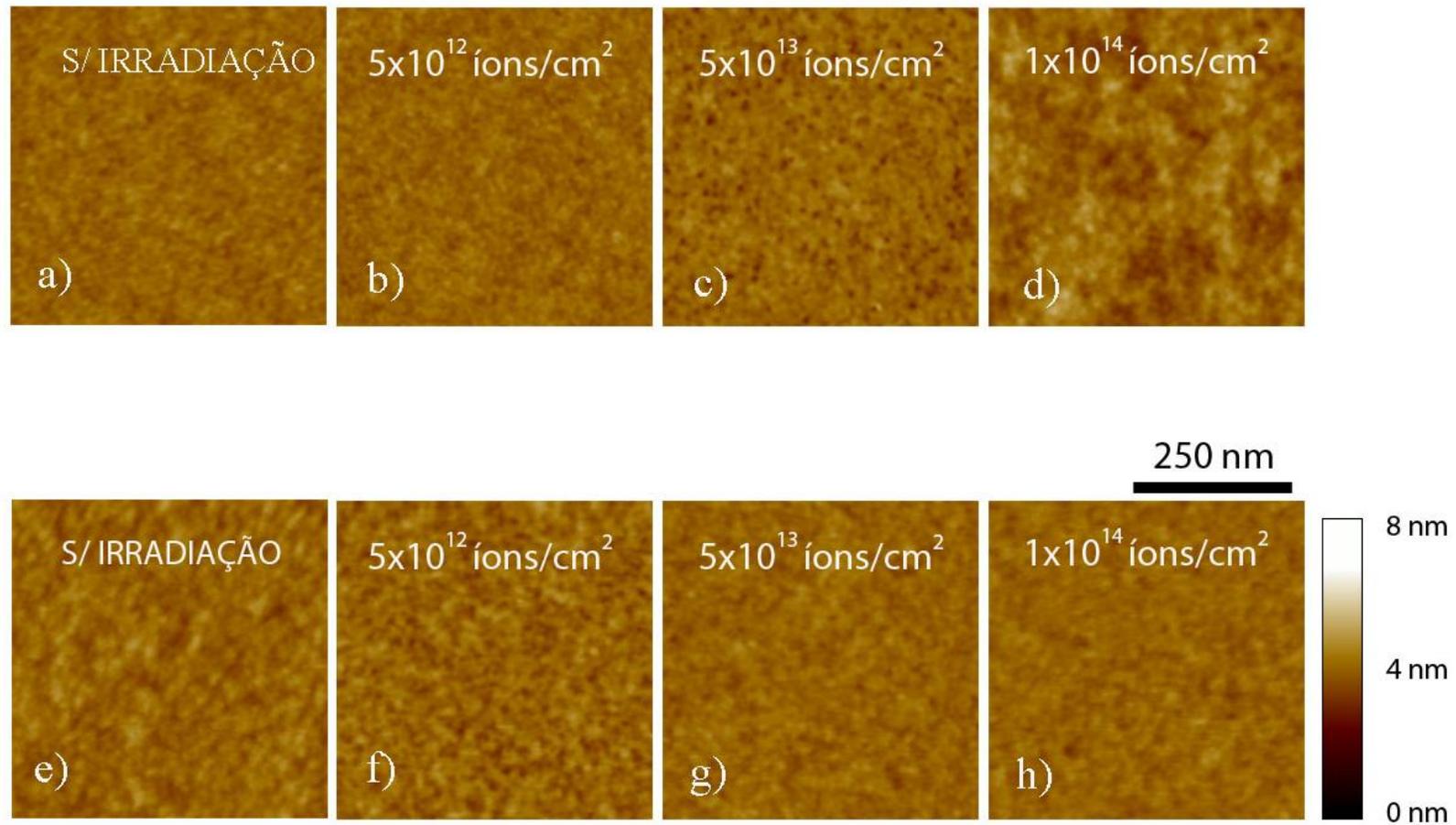


Figura 5.29. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 5 nm. (a) Filme não irradiado, porém mantido a vácuo durante a irradiação em temperatura de 23 °C. (b) – (d) Irradiações com diferentes fluências de íons de H<sup>+</sup> de 300 keV em 23 °C. (e) Filme não irradiado, porém mantido em vácuo por 4h em 100 °C e mais 11h em 23°C. (f) – (h) Irradiações com diferentes fluências de íons de H<sup>+</sup> de 300 keV em temperatura de 100°C por 4h de annealing e 11 h de vácuo.

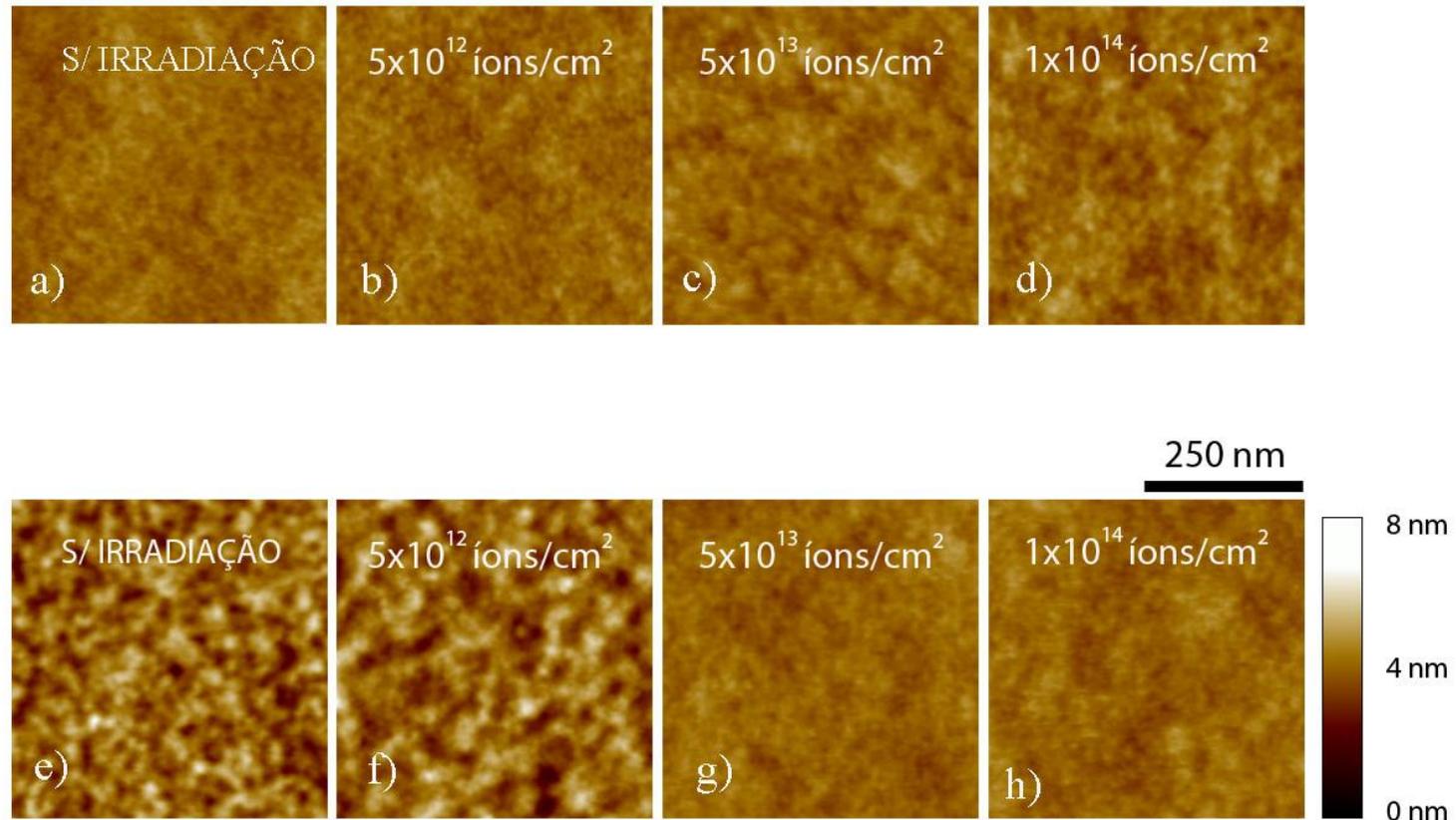


Figura 5.30. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 50 nm. (a) Filme não irradiado, porém mantido a 23 °C dentro da câmara de irradiação durante o período de irradiação sem ser; (b) – (d) Irradiações com diferentes fluências de íons de  $H^+$  de 300 keV em temperatura ambiente. (e) Filme não irradiado, porém mantida em vácuo a 100°C por 4h de annealing e 11 h 30 min de vácuo em temperatura ambiente; (f) – (h) Irradiações com diferentes fluências de íons de  $H^+$  de 300 keV em temperatura de 100°C por 4h de annealing e 11 h 30 min de vácuo em temperatura ambiente.

A topografia dos filmes de 50 nm tratados a 23 °C (Fig. 5.32) apresentou comportamento diferente dos filmes de menor espessura. Sua rugosidade aumentou em função da dose de irradiação. Em contrapartida, para os filmes tratados a 100 °C, para fluências maiores que  $5 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>, a tendência foi a redução da rugosidade.

Para a irradiação com H<sup>+</sup> 2 MeV foram utilizadas fluências de  $1,5 \times 10^{13}$  a  $3,5 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>. As espessuras dos filmes são de aproximadamente de 5 e 50 nm. Durante a irradiação, os filmes foram mantidos à temperatura de 100°C e mantidos na mesma temperatura por mais duas horas em vácuo. Após esse período, as amostras foram resfriadas em vácuo e retiradas da câmara de irradiação. Os filmes foram caracterizados por microscopia de força atômica. A Fig.5.33 apresenta imagens da topografia dos filmes para as diferentes fluências e temperaturas utilizadas. As imagens de AFM indicam alterações da superfície sob efeito da irradiação. Para ambas as espessuras é observado um aumento da rugosidade dos filmes para a fluência de  $1,5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>, entretanto, o aumento para o caso do filme mais fino é bastante sutil, enquanto, para o caso dos filmes mais espessos a mudança é bastante drástica. Com o aumento da fluência, a superfície dos filmes de 5 e 50 nm mostra-se pouco alterada. A análise quantitativa das imagens foi realizada utilizando os valores da rugosidade média para cada amostra, Fig.5.34.

O efeito da irradiação dos filmes com H<sup>+</sup> de 300 keV e 2 MeV foi comparado tanto para os filmes mais finos quanto para os mais grossos. Para esse fim, a dose em energia foi calculada para os dois casos, possibilitando a comparação entre as diferentes energias. O resultado apresenta um comportamento bastante similar entre o efeito encontrado para a irradiação dos filmes de PMMA com 300 keV e 2 MeV. É possível observar que ocorre um aumento da rugosidade até um ponto máximo, seguido de redução e estabilização para valores finais abaixo da rugosidade inicial da amostra.

A irradiação com prótons, assim como a de Au de 18 MeV, induz perturbações na matriz polimérica. Estudos anteriores realizados com policarbonato indicam um aumento na cristalinidade do material quando irradiado com H<sup>+</sup> de 2 MeV com fluências de 2 a  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>, enquanto que para fluências mais altas a tendência é a amorfização do polímero [43]. Essa alteração na cristalinidade do

polímero pode ser atribuída à degradação da matriz polimérica, induzida pela irradiação com prótons. A alteração provocada pela cristalinidade reduz o número de emaranhamento por moléculas, aumentando a mobilidade da cadeia, até que as moléculas alcancem uma conformação entropicamente mais favorável.

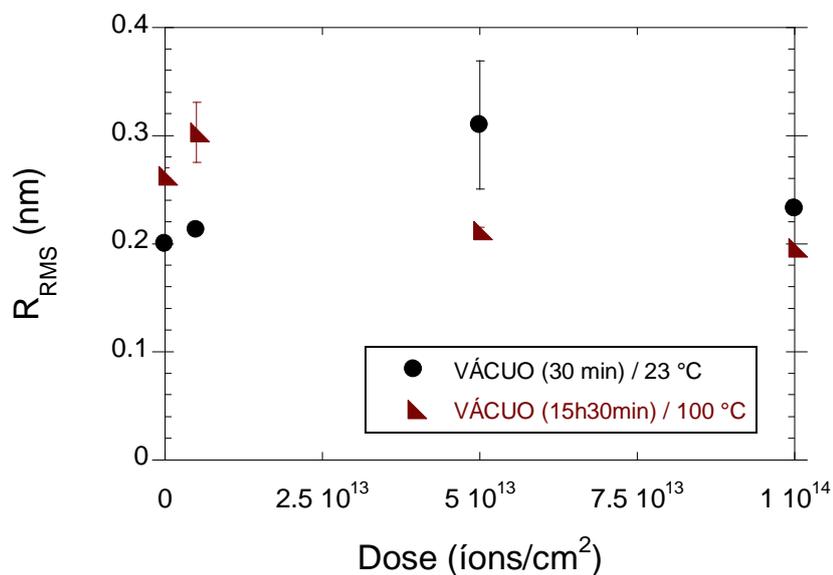


Figura 5.31. Gráfico da rugosidade de filmes de PMMA de 5 nm de espessura irradiados com H<sup>+</sup> de 300 KeV para diferentes fluências para tratamento térmico a temperaturas de 23 a 100 °C.

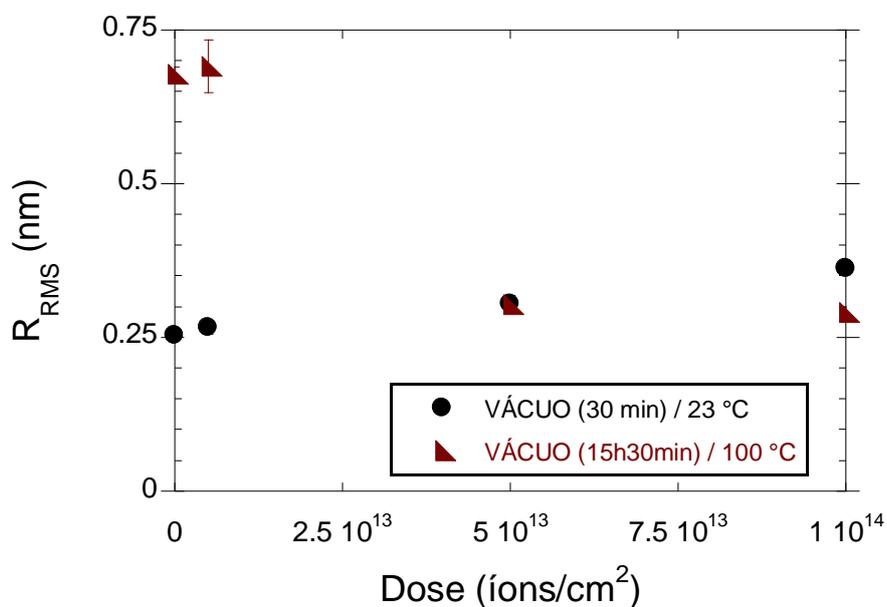


Figura 5.32. Gráfico da rugosidade de filmes de PMMA de 50 nm de espessura irradiados com H<sup>+</sup> de 300 keV para diferentes fluências para tratamento térmico a temperaturas de 23 e 100 °C.

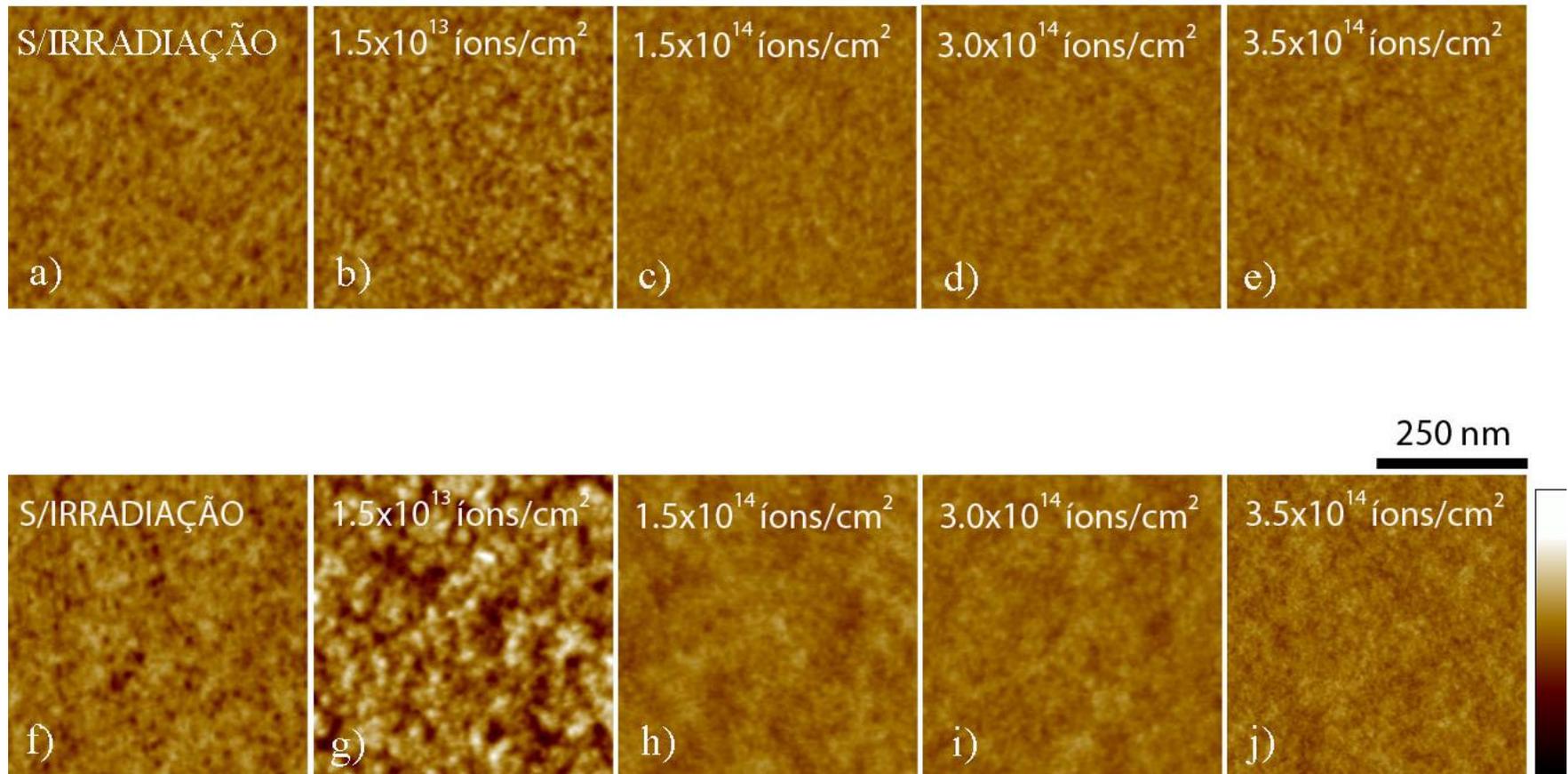


Figura 5.33. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 5 nm (a) - (e) e 50 nm (f) – (j). (a) Filme não irradiado, porém mantido a vácuo por 2h em temperatura de 100 °C. (b) – (d) Irradiações com diferentes fluências de íons de H<sup>+</sup> de 2 MeV em temperatura 100 °C. (f) Filme não irradiado, porém mantido em vácuo por 2h em temperatura 100 °C. (g) – (j) Irradiações com diferentes fluências de íons de H<sup>+</sup> de 2 MeV em temperatura de 100°C por 2h.

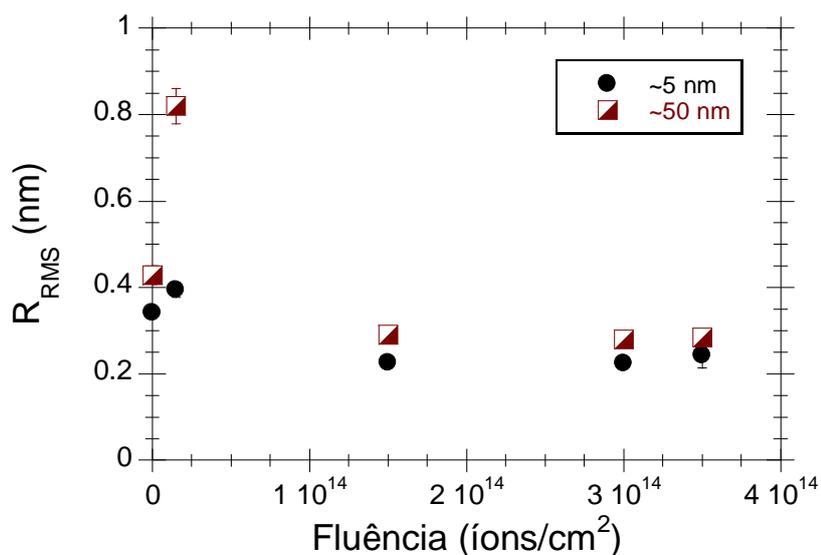


Figura 5.34. Gráfico da rugosidade de filmes de PMMA de 5 e 50 nm de espessura irradiados com  $H^+$  de 2 MeV para diferentes fluências para tratamento térmico a temperaturas de e 100 °C por 2h.

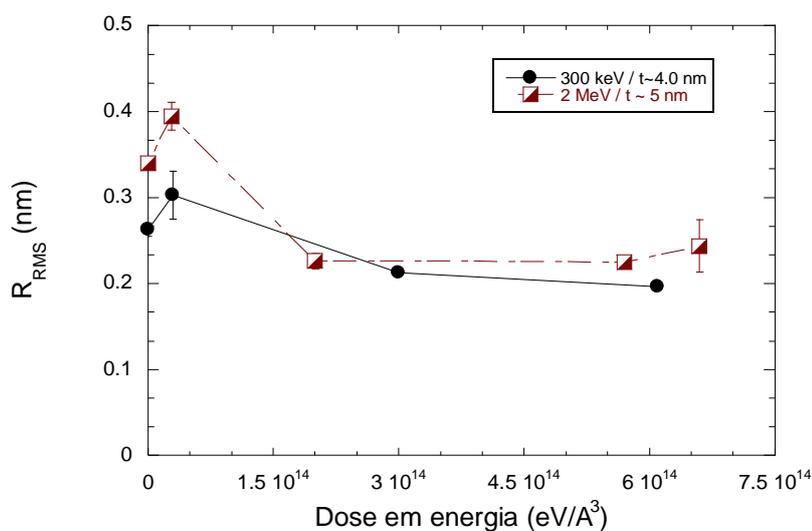


Figura 5.35. Gráfico da rugosidade de filmes de PMMA de 4 e 50 nm de espessura irradiados com  $H^+$  de 300 keV e 2 MeV para diferentes fluências para tratamento térmico a temperaturas de e 100 °C.

Na Fig.5.35 e 5.36 são comparados os efeitos das diferentes doses de  $H^+$  para energias de 300 Kev e 2 Mev em  $T = 100$  °C para filmes de espessura aproximadamente 4 nm, 5 nm e 50 nm. Em ambas as situações o comportamento da rugosidade do filme foi similar.

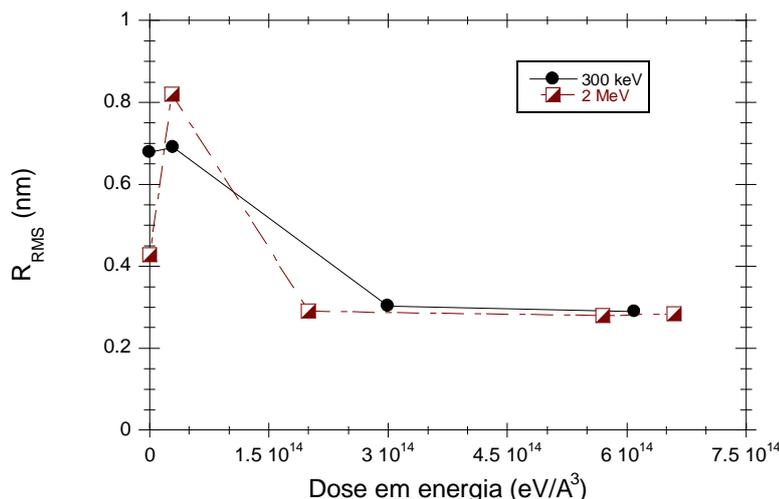


Figura 5.36. Gráfico da rugosidade de filmes de PMMA de 50 nm de espessura irradiados com H<sup>+</sup> de 300 keV e 2 MeV para diferentes fluências para tratamento térmico a temperaturas de e 100 °.

A estabilidade dos filmes frente à irradiação foi também analisada em função do tempo de tratamento térmico para uma temperatura de 100 °C. O feixe utilizado foi H<sup>+</sup> de 2 MeV com dose de  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. As amostras foram aquecidas e irradiadas. Depois de irradiadas, as amostras foram mantidas em vácuo à temperatura de 100 °C por diferentes tempos. As imagens obtidas por AFM apresentam pequenas variações na superfície, tanto para o caso dos filmes mais finos quanto para os mais grossos, Fig.5.37.

Os valores de rugosidade encontrados para as amostras irradiadas foram comparados com os valores obtidos para amostras aquecidas a 100 °C e mantidas em vácuo por tempo idêntico as amostras irradiadas. O gráfico das rugosidades é apresentado na Fig.5.38

Para os filmes de 4 nm a irradiação com prótons não apresenta um efeito significativo. Entretanto, ao comparar os filmes de 50 nm sob tratamento térmico à vácuo e os filmes irradiados sob tratamento térmico, observa-se que acima de duas horas de aquecimento todas amostras irradiadas com H<sup>+</sup> apresentam menor rugosidade. A causa provável da diminuição da rugosidade no filme irradiado, em comparação ao sem irradiação, está no possível aumento de ligações cruzadas entre as cadeias após a irradiação [38].

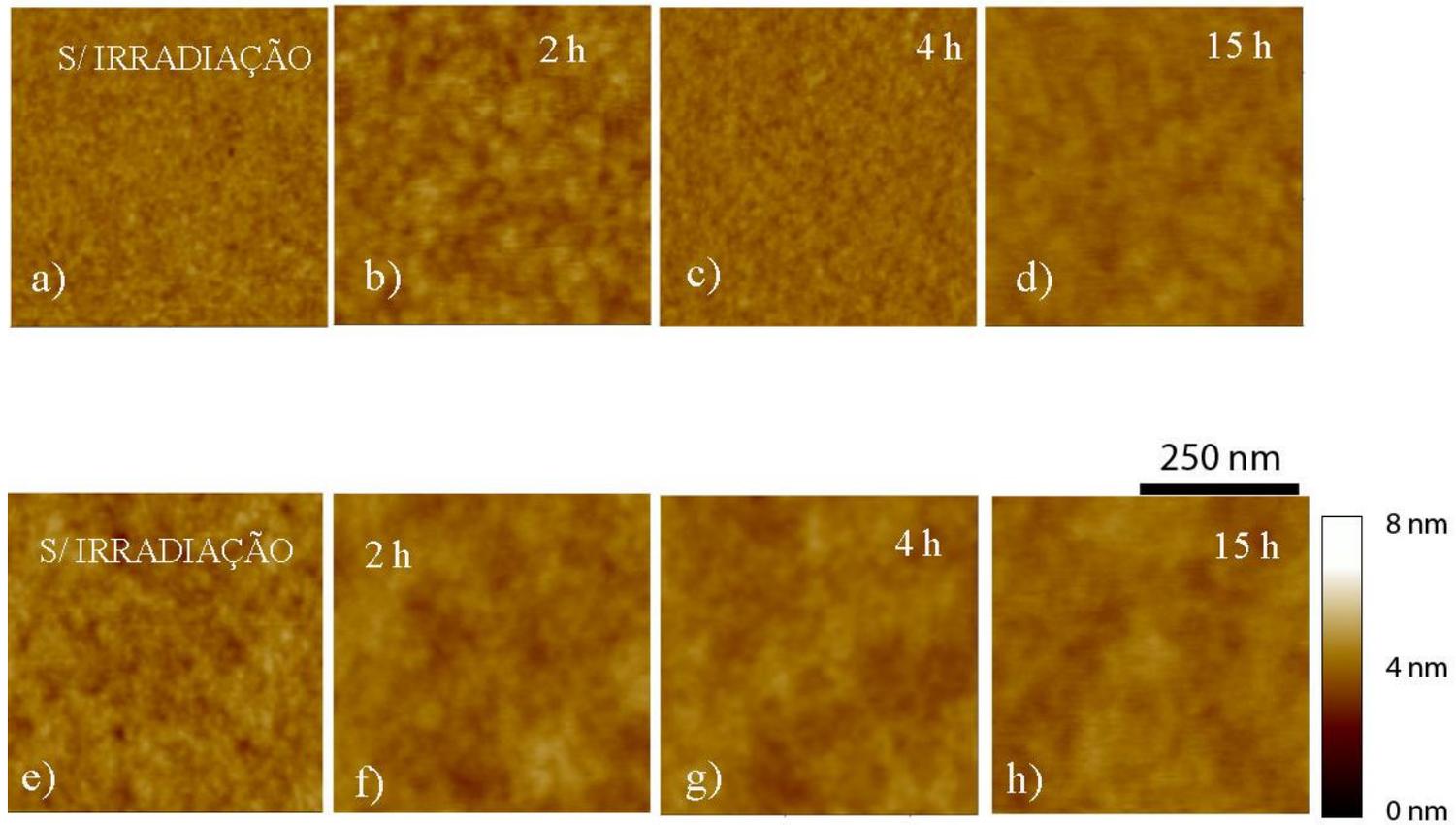


Figura 5.37. Imagens de AFM de filmes de PMMA para espessuras de 4 nm (a) – (d) e 50 nm (e) – (h). (a) Filme de 4 nm sem irradiação e 100 °C. (b) – (d) filmes irradiados com  $H^+$  2 MeV e dose  $1 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>, 100 °C para diferentes tempos. (e) Filme de 50 nm sem irradiação e 100 °C. (f) – (h) filmes irradiados com  $H^+$  2 MeV e dose  $1 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>, 100 °C para diferentes tempos.

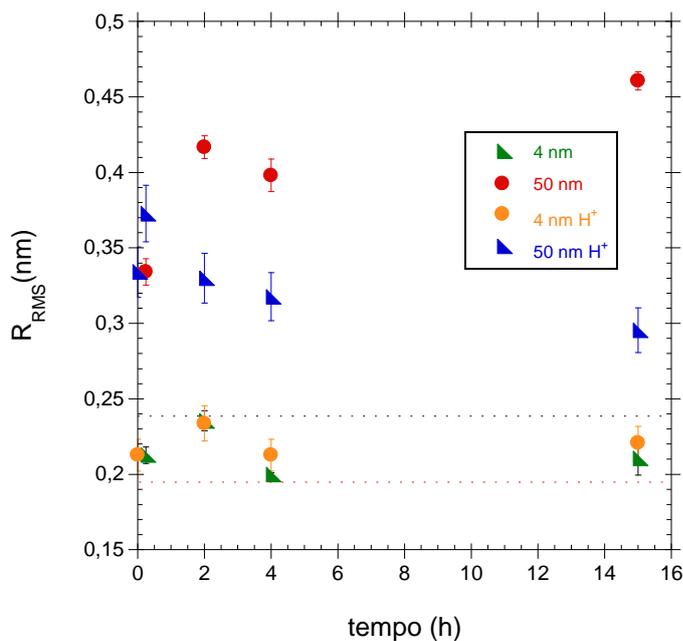


Figura 5.38. Rugosidade RMS de filmes com diferentes espessuras em função do tempo de tratamento térmico, para filmes irradiados com  $H^+$ , energia de 2 MeV e dose de  $1 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> e filmes sob tratamento térmico em ambiente vácuo. As linhas pontilhadas representam a rugosidade dos filmes de PMMA assim como depositados para o filme de espessura igual a 4 nm (vermelha) e 50 nm (preta).

### 5.6.3 Comparação dos efeitos causados por $Au^{7+}$ e $H^+$

A energia transferida para as moléculas poliméricas durante a irradiação com íons pode resultar em diferentes efeitos na matriz do polímero, esses processos ocorrem durante a irradiação e são dependentes da dose, da energia e dos íons utilizados. A irradiação com íons mais pesados, como o  $Au^{7+}$ , induz uma trilha de alta densidade de danos ao longo de sua trajetória no material. Assim, provavelmente, a irradiação dos filmes de PMMA com  $Au^{7+}$  induza cisão e/ou reticulação das cadeias poliméricas. Enquanto, por outro lado, a irradiação com íons leves funciona como um banho de elétrons no material, induzindo perturbações mais sutis na matriz polimérica. Desta forma, dependendo da dose utilizada, a irradiação pode promover a cristalização ou amortização da superfície do polímero e cisão da cadeia ou reticulação.

## 6. CONCLUSÃO

Após deposição, os filmes apresentaram superfícies lisas e uniformes com exceção de alguns filmes, em geral mais grossos, que apresentaram buracos circulares de tamanhos entre 100 e 300 nm em algumas regiões do filme. Observou-se um aumento suave da rugosidade dos filmes com o crescimento da espessura até  $h \sim 10$  nm. Para  $h$  maiores, a  $R_{\text{RMS}}$  do filme tendeu a estabilizar em torno de  $\sim 0,25$  nm.

Em temperaturas muito abaixo da  $T_g$  (ambiente) a reestruturação das cadeias poliméricas é dificultada em função da baixa mobilidade das cadeias. Os filmes mantidos em ar na temperatura ambiente mostraram em alguns casos efeito de envelhecimento com aumentos na rugosidade de até 20% num período de 60 dias. Efeitos de envelhecimentos e os defeitos circulares observados em filmes grossos podem ser atribuídos a gradual relaxação das tensões originadas no processo de formação dos filmes devido a rápida evaporação do solvente.

Os filmes que foram recozidos em temperatura acima ou próximo da  $T_g$  apresentaram crescimento nos valores de  $R_{\text{RMS}}$  para todos os tipos de atmosferas. A magnitude de variação foi, contudo diferente para o vácuo em relação ao ar e ambiente de  $N_2$ . No caso do ar e  $N_2$ , os filmes apresentaram pouca variação de  $R_{\text{RMS}}$ . Os filmes tratados em  $N_2$  apresentaram em média valores de  $R_{\text{RMS}}$  15 % maiores em comparação com o ar. Já nos tratamentos em vácuo, a rugosidade dos filmes chegou a alcançar até três vezes o valor inicial da rugosidade após um período de 24 h. O aumento da rugosidade na superfície dos filmes mantidos em T acima ou próximas da  $T_g$  pode ter sido ocasionado por efeitos entrópicos, que com a elevação da energia térmica proporciona aumento do volume da cadeia, possibilitando a reestruturação espacial do polímero. A alteração da atmosfera também pode influenciar no valor das tensões superficiais entre as interfaces

sólido/gás, principalmente no caso do vácuo, contribuindo para a maior desestabilização do filme.

No geral, os filmes mais finos (por exemplo, o caso de  $h \sim 4$  nm em comparação com  $h = 40$  nm) se mostraram mais estáveis frente aos tratamentos térmicos em todos os diferentes ambientes. Esse fato pode estar vinculado ao predomínio das interações polares na interface substrato/polímero nos filmes ultrafinos. A forte ligação entre o óxido nativo na superfície do silício e os grupos C=O do PMMA pode ser o fator responsável por diminuir a movimentação das cadeias do polímero. Para o filme mais grosso, essa interação interfacial não parece ser dominante para a evolução da topografia da superfície.

A irradiação com íons pesados aumentou a rugosidade dos filmes para todas as fluências utilizadas. Por sua vez a irradiação com íons leves nas duas energias utilizadas acelerou a desestabilização dos filmes em doses baixas, mas gerou uma melhoria na estabilidade em doses intermediárias. Esses efeitos podem ser atribuídos aos tipos de modificações introduzidas pelos íons em cada regime de energia. Para os íons de  $\text{Au}^+$  os danos e o *sputtering* são muito mais acentuados favorecendo formação de buracos na superfície. Para íons de  $\text{H}^+$ , predominam os efeitos diluídos dos elétrons secundários que podem aumentar a mobilidade das cadeias via processo de cisão em fluências baixas, mas eventualmente favorecendo a reticulação e estabilização para doses mais altas. A análise dos resultados são ainda preliminares e demandam uma investigação mais detalhada para uma explicação definitiva do fenômeno.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se investigar a influência do substrato na estabilidade dos filmes. Para essa análise, diferentes substratos, como ouro e  $\text{SiO}_2$ , poderiam ser utilizados sob as mesmas condições realizadas nesse trabalho.

Maiores tempos de *annealing* e temperaturas mais altas também poderiam ser analisadas, assim como medidas *in situ* mais detalhadas e em ambientes diferentes.

Investigar mais detalhadamente o efeito das diferentes irradiações pode ser utilizado para estudos futuros. Sugere-se ainda estudar as possíveis alterações causadas pela exposição à irradiação Ultra Violetas (UV) tais como degradação físico-química do polímero, provocando também o aumentando da mobilidade do filme.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] **KARIM, A.; KUMARÃ, S.;** Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films. Ed. World Scientific, 2000. 294p.

[2] **WASER, R.;** Nanoeletronics and Information Technology: Advanced Eletronic Materials and Novel Devices. Aachen, Germany: Wiley-Vch, 2003. 1001p.

[3] **KRAUS, J.; MÜLLER-BUSCHBAUM, P.; KUHLMANN,T.;** Confinement effects on the chain conformation in thin polymer films. **Europhysics Letters**. V.49, n°2, P.210-216, 2000.

[4] **MULLER, M.;** Chain conformations and correlations in thin polymer films: A Monte Carlo study. **Journal of Chemical Physics** V.116 P.9930-9938, 2002.

[5] **DÖRING, S.; HERTLEIN, F.; BAYER, B.; MANN, K.;** EUV Reflectometry for thickness and Density Determination of Thin Film Coating. **Applied Physics A**, V.107, P.795-800, 2012.

[6] **MIYAZAKI, T.; NISHIDA, K.; KANAYA,T.;** Thermal Expansion Behavior of Ultrathin Polymer Films Supported on Silicon Substrate. **Physical Review E**, V.69, 2004.

[7] **MONDAL, M. H.; MUKHERJEE, M.; KAWASHIMA, K.; NISHIDA, K.; KANAYA, T.;** Study of Thickness Dependent Density in Ultrathin Water Soluble Polymer Films. **Macromolecules**, V.42, P.732-736, 2009.

[8] **ZHAO, H.; TSUI, O. K. C.; LIU, Z.**; Dispersion Forces Effects in the Instability of Polymer Films. **Solid State Communications**, V.134, P.455-459, 2005

[9] **WU, W. L.; VAN ZANTEN, J. H.; ORTS, W. J.** Film Thickness Dependent Thermal Expansion in Ultrathin Poly(methyl methacrylate) Films on Silicon, **Macromolecules**, n.28, p.771-774,1995.

[10] **REITER, G.**; Dewetting of Thin Polymer Films. **Physical Review Letters**, V.68, n.1, p. 75-80, 1992.

[11] **XUE, L.; HAN, Y.**; Inhibition of Dewetting of thin Polymers Films. **Progress in Material Science**, V.57, P.947-979, 2012.

[12] **CANEVAROLO JR., SEBASTIÃO V.** ; Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 1ªEd. São Paulo, SP: Artiber Editora Ltda, 2002. 183p.

[13] **RAVVE, A.** Principles of Polymer Chemistry. 1ªEd. New York, NY: Plenum Press, 1995. 496p.

[14] **CALLISTER, WILLIAN D.** Materials science and engineering: an introduction. 5ªEd. New York, NY: John Wiley & Sons, 2000. 871p.

[15] **PETRI, D.F.S.**; Characterization of Spin-Coated Polymer Films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V.13,Nº5, 2002.

[16] **SPERLING, L.H.**; Introduction to Physycal Polymer Science. Ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 1986. 439p.

[17] **PIRO, B.; REISBERG, S.; NOEL, V.; PHAM, M.C**; Investigations of the steric effect on electrochemical transduction in a quinone-based DNA sensor. **Biosensor**

**and Bioelectronics**. V. 22, P. 3126-3131, 2007.

[18] **HIEMENS, PAUL C.**; Polymer Chemistry: The basic Concepts. Materials science and engineering: an introduction. 5<sup>o</sup>Ed. New York, NY: Marcel Dekker Inc., 1984. 871p.

[19] **COURTNEY, T.H.**; Mechanical Behavior of Materials. McGraw-Hill Publishing Company, 1990. 710p.

[20] **FAKHRAAI, Z.**; Dynamics of Polymer Thin Films and Surfaces. Waterloo, ON; 2007. A Thesis Presented to the University of Waterloo in Fulfilment of the Thesis Requirement for the Degree of Doctor of Philosophy in Physics, 2007.5

[21] **FRYER, D.S.; PETERS, R.D.; KIM, E.J.; TOMASZEWSKI, J.E.; PABLO, J.J.; NEALEY, P.F.; WHITE, C.C.; WU, W.L.**; Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer Films on Interfacial Energy and Thickness **Macromolecules**, n.34, p.5627-5634, 2001.

[22] **RATHFON, JEREMY M.; COHN, ROBERT W.; CROSBY, ALFRED J.; TEW, GREGORY N.**; Confinement Effects on Chain Entanglement in Free-Standing Polystyrene Ultrathin Films. **Macromolecules**, V. 44, p.5436-5442, 2011.

[23] **JONES, R. L.; KUMAR, S. K.; HO, D. L.; BRIBER, R. M.; RUSSEL, T. P.**; Chain conformation in ultrathin polymer Films. **Nature**, V. 400, p.146-149, 1999.

[24] **KERLE, T.; LIN, Z.; RUSSEL, T. P.**; Mobility of Polymers at the Air/Polymer Interface. **Macromolecules**, V.34, P. 3484-3492, 2001.

[25] **SIRETANU, I.; CHAPEL, J. P.; DRUMMOND, C.**; Substrate Remote Control of Polymer Film Surface Mobility. **Macromolecules**, V.45, P.1001-1005, 2012.

[26] **MONDALI, M. H.; MUKHERJEE M.; KAWASHIMA K.; NISHIDA K.; KANAYA T.** Study of Thickness Dependent Density in Ultrathin Water Soluble Polymer Films, **Macromolecules**, n.42,p. 732-736, 2008.

[27] **D'AMOUR, J.D.; OKOROANYANWU, U.; FRNAK, C. W.;** Influence of Substrate Chemistry on the Properties of Ultrathin Polymers Films. **Microeletronic Engineering**, V.73-74, P. 209-217, 2004.

[28] **ZIEBERT, F.; RAPHAEL, E.;** Dewetting of Thin Polymer Films: Influence of Interface Evolution. **EPL**, V.86, 2009.

[29] **REITER, G.;** Mobility of Polymers in Films Thinner Than Their Unperturbed Size.**Europhysics Letters**, V.23, P. 579-584, 1993.

[30] **KEDDIE, J.L.; JONES, R.A.L; CORY, R. A.;** Interface and Surface Effects on the Glass-transition Temperature in Thin Polymer Films. **Faraday Discussions** v.98,p. 219-230,1994.

[31] **SKARMAN, B.; WALLENBERG, L.R.;** Evaluation For Intermittent Contact Mode AFM Probes By HREM and Usining Atomically Sharp CeO<sub>2</sub> Ridges as Tip Characterizer. **Langmuir**. N°16, P 6267-6277, 2000.

[32] **SIN, Y.; IBRAHIM, K., K.; KOK, Y. P.; ABDUL AZIZ, A.; LIM, K. P.;** Film Thickness Determinaton by Matlab Assisted Ellipsometry. **Solid State Science and Technology**, Vol. 13, N° 1 & 2, P.143-150, 2005.

[33] **SUZER, S.;** Diferencial Charging in X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Nuisance or a Useful Tool?. **Analytic Chemistry**, V.75, P.7026-7029, 2003.

- [34] **ROBINSON, J.W.**; Pratical Handbook of Spectroscopy. Ed 5°.Ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 2000. 871p.
- [35] **TANNENBAUM, R.; HAKANSON, C.; ZENO, A.; TIRRELL, M.**; Spectroscopic Study of the Chemistry at the Cr-PMMA Interface. **Langmuir**, V.18, P.5592-5599, 2002.
- [36] **FRAGALÁ, M.E.; COMPAGNINI, G.; LICCIARDELLO, A.; PUGLISI, O.**; Track Overlap Regime in Ion-Irradiated PMMA. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, V.36, P.655-664, 1998.
- [37] **KANAYA, T.; WATANABE, H.; MIYAZAKI, T.; NISHIDA, T.; YAMANO, H. TASAKI, S.; BUCNALL, D.B.**; Annealing Effects on Thickness of Polystyrene Thin Films as Studied by Neutron Reflectivity. **Polymer Communication**, V.44, P.3769-3773, 2003.
- [38] **KIM, H.; RÜHM, A.; LURIO, L.B.; BASU, J.K.; LAL, J.; LUMMA, D.; MOCHRIE, S.G.J.; SINHA, S.K.**; Surface Dynamics of Polymer Films. **Physics Review Letters**, V.90, N.6 P.068302-1, 2003.
- [39] **KUMAR, R.; ALI, S.A.; SINGH, P.; DE, U.; VIRK, H.S.; PRASAD, R.**; Physical and Chemical Response of 145 MeV Ne<sup>6+</sup> Ion Irradiated Polymethylmethacrylate (PMMA) Polymer. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. V.269, N.6 P. 1755-1759, 2011.
- [40] **FINK, D.; CHADDERTON, L.T.; HOSOI, F.; OMICHI, H.; SASUGA, T.; SCHMOLDT, A.; WANG, L.; KLETT, R.; HILLENBRAND, J.**; Chemical Modification of PMMA by MeV and GeV, light and Heavy Ion Irradiations. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. V.91 P. 146-150, 1994.
- [41] **PIGNARATO, B.; FRAGALÁ, M.E.; PUGLISI, O.**; AFM and XPS Study of Ion Bombarded Poly(Methyl Methacrylate). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. V.131 P. 141-148, 1997.

[42] **KACZMAREK, H.; CHABERSKA, H.;** AFM and XPS Study of UV-irradiated Poly(Methyl Methacrylate) Films on Glass and Aluminum Support. **Applied Surface Science**. V.255 P. 6729-6735, 2009.

[43] **THOMAZ, R.S.; SOUZA, C.T.; PAPALÉO, R.M.;** Influence of Ligth-Ion Irradiation on the Heavy-Ion Track Etching of Polycarbonate. **Applied Physics A**. V.104, P. 1223-1227, 2011.