

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**EXPLORANDO A RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA NA  
MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS: DA DEGRADAÇÃO  
À LITOGRAFIA EUV**

**Guilherme Kretzmann Belmonte**

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre, Abril de 2020

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**EXPLORANDO A RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA NA  
MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS: DA DEGRADAÇÃO  
À LITOGRAFIA EUV**

**Guilherme Kretzmann Belmonte**

Tese realizada sob a orientação do Prof. Daniel Eduardo Weibel, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais

Porto Alegre, Abril de 2020

### CIP - Catalogação na Publicação

Belmonte, Guilherme Kretzmann  
Explorando a Radiação Eletromagnética na  
Modificação Superficial de Polímeros: da Degradação à  
Litografia EUV / Guilherme Kretzmann Belmonte. --  
2020.

172 f.

Orientador: Daniel Eduardo Weibel.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de  
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,  
BR-RS, 2020.

1. Modificação Superficial. 2. Polímeros . 3.  
Radiação Eletromagnética . 4. Degradação. 5.  
Litografia EUV. I. Eduardo Weibel, Daniel, orient.  
II. Título.

## DEDICATÓRIA

“Dedico esse trabalho à minha família, em especial, aos meus pais, Jorge e Valci, que sempre estiveram ao meu lado, dando suporte quando mais precisei e foram os principais incentivadores para que este trabalho fosse finalizado”

## Agradecimentos

Ao meu orientador Daniel Eduardo Weibel que sempre me incentivou desde o princípio, confiou e acreditou no meu trabalho. E também foi paciente para me ouvir quando precisei.

Aos meus colegas de laboratório Andressa Peyrot, Camila Reginatto, Mariana Schaeffer, Matheus Tilton, Nathália Galdino, Gabriela Lando e Suelen Cendron.

Aos grandes amigos que a UFRGS me proporcionou nesses doze anos e que levarei para a vida toda: Felipe Menezes, Thomaz Rangel, Cleverson Moura, Mauro Safir e Eveline Bischoff.

Agradeço à minha imensa família, sem vocês eu não seria quem sou. Amo todos vocês, até os barulhentos!

Agradeço as mães da minha vida, minha madrinha Jussara, tia Velci e tia Elza. E também uma das pessoas que mais cuidou de mim nos últimos anos, minha mãe Leda. Vocês sempre estarão no meu coração com muito amor e carinho!

Aos meus queridos afilhados, vocês enchem meu coração de alegria: Isabela, Malik e Sofia.

Agradeço também a Gabriela Chagas, a minha querida Bibi! Minha irmã de coração, não tenho palavras para te dizer o quanto és importante na minha vida! Muito obrigado por tudo!

Agradeço aos meus avós, vocês sempre estarão comigo!

À minha namorada de longa data, Maria Cirne! Obrigado por todos esses anos ao teu lado, foram anos maravilhosos! Agradeço o seu amor e carinho! Espero que nosso amor fique cada vez mais forte!

Além de dedicar esse trabalho a vocês, quero agradecer mais uma vez a vocês dois, meus pais, Jorge e Valci, vocês são os meus pilares!

## Lista de Trabalhos Gerados

### Artigos publicados e aceitos:

- **BELMONTE, GUILHERME KRETZMANN**; CHARLES, GERMAN; STRUMIA, MIRIAM CRISTINA; WEIBEL, DANIEL EDUARDO. Permanent hydrophilic modification of polypropylene and poly(vinyl alcohol) films by vacuum ultraviolet radiation. Applied Surface Science, v. 382, p. 93-100, 2016.

- MOURA, CLEVERSON\*; **BELMONTE, GUILHERME\***; REDDY, P. GURU; GONSALVES, KENNETH; WEIBEL, DANIEL E. EUV Photofragmentation Study of Hybrid Nonchemically Amplified Resists Containing Antimony as Absorption Enhancer. RSC Adv., 2018, 8, 10930–10938. \*Autores com participação equivalente.

- **BELMONTE, GUILHERME KRETZMANN\***; MOURA, CLEVERSON\*; REDDY, P. GURU; GONSALVES, KENNETH; WEIBEL, DANIEL E. EUV photofragmentation and oxidation of a polyarylene – Sulfonium resist: XPS and NEXAFS study. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2018. \*Autores com participação equivalente.

- MOURA, CLEVERSON A.S.; **BELMONTE, GUILHERME K.**; SEGALA, MAXIMILIANO; GONSALVES, KENNETH E.; WEIBEL, DANIEL E. Polarization Dependence in the Carbon K-Edge Photofragmentation of MAPDST Photoresist: An Experimental and Theoretical Study. The Journal of Physical Chemistry C. 2018.

### Apresentação de trabalho/congresso:

- **BELMONTE, G.K.**; MOURA, C.A.S; WEIBEL, D.E; UV-Assisted Surface Modification of PBAT Films Prepared By Casting and Electrospinning for Biomedical Applications. In: 9<sup>th</sup> Latin American Congress on Artificial Organs and Biomaterials. 13th Congress of the Latin American Society on Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering), Foz dolguaçu-PR 2016.

- MENEZES, F. C.; **BELMONTE, G. K.**; SOARES, R. M. D. ;. Efeito do Alinhamento de Nanofibras de PCL/GELATINA. In: 9th Latin American Congress on Artificial Organs and Biomaterials (13th Congress of the Latin American Society on Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering), 2016, Foz do Iguaçu - PR. Efeito do Alinhamento de Nanofibras de PCL/GELATINA, 2016.
- **BELMONTE, G. K.**; PEYROT, A.; WEIBEL, D. E. . Fabrication of Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanofibers from poly(butylenes adipate-co-terephthalate)/P25 Nanocomposite. Application in Photocatalysis. In: 3rd Brazilian Conference on Composite Materials, 2016, Gramado. 3rd Brazilian Conference on Composite Materials, 2016.
- MOURA, C.A.S; WEIBEL, D. E; **BELMONTE, G. K.**; GONSALVES, K. E.; SEGALA,M.; Selective Fragmentation of MAPDST Films by Synchrontron Radiation: a Combined XPS, NEXAFS and Theoretical Study. XV Brazil MRS Meeting, Campinas-SP, 2016.
- **BELMONTE, G. K.**; PEYROT, A.; DUARTE, C. B. ; WEIBEL, D. E. . Preparation of TiO<sub>2</sub> Nanofibers by Electrospinning from Poly(Butylene Adipate co-terephthalate)/P25 Nanoparticules Nanocompisisites. In: XV Brazil MRS Meeting, 2016, Campinas - SP. XV Brazilian MRS Meeting Program book (SBPMat) / Sociedade Brasileira de Materiais, 2016.
- PEYROT, A.; **BELMONTE, G. K.** ; WEIBEL, D. E. . Photocatalytic degradation of dyes by electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers. In: XVI Brazil MRS Meeting - SBPMat, 2017, Gramado. XVI Brazil MRS Meeting - SBPMat, 2017.
- **BELMONTE, G. K.**; MOURA, C. A. S. ; REDDY, P. G. ; GONSALVES, KENNETH E. ; WEIBEL, D. E. . Photodynamic EUV study of photoresists using synchrotron radiation. In: XVI Brazil MRS Meeting - SBPMat, 2017, Gramado. XVI Brazil MRS Meeting - SBPMat, 2017.
- **BELMONTE, GUILHERME KRETZMANN**; MENEZES, F. C. ; PEYROT, A. ; SIMON, D. A. ; CHAGAS, G. R. ; WEIBEL, D. E. . UV Treatment Induce Grafting on Synthetic 3D-Printed Polymer. In: Journées Méditerranéennes des Jeunes Chercheurs - 6th Mediterranean Young Researchers Days, 2018, Marseille, France. 6th Mediterranean Young Researchers Days, 2018.
- **BELMONTE, GUILHERME KRETZMANN**; MENEZES, F. C. ; PEYROT, A. ; SIMON, D. A. ; CHAGAS, G. R. ; WEIBEL, D. E. . Surface Modification of 3D-Printed PBAT by Ultraviolet Radiation. In: 4th International Conference on Bioinspired and

Biobased Chemistry and Materials (N.I.C.E. Conference 2018), 2018, Nice, France, 2018 Book, 2018.

- Menezes, F. C.; **Belmonte, G. K.**; Reginatto, C. L.; Trindade, F. G.; Moura, D. J.; Weibel, D. E. e Soares, R. M. D. Avaliação de viabilidade celular e índice de danos em protótipos poliméricos obtidos por impressão 3D. In: XV Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, 2019, Bento Gonçalves.

#### **Organização de eventos e congressos:**

- WEIBEL, D. E.; DIAS, J. F.; GALLAND, G. B.; SANTOS, M. J. L.; SOARES, R. M. D.; JACQUES, R. A.; NACHTIGALL, S. M. B.; MOURA, C. A. S.; LANDO, G. A.; **BELMONTE, G. K.**; MENEZES, F. C.; FERREIRA, V. ; PAVOSKI, G. ; ZANOTTO, G. M. . 1º Encontro Multidisciplinar em Ciência de Materiais. 2016.

- WEIBEL, D. E. ; TAKIMI, A. S. ; SANTOS, M. J. L. ; RODRIGUES, R. D. S. B. ; SOARES, R. M. D. ; FERNANDES, A. N. ; KNORNSCHILD, G. H. ; DICK, L. F. P. ; COTTA, M. A. ; BALZARETTI, N. M. ; LIGABUE, R. A. ; **BELMONTE, G. K.** . XVI Brazil MRS Meeting. 2017. (Congresso).

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	24
<b>2.1. MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS</b> .....	24
2.1.1. Tratamento Superficial de Polímeros por Plasma .....	24
2.1.2. Tratamento Superficial por Descarga de Corona.....	30
2.1.3. Tratamento Superficial por Chama .....	33
2.1.4. Tratamento Superficial por via Química.....	34
2.1.5. Tratamento Superficial por Ozônio.....	36
2.1.6. Tratamento Superficial por Radiação Eletromagnética .....	39
<b>2.2. TÉCNICAS DE TRANSFORMAÇÃO DE POLÍMEROS</b> .....	43
2.2.1. Revestimento – <i>Casting</i> .....	43
2.2.2. Revestimento Rotacional – <i>Spin Coating</i> .....	45
2.2.3. Técnicas de Formação de Fibras.....	47
2.2.4. Impressão 3D.....	52
2.2.5. Extrusão e Moldagem por Injeção .....	55
<b>2.3. DEGRADABILIDADE DE POLÍMEROS EM AMBIENTES AQUÁTICOS</b> ..	58
<b>2.4. FOTORRESISTENTES PARA LITOGRAFIA DE ULTRAVIOLETA EXTREMO</b> .....	62
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	66
<b>3.1. LISTA DE MATERIAIS</b> .....	66
<b>3.2. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS</b> .....	66
<b>3.3. FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL COM RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA</b> .....	68
<b>3.4. CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DOS MATERIAIS</b> .....	69
3.4.1. Ângulo de Contato em Água ( <i>water contact angle – WCA</i> ) .....	69
3.4.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no modo de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) .....	70
3.4.3. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X ( <i>X Ray Photoelectron Spectroscopy</i> ) .....	70
3.4.4. Espectroscopia de Absorção de Raios X ( <i>Near Edge X Ray Photoelectron Spectroscopy – NEXAFS</i> ).....	71
3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	71
<b>3.5. ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO EM ÁGUA DO MAR ARTIFICIAL E ÁGUA DEIONIZADA</b> .....	71

<b>4. RESULTADO E DISCUSSÕES</b> .....	73
<b>4.1. FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL DE ESTRUTURAS DE PBAT PRODUZIDAS POR IMPRESSÃO 3D UTILIZANDO RADIAÇÃO UV</b> .....	75
4.1.1. Efeito da Modificação Superficial na Degradação do PBAT em Ambiente Úmido .....	84
<b>4.2. FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL DO PP UTILIZANDO RADIAÇÃO VUV</b> .....	90
<b>4.3. ESTUDO DA FOTO FRAGMENTAÇÃO DE POLÍMEROS POR EUV</b> .....	96
4.3.1. Estudo da fotofragmentação do PAS.....	96
4.3.2. Estudo da fotofragmentação do MAPDST-MAPDSA contendo antimônio como centro absorvedor EUV .....	103
4.3.3. Estudo da fotofragmentação do MAPDST-co-ADSM contendo estanho como centro absorvedor EUV .....	111
4.3.4. Aplicações em Processos Litográficos.....	122
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	126
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	131
<b>7. ANEXO</b> .....	159

## Lista de Figuras

Figura 1. Esquema geral de sistema de plasma de placas paralelas.....	25
Figura 2. Esquema dos processos que podem ocorrer nas superfícies poliméricas ao se utilizar plasma. Adaptado de Wertheimer <sup>94</sup> . ....	27
Figura 3. Fotografia (1/1000 s) entre uma descarga de corona e um plasma <sup>68</sup> . ....	28
Figura 4. Equipamento industrial utilizado para descarga de corona <sup>96</sup> .....	30
Figura 5. Esquema de um equipamento por descarga de corona de rolo no tratamento superficial de filmes poliméricos. Adaptado de Chan <sup>44</sup> .....	32
Figura 6. Equipamento para modificação superficial por chama <sup>68</sup> .....	34
Figura 7. Mecanismo de oxidação do polipropileno por tratamento por chama. Adaptado de Garbassi <i>et al</i> <sup>99</sup> . ....	34
Figura 8. Sistema de extrusão utilizando ozônio para melhorar adesão <sup>68</sup> .....	36
Figura 9. Níveis de energia quantizados em um processo de excitação eletrônica. ....	40
Figura 10. Possíveis transições eletrônicas de compostos orgânicos.....	41
Figura 11. Esquema dos processos de produção de filmes poliméricos pelo método de revestimento.....	44
Figura 12. Esquema ilustrativo da formação de filmes em formatos de favos de mel pelo método <i>breath</i> , bem como a SEM de filmes de “favo de mel” de poliestireno <sup>127</sup> . ....	45
Figura 13. Esquema ilustrativo da preparação de um filme fino por revestimento rotacional.....	46
Figura 14. Esquema representativo de um sistema de fiação por jato de ar <sup>151</sup> . ....	50
Figura 15. Equipamento de rotofiação produzido pela FibeRio - Cyclone™ L1000M. <sup>158</sup> .....	51
Figura 16. Esquema adaptado da produção de um objeto em 3D por modelagem de deposição por fusão <sup>159</sup> . ....	53
Figura 17. Estruturas de impressão 3D de diferentes materiais <sup>170</sup> . (A) Imagem (Topo) Estrutura do <i>scaffold</i> de hidroxiapatita (HA) de 50% em peso, (inferior) imagem MEV do poro e partículas cerâmicas circundantes <sup>174</sup> ; (B) (Topo) imagem óptica da estrutura do <i>scaffold</i> de PLA, (inferior) imagem inclinada de MEV das camadas do <i>scaffold</i> de PLA <sup>175</sup> ; (C) Imagem de fluorescência de rede de quatro camadas impressa por deposição sequencial de quatro tintas de polidimetil siloxano (PDMS), cada uma tingida com um fluoróforo diferente <sup>176</sup> ; (D) Hidrogel à base de polietileno glicol (PEG) com gelatina (15 mm x 15 mm), barra de escala da estrutura inferior, 500 μm <sup>177</sup> ; (E) Imagem de uma rede vazada de gotículas lipídicas em forma de esfera (impressa no interior da solução aquosa). Barra de escala, 200 μm <sup>178</sup> . ....	54
Figura 18. Esquema de uma extrusora de rosca simples <sup>180</sup> .....	56
Figura 19. Esquema simplificado de quatro etapas do processo por moldagem por injeção. (a) estágio na qual o molde é fechado e preenchido com polímero fundido; (b) fase onde material adicional é empurrado para dentro do molde; (c) etapa de resfriamento (plastificação); e (d) abertura do molde e ejeção da peça.....	58
Figura 20. Reação hidrolítica do PBAT. Adaptado de Muthuraj, R. <i>et al</i> <sup>203</sup> . ....	61
Figura 21. Esquema geral do processo de litografia (positivo e negativo) <sup>208</sup> . ....	63

Figura 22. Fluxograma das técnicas de transformação dos polímeros utilizadas.....	67
Figura 23. Fluxograma utilizado na funcionalização superficial por radiação eletromagnética.....	69
Figura 24. Esquema dos ensaios de degradação de diferentes substratos de PBAT, impressão 3D, fibras eletrofiadas* e <i>casting</i> * antes e após irradiação UV em sistemas abióticos: água do mar artificial e água deionizada. *Amostras produzidas e caracterizadas em trabalho anterior <sup>216</sup> .....	72
Figura 25. Esquema representativo geral do trabalho a partir dos polímeros utilizados, bem como os processos de transformação, modificações superficiais e aplicações dos polímeros utilizados.....	75
Figura 26. Estrutura molecular do copoliéster PBAT e os monômeros que à constituem.....	76
Figura 27. Ilustração das estruturas do PBAT em diferentes estágios de processamento. (A) pellet comercial, (B) filamento produzido por extrusão (1,75 ± 0,03 mm de espessura), (C) paralelepípedo fabricado pela impressora 3D e utilizado nas caracterizações (1 cm x 1 cm x 1 mm), (D) estrutura com canais produzida pela impressora 3D.....	77
Figura 28. Variação do ângulo de contato em água em função do tempo de irradiação UV dos substratos de PBAT-3D. No topo, à direita, é mostrado um esquema da observação da gota de água em relação aos padrões lineares produzidos pela impressora 3D, bem como a vista superior um substrato 3D do PBAT.....	78
Figura 29. Espectros de FTIR-ATR das amostras de PBAT (impressão 3D) não irradiada e irradiada em diferente tempos de tratamento (5, 40 e 90 min).....	79
Figura 30. Concentração relativa (%) do C 1s e do O 1s da superfície das amostras de PBAT preparadas por impressão 3D em função do tempo de irradiação, bem como da razão [O 1s]/[C 1s] obtida a partir da concentração relativa (dados plotados a partir dos espectros de XPS de varredura dispostos no Anexo Fig. A1).....	80
Figura 31. Espectros de XPS de alta resolução do C 1s das amostras preparadas por impressão 3D antes e após diferentes tempos de irradiação UV.....	81
Figura 32. Esquema das possíveis reações fotoquímicas do PBAT <sup>35</sup> .....	82
Figura 33. Imagens de MEV das superfícies das amostras de PBAT produzido por impressão 3D antes e após tratamento UV. (i) e (ii) antes do tratamento; (iii) e (iv), 15 min de tratamento; (v) e (vi), 40 min de tratamento; (vii) e (viii), 90 min de tratamento.....	84
Figura 34. Percentual de perda de massa, de filmes de PBAT preparados por <i>casting</i> , em diferentes tempos de irradiação UV. O tempo de imersão das amostras foi de até 24 semanas. (A) imerso em água deionizada; (B) imerso em água do mar artificial.....	86
Figura 35. Percentual de perda de massa, de filmes de PBAT eletrofiados, em diferentes tempos de irradiação UV. O tempo de imersão das amostras foi de até 24 semanas. (A) imerso em água deionizada; (B) imerso em água do mar artificial.....	88
Figura 36. Percentual de perda de massa, de peças de PBAT preparados por impressão 3D, em diferentes tempos de irradiação UV. O tempo de imersão das amostras foi de até 24 semanas. (A) imerso em água deionizada; (B) imerso em água do mar artificial.....	89

Figura 37. Dependência do WCA em função do tempo de envelhecimento (dias) para amostras de PP tratados por 30 min com radiação VUV. O quadro no topo, à direita, mostra a relação do WCA com o tempo de tratamento VUV (min). .....	91
Figura 38. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PP não tratados e tratados com VUV durante 30 min em atmosfera de N <sub>2</sub> . Após, os filmes irradiados foram expostos ao ar. ....	91
Figura 39. Espectros de varredura de XPS das amostras de PP não tratado e tratado com VUV durante 30 min. Após o tratamento VUV, a amostra foi exposta ao ar.....	92
Figura 40. XPS de alta resolução do C 1s da amostra de PP não tratada (a) e tratada com VUV durante 30 min em atmosfera N <sub>2</sub> (b). Após irradiação PP foi exposto ao ar. Por fim, após tratamento VUV, a amostra foi funcionalizada com estireno (c). .....	93
Figura 41. Comportamento da gota de água em filmes de PP comercial não tratados e tratados com VUV por 30 min em atmosfera de N <sub>2</sub> e funcionalizados com estireno. Após a irradiação das amostras, os filmes foram expostos a oxigênio puro. (i) Esquema ilustrativo da máscara utilizada no experimento, onde (a) corresponde a área irradiada e (b) a área não irradiada; (ii) Filme de PP comercial sem tratamento VUV; (iii) Filme de PP comercial com tratamento VUV por 30 min; (iv) Filme de PP comercial com tratamento VUV por 30 min e funcionalizado com estireno. ....	93
Figura 42. Espectro de NEXAFS da borda K do carbono dos filmes de PP comercial não tratado e tratado com radiação VUV por 30 min em atmosfera inerte de N <sub>2</sub> . Após a irradiação, as amostras foram expostas a atmosfera oxidante e imersas em estireno por 30 min.....	95
Figura 43. Percentual da variação da composição elementar (medidas por XPS) do PAS não tratado e tratado de acordo com o tempo de irradiação. Energia de excitação: 103, 5 eV. Dentro do gráfico, margem superior direita, observa-se a composição química do PAS. Dados obtidos a partir dos espectros de varredura de XPS (Anexo Fig. A2). .....	97
Figura 44. Espectros de NEXAFS da borda K do carbono: (A) filmes de trifluorometanosulfonato de potássio sem tratamento e com tratamento SR por 5 min. (B) Filmes de PAS sem tratamento e com tratamento SR por 1, 2,5, 5, 10 e 15 min. Energia de excitação de 103,5 eV.....	98
Figura 45. Espectros de alta resolução de XPS do C 1s dos filmes de PAS, antes e após tratamento SR (1, 2,5, 5 e 10 min). Energia de excitação 103,5 eV. ....	99
Figura 46. Espectros de alta resolução de XPS do S 2p dos filmes de PAS, antes e após tratamento SR (1, 2,5, 5 e 10 min). Energia de excitação 103,5 eV. ....	100
Figura 47. Espectros de NEXAFS da borda K do oxigênio dos filmes de PAS antes e após tratamento SR. Energia de excitação: 103,5 eV. No quadro, a ampliação da região corresponde a transição O 1s → π <sup>*</sup> <sub>O=C</sub> . .....	102
Figura 48. Composição química superficial após irradiação a 103,5 eV e oxidação do PAS. Dados dos ajustes dos espectros de XPS de alta resolução do O 1s. ....	103
Figura 49. Espectros de NEXAFS da borda K do carbono, K do oxigênio e L do enxofre do MAPDST-MAPDSA. ....	104
Figura 50. Espectros de XPS de alta resolução do C 1s, O 1s, S 2p e F 1s do MAPDST-MAPDSA. ....	105

Figura 51. Dependência elementar relativa do percentual da concentração atômica do MAPDST-MAPDSA sem tratamento e após diferentes tempos de irradiação. Energia de excitação 103,5 eV. Dados retirados dos espectros de varredura do XPS (Anexo Fig. A5). A concentração de Sb foi multiplicada por 10 para melhorar a apresentação. ....	106
Figura 52. Espectros de NEXAFS da borda K do carbono: (A) filmes finos de trifluormetanosulfonato de potássio sem e após 5 min de irradiação. (B) Filmes de MAPDST-MAPDSA sem tratamento e irradiados por 1, 5 e 15 min. Energia de excitação 103,5 eV. ....	107
Figura 53. Espectros de XPS de alta resolução (S 2p) do MAPDST-MAPDSA antes e após irradiação (1, 5 e 15 min). Energia de excitação de 103,5 eV. ....	108
Figura 54. Espectro de NEXAFS da borda L do enxofre do MAPDST-MAPDSA antes e após irradiação a 103,5 eV. ....	110
Figura 55. Espectros de XPS de alta resolução do F 1s (A) e O 1s (B) dos filmes de MAPDST-MAPDSA antes e após 1, 5 e 15 min de irradiação a 103,5 eV. ....	111
Figura 56. Dependência da concentração relativa elementar dos filmes fotorresistentes MAPDST-co-ADSM antes e após irradiação a 103,5 eV. Após irradiação, foram expostos a atmosfera oxidantes. Os dados foram obtidos a partir dos espectros de varredura com energia de excitação a 728 eV. Concentração relativa do Sn 3d e F 1s foram multiplicadas pelos valores indicados na figura. Ao lado direito, a molécula do MAPDST-co-ADSM. ....	112
Figura 57. Composição elementar de XPS antes e após tratamento EUV dos filmes fotorresistentes MAPDST-co-ADSM irradiados a 103,5 eV por 300 s calculados por energia cinética similar de fotoelétrons (ver texto). Para os cálculos dos espectros de XPS foram selecionados as seguintes energias de excitação: 728 eV (C 1s e S 2P); 940 eV (O 1s e Sn 3d) e 1026 eV (F 1s). Devido à falta da calibração (RSFs) para energia cinética fotoelétrica constante, a soma da composição elementar relativa dos filmes irradiados é diferente de 100%. ....	115
Figura 58. Espectros de XPS de alta resolução do C 1s dos filmes de MAPDST-co-ADSM antes e após irradiação a 103,5 eV em diferentes tempos de tratamento. Energia de excitação de 728 eV. Intensidade relativa do CF <sub>3</sub> foi multiplicada pelos valores indicados para uma apresentação mais clara. ....	116
Figura 59. Espectros de XPS de alta resolução do F 1s dos filmes de MAPDST-co-ADSM antes e após irradiação à 103,5 eV. Energia de excitação a 728 eV. ....	118
Figura 60. Espectros de XPS de alta resolução da região do Sn 3d dos filmes do MAPDST-co-ADSM antes e após irradiação em diferentes tempos a 103,5 eV. Energia de excitação de 728 eV. ....	119
Figura 61. Espectros de NEXAFS da borda K do carbono antes e após irradiação dos filmes do MAPDST-co-ADSM em diferentes tempos de tratamento à 103,5 eV. ...	120
Figura 62. Espectros de NEXAFS da borda L do enxofre antes e após irradiação EUV a 103,5 eV por 300 s. O fitting foi realizado utilizando software ATHENA <sup>217</sup> . ....	122
Figura 63. Padrões formados pela exposição EUV do fotorresistente MAPDST-MAPDSA: (a) imagem FE-SEM dos padrões das linhas isoladas de 20, 25, 30 e 35	

nm com ciclos de trabalho de 1:5; (b) imagem AFM de linhas de 20, 25 e 30 nm com padrões L/5S (linha/espaco)..... 124

Figura 64. Microscopias de elétrons secundários dos padrões do fotorresistente MAPDST-co-ADSM. (a) EBL - padrão da linha ~14 nm com dose de 650  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . (b) HIBL – padrão da linha 12 nm sob dose de 50,6 pC/cm. Barra: 200 nm..... 125

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Medidas de WCA dos filmes de PP comercial e dos substratos de PP injetado tratados com VUV durante 30 min e imergidos em estireno (ST). .....	94
Tabela 2. Quantificação da composição elementar dos filmes comerciais de PP por XPS das amostras não tratadas, 30 min de tratamento VUV e tratadas por 30 min e funcionalizadas com estireno (ST). Os filmes de PP comerciais foram recebidos com tratamento superficial prévio por corona e um caráter hidrofóbico permanente foi observado ( $WCA = 89^\circ$ ).....	95
Tabela 3. Composição química superficial dos filmes do PAS antes e após irradiação em 103,5 eV. Após irradiação, as amostras foram oxidadas em atmosfera de O <sub>2</sub> puro. A tabela foi montada com base nos dados dos espectros de XPS de alta resolução do S 2p da Figura 46. ....	101
Tabela 4. Concentrações percentuais atômicas relativas dos filmes fotorresistentes MAPDST-co-ADSM antes e após tratamento EUV em função da energia de excitação de XPS. Energia de irradiação: 103,5 eV. Tempo de irradiação: 300 s. Após irradiação, as amostras foram expostas a atmosfera oxidante. ....	113

## RESUMO

Os polímeros são empregados nos mais diversos setores, desde bens de consumo, sejam eles duráveis ou não, até aplicações de maior exigência tecnológica, como no processamento de semicondutores. Os polímeros estão intrinsecamente relacionados ao aumento significativo do conforto e da qualidade de vida das últimas décadas. Além disso, as suas notáveis características mecânicas, térmicas e fácil processabilidade, além do baixo custo, ofertam aos polímeros uma ampla variedade de aplicações. Contudo, as características superficiais inadequadas dos polímeros, por vezes, acabam por inviabilizar as suas potencialidades. Nesse sentido, o presente trabalho visa a explorar a radiação eletromagnética na modificação superficial de polímeros desde aplicações que envolvam processos de degradação, até aplicações de cunho tecnológico como na indústria microeletrônica. Desta maneira, o conhecimento das estruturas poliméricas permitiu a escolha apropriada da radiação de trabalho. Estruturas fabricadas por impressão 3D, do poliéster biodegradável PBAT, foram modificadas com radiação UV, devido à presença de grupos cromóforos. O tratamento UV da superfície proporcionou aumento da molhabilidade anisotrópica ao material. Além disso, também foi avaliado o efeito dessa modificação em outros substratos de PBAT, *casting* e fibras, na degradação em água do mar artificial e água deionizada. Os resultados indicaram que o tratamento UV proporcionou maior degradação dos substratos de PBAT, em especial das fibras, bem como maior degradação em um ambiente salino. A radiação VUV foi escolhida para a modificação superficial do PP, uma vez que o PP não apresenta em sua formulação química cromóforos UV. Dessa maneira, características hidrofílicas permanentes foram estabelecidas e preservadas mesmo após oito meses da irradiação VUV. A fotofragmentação de polímeros com potencial utilização como fotorresistente na litografia EUV (PAS, MAPDST-MAPDSA e MAPDST-co-ADSM) foram irradiados à 103,5 eV. Os filmes apresentaram distintos processos de fotodegradação frente à radiação EUV. Além disso, a incorporação de metais pesados no fotorresistente se mostrou como uma excelente fonte de absorção da radiação EUV. Por fim, o presente estudo mostra o potencial da radiação eletromagnética na modificação superficial de polímeros para diferentes aplicações.

**Palavras-chave:** radiação eletromagnética, UV, VUV e EUV; fotofragmentação, modificação superficial; polímero; impressão 3D; poli(butileno adipato co-tereftalato); polipropileno; PAS; MAPDST-MAPDSA; MAPDST-co-ADSM

## ABSTRACT

Polymers are used in the most diverse sectors, from consumer goods, durable or not, to applications of greater technological demand, such as in the manufacture of semiconductors. Polymers are intrinsically related to the significant increase in comfort and quality of life in recent decades. In addition, their good mechanical, thermal characteristics, easy processability, and low-cost offer to polymers a wide range of applications. However, the improper surface characteristics of polymers could limit their potential uses. In this sense, the present work aims to explore the electromagnetic radiation in the surface modification of polymers, from applications involving degradation process to the application of a technological nature, such as in the microelectronic industry. In this way, the knowledge of the polymeric structures allowed the appropriate choice of the working radiation. PBAT structures manufactured by 3D printing, a biodegradable polyester, were modified with UV radiation, due to the presence of UV chromophore groups in its chemical formulation. The UV treatment of the surface provided an increase in the anisotropic wettability. In addition, the effect of this UV modification on other PBAT substrates, casting, and fibers, on degradation in artificial seawater and deionized water was also evaluated. The results indicated that the UV treatment provided greater degradation of the PBAT substrates, especially in the case of the fibers, as well as greater degradation in a saline environment. VUV radiation was chosen for the surface modification of the polypropylene, since it does not have UV chromophores in its chemical formulation. Permanent hydrophilic characteristics were established and preserved even after eight months of VUV radiation. The photofragmentation of the polymers with potential use as a resist in Extreme UV (EUV) lithography (PAS, MAPDST-MAPDSA e MAPDST-co-ADSM) were irradiated at 103,5 eV. The resist films showed different photodegradation processes when the EUV radiation was used. Additionally, the incorporation of heavy metals in the resist formulation proved to be an excellent EUV absorption enhancer. Finally, the present study showed the potential of electromagnetic radiation in the surface modification of polymers for different applications.

**Keywords:** electromagnetic radiation, UV, VUV and EUV; photofragmentation; surface modification; polymer; 3D printing; poly(butylene adipate co-terephthalate); polypropylene; PAS; MAPDST-MAPDSA; MAPDST-co-AD

## 1. INTRODUÇÃO

Os polímeros têm sido amplamente empregados em diversos setores, substituindo materiais tradicionais como metais, madeira, vidro, couro, cerâmicos, entre outros<sup>1</sup>. Eles se tornaram umas das commodities essenciais para o considerável aumento do conforto e da qualidade de vida, além de estarem presentes em praticamente todos os setores das indústrias. De maneira geral, eles possuem características atrativas frente a outros materiais, como boa processabilidade, baixa densidade, isolantes elétricos e térmicos, baixa permeabilidade a vapores, entre outras<sup>2</sup>. Dessa forma, são de interesse para serem utilizados em diversas aplicações, como revestimentos, adesivos, materiais de engenharia, estruturais, embalagens, roupas, compósitos, etc<sup>1,2</sup>.

Os polímeros, de modo geral, podem ser categorizados quanto às técnicas de transformação. Dessa forma, diversas técnicas conhecidas podem ser citadas: extrusão<sup>3</sup>, injeção<sup>4</sup>, laminação<sup>5</sup>, revestimento rotacional (*spin coating*)<sup>6</sup>, eletrofiação (*electrospinning*)<sup>7</sup>, revestimento (*casting*)<sup>8</sup>, entre outras. As técnicas de transformação de polímeros são regularmente estudadas e aprimoradas, por conseguinte, novas técnicas são desenvolvidas. A técnica de impressão 3D, embora tenha sido concebida em 1984 por Charles W. Hull<sup>9</sup> em uma patente conhecida por "*Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography*" com o objetivo da produção de protótipos tridimensionais por estereolitografia, vem sendo há pouco considerada como a nova revolução da indústria<sup>10</sup>. Recentemente, diversas outras impressoras de produção de objetos 3D foram desenvolvidas de acordo com as características desejadas para cada material<sup>11-13</sup>. Um dos campos com maior aplicação desses materiais, por exemplo, está na área médica com o desenvolvimento de biomateriais que vão desde próteses<sup>14</sup> até materiais mais sofisticados que mudam suas características quando submetidos a estímulos externos<sup>11</sup>. Em 2013, a indústria de impressão 3D estava estimada em 700 milhões de dólares, com apenas 11 milhões de dólares para aplicações médicas, menos de 2 %. Em 10 anos, o crescimento para a indústria de impressão 3D é projetado em 8,9 bilhões de dólares, sobre os quais 1,9 bilhão de dólares para área médica, representando mais de 21 % do mercado<sup>13</sup>.

Os polímeros também podem ser classificados quanto a sua origem: naturais ou sintéticos<sup>15</sup>. Polímeros naturais possuem propriedades mecânicas inadequadas, além das disponibilidades produtivas serem, por vezes, fatores limitantes para determinados fins<sup>16,17</sup>. Por se tratar de um produto proveniente de fontes naturais, contaminantes são frequentes, acarretando em custos extras de purificação<sup>18,19</sup>. Alternativamente, polímeros provenientes de fontes sintéticas são amplamente produzidos, facilmente modificáveis, devido às rotas de produção bem conhecidas, além de observarem boas propriedades mecânicas<sup>16,17</sup>. Todavia, suas propriedades hidrofóbicas superficiais limitam interações com outros meios, desfavorecendo certas aplicações<sup>20,21</sup>.

O polipropileno (PP), polímero de origem sintética, é uma commodity amplamente utilizada na indústria e no cotidiano. Suas excelentes propriedades mecânicas e fácil processabilidade, conferem ao PP, uma série de aplicações. Contudo, as características hidrofóbicas superficiais do PP, resultado da baixa energia livre de superfície, interferem na sua utilização em revestimentos, impressões, tintas e metalização, por exemplo<sup>20,22</sup>. Adicionalmente, o uso de polímeros como o PP vem sendo discutido quanto aos problemas ambientais gerados, associados, principalmente, aos elevados tempos de degradação. Ademais, o PP apresenta propriedades superficiais hidrofóbicas típicas de polímeros sintéticos que impossibilitam uma interação adequada com outros meios, prejudicando seu emprego em outras finalidades<sup>23,24</sup>.

Por outro lado, o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um polímero sintético biodegradável<sup>25</sup>. Os polímeros classificados como biodegradáveis vem chamando atenção nas últimas décadas<sup>26-30</sup>. Segundo a ASTM D5488-94d e a norma Europeia 13432, biodegradabilidade significa “ser capaz de se decompor em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos e biomassa”<sup>15</sup>. O PBAT é amplamente utilizado na agricultura<sup>31</sup>. O seu uso vem sendo investigado para aplicação em embalagens alimentícias<sup>32</sup> e, recentemente, como biomaterial temporário<sup>23,33</sup>. Ademais, por ser um copoliéster 100% compostável, fatores bióticos como a taxa de biodegradação em ambientes ricos em microrganismos, caso dos solos, são amplamente estudadas<sup>25,34,35</sup>. Para um material ser considerado compostável, ele deve, além de possuir inerente característica de biodegradabilidade, se desintegrar facilmente em um ambiente de compostagem e possuir ausência de

ecotoxicidade após decomposição<sup>25</sup>. Contudo, o PBAT que apresentam boa biodegradabilidade em solo, não apresentam o mesmo comportamento em ambientes aquáticos<sup>36</sup>. Os ambientes aquáticos representam cerca 70% da superfície do planeta, em especial constituído pelos oceanos<sup>37</sup>. Consequentemente, grande parte do lixo produzido acaba sendo destinado para esses locais. Além disso, fatores abióticos como salinidade, pH, temperaturas, entre outros, influenciam diretamente em fatores bióticos e representam uma importante fração da degradação dos polímeros<sup>35,38,39</sup>. Contudo, os mecanismos de degradação de poliésteres ocorrem inicialmente na superfície<sup>40-42</sup>. Consequentemente, a superfície hidrofóbica do PBAT poderia comprometer uma interação adequada com os ambientes aquáticos, desestimulando a degradação do mesmo<sup>43</sup>.

As propriedades superficiais são muito importantes no desenvolvimento de novos materiais. Conhecer essas propriedades possibilita proporcionar um contato adequado imediato com outros meios. A modificação superficial em polímeros tem sido explorada para garantir uma série de novas características, tais como o aumento da energia livre de superfície, aumento da hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade, inserção de grupos funcionais adequados para interações específicas, aumento da condutividade elétrica superficial, entre outras<sup>44-48</sup>. Ao longo dos anos, diversas foram as técnicas desenvolvidas de modificação superficial de polímeros, tais como o tratamento com chama<sup>49,50</sup>, plasma<sup>51,52</sup>, corona<sup>53,54</sup>, química<sup>55,56</sup>, além de tratamentos envolvendo radiação eletromagnética ultravioleta (UV)<sup>57,58</sup>, ultravioleta de vácuo (VUV)<sup>59,60</sup> e radiação sincrotron (SR)<sup>61</sup>.

A utilização da radiação eletromagnética na modificação superficial de polímeros pode ser uma alternativa interessante quando comparada a outras técnicas extensivamente exploradas, por exemplo, plasma e feixe de íons, uma vez que os instrumentos de trabalho são menos complexos e, por vezes, não necessitam de operação à vácuo<sup>62,63</sup>. Além disso, a modificação utilizando radiação eletromagnética é versátil a quaisquer polímeros, pois basicamente depende da escolha apropriada do comprimento de onda de trabalho que, também influencia na extensão da modificação superficial<sup>64</sup>. As fontes empregadas podem ser de elevadas energias, como raios X e raios gama, geralmente são não seletivas quanto às espécies formadas e produzem diversas moléculas ionizadas e excitadas ao longo da sua trajetória<sup>44</sup>. Aditivamente, os custos de geração e de segurança são elevados, devido às altas energias

empregadas<sup>44</sup>. Uma alternativa está associada às radiações de menor energia, por exemplo, UV e VUV que estão estritamente relacionados à modificação da superfície e não carecem de equipamentos complexos para operação<sup>59,65</sup>.

Outro importante setor que envolve a modificação de polímeros utilizando radiação eletromagnética, é a fotolitografia. A fotolitografia convencional utiliza a radiação eletromagnética para formação de padrões em escalas pré-estabelecidas ao irradiar um material fotossensível através de uma máscara<sup>66</sup>. Essa técnica permitiu a construção de circuitos integrados cada vez mais densos, uma vez que a redução do tamanho dos recursos permite um melhor processamento dos dados, bem como uma maior eficiência energética. Por conseguinte, a quantidade de transistores em um circuito integrado vem dobrando a cada dois anos nas últimas cinco décadas, guiados pela Lei de Moore<sup>67</sup>. Contudo, à medida que os transistores diminuem, novos desafios são impostos de tal forma que as novas escalas nanométricas sugeridas para os transistores, esbarram em muitos problemas práticos<sup>67</sup>. A Nova Geração de Litografia recomenda a utilização do UV extremo (13,5 nm ~ 92 eV), uma vez que a resolução da atual tecnologia é restringida pelo limite de difração. Todavia, vários desafios são inerentes ao adotar a nova fotolitografia EUV: toda a operação deve ser mantida sob sistema evacuado; a geração dos fótons EUV são custosos; a parte óptica deve adotar sistema refletivo, pois os fótons EUV são facilmente absorvíveis, e novos fotorresistentes devem ser produzidos para suportar as elevadas energias EUV<sup>66</sup>. Dessa forma, os fotorresistentes configuram um segmento importante da futura tecnologia, logo estudar a interação desses novos materiais com a radiação EUV é essencial para o desenvolvimento dessa nova tecnologia.

Dentro deste contexto, o presente trabalho visa explorar à radiação eletromagnética, em especial, UV, VUV e EUV na modificação superficial de diferentes substratos poliméricos. Para tanto, serão utilizadas técnicas de transformação dos polímeros, como impressão 3D, extrusão, moldagem por injeção e revestimento rotacional para fabricação dos substratos a serem modificados. Este estudo mostra-se de grande interesse para a sociedade, de forma geral, posto que, dispõe de uma série de técnicas menos onerosas e alternativas às convencionais para aplicação em artigos que necessitem de melhorias do revestimento e da adesividade, além de focar em polímeros constantemente utilizados pela população de forma direta ou indireta. Além disso, a avaliação da degradação de diferentes substratos de PBAT

modificados com radiação UV foi avaliada em ambientes pouco investigados, como água deionizada e água do mar artificial. Outro importante estudo desse trabalho, está relacionado a utilização da radiação EUV para compreender a fotodegradação de candidatos a fotorresistentes para a nova geração da litografia EUV.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS

A superfície consiste no primeiro contato com outros ambientes. Modificar as características físico-químicas da superfície pode induzir a diferentes ambientes superficiais capazes de atender a novas finalidades. Para tanto, a modificação superficial surge como uma alternativa relevante no desenvolvimento de novos materiais, uma vez que é capaz de preservar características determinantes da estrutura e fornecer um ambiente superficial adequado para novas aplicações.

A modificação superficial de polímeros tem papel importante em aplicações como adesão e revestimento no uso de tintas, de corantes, de adesivos ou de outros revestimentos, além disso, grande parte dos polímeros apresenta baixa energia livre de superfície, o que pode prejudicar devesas a adesão com outros substratos<sup>68</sup>. Outras aplicações importantes estão relacionadas às áreas de dispositivos microeletrônicos, onde podem atuar como dispositivos fotorresistentes na fabricação de transistores por litografia<sup>69</sup>. Além disso, também podem ser empregados na área de dispositivos médicos como biomateriais para suportes permanentes ou temporários no corpo<sup>70</sup>, na área de membranas<sup>62</sup>, entre outras<sup>71-73</sup>.

Existem diversas técnicas importantes de modificação superficial de polímeros que vêm sendo estudadas ao longo dos anos. Cabe destacar algumas, tais como tratamento por plasma<sup>46,74,75</sup>, tratamento químico<sup>55,76,77</sup>, tratamento por chama<sup>49,78</sup>, tratamento com radiação eletromagnética UV<sup>79,80</sup>, VUV<sup>81,82</sup> e SR<sup>61</sup>, entre outras<sup>83,84</sup>. A seguir serão apresentados subtópicos das técnicas de modificação superficial de polímeros amplamente empregadas.

#### 2.1.1. Tratamento Superficial de Polímeros por Plasma

O tratamento de superfícies poliméricas por plasma tem sido exaustivamente estudado<sup>74,75,85,86</sup>. Em gênese, o plasma é resultado da exposição de um gás ou uma mistura gasosa a certa energia, onde pode gerar elétrons, íons, radicais, bem como espécies neutras<sup>86</sup>.

A Figura 1 abaixo mostra, de forma simplificada, um esquema da utilização de plasma na modificação superficial de um substrato. Em geral, ele é constituído por sistema de vácuo, uma câmara reacional, fonte de energia e o sistema de controle de fluxo de gases. Em um ambiente controlado contendo gás, o plasma é formado ao fornecer uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Os elétrons são acelerados pela diferença de potencial entre os eletrodos e colidem inelásticamente e elasticamente contra espécies gasosas neutras. As colisões elásticas não são capazes de ionizar as espécies gasosas, pois pouca energia é transferida. Todavia, nas colisões inelásticas, os elétrons devem transferir energia suficiente para que ocorra o processo de ionização das moléculas gasosas. Por sua vez, essas moléculas gasosas ionizadas colidem inelásticamente contra outras moléculas gasosas neutras ocorrendo um efeito cascata<sup>86,87</sup>. Esse fenômeno em cascata gera o plasma. Também ocorrem outros fenômenos como a recombinação eletrônica e conseqüentemente emissão de radiação<sup>86,88</sup>. Uma grande quantidade de gases pode ser utilizada, tais como Ar, N<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub><sup>89</sup>.

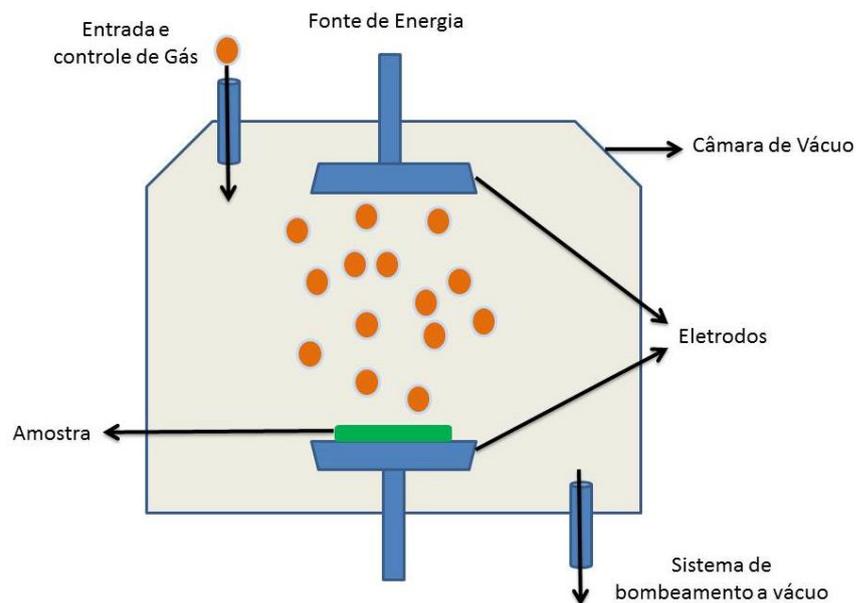


Figura 1. Esquema geral de sistema de plasma de placas paralelas.

Fibras têxteis de poliésteres foram modificadas utilizando plasma para ativação da superfície com objetivo de introduzir à superfície maior concentração de nanopartículas de prata, aumentando as propriedades antibacterianas<sup>90</sup>. A prata

incorporada à superfície das fibras apresentou atividade bactericida para a Gram-negativa *Escherichia coli* e Gram-positiva *Staphylococcus aureus* mesmo após lavagem das fibras. Os resultados indicaram que as amostras tratadas com plasma retiveram maior quantidade de prata após cinco lavagens. Todavia, uma boa parte da prata foi perdida, mostrando que o sistema ainda deve ser aprimorado.

Lai *et al*<sup>46</sup> estudaram a modificação superficial de três diferentes polímeros com plasma: policarbonato (PC), PP e polietileno tereftalato (PET). O estudo mostrou que ocorreram modificações na composição química e na rugosidade dos materiais. Para tal, ocorreram inserções significativas de compostos oxigenados, principalmente da funcionalidade C=O, aumentando significativamente a molhabilidade da superfície dos materiais.

O PP possui interessantes propriedades para aplicação como biomaterial, pois dispõe de boas características mecânicas e térmicas, além de ser facilmente processável e de baixo custo de produção<sup>91</sup>. A superfície de filmes de PP foram modificadas com plasma de nitrogênio com a finalidade de melhorar a molhabilidade para aplicação em dispositivos biomédicos. Vários grupos funcionais nitrogenados e oxigenados foram incorporados à superfície do PP após exposição ao plasma. As propriedades mecânicas foram preservadas mesmo após tratamento, no entanto o aumento do tempo de exposição ao plasma conferiu aumento da rugosidade dos filmes de PP. A presença de grupos químicos como CO, NH<sub>2</sub> e NH<sup>+</sup> na superfície dos filmes de PP permitiu maior proliferação de fibroblastos, bem como aumento da biocompatibilidade sanguínea<sup>92</sup>.

A influência do plasma foi estudada por Kaynak<sup>93</sup> em filmes finos de fluoreto de polivinilideno (PVDF) para aumentar a adesão de polipirrol. Plasma de oxigênio (O<sub>2</sub>), de argônio (Ar) e de uma mistura de Ar e O<sub>2</sub> foram utilizados para aumentar a baixa energia livre de superfície do PVDF tornando a superfície mais hidrofílica. O estudo indica a formação de espécies oxigenadas na superfície do PVDF e teve como melhor resultado o plasma de Ar e O<sub>2</sub> para adesão do polipirrol.

Wertheimer<sup>94</sup> indica quatro processos básicos ao se trabalhar com plasma de baixa temperatura, utilizando baixa pressão ou atmosférica, na modificação superficial de polímeros: *etching*, deposição, *crosslinking* e funcionalização. A Figura 2 abaixo apresenta os processos característicos do tratamento por plasma. Ao ser gerado, o

plasma emite fótons na região do ultravioleta. Esses fótons são capazes de serem absorvidos por espécies químicas do substrato polimérico levando ao rompimento das ligações covalentes superficiais estabelecidas. A profundidade de penetração dos fótons pode variar e está relacionada a energia fornecida e a estrutura química do polímero, podendo ser mais superficiais, na ordem de alguns nanômetros, quando da utilização de radiações mais energéticas, tal como a ultravioleta de vácuo ( $\lambda < 200\text{nm}$ )<sup>94,95</sup>. Além disso, a superfície do polímero também é bombardeada por partículas energéticas formadas no plasma, radicais livres, elétrons e íons, promovendo a ruptura de ligações covalentes do polímero<sup>68</sup>. Os processos de funcionalização e *crosslinking* ocorrem concomitantemente e podem ser classificados como uma funcionalização superficial<sup>94</sup>. Adicionalmente, o processo de *crosslinking* é favorecido em um ambiente inerte<sup>68</sup>.

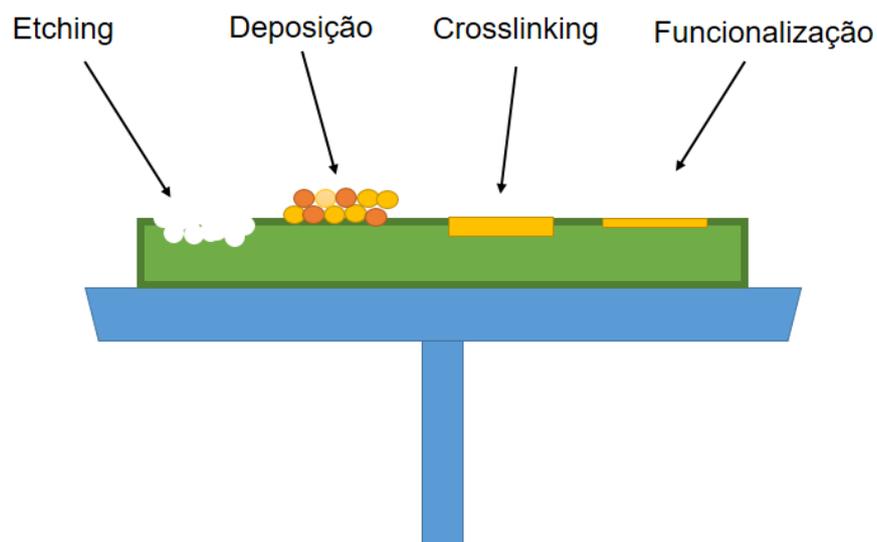


Figura 2. Esquema dos processos que podem ocorrer nas superfícies poliméricas ao se utilizar plasma. Adaptado de Wertheimer<sup>94</sup>.

Em um típico processo de descarga de corona comumente utilizado na indústria sob condições atmosféricas, uma grande quantidade de pequenas descargas filamentosas, de alguns nanossegundos de duração, são distribuídas sob a superfície do polímero de forma quase homogênea (Figura 3). Contudo, em sistema de plasma fechado onde a atmosfera química é controlada, ocorre uma reação mais suave e homogênea<sup>68</sup>. A interação do plasma com o substrato estabelece uma oxidação

localizada superficial no polímero, pois produzem espécies oxigenadas altamente reativas que geram uma série de grupos polares responsáveis por aumentar a energia livre superficial dos polímeros<sup>83,94</sup>.

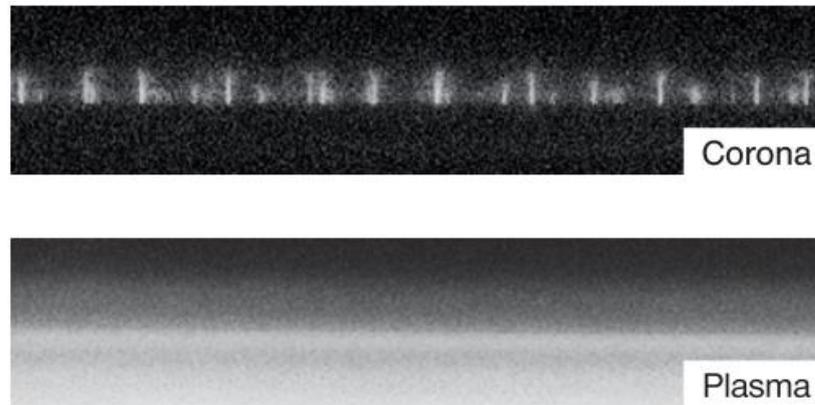


Figura 3. Fotografia (1/1000 s) entre uma descarga de corona e um plasma<sup>68</sup>.

O processo de deposição de revestimentos finos na superfície de polímeros também apresenta grande interesse da indústria, uma vez que é possível depositar tanto filmes inorgânicos quanto orgânicos por plasma, ambas são conhecidas por Deposição Química de Vapor assistido por Plasma (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* - PECVD)<sup>94</sup>. Esse processo ocorre quando um substrato entra em contato com átomos ou moléculas de precursores voláteis que reagem ou se depositam na superfície do substrato<sup>68</sup>.

A utilização de polímeros biodegradáveis é amplamente requisitada para diversas aplicações, principalmente de uso temporário. Diferentes recobrimentos de poliésteres biodegradáveis foram preparados pela técnica de PECVD: PLA, policaprolactona (PCL), polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBV) e PBAT<sup>52</sup>. Essa técnica geralmente permite aumentar as propriedades de barreira dos materiais, por exemplo, as taxas de transmissão de vapor d'água ou oxigênio. Boas propriedades de barreira são fatores chave para aplicação em embalagens. Os recobrimentos de PCL e PHBV apresentaram adesão duas vezes maior que o PLA e PBAT, bem como melhora nas propriedades de barreira da permeabilidade de oxigênio. Contudo, não foram observadas melhoras na permeabilidade de vapor d'água. Além disso, a utilização de diferentes substratos influenciou nas propriedades dos recobrimentos.

A técnica de tratamento por plasma é amplamente utilizada por sua versatilidade, onde é possível selecionar e modificar uma série de parâmetros para atender as características pretendidas. Para tal fim, serão apresentadas algumas vantagens e desvantagens que permeiam a técnica, as vantagens podem ser descritas<sup>44</sup>:

- i. O plasma modifica as propriedades superficiais do polímero sem alterar as características intrínsecas da estrutura;
- ii. O plasma é capaz de modificar as propriedades superficiais de quaisquer polímeros;
- iii. A modificação química superficial pode ser proposta de acordo com o gás utilizado;
- iv. Problemas de inchamento e solvente residual na superfície são evitados ao se utilizar o plasma, pois utiliza um sistema em fase gasosa;
- v. A modificação superficial é praticamente homogênea ao longo da superfície de interesse.

Contudo, a utilização da modificação superficial por plasma traz algumas desvantagens que devem ser levadas em consideração<sup>44</sup>:

- i. Os custos de operação do plasma são bastante elevados, uma vez que necessita de operação à vácuo;
- ii. Os parâmetros de operação são de difícil reprodutibilidade em equipamentos distintos, já que podem ser intrínsecos ao equipamento;
- iii. Os processos de implementação para escalas maiores podem ser complicados e custosos;
- iv. Os parâmetros de operação são extremamente complexos e por vezes são difíceis de ser correlacionados para o seu bom funcionamento. Tais parâmetros são: taxa de fluxo, composição e pressão do gás de interesse, temperatura da amostras, geometria do reator, nível de energia aplicada, entre outras;
- v. As novas espécies geradas na superfície do substrato de interesse são de difícil controle, devido a aspectos operacionais.

## 2.1.2. Tratamento Superficial por Descarga de Corona

Um dos primeiros processos utilizados na indústria, principalmente com a popularização da fabricação de filmes plásticos nos anos 1950, foi o tratamento por descarga de corona<sup>68</sup>. Esse tratamento superficial oferece uma grande vantagens sobre os outros, trabalha em regime aberto e contínuo, permitindo uma operação rápida. Contudo, essas mesmas vantagens também podem ser prejudiciais, uma vez que permitem influências do âmbito ao qual estão operando, por exemplo, contaminações, temperatura e umidade<sup>44</sup>. Um equipamento característico utilizado na indústria pode ser visto na Figura 4, abaixo. Para aumentar a molhabilidade e a adesão da superfície para aplicação de tintas, de recobrimentos e de adesivos, é necessário aumentar a tensão superficial da superfície de interesse. Para tanto, a diferença de potencial aplicada na descarga de corona é capaz de ionizar o ar criando plasma<sup>68</sup>. Grupos polares oxigenados são gerados na superfície do substrato polimérico, tais como hidroxilas, carbonilas, carboxilas e ésteres. Esses grupos são formados a partir de radicais livres originados pela descarga de corona. Ao ionizar o ar, elétrons, íons e fótons reagem formando os radicais na superfície do polímero que rapidamente, em presença do oxigênio atmosférico, formam os grupos polares citados acima<sup>44,68</sup>.



Figura 4. Equipamento industrial utilizado para descarga de corona<sup>96</sup>.

Também conhecido como plasma atmosférico frio, essa técnica tem potencial aplicação na área biomédica, por exemplo, na esterilização, coagulação sanguínea,

modificação superficial, entre outras. No estudo a seguir, estruturas tridimensionais de poliácido láctico (PLA) fabricadas por impressão 3D foram modificadas superficialmente com plasma atmosférico frio para indução de regeneração óssea<sup>97</sup>. A utilização da impressão 3D conferiu ao material possibilidade de controle em micro escala para mimetizar estruturas ósseas, controlando, dessa forma, as propriedades mecânicas do biomaterial. Todavia, propriedades relacionadas a nano escala são de difícil controle por essa técnica. Dessa maneira, os autores propuseram a utilização do plasma para conferir maior rugosidade e um ambiente químico mais favorável às células. O ambiente químico superficial, bem como a rugosidade dos filmes de PLA foram modificadas conforme o aumento do tempo de exposição ao plasma. Grupos funcionais oxigenados foram incorporados à superfície do PLA e a rugosidade média quadrática da superfície teve um aumento de  $1,2 \pm 0,23$  nm para  $27 \pm 0,13$  nm após 5 min de tratamento. A molhabilidade do poliéster também foi alterada de  $70 \pm 2^\circ$  para  $24 \pm 2^\circ$  em igual período de tratamento. O aumento da rugosidade possibilitou e a incorporação de um ambiente químico mais favorável permitiu maior adesão e proliferação de osteoblastos, bem como de células-tronco mesenquimais.

O esquema de um equipamento de corona rolo pode ser visto na Figura 5 abaixo, ele consiste basicamente em um gerador de alta voltagem e alta frequência, um eletrodo, um rolo metálico aterrado recoberto por um material dielétrico que pode ser composto de poliéster, cerâmico, epóxi ou borracha de silicone<sup>44</sup>. A escolha do recobrimento dielétrico é muito importante e depende do substrato de interesse, posto que as altas tensões utilizadas podem danificar os rolos metálicos. Para tanto, a resistência dielétrica está relacionada à capacidade do material de suportar a tensão aplicada, logo quanto menor a resistência dielétrica mais espessa deve ser a cobertura<sup>68</sup>. Os principais parâmetros que podem ser alterados nesse sistema são: a energia aplicada para geração do plasma, a velocidade do rolo, a distância entre o eletrodo e o rolo, e fatores do ambiente, como umidade e temperatura<sup>44</sup>.

Propriedades de adesão de filmes de PET e PP foram estudadas, por Pandiyaraj *et al*<sup>1</sup>, antes e após tratamento por descarga de corona. Os autores identificaram uma diminuição considerável do ângulo de contato em água e aumento da tensão superficial, devido principalmente a incorporação de grupos polares (C-O, COO, C=O e COOH) nas superfícies dos polímeros. Mudanças físicas, atribuídas ao processo de *etching*, também foram observadas nas superfícies dos polímeros,

provocando um aumento da rugosidade. As mudanças físico-químicas promoveram um aumento considerável da adesão dos filmes, em especial para os filmes de PET.

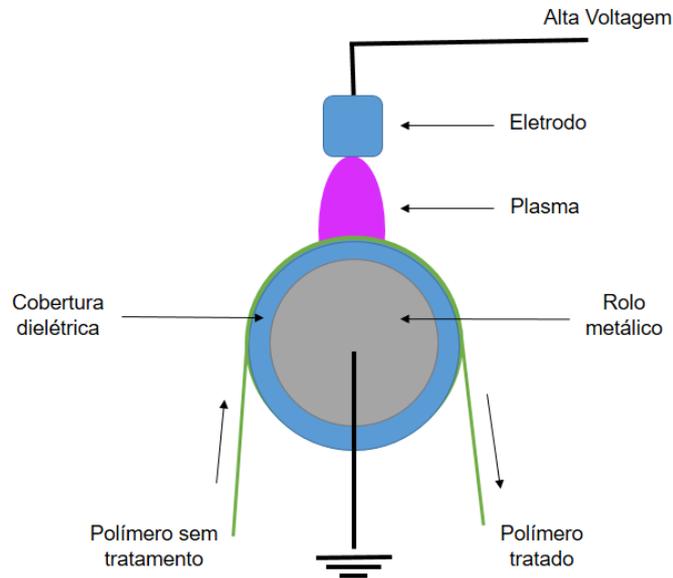


Figura 5. Esquema de um equipamento por descarga de corona de rolo no tratamento superficial de filmes poliméricos. Adaptado de Chan<sup>44</sup>.

O tratamento por descarga de corona apresenta basicamente duas vantagens<sup>21,68</sup>:

- i. Os custos de operação são baixos e a operação do equipamento é acessível;
- ii. O tratamento opera sob regime contínuo e aberto.

As desvantagem seguem:

- i. O ambiente (temperatura e umidade) ao qual o tratamento está sendo realizado pode influenciar na homogeneidade da modificação superficial.
- ii. O sistema aberto ao qual é submetido a descarga de corona pode acarretar em contaminações e influenciar na homogeneidade do tratamento;
- iii. A própria técnica, por utilizar sistema aberto, limita as possibilidades de modificação superficial;
- iv. Tratamento com descarga de corona não é tão uniforme quanto os alcançados por plasma de baixa pressão;

- v. É necessário trabalhar com o equipamento em uma cabine para remoção do ozônio para garantir a segurança de operação, bem como de descargas elétricas.

### 2.1.3. Tratamento Superficial por Chama

O tratamento superficial por chama é uma das técnicas mais antigas utilizadas na indústria. Esse sistema apresenta as mesmas vantagens e desvantagens do tratamento por descarga de corona. Por trabalhar em regime contínuo e em ambiente aberto, faz com que seus custos de operação sejam baixos, contudo ainda é de difícil controle, uma vez que a composição química do combustível pode variar (Figura 6). Ademais, produtos gerados da combustão incompleta podem levar a contaminações originando um tratamento superficial não homogêneo<sup>44</sup>.

A técnica consiste basicamente na combustão de um gás inflamável combinado com ar atmosférico que forma uma intensa chama azul<sup>68</sup>. Ela possibilita o trabalho com materiais volumosos sendo que o equipamento consiste essencialmente de dois componentes: um queimador e um tanque de combustível, além disso, dependendo da sua configuração, pode ser facilmente transportado. A técnica é amplamente empregada para melhorar a adesão de tintas e de cabos metálicos em polímeros<sup>44</sup>.

O tratamento por chama é capaz de oxidar a superfície do polímero e grupos funcionais como éter, éster, carbonilas, carboxilas e hidroxilas são incorporados à superfície de interesse<sup>68</sup>. O material é exposto diretamente à chama podendo variar a temperatura de trabalho entre 1000-2000°C. Adicionalmente, parâmetros como a relação ar-gás, taxas de fluxo de trabalho de ar e de gás, distância entre a chama e o objeto, o tipo de gás empregado e o tempo de tratamento também são importantes para estabelecer o perfil ótimo de trabalho<sup>44</sup>.



Figura 6. Equipamento para modificação superficial por chama<sup>68</sup>.

Williams *et al*<sup>68</sup> estudaram o tratamento por chama para modificar várias amostras de PP moldadas por injeção. Em seu estudo, os autores identificaram que os níveis de compostos oxigenados na superfície aumentam com o número de passagens do polímero pela chama, bem como a extensão da modificação em relação à profundidade do tratamento. Além disso, sugerem que o ataque preferencial para a oxidação do polímero seja na metila pendente da estrutura do PP. Garbassi *et al*<sup>69</sup> propôs os mecanismos abaixo para oxidação do PP com o ataque inicial à metila (Figura 7), corroborando com os resultados encontrados por Williams *et al*<sup>68</sup>.

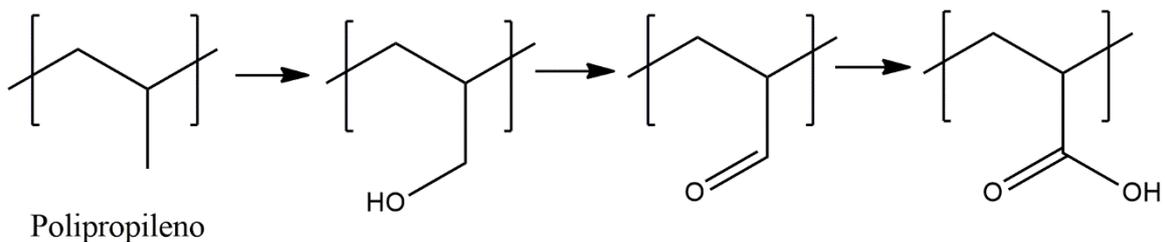


Figura 7. Mecanismo de oxidação do polipropileno por tratamento por chama. Adaptado de Garbassi *et al*<sup>69</sup>.

#### 2.1.4. Tratamento Superficial por via Química

O sistema de modificação superficial por via química, também conhecido por tratamento por via úmida, utiliza reagentes líquidos para formar novas espécies

funcionais na superfície. Esse sistema não carece de equipamentos específicos, como outras técnicas de modificação superficial, uma vez que o substrato de interesse é imerso em uma solução contendo os reagentes que viabilizarão a modificação da superfície. A solução penetra nos poros e defeitos do substrato e dessa forma pode afetar o interior do material<sup>100</sup>.

Filmes de polietileno de baixa densidade (LDPE) foram modificados por via química utilizando ácido crômico ( $H_2CrO_4$ ), preparado por dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) em ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), para geração de grupos polares na superfície. O Infravermelho (IV) e a Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) mostraram a introdução de grupos carboxila (COOH), carbonila (C=O) e de ácido sulfônico ( $SO_3H$ ) na superfície do LDPE. Logo, foram observadas melhoras significativas na molhabilidade, o que afetou a adesão e a capacidade de impressão dos filmes de LDPE<sup>56</sup>.

PTFE também conhecido como Teflon<sup>TM</sup> é utilizado em vários segmentos da indústria devido a sua resistência química e condições ambientais adversas. Membranas de PTFE são utilizadas para filtração e membranas permeáveis a gás. Glodek *et al*<sup>101</sup> modificou a superfície do politetrafluoretileno (PTFE) com sódio elementar em tolueno para formação de ligação duplas, sob refluxo. Os materiais foram oxidados em solução de ácido trifluoracético e peróxido de hidrogênio (38%) 1:1 por oito horas a 120 °C. A modificação melhorou a molhabilidade da superfície permitindo a adesão de enzimas, açúcares e lectinas. Dessa forma, os autores propuseram que novos biossensores podem ser desenvolvidos a partir do desenvolvimento dessa técnica.

Policloreto de vinila (PVC) tem sido amplamente utilizado em dispositivos médicos, entre eles podem ser citados as bolsas de sangue, tubos para transfusão de sangue, próteses, cateteres, utensílios ortopédicos, etc. Logo, dispositivos de PVC foram modificados superficialmente, por Herrero *et al*<sup>102</sup>, para evitar ou reduzir a adesão de bactérias. Esses filmes foram modificados em solução de dimetilformamida/água (DMF/ $H_2O$ ) contendo diferentes reagentes nucleofílicos: 4 - metil benzenotiol, 4 - tiofenol, 4 - mercaptofenol, 2 - naftalenotiol e 4 - mercaptopiridina. Os filmes de PVC modificados por tiofenol e piridina inibiram a

adesão em 50% de *Escherichia coli*, contudo praticamente não apresentaram efeito contra *Estafilococos aureus*<sup>102</sup>.

A modificação por via úmida tem a possibilidade de trabalhar com substratos de grande volume, entretanto são necessários grandes quantidades de reagentes. Portanto, a quantidade gerada de resíduos é demasiada, tornando a aplicação industrial onerosa. Os polímeros também podem inchar e alterar as propriedades estruturais do material<sup>103</sup>. Além disso, esses métodos úmidos são não específicos e podem produzir um conjunto de espécies funcionais oxigenadas não planejadas<sup>80</sup>.

#### 2.1.5. Tratamento Superficial por Ozônio

Sistemas utilizando espécies gasosas ativas têm sido utilizados na modificação superficial de polímeros. A utilização da ozonização mostra-se uma tecnologia interessante para melhorar as características superficiais de polímeros, além disso quando utilizado em pré-tratamento pode promover a melhora da adesão e molhabilidade<sup>68</sup>. A Figura 8 abaixo mostra um processo típico de extrusão e laminação onde o ozônio é utilizado para aumentar a adesão da superfície de interesse em indústrias de embalagens<sup>68</sup>.

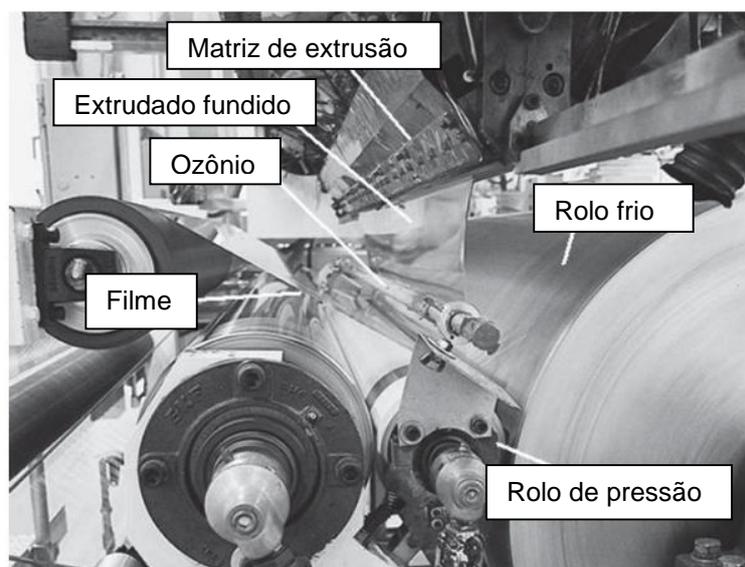
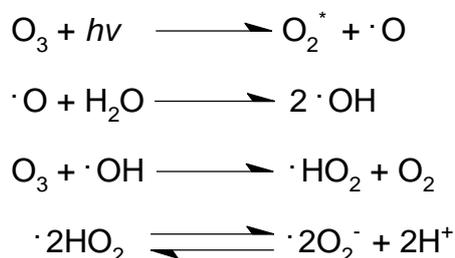


Figura 8. Sistema de extrusão utilizando ozônio para melhorar adesão<sup>68</sup>.

As técnicas de plasma, descarga de corona ou UV em combinação com ozônio são técnicas que utilizam um sistema seco para promover mudanças físico-químicas nas superfícies dos polímeros. Além disso, quando comparadas ao plasma, a energia cinética das partículas de um sistema UV/O<sub>3</sub> é mais branda, os custos de operação são menores, uma vez que podem ser operados sob pressão ambiente e os equipamentos são mais acessíveis. Contudo, o tratamento por ozônio também mostra versatilidade ao permitir diferentes meios de trabalho: gás, solvente ou soluções<sup>64</sup>.

A utilização de ozônio aerado juntamente com irradiação UV foi estudado por Ge *et al*<sup>104</sup> para aumentar a molhabilidade de microesferas de poliestireno(PS) favorecendo um processo de *self-assembly*. O tratamento incorporou grupos carbonílicos, carboxílicos e hidroxilas na superfície das microesferas. Esse tratamento já havia sido estudado por Murakami *et al*<sup>105</sup>, onde o ozônio introduzido e excitado com a luz UV (< 254 nm) na água era capaz de se decompor e produzir uma série de espécies altamente reativas, tais como radicais peróxidos ( $\cdot\text{OOH}$ ), hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e superóxidos ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), de acordo com o esquema que segue:



Esses radicais altamente reativos em uma solução de água e amônia foram capazes de decompor o anel aromático do PS introduzindo grupos hidroxilas diretamente no anel aromático, dos quais puderam abrir e oxidar para ácido carboxílico. Esses grupos reativos foram incorporados à superfície dos filmes do PS NH, NH<sub>2</sub> e grupos amida<sup>105</sup>. No entanto, a utilização da modificação superficial utilizando ozônio pode afetar não apenas a superfície do material polimérico, mas também à estrutura do mesmo, visto que o ozônio pode difundir para o interior do material<sup>45</sup>. Adicionalmente, ao ser utilizado o método da aeração do ozônio, onde substrato polimérico está imerso em um solvente ou em uma solução, pode sofrer processo de inchamento alterando as características estruturais<sup>106</sup>.

Superfícies de placas de PS para cultivo celular de foram modificadas superficialmente com UV/O<sub>3</sub> para promoção de uma melhor adesão celular ao substrato. As placas foram submetidas por até 8 min de tratamento. Os resultados indicaram que o tratamento resultou em uma adesão muito mais rápida das células de ovários de hamster chinês. Existe uma correlação entre a taxa de adesão das células com os níveis de oxidação. Os autores sugerem como uma maneira simples e barata de aumentar a performance no estudo utilizando culturas celulares<sup>107</sup>.

Tratamento com ozônio também foi utilizado para conferir maior estabilidade à hidrogéis de amido de mandioca para impressão 3D de uso alimentício. Amidos são biopolímeros biodegradáveis e apresentam uma série de possibilidades de aplicações que vão desde alimentícia e têxteis até petroquímicas e saúde. O tratamento proporcionou ao amido maiores teores de carbonila e de carboxila, menor pH e tamanhos de moléculas e géis com comportamento distintos de acordo com o tempo de tratamento. Dessa forma, as propriedades dos géis foram modificadas pelo ozônio e após 30 min de tratamento, os géis apresentaram estruturas estáveis para impressão 3D<sup>108</sup>.

Atualmente existe um empenho no desenvolvimento de materiais com propriedades biodegradáveis em diversos segmentos, por exemplo, na gestão de resíduos, dispositivos médicos, agricultura, vestimentas, entre outros. Jao, W. C. *et al*<sup>109</sup> utilizaram o tratamento com ozônio com o objetivo de promover a hidrofiliabilidade, atividade antibacteriana, citocompatibilidade e hemocompatibilidade de filmes de PBAT. O ozônio ativou à superfície do PBAT com grupos polares e enxertou nessa superfície ácido acrílico (AA). Após, vários outros interessantes enxertos foram realizados no PBAT-AA. A heparina foi imobilizada com propósito anticoagulante para poder melhorar a hemocompatibilidade. À parte, ácido hialurônico também foi imobilizado no PBAT-AA com a finalidade de melhorar a adesão, migração e proliferação celular na engenharia tecidual. Aditivamente, outra formulação foi concebida ao enxertar quitosana no PBAT-AA e posteriormente incorporar a heparina ou o ácido hialurônico. A quitosana (CS), polissacarídeo obtido pela desacetilação da quitina, apresenta propriedades interessantes como biodegradabilidade e biocompatibilidade, além de ser atóxica. Contudo, a ação hemostática da quitosana pode limitar seu uso em dispositivos que entrem em contato direto com o sangue. Essa série de materiais produzidos a partir da modificação superficial do PBAT com

ozônio mostrou que a quitosana permitiu mais sítios para uma maior imobilização da heparina e do ácido hialurônico no material, que resultaram em uma resposta mais hidrofílica e conferiram ao PBAT atividade antibacteriana. Esses filmes imobilizados com CS-heparina e CS-ácido hialurônico prolongaram o tempo de coagulação. Adicionalmente, os materiais contendo a heparina ou o ácido hialurônico apresentaram proliferação celular. Dessa forma, os autores concluem que a imobilização de CS-heparina e CS-ácido hialurônico melhoram a hemocompatibilidade dos filmes de PBAT, conservando uma boa biocompatibilidade.

A modificação superficial por UV/ozônio foi utilizada para produção de padrões litográficos em substratos de dimetilsiloxano (PDMS)<sup>110</sup>. Além disso, tratamento com UV/ozônio também foi empregado na limpeza de fotorresistentes residuais nos padrões de fotolitografia<sup>111</sup>.

#### 2.1.6. Tratamento Superficial por Radiação Eletromagnética

A utilização de radiação UV pode produzir resultados muito semelhantes aos promovidos pelo tratamento com plasma. Contudo, o tratamento com plasma está limitado a modificações superficiais de acordo com a potência utilizada. O tratamento com radiação UV também se limita estritamente à superfície, no entanto depende do coeficiente de absorção da amostra<sup>112</sup>. Uma vantagem da utilização do tratamento UV frente ao plasma é a possibilidade de trabalhar em condições atmosféricas, além da utilização de equipamentos mais simples e menos custosos. A modificação com UV é mais moderada frente ao plasma, posto que não utiliza da elevada energia cinética de partículas<sup>89</sup>.

As fontes de radiação mais comuns ao se trabalhar na modificação de superfícies poliméricas são elétrons de alta energia, radiação  $\gamma$ , raios X, ultravioleta extremo (EUV), ultravioleta de vácuo (VUV), ultravioleta, radiação síncrotron e visível<sup>113–116</sup>. Os efeitos causados pelas radiações ionizantes de elevada energia são geralmente não seletivas e produzem em seu percurso um grande número de moléculas excitadas e ionizadas que podem rapidamente reagir formando novas espécies. Reações promovidas por radiações de menor energia, como UV e luz visível, podem levar os elétrons do nível fundamental ( $E_1$ ) a estados excitados de

maiores energias ( $E_2$ ), onde a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado corresponde à quantidade de energia absorvida pela espécie (Figura 9)<sup>117</sup>.

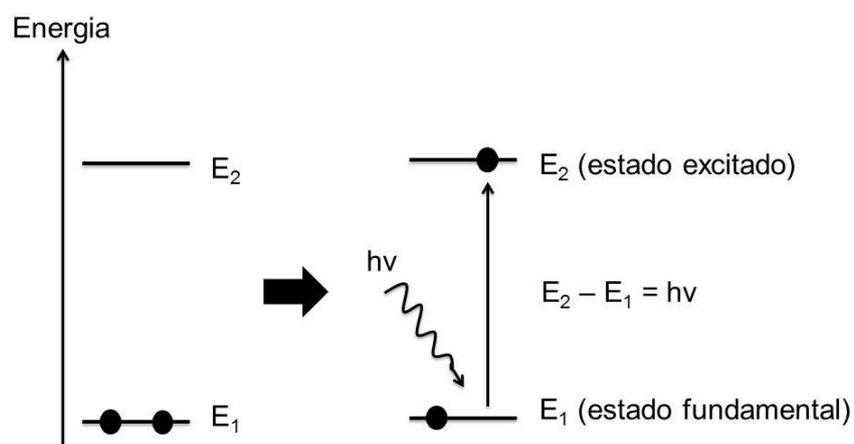


Figura 9. Níveis de energia quantizados em um processo de excitação eletrônica.

De acordo com a teoria quântica, a luz é quantizada, onde a emissão ou absorção da luz ocorre pela transferência de energia por fótons. Cada fóton tem uma energia específica e pode ser definida por  $E$  conforme Lei de Planck:

$$E = h \times \nu \quad (1)$$

onde  $E$  é a energia do fóton,  $h$  é constante Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  Js) e  $\nu$  é frequência de oscilação do fóton. Cada fóton oscila com um dado comprimento de onda  $\lambda$ , onde  $\lambda = c/\nu$  e  $c$  corresponde a velocidade da luz<sup>117</sup>. Logo temos:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2)$$

A equação (2) relaciona que a energia do fóton é proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda. Dessa forma, é importante selecionar a fonte emissora adequadamente de acordo com experimento em questão.

Os sítios responsáveis pela absorção dos fótons são conhecidos como grupos cromóforos, que ao receberem energia promovem um elétron do estado fundamental

para um estado excitado de maior energia. Na Figura 10 abaixo, podem ser vistas algumas das transições eletrônicas típicas possíveis para compostos orgânicos<sup>117</sup>.

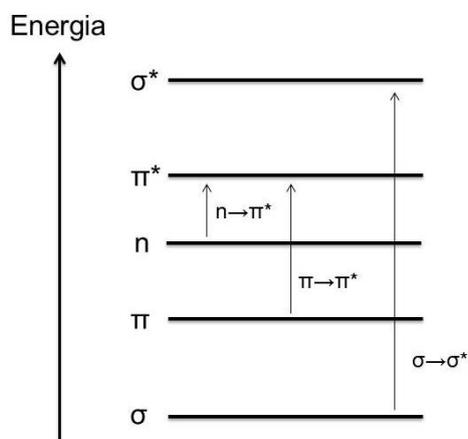


Figura 10. Possíveis transições eletrônicas de compostos orgânicos.

Em fotoquímica, é importante a escolha da fonte emissora de energia. Lâmpadas de vapor de mercúrio são muito comuns, pois elas podem emitir desde um comprimento de onda específico (254 nm, lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio), até lâmpadas de espectro praticamente contínuo no UV-visível (lâmpadas de arco de alta intensidade sob regime de alta pressão)<sup>118</sup>. Além disso, a configuração de trabalho pode ser planejada utilizando sistema úmido ou seco, conferindo versatilidade à técnica. A utilização de sistema seco utilizando vapores reativos é vantajoso, dado que elimina a utilização de solventes residuais na superfície e no interior das amostras, bem como o inchamento irreversível das mesmas. De forma geral, esse sistema é de baixo custo, fácil de aplicar e em alguns casos é comparável ao tratamento com plasma<sup>64,112</sup>.

Filmes de PET foram irradiados com lâmpada monocromática 222 nm em atmosfera gasosa de perfluoro-4-metil pent-2-eno. Os resultados indicaram que o PET passou a ter caráter hidrofóbico após 10 min de irradiação, alterando o ângulo de contato em água de 76° para 116°. As análises do ambiente químico superficial, investigadas por XPS, destacaram o aparecimento do sinal do flúor (F 1s). E no espectro de XPS de alta resolução do carbono (C 1s) mostraram ligações do carbono com o flúor,  $\text{CF}_3$  e  $\text{CF}_2$ <sup>57</sup>.

A indução da biodegradação de polímeros foi estudada em filmes de poli(3-hidroxi-butirato) (PHB). Os filmes foram irradiados com UV em atmosfera saturada de oxigênio em diferentes tempos de tratamento. O aumento do tempo de tratamento proporcionou um aumento dos grupos oxigenados C-O e C=O na superfície do material, bem como o aumento da hidrofiliidade. Após, os filmes foram expostos a testes de biodegradação com fungo entomopatogênico *M. anisopliae* que foi capaz de se desenvolver mais facilmente em um ambiente superficial hidrofílico. O tempo de irradiação foi correlacionado a taxa de biodegradação do PHB, mostrando uma clara indução da biodegradação<sup>119</sup>.

A expansão nos diversos campos que abrangem a nanotecnologia permitiu o desenvolvimento de novos métodos de modificação seletiva de materiais. Para tal, a utilização da radiação VUV na fabricação de novos materiais funcionalizados superficialmente vem chamando atenção nos últimos anos<sup>120,121</sup>. Pode-se dividir o espectro eletromagnético em faixas de energia como UV, VUV ou UV distante, XUV ou EUV (extreme ou Extremo Ultravioleta), raios X moles e raios X duros ou raios X.<sup>122</sup>. A absorção de fótons com comprimento de onda menor que 124 nm (~10 eV) é suficiente para ionizar a maioria das ligações químicas, tendo efeito similar às radiações ionizantes (raios  $\gamma$ )<sup>64</sup>.

Shinohara *et al*<sup>123</sup> estudaram a modificação superficial do polimetilmetacrilato (PMMA) utilizando VUV/O<sub>3</sub>, VUV e plasma de O<sub>2</sub>. Os resultados de FTIR-ATR dos estudos mostraram a geração de de hidroxila (-OH) e de carbonila (C=O) nas superfícies tratadas por VUV/O<sub>3</sub> e VUV, enquanto que mudanças do PMMA com plasma foram pouco observadas. Esses resultados são confirmados pelo XPS de alta resolução do C 1s e do O 1s, e pela análise da borda K do oxigênio do NEXAFS. Ao analisar os espectros de NEXAFS da borda K do carbono, os autores indicaram o aparecimento da transição  $\pi^*$  (C=C) nas amostras tratadas com VUV, resultado de uma possível reticulação formada na cadeia principal do PMMA. Essa transição também foi descrita na modificação por plasma, no entanto as mudanças no espectro NEXAFS foram menos significativas. O ângulo de contato em água indica maior hidrofiliidade para as amostras VUV/O<sub>3</sub> tratadas por 600 s, seguida da VUV tratada por igual período. As amostras tratadas com plasma apresentaram pouca mudança na hidrofiliidade com o aumento do tempo de exposição, no entanto aumentaram os

valores de rugosidade em comparação as amostras não tratadas. Os valores de rugosidade diminuíram para as amostras tratadas com VUV e VUV/O<sub>3</sub>.

Muitos materiais são transparentes à luz UV ou absorvem pouco quando aditivos específicos são adicionados. Logo, o tratamento com radiação VUV aparece como uma alternativa atraente frente ao plasma, principalmente devido ao baixo custo, à simples configuração e controle dos parâmetros experimentais<sup>115</sup>. Vasilets *et al*<sup>115</sup> modificou a superfície de polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD) utilizando tratamento VUV. Os resultados do FTIR-ATR mostraram a presença de bandas (-CH=CH-) e (-CH=CH<sub>2</sub>) resultados de possível reticulação, além disso também foram encontrados bandas referentes hidroxila e carbonila. O aumento do tempo de tratamento VUV aumentou a concentração das novas espécies geradas.

## **2.2. TÉCNICAS DE TRANSFORMAÇÃO DE POLÍMEROS**

Os polímeros podem ser transformados por uma série de processos que vão desde a simples fundição do mesmo até processos mais complexos como a caladragem que envolvem sistemas de rolos aquecidos, além da possibilidade de envolver a adição de outros materiais não poliméricos.

### **2.2.1. Revestimento – *Casting***

A técnica de revestimento é uma das técnicas mais simples e comuns para a produção de filmes poliméricos, principalmente em laboratórios, onde a escala de produção é pequena. A técnica consiste na mistura até a completa dissolução do polímero em um solvente ou em uma solução (Figura 11). Após, a solução contendo o polímero é colocada em placa de petri ou em um molde específico. O solvente evapora deixando apenas o filme polimérico sob o recipiente. A técnica se adequa principalmente à baixa produção, no desenvolvimento de protótipos, por exemplo, onde os custos de fabricação estão praticamente nos insumos utilizados e no molde, uma vez que não são necessários equipamentos dispendiosos<sup>124,125</sup>.

Ainda que simples, alguns parâmetros importantes devem ser levados em consideração, tais como o solvente, o polímero, a umidade, a concentração da solução, a taxa de evaporação do solvente e a escolha do molde<sup>125</sup>. Não é necessário aquecimento ou pressão. Contudo, se caracteriza pela produção de filmes espessos, de menor homogeneidade e reprodutibilidade se comparados a outras técnicas, por exemplo, revestimento rotacional – *spin coating*.

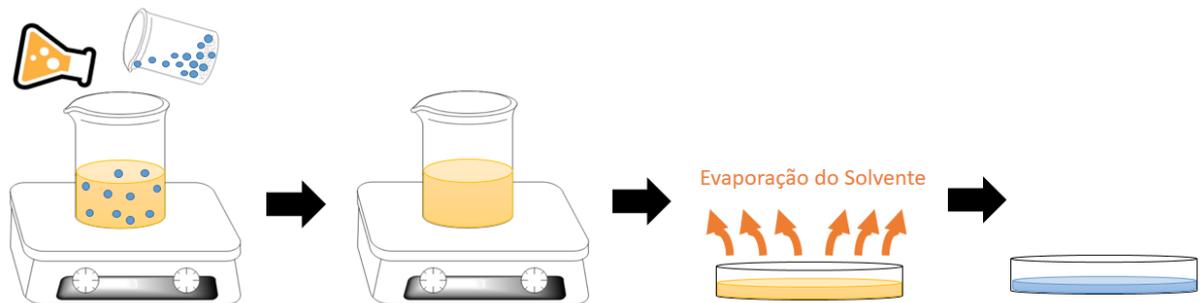


Figura 11. Esquema dos processos de produção de filmes poliméricos pelo método de revestimento.

Lu *et al*<sup>β</sup> estudou a degradação *in vitro* de filmes de Poli(ácido lático-co-ácido glicólico) preparados por revestimento pelo método de lixiviação de partículas em um período de 20 semanas. Também foram estudados *in vivo* por um período de 8 semanas. Esse método consiste na incorporação de partículas na estrutura do polímero que depois serão lixiviadas por um solvente formando estruturas porosas. Os autores concluíram que a degradação *in vivo* foi significativamente mais rápida devido ao efeito auto catalítico dos produtos de degradação ácida acumulados no meio ao redor dos implantes.

O PBAT, por ser completamente biodegradável, apresenta grande interesse da indústria de embalagens. Filmes compósitos de PBAT contendo nanopartículas de prata foram desenvolvidos pelo método de *casting*<sup>126</sup>. Nanopartículas de prata apresentam atividade antimicrobiana conhecida. Além disso, ao incorporar as nanopartículas, de tamanho entre 10-50 nm, os materiais apresentaram forte atividade antimicrobiana contra bactérias patogênicas transmitidas por alimentos. Dessa forma,

os autores concluem que os filmes compósitos PBAT-nanopartículas de prata apresentaram potencial para aplicação no uso de embalagens alimentícias.

Um método interessante de produzir filmes porosos que adapta a técnica de revestimento é denominado *breath*. Esse método baseia-se em colocar uma solução polimérica em um substrato acondicionado em um ambiente úmido. As gotículas de água condensadas são compactadas pela força capilar lateral e formam retículos hexagonais durante a evaporação do solvente, que quando completamente evaporado forma filmes poliméricos hexagonais em formato de “favo de mel”<sup>127</sup>.

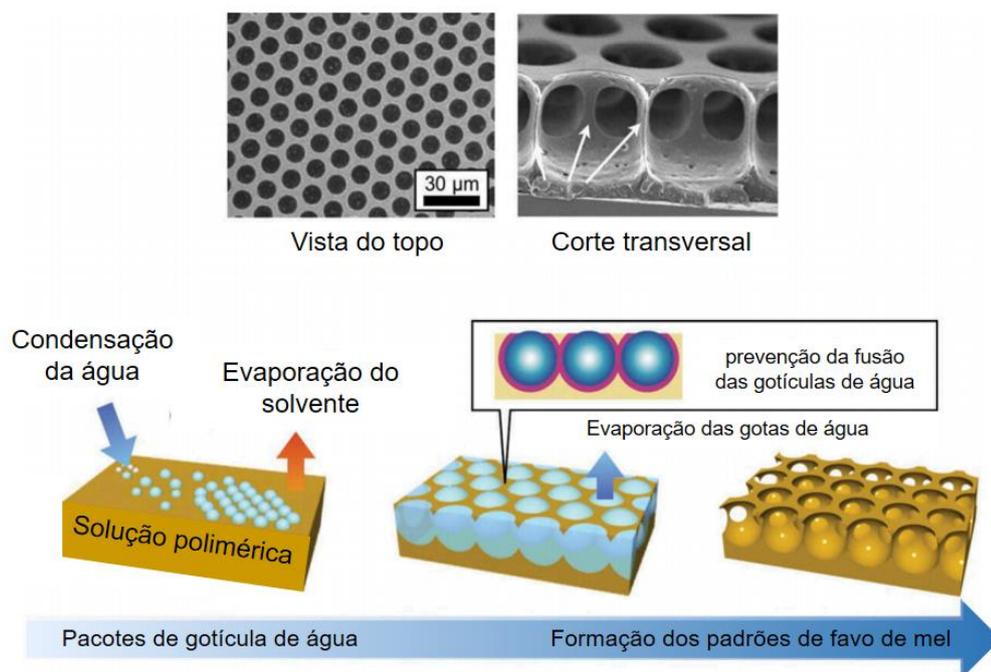


Figura 12. Esquema ilustrativo da formação de filmes em formatos de favos de mel pelo método *breath*, bem como a SEM de filmes de “favo de mel” de poliestireno<sup>127</sup>.

### 2.2.2. Revestimento Rotacional – *Spin Coating*

A técnica de revestimento rotacional é muito utilizada na produção de filmes homogêneos, de espessura bem controlada e de fácil reprodutibilidade. A solução contendo o polímero é colocada em contato com um substrato plano girando em alta velocidade, onde as forças adesivas na interface substrato/líquido e as forças

centrífugas que atuam sobre o líquido fazem com que grande parte do líquido se incline em um fluxo radial e se espalhe pelo disco (Figura 13). Adicionalmente a esse processo, ocorre também a evaporação do solvente, que acarretam na diminuição da espessura do filme<sup>128</sup>. Essa técnica é amplamente utilizada no recobrimento de placas de silício para litografia, sensores, recobrimentos de proteção, recobrimento óticos, membranas, entre outros<sup>128</sup>.

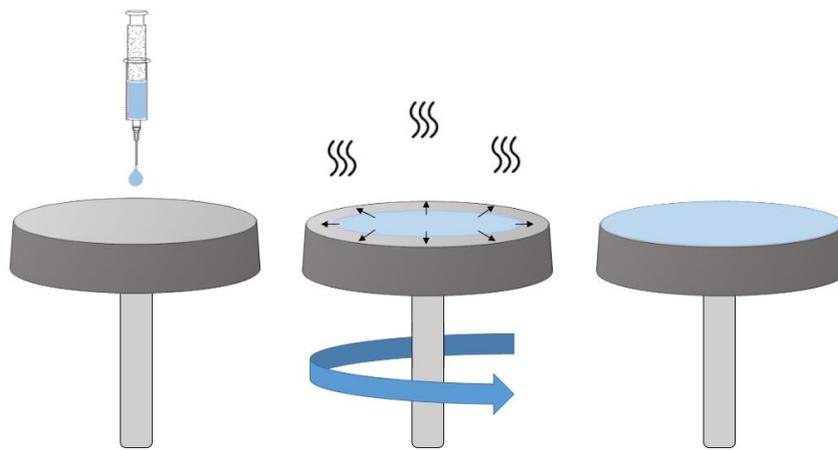


Figura 13. Esquema ilustrativo da preparação de um filme fino por revestimento rotacional.

A técnicas de revestimento rotacional é amplamente utilizada para colocação de fotorresistentes em substratos de silício na indústria de semicondutores<sup>67,129,130</sup>. Fujimori, T *et al*<sup>131</sup> descreveram a utilização de fotorresistentes híbridos orgânicos-inorgânicos sintetizados pelo método sol-gel. Os autores inseriram uma quantidade otimizada de um gerador fotoácido na formulação e depositaram sob um substrato de silício. O fotorresistente foi exposto à radiação EUV (13,5 nm) e apresentaram padrões de 20 nm. Dessa maneira, a incorporações de metais na formulação do fotorresistente mostrou potencial para litografia EUV. Além disso, foi observada uma dependência do colapso dos padrões fotográficos com a espessura do filme.

Embora seja uma técnica relativamente simples, alguns parâmetros são importantes como a velocidade angular, concentração e viscosidade da solução e taxa de evaporação do solvente. Não obstante, essa técnica se limita apenas à produção

de filmes em substratos planos, além da espessura dos filmes variarem de acordo com a quantidade de material depositado sob o substrato<sup>128</sup>.

Hatanaka *et al*<sup>132</sup> desenvolveram nanofolhas poliméricas biocompatíveis como dispositivos para administração de medicamentos tópicos e transdérmicos. As nanofolhas conferem interessantes propriedades como transparência, flexibilidade e adesividade. Para a produção, inicialmente, das nanofolhas, os autores criaram um filme de polivinil álcool (PVA) ou PLGA, pela técnica de revestimento rotacional em um substrato de silício, que serviu como um filme polimérico de sacrifício. Após, uma camada de PLA contendo o fármaco valerato de betametasona, droga anti-inflamatória, foi depositada, pela mesma técnica, acima do filme de PVA. Por fim, esse filme de duas camadas foi colocado em água para remoção do filme de PVA. Os resultados mostraram que as nanofolhas liberaram mais fármaco em comparação à pomada comercial, além disso, as quantidades liberadas podem ser controladas de acordo com o polímero utilizado, a quantidade de fármaco, bem como o uso de membranas de liberação controlada.

### 2.2.3. Técnicas de Formação de Fibras

A produção de fibras poliméricas é de grande interesse para as mais diversas aplicações que vão desde vestuário<sup>133</sup> e membranas<sup>134</sup> até sensores<sup>135</sup> e biomateriais<sup>136,137</sup>. Para tal, a manufatura das fibras poliméricas pode se dar por diversas técnicas e devem obedecer às particularidades dos insumos até o produto final. Uma das técnicas mais exploradas nos últimos anos foi a eletrospinning – *electrospinning*. A técnica permite o controle com precisão das fibras que podem apresentar escala micro ou nanométrica conferindo ao objeto uma grande área superficial-específica, além de uma grande quantidade de poros.

Um sistema de eletrospinning constitui-se de três componentes básicos: uma fonte de alta tensão, uma bomba para regulação da taxa do fluxo de saída da solução contendo o polímero e uma base coletora das fibras que pode operar em regime estático ou dinâmico<sup>138</sup>. O sistema funciona fundamentalmente ao aplicar uma tensão formando um campo elétrico entre a seringa por onde sai a solução até a base

coletora. A tensão aplicada forma uma estrutura cônica na ponta da seringa, denominada de Cone de Taylor. Quando a tensão aplicada for superior à tensão superficial da solução, um jato da ponta do Cone de Taylor é projetado até a base coletora. À medida que o jato se distancia da ponta da agulha, o solvente da solução evapora e a fibra polimérica se forma<sup>138-140</sup>.

Para operar um sistema de eletrofiação, vários parâmetros devem ser considerados como a tensão aplicada, a taxa do fluxo de saída da solução, a distância entre a agulha e a base coletora das fibras, tamanho do capilar (agulha) utilizada, o solvente utilizado, bem como a condutividade, a concentração, a viscosidade e a temperatura da solução. Além disso, as condições do ambiente também são relevantes: temperatura, umidade e velocidade do ar<sup>139</sup>.

Os sistemas de eletrofiação também podem ter variações importantes, por exemplo, no sistema de agulha que pode ser na forma coaxial, onde ao menos uma agulha menor é instalada no interior do capilar de forma concêntrica<sup>140</sup>. Fibras preparadas pelo método de eletrofiação coaxial foram utilizadas para liberação controlada de proteínas, albumina de soro bovino (BSA) e lisozima<sup>7</sup>. Os autores utilizaram PCL como revestimento das fibras de PEG contendo as proteínas. Também ajustaram a espessura tanto das fibras internas quanto das externas possibilitando manipular os perfis de liberação das proteínas. Han e Steckl<sup>141</sup> produziram fibras coaxiais superhidrofóbicas e oleofóbicas de PCL revestido por Teflon. O Teflon, um material que não forma fibras por eletrofiação, por possuir uma baixa constante dielétrica, quando combinado com um material facilmente fabricado por eletrofiação, é capaz de produzir fibras repelentes.

Outra maneira de influenciar no arranjo das fibras é alterando a disposição do coletor, podendo ser estático ou dinâmico. Entre os coletores, os formatos mais utilizados são de prato, de cilindro e de disco<sup>142</sup>. Guex *et al*<sup>143</sup> utilizou um coletor cilíndrico operando a 1000 rpm para produzir fibras alinhadas de PCL com intuito de mimetizar as fibras cardíacas. As fibras foram tratadas com plasma para introdução de grupos oxigenados na superfície aumentando a hidrofiliabilidade. Após, as fibras tratadas foram implantadas diretamente sobre o coração pulsando e depois de quatro semanas, a isquemia cardíaca, que havia sido previamente induzida, foi contida, revelando, inclusive, um processo de vascularização nas fibras de PCL.

Blendas de nanofibras de PBAT contendo um polímero condutivo, polipirrol, foram desenvolvidas para criação de nanoestruturas eletricamente condutivas com intuito de melhorar aspectos biomiméticos na regeneração óssea. A blenda fibrilar eletricamente condutiva foi capaz de sofrer eletrodeposição de hidroxiapatita. Os resultados com células apresentaram biocompatibilidade, boa adesão celular e induziram diferenciação de osteoblastos<sup>23</sup>.

Nanofibras de PBAT produzidas por eletrofiação contendo nisina também foram reportadas na literatura<sup>144</sup>. A nisina, peptídeo proveniente de fonte naturais, foi utilizada como um agente antimicrobial, comumente empregado como bactericida e conservante alimentar. O PBAT por ser de fácil processabilidade e 100% compostável atrai para a utilização na indústria de embalagens. Tendo esses aspectos em vista, os autores indicam que o aumento significativo da área superficial ocasionado pela formação das fibras de PBAT é promissor para indústria de embalagens alimentícias, uma vez que existe um aumento significativo do contato entre o produto e o aditivo nisina incorporado as fibras da embalagem. As propriedades das fibras de PBAT não foram afetadas pela incorporação da nisina e os materiais contendo nisina apresentaram boa resposta bactericida.

Provavelmente a eletrofiação seja a técnica mais estudada para formação de fibras poliméricas dos últimos anos, tendo em vista o grande número de publicações principalmente no desenvolvimento de novos dispositivos biomédicos<sup>136,143,145-149</sup>. Contudo, a técnica ainda tem algumas limitações como as questões de segurança (fonte de alta tensão), baixas taxas de produção e elevada dependência das propriedades poliméricas<sup>150</sup>. Para resolver tais problemas, algumas técnicas de produção de fibras poliméricas vem se destacando nos últimos anos, principalmente quanto aos aspectos de industrialização e escalabilidade: fiação por jato de ar - *air jet spinning or solution blowing* e fiação centrífuga – *centrifugal spinning*<sup>150</sup>.

A fiação por jato de ar utiliza ar comprimido para impulsionar a solução polimérica volátil na direção do fluxo de ar, Figura 14<sup>151</sup>. À medida que a solução é ejetada do bocal interno, um fluxo de ar turbulento envolve o jato polimérico em uma região de instabilidade fazendo com que múltiplos fluxos de solução sejam projetados até o coletor. Durante esse percurso de saída, o solvente volátil evapora e a fibra é formada<sup>152</sup>. Embora seja uma técnica que não utilize uma fonte de alta tensão para

formação das fibras, vários parâmetros devem ser levados em consideração: viscosidade, concentração, tensão superficial, peso molecular, pressão de vapor, pressão de trabalho, distância entre o bico de saída da solução até o coletor, taxa de fluxo da solução, diâmetros dos bocais interno e externo, e parâmetros do âmbito, temperatura, umidade e pressão atmosférica<sup>151</sup>.

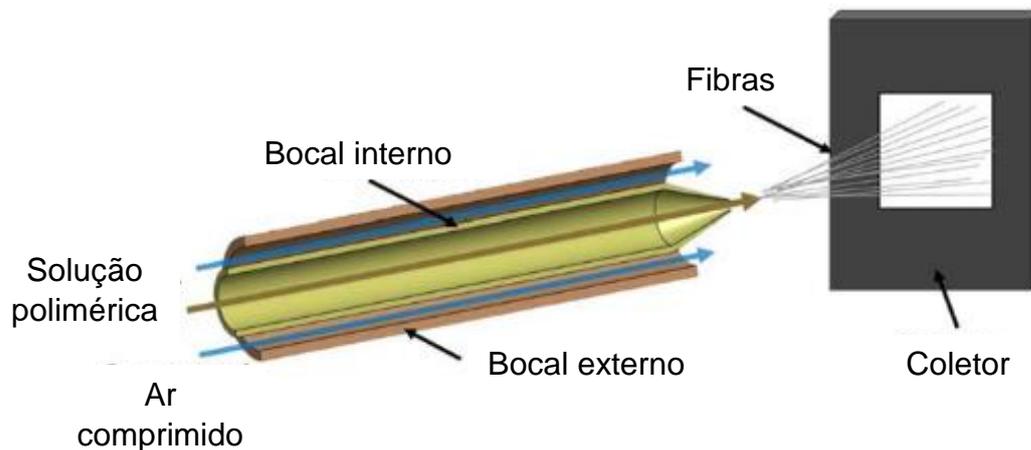


Figura 14. Esquema representativo de um sistema de fiação por jato de ar<sup>151</sup>.

As fibras produzidas pelo método de fiação por jato de ar aparecem frequentemente em feixes de nanofibras e seus diâmetros são comparáveis aos obtidos pelos processos de eletrofiação. No entanto, quando submetidos a ensaios de tração, observa-se que as fibras eletrofiadas apresentam maior módulo de elasticidade ocasionado pela distribuição mais homogênea das fibras, contribuindo para esse aumento da rigidez<sup>153</sup>. Estudos utilizando PLGA indicaram que o aumento do peso molecular do polímero influencia para uma maior rigidez do material<sup>154</sup>. Uma das grandes vantagens de se utilizar essa metodologia é a possibilidade de revestir quaisquer tipos de objetos independente de seu tamanho ou formato<sup>153</sup>. Além disso, Behrens *et al*<sup>154</sup> utilizaram a técnica para produção de fibras *in situ*, ou seja, fibras de PLGA foram produzidas diretamente sobre a ressecção pulmonar, anastomose intestinal, lesão superficial do fígado e hérnia diafragmática de um único exemplar suíno. Os autores constataram que o sangramento do fígado e o vazamento de ar da superfície pulmonar foi contido, onde foi possível constatar uma deposição em camadas do material em menos de 1 minuto de aplicação.

Outra técnica interessante que não utiliza tensões elevadas para produção de fibras é a fiação centrífuga ou rotofiação (Figura 15). A técnica utiliza a força centrífuga para formação das nanofibras. Inicialmente, o polímero fundido ou uma solução polimérica é alimentado por uma bomba ou por força gravitacional para um dispositivo contendo orifícios que está girando a altas velocidades. À medida que esse dispositivo gira, a força centrífuga empurra a solução polimérica/polímero fundido em direção aos orifícios. Quando a tensão superficial e a viscosidade da solução são superadas pela força centrífuga, um jato polimérico é lançado pelos orifícios e se alonga evaporando o solvente até atingir o coletor<sup>150</sup>.

O diâmetro médio das fibras produzidas pela rotofiação pode ser facilmente modificados com o aumento ou diminuição da velocidade angular, na qual maior velocidade confere um diâmetro médio de fibra menor. Adicionalmente, a concentração da solução também afeta o diâmetro médio das fibras, logo, uma solução mais concentrada leva a um aumento no diâmetro médio<sup>155</sup>. Além disso, a configuração do equipamento também afeta na conformação das fibras<sup>155,156</sup>.

Nanofibras de polipropileno possuem grande interesse para a área de filtração. Nanofibras de PP foram fabricadas, por Raghavan, B *et al*<sup>157</sup>, pelo método da rotofiação. Esse método possibilitou a fabricação de nanofibras sem utilização de elevadas tensões, além disso, os pellets de PP foram fundidos em reservatório aquecido, evitando o uso de solventes. As fibras foram formadas quando da ejeção, do PP fundido, por forças centrífugas.

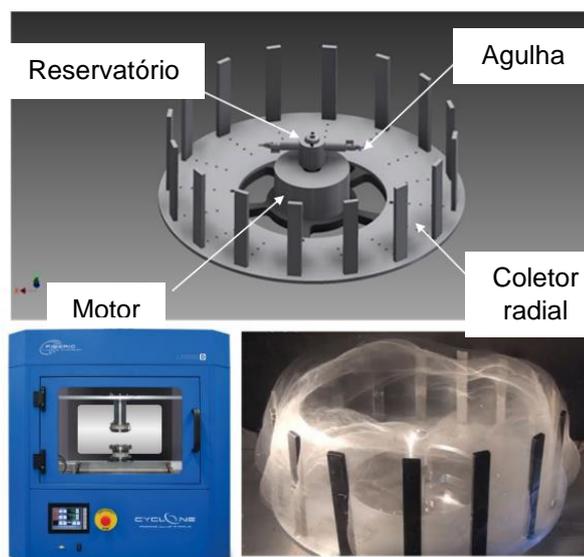


Figura 15. Equipamento de rotofiação produzido pela FibeRio - Cyclone™ L1000M.<sup>158</sup>

#### 2.2.4. Impressão 3D

A impressão 3D é outra técnica de transformação de polímeros que vem se consolidando nos últimos anos. Em gênese, a técnica foi criada por Charles W. Hull<sup>9</sup> para criação de protótipos de novos produtos. A patente descrevia a possibilidade de formação de estruturas tridimensionais a partir de fluidos responsivos (por radiação, bombardeamento de partículas ou reações químicas) e controlado computacionalmente. A medida que o fluido era estimulado energeticamente ocorria o acúmulo gradual do objeto desejado na interface solução/ar. O processo foi denominado estereolitografia.

A evolução das impressoras 3D é considerado como altamente promissora para biotecnologia e para ciências de modo geral, dado que oferece grande aplicabilidade na indústria médica, automotiva, aeroespacial, arquitetônica, prototipagem, alimentícia, moda, entre outras<sup>159</sup>. Os custos com a impressão 3D são menores que métodos convencionais, pois permitem um alto grau de customização, além disso os custos de produção do primeiro item, são iguais aos do último, o que permite melhor controle do processo produtivo<sup>13</sup>. O modelo 3D do objeto é criado em softwares (*computer-aided design* - CAD) ou por dados de imagens adquiridos. Após, um modelo físico é criado camada por camada. Existem diversos modelos já estabelecidos como modelagem de deposição por fusão, sinterização seletiva a laser, estereolitografia, fabricação de objetos laminados e traçado em 3D<sup>12,160</sup>. Cada técnica tem suas vantagens e desvantagens, a modelagem de deposição por fusão é a mais amplamente conhecida, termoplásticos como poliláctico (PLA)<sup>161</sup>, acrilonitrila butadieno estireno (ABS)<sup>162</sup> e policaprolactona (PCL)<sup>163</sup> já foram reportadas na literatura. A Figura 16 abaixo mostra um esquema da técnica de modelagem de deposição por fusão, onde um filamento polimérico é extrudado até o bico aquecido que se movimenta nos eixos x e y em relação à mesa de suporte, que por sua vez se desloca no eixo z para baixo a medida que o sólido vai sendo fabricado. O objeto é montado camada por camada em um processo lento, o polímero fundido se deposita na parte superior da estrutura e solidifica rapidamente formando a estrutura. O tempo de impressão de uma peça pode variar de acordo com os parâmetros de impressão: velocidade de extrusão, densidade do sólido, tipo de polímero utilizado para impressão. Outros parâmetros como espessura do filamento, temperatura de fusão

do filamento polimérico, temperatura da mesa de suporte, altura entre as camadas, formação das paredes de estruturação (base, paredes e topo) também são importantes<sup>11,160,161,164,165</sup>. Além disso, novas oportunidades surgem com essa tecnologia, uma vez que é possível utilizar materiais recicláveis. Stoof, D & Pickering, K utilizaram compósitos em impressoras por modelagem de deposição por fusão utilizando PP reciclado<sup>166</sup>.

Filamentos para impressora 3D por modelagem de deposição por fusão foram desenvolvidos com diferentes poliésteres. Blendas poliméricas de PLA/PHBV/PBAT com diferentes formulações com extrudadas em extrusora de dupla rosca para produção de novos filamentos. As propriedades mecânicas foram alteradas constantemente de acordo com o percentual de polímero utilizado<sup>167</sup>.

A impressão 3D também vem chamando atenção no campo da construção e da arquitetura. Micro fibras de PP foram adicionadas como agente de reforço em concreto utilizado para impressão. A mistura foi capaz de produzir 61 camadas, através de um bico de 9 mm, de concreto impresso controlado digitalmente. Esse novo e avançado método de construção produz pequenos filamentos de concreto camada por camada até a formação da estrutura tridimensional<sup>168</sup>.

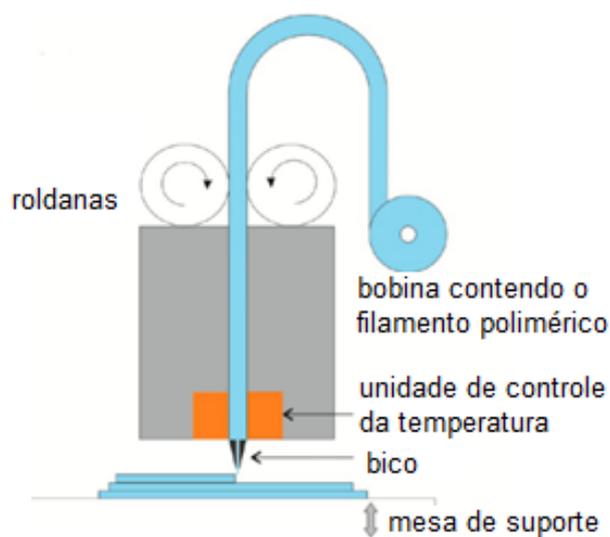


Figura 16. Esquema adaptado da produção de um objeto em 3D por modelagem de deposição por fusão<sup>159</sup>.

Lee *et al*<sup>169</sup> utilizou uma impressora 3D comercial para fabricação de moldes em gesso. O processo consistiu basicamente em espalhar partículas de gesso formando uma fina camada onde um ligante foi impresso de maneira seletiva em um padrão 2D acima dessas partículas. O processo foi repetido camada à camada até a formação tridimensional do molde. Após, o protótipo foi infiltrado com polietileno glicol (PEG) para preencher os poros superficiais. Esse molde foi utilizado para a fabricação de peças porosas de Poli(ácido lático-co-ácido glicólico) pelo método de lixiviação de partículas de sacarose visto anteriormente na seção 2.2.1. Essa técnica permitiu a utilização da impressão 3D de maneira indireta, uma vez que produziu moldes personalizados para fabricação de estruturas tridimensionais individuais. Além disso, possibilitou superar dois problemas da impressão 3D: a fabricação de poros e a resistência do polímero utilizado como molde ao solvente da solução polimérica.

A impressão 3D na área médica tem focado na produção de biomaterias<sup>170-172</sup>. A Figura 17 abaixo mostra a flexibilidade da técnica de impressão 3D ao ser capaz de se adequar a diferentes materiais, tais como cerâmicos, polímeros, elastômeros, hidrogéis e lipídios<sup>170</sup>. Kao *et al*<sup>173</sup> desenvolveram *scaffolds* de PLA recobertos com polidopamina para engenharia de tecido ósseo. O revestimento com polidopamina foi utilizado para regular a adesão, proliferação e diferenciação celular. As estruturas de PLA recobertas com polidopamina apresentaram melhor adesão e proliferação de células tronco derivados de tecidos adiposos humanos em relação às estruturas do PLA puro.

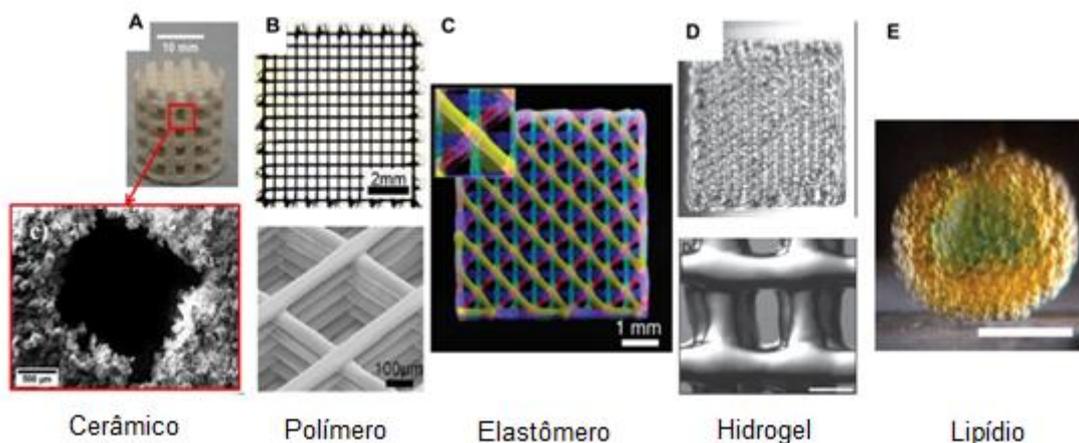


Figura 17. Estruturas de impressão 3D de diferentes materiais<sup>170</sup>. (A) Imagem (Topo) Estrutura do *scaffold* de hidroxiapatita (HA) de 50% em peso, (inferior) imagem MEV do poro e partículas cerâmicas circundantes<sup>174</sup>; (B) (Topo) imagem óptica da estrutura

do *scaffold* de PLA, (Inferior) imagem inclinada de MEV das camadas do *scaffold* de PLA<sup>175</sup>; (C) Imagem de fluorescência de rede de quatro camadas impressa por deposição sequencial de quatro tintas de polidimetil siloxano (PDMS), cada uma tingida com um fluoróforo diferente<sup>176</sup>; (D) Hidrogel à base de polietileno glicol (PEG) com gelatina (15 mm x 15 mm), barra de escala da estrutura inferior, 500  $\mu\text{m}$ <sup>177</sup>; (E) Imagem de uma rede vazada de gotículas lipídicas em forma de esfera (impressa no interior da solução aquosa). Barra de escala, 200  $\mu\text{m}$ <sup>178</sup>.

### 2.2.5. Extrusão e Moldagem por Injeção

A extrusão talvez seja o componente mais importante em uma indústria de processamento de polímeros. A definição é bastante simples, consiste basicamente em empurrar ou forçar a saída de um material através de um orifício. O material adquire o formato do orifício de saída, também conhecido como matriz de extrusão<sup>179</sup>. As extrusoras podem ser classificadas por diferentes formas, quanto ao sistema de operação, contínuo ou descontínuo, quanto ao tipo de material utilizado, termoplásticos, termofixos ou elastômeros, entre outras<sup>179</sup>.

Pode-se destacar quatro principais componentes em uma extrusora: seção de alimentação; sistema de fusão; a matriz de extrusão para conferir a forma desejada e um sistema de controle das variáveis do processo, Figura 18<sup>180</sup>. A extrusora de rosca simples é a mais utilizada pela indústria, pois são de custos relativamente baixos, configuração simples, o desempenho em relação aos custos são favoráveis, além de serem robustas e confiáveis<sup>179</sup>. O processo inicia quando o material bruto, geralmente comercializado na forma de pellets, é inserido na seção de alimentação. A seguir, os pellets descem por gravidade até uma rosca rotatória de transporte. À medida que os pellets são transportados pela rosca, percorrem uma seção gradualmente aquecida até se fundirem completamente. O polímero fundido é empurrado através do orifício da matriz para formar os perfis de interesse<sup>180</sup>.

Além das diversas configurações possíveis dos equipamentos para o processamento de polímeros<sup>91</sup>, alguns parâmetros, durante o processo de extrusão, influenciam diretamente na qualidade dos produtos: temperatura de fusão, pressão de fusão e viscosidade<sup>180</sup>. A temperatura de fusão afeta tanto na viscosidade do material

quanto na densidade do polímero e na cinética de degradação, além de influenciar na estabilidade do processo e na taxa de saída da extrusão<sup>180</sup>.

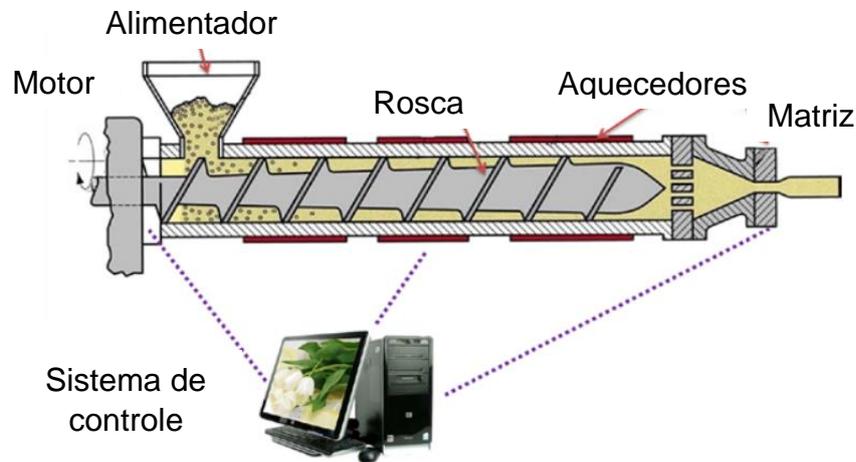


Figura 18. Esquema de uma extrusora de rosca simples<sup>180</sup>.

Em estudo recente<sup>181</sup>, biocompósitos de PBAT contendo borra de café recolhido de cafeterias locais foi utilizado para produção de embalagens plásticas. Utilizado como agente de reforço para o PBAT com intuito de melhorar as propriedades mecânicas e viabilizar os custos de operação. Os filmes foram extrudados e diversas formulações do material foram desenvolvidas. Os autores obtiveram filmes com boas respostas termomecânicas e maior hidrofobicidade, características ideais para utilização em embalagens plásticas. Outro trabalho interessante<sup>32</sup>, incorporou nisina ao PBAT também para aplicação em embalagens alimentícias. Nisina é uma substância natural com propriedades antimicrobianas. Os filmes preparados por extrusão com diferentes concentrações de nisina apresentaram atividades antimicrobicas contra patógenos alimentícios sem alterar as propriedades do PBAT.

Na moldagem por injeção, é possível transformar os pellets poliméricos em artefatos complexos tridimensionais de diversas formas e dimensões, sendo considerada uma das técnicas mais versáteis da indústria de plásticos<sup>182</sup>. Representa um setor muito importante, uma vez que exibe elevadas taxas de produção e custo benefício atraente, além de ser capaz de produzir artigos complexos com precisão<sup>180</sup>.

O processo de moldagem por injeção apresenta inicialmente uma unidade de extrusão. No entanto, ao invés de sair por uma matriz, o polímero fundido será inserido em um molde ao final da extrusora para conferir a forma desejada<sup>180</sup>. A Figura 19 apresenta os quatro principais estágios da modelagem que operam em um sistema cíclico. Inicialmente o molde fechado é preenchido com o polímero fundido. Essa etapa é realizada sob elevadas pressões, na qual cilindros hidráulicos forçam o parafuso para a frente para permitir que o molde seja completamente preenchido pelo polímero fundido. Na segunda etapa, material adicional é inserido para selar todas as cavidades do molde e dessa maneira compensar o encolhimento do material quando submetido a solidificação e resfriamento. Após, o estágio de resfriamento inicia até que o polímero solidifique. Por fim, o molde abre e o produto no formato de interesse é ejetado<sup>180</sup>. Uma série de parâmetros estão envolvidos na obtenção das qualidades desejadas, tais como propriedades do material, variáveis do equipamento e do processo<sup>180</sup>.

PP é uma das commodities poliméricas mais utilizadas, contudo suas propriedades superficiais conferem baixa adesão e prejudicam o seu recobrimento, para tanto, pré-tratamentos são necessários para tornar as superfícies mais atraentes para outras aplicações. Balart *et al*<sup>183</sup> produziram peças de PP comercial por moldagem por injeção; mergulharam em uma solução contendo o monômero metilmetacrilato (MMA) e benzofenona, utilizada como fotoiniciador, após irradiaram com radiação UV em diferentes tempos. A molhabilidade da superfície aumentou conforme aumento do tempo de irradiação, mudou o ângulo de contato em água de 87° para valores menores de 40° após 240 s de tratamento. A análise do ambiente químico superficial evidenciou a presença de carbonilas e de grupos ésteres. Ademais, a rugosidade média (Ra) da superfície também aumentou com o aumento do tempo de tratamento, de 0,11 µm da amostra não tratada para 0,53 µm após 240 s de tratamento.

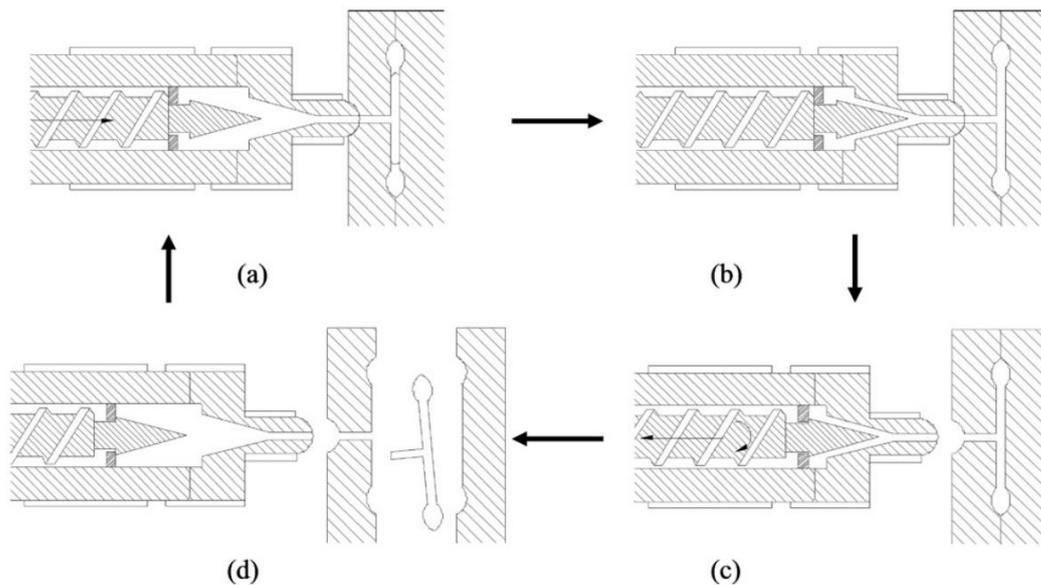


Figura 19. Esquema simplificado de quatro etapas do processo por moldagem por injeção. (a) estágio na qual o molde é fechado e preenchido com polímero fundido; (b) fase onde material adicional é empurrado para dentro do molde; (c) etapa de resfriamento (plastificação); e (d) abertura do molde e ejeção da peça.

### 2.3. DEGRADABILIDADE DE POLÍMEROS EM AMBIENTES AQUÁTICOS

Os oceanos configuram o sistema mais importante do planeta Terra e segundo à Agência Nacional de Águas - ANA representa aproximadamente 70% da superfície da Terra. Ao considerar a distribuição da água doce e salgada no mundo, 97,5% corresponde à água salgada, e apenas 2,5% à água doce, dos quais 1,72% está congelada e 0,77% no interior da terra. Sobrando apenas 0,01% de água própria disponível para ser utilizada<sup>37</sup>. Dessa forma, tendo em vista esse grande volume, os ambientes aquáticos representam um provável destino para o descarte do lixo produzido. O uso descontrolado, principalmente de plásticos descartáveis para os mais variados fins, fez com que o Parlamento Europeu, em 2019, aprovasse uma lei que proíbe plásticos descartáveis, bem como os oxidegradáveis para 2021. Segundo a Comissão Europeia, mais de 80% do lixo marinho é constituído por plásticos. A nova lei abarca os produtos que constituem 70% do lixo marinho<sup>184</sup>.

Os efeitos da poluição por plásticos é amplamente divulgado e afeta diretamente a vida marinha. A Agência Espacial Norte Americana - NASA identificou

áreas no oceano onde os lixos e detritos se acumulam, conhecidos como “manchas de lixo no oceano”. Essas manchas estão em constante movimento, uma vez que são formadas em sua maioria por pequenos pedaços de plásticos que estão sujeitos as incessantes correntes oceânicas, ondas e ventos. Os cientistas utilizaram os dados das boias científicas flutuantes distribuídas nos últimos 35 anos, tal como um modelo computacional ECCO-2, para rastrear as áreas no oceano onde o lixo está continuamente sendo aglomerado<sup>185</sup>.

Tendo em vista a grande quantidade de materiais plásticos consumidos diariamente e descartados de maneira inapropriada, os poliésteres surgiram como uma alternativa interessante para substituição de alguns polímeros, devido às propriedades similares aos plásticos convencionais, mas principalmente pela possibilidade da biodegradação<sup>186</sup>. Os plásticos sintéticos comerciais geralmente são resistentes ao ataque de microrganismos presentes na natureza fazendo com que o tempo de degradação seja deveras elevado<sup>187</sup>. Na natureza, os processos de biodegradação de poliésteres correntemente transcorrem de maneira heterogênea, uma vez que o tamanho das moléculas dos polímeros e sua insolubilidade em água fazem com que os microrganismos não sejam capazes de coletar os polímeros diretamente nas células, local onde ocorre os processos bioquímicos. Portanto, os microrganismos devem primeiramente excretar as enzimas responsáveis por fragmentar os polímeros em intermediários hidrossolúveis capazes de serem metabolizados, resultando na mineralização dos mesmos<sup>187</sup>. Os processos de biodegradação ocorrem por erosão na superfície do polímero, posto que as enzimas excretadas são grandes e dificilmente penetram no polímero<sup>187</sup>.

Na natureza, os polímeros estão sujeitos tanto a modificações físicas quanto a químicas, além de estarem expostos a fatores como luz, calor, umidade, condições químicas, atividade biológica, etc<sup>186</sup>. Além disso, fatores como as condições do solo e de umidade afetam os tipos e a oferta de microrganismos disponíveis podendo ocorrer tanto em processos aeróbios, quanto em anaeróbios<sup>188</sup>. A degradação de poliésteres em solo, onde a oferta de fungos e de bactérias é geralmente elevada, tem sido amplamente estudada nos últimos anos<sup>189–191</sup>. Contudo, a degradação de polímeros, em especial de poliésteres, em ambientes marinhos, que representa a maior parte da superfície do planeta, é ainda pouco explorada. Os oceanos disponibilizam essencialmente os dois principais componentes para que ocorra a biodegradação de

poliésteres: água e microrganismos. Todavia, estudos indicam que poliésteres que geralmente apresentam boa biodegradação em solo, não observam o mesmo comportamento nos oceanos<sup>38,192-198</sup>. Aditivamente, os oceanos possuem fatores bióticos e abióticos que os diferem, que vão desde salinidade, temperatura, pH, disponibilidade de nutrientes, microrganismos, em especial, fungos e bactérias, pressão de acordo com a profundidade, entre outros<sup>38,193,195,197</sup>. Wang, X.-W. *et al*<sup>66</sup>, em estudo recente, investigaram a degradação do PBAT puro, copoliéster biodegradável, e do PBAT contendo CaCO<sub>3</sub> ou amido, em diferentes corpos hídricos. Os autores constataram que a oferta de microrganismos, obtido em zonas de estuários e de rios, foi crucial para a maior degradação do material, principalmente do PBAT contendo amido. Esse resultado corrobora com dados da literatura, da biodegradação de blendas contendo poliéster e amido em solo, uma vez que o amido, polímero natural hidrossolúvel, quando incorporado ao poliéster, aumenta a taxa de biodegradação da blenda<sup>199</sup>.

As excelentes propriedades térmicas e mecânicas dos poliéster contendo tereftalato aromático, por exemplo, PET e PBT, combinadas com as propriedades de biodegradação dos poliésteres alifáticos permitiu a concepção de polímeros biodegradáveis que apresentassem melhores propriedades físicas<sup>200</sup>. O PBAT é um exemplo dessa associação, onde a porção aromática confere boas propriedades mecânicas, comparáveis ao PEBD, além da fácil processabilidade, e a porção alifática é responsável pela biodegradação<sup>31</sup>. À vista dessas propriedades, o PBAT vem sendo utilizado nos mais diversos fins: biomaterial<sup>6,23,43</sup>, embalagens plásticas<sup>32,201</sup>, atividades de pesca<sup>202</sup>, agricultura<sup>34</sup>, entre outros.

A biodegradação e taxa de hidrólise do PBAT em solo já foi amplamente estudada<sup>25,34,35</sup>. Kijchavengkul *et al*<sup>65</sup> estudaram a fotodegradação do PBAT em exposição solar e em solo burial por 40 semanas. As propriedades mecânicas dos filmes de PBAT foram prejudicadas após 8 semanas de exposição, indicando que a fotodegradação exerce grande influência na degradação dos filmes. Além disso, sugerem que ocorre a fotodegradação e a foto oxidação acarretam na cisão da cadeia polimérica do PBAT. Adicionalmente, os autores constatam que a fotodegradação foi o fator dominante para deterioração dos filmes.

Estudos avaliando a degradação do PBAT em diferentes corpos hídricos foram realizados. O PBAT puro apresentou baixa degradação mesmo quando a oferta de microrganismos era elevada<sup>36</sup>. A durabilidade do PBAT e do PBAT/PBA em ambiente com umidade relativa de 90% e temperatura de 50°C foram observadas ao longo de 30 dias. As propriedades mecânicas dos materiais foram afetadas significativamente devido à hidrólise por meio da clivagem dos ésteres da cadeia do PBAT, levando a formação de componentes de peso molecular menor. O mecanismo de degradação hidrolítica do PBAT e suas possíveis regiões de clivagem do éster são apresentados na Figura 20 abaixo. O resultado dessa hidrólise indica terminações de ácido carboxílico e de grupos hidroxila. Todavia, ainda existem poucos estudos do PBAT em ambientes marinhos considerando a complexidade dos diferentes sistemas que envolvem tanto fatores bióticos quanto abióticos.

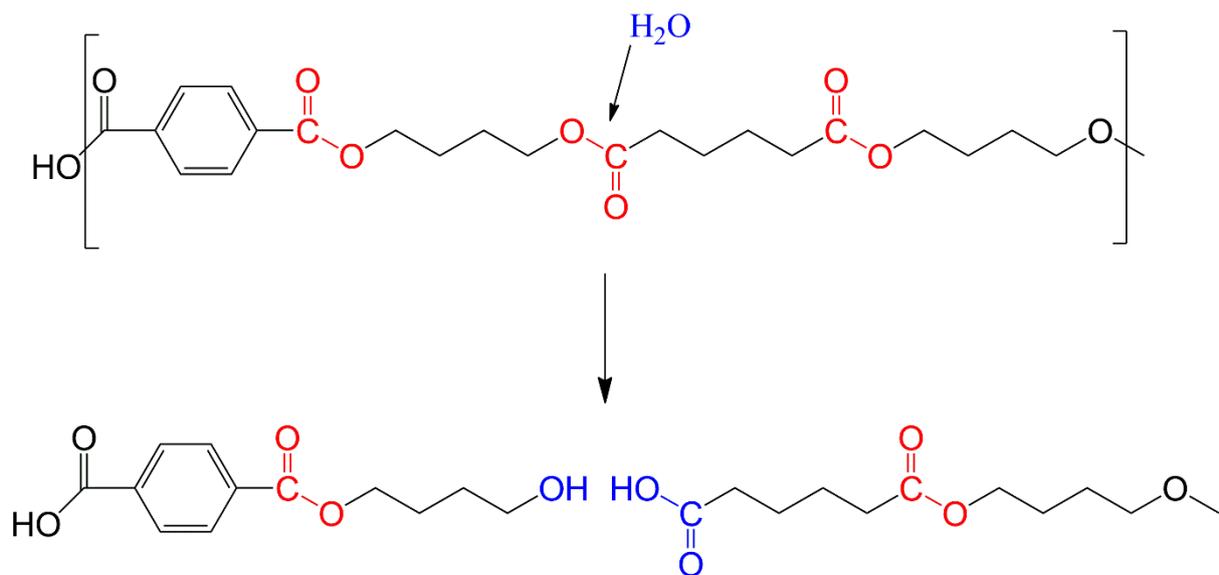


Figura 20. Reação hidrolítica do PBAT. Adaptado de Muthuraj, R. *et al*<sup>203</sup>.

Estudos recentes sugerem que ao ativar a superfície utilizando radiação UV em atmosferas oxidante incorporou à superfície do poliéster PHB espécies polares oxigenadas que permitiram o controle da biodegradação de acordo com o tempo de irradiação. Além disso, a superfície irradiada hidrofílica proporcionou um ambiente mais atrativo para o desenvolvimento de fungos entomopatogênicos, responsáveis por metabolizar o poliéster<sup>119</sup>. No entanto, relatos mostram que fatores abióticos, como a

hidrólise, fotodegradação, temperatura, pH, entre outros, representam uma importante fração da degradação dos polímeros<sup>35,38,39</sup>. Complementarmente, é notório que fatores abióticos influenciam significativamente em fatores bióticos, por exemplo, no desenvolvimento de microrganismos na natureza<sup>38</sup>.

As técnicas de modificações superficiais, bem como de transformações dos polímeros, vistos nas seções 2.1 e 2.2, indicam que existe um grande esforço da comunidade científica para atender tanto os requisitos físicos quanto os químicos no desenvolvimento de novos materiais para as mais diversas aplicações. Dessa forma, aliar as propriedades de diferentes materiais poliméricos como fibras, impressão 3D e *casting*, juntamente com um ambiente químico superficial mais interessante para degradação em ambiente marinho mostra a flexibilidade da modificação superficial de polímeros, em especial utilizando radiação eletromagnética, uma vez que depende, em resumo, apenas da seleção do comprimento de onda mais adequado.

#### **2.4. FOTORRESISTENTES PARA LITOGRAFIA DE ULTRAVIOLETA EXTREMO**

O processo de fotolitografia foi inserido na indústria de semicondutores desde 1958, ao serem desenvolvidos os transistores e os circuitos integrados. A indústria evoluiu bastante desde o seu surgimento. No princípio, o comprimento de onda, de 436 nm (luz visível) e 365 nm (luz UV), era produzido por lâmpadas de vapor de mercúrio. Contudo, o avanço tecnológico evoluiu para a miniaturização dos circuitos integrados que exigiram uma densidade cada vez maior, além da diminuição dos custos de produção e aumento da performance<sup>48,69</sup>. Em 1965, Gordon E. Moore fez uma predição para os próximos dez anos para a indústria de semicondutores, em um artigo de título "*Cramming more componentes onto integrated circuits*" na revista *Electronics*, ele disse que o número de componentes em um circuito integrado dobraria em intervalos regulares de dois anos. Essa predição ficou conhecida como Lei de Moore e se tornou uma regra de ouro para a indústria de semicondutores, desde então<sup>204–206</sup>.

A fotolitografia é um processo escolhido pela indústria para manufatura de circuitos integrados devido à possibilidade de elevada produção<sup>69,207</sup>. O processo de fotolitografia convencional utiliza um sistema que colima a luz UV através de uma

placa de quartzo que suporta um revestimento de cromo para criar padrões na superfície da placa de silício<sup>69,207</sup>. Ao receber a luz, o prato de quartzo serve como uma máscara e deve estar em contato ou perto o suficiente da placa de silício recoberto com um polímero fotorresistente, depositado por revestimento rotacional, para formações dos padrões específicos projetados<sup>69,207</sup>. Além disso, o polímero fotorresistente deve ser sensível à radiação aplicada<sup>130</sup>. Existem dois tipos principais de comportamento dos polímeros fotorresistentes ao serem expostos à radiação colimada: após irradiação dos materiais com a energia adequada, se a porção exposta à radiação se tornar insolúvel na solução de revelação, logo será um fotorresistente negativo. Contudo, se a região exposta à radiação se tornar solúvel na solução de revelação, então será um fotorresistente positivo (Figura 21)<sup>69,207</sup>.

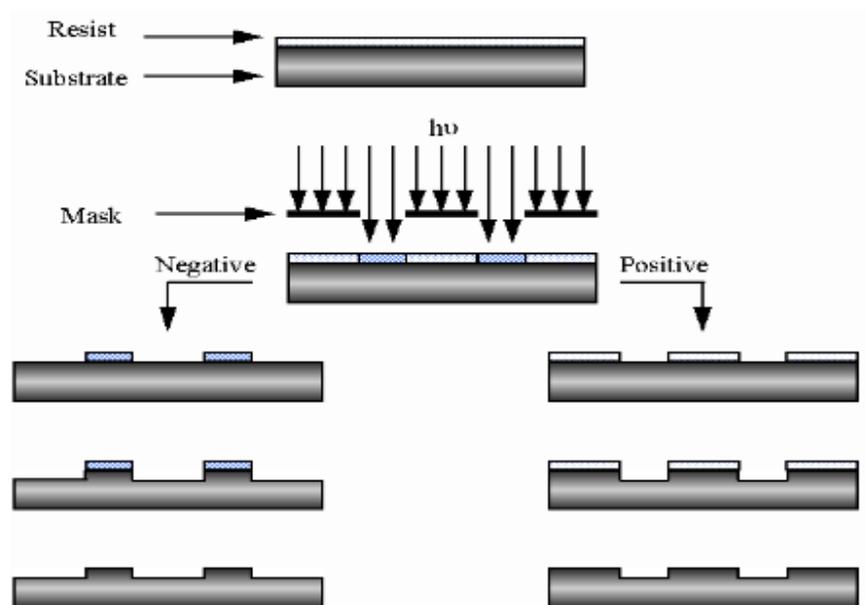


Figura 21. Esquema geral do processo de litografia (positivo e negativo)<sup>208</sup>.

Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para tornar os circuitos integradas cada vez mais densos. A litografia EUV, empregando comprimento de onda de 13,5 nm, surge como uma alternativa para a próxima geração de litografia (next-generation lithography – NGL), uma vez que promete atender aos requisitos mais exigentes<sup>48</sup>. Em geral, a litografia UV não requer equipamentos de custos elevados, contudo a NGL utiliza radiação de menor comprimento de onda necessita de operação à vácuo<sup>66</sup>. Além disso, a energia dos fótons EUV é capaz de romper

ligações químicas, além de poder interferir diretamente na resolução e na construção dos transistores<sup>48</sup>. Ao utilizar uma radiação não ressonante, caso dos fótons EUV, a seção transversal de absorção ( $\sigma$ ) é muito baixa para fotorresistentes típicos que contém elementos leves<sup>209</sup>. Para atender a NGL, novos polímeros fotorresistentes que suportem as novas fontes de excitação devem ser desenvolvidos. Polímeros não amplificados quimicamente (*nonchemically amplified resistis* - n-CARs) estão substituindo o uso de polímeros amplificados quimicamente (*chemically amplified resistis* - CARs), visto que a utilização de comprimento de onda menores afeta a difusão do fotoácido gerado (*photoacid generator* - PAGs), contribuindo para uma imagem desfocada, baixa resolução e sensibilidade, além de afetarem negativamente a rugosidade da borda da linha (*line edge roughness*- LER) e a rugosidade da largura da linha (*line width roughness* - LWR)<sup>130,210,211</sup>. As elevadas energias dos fótons produzidos pela EUV podem produzir ablação e geração de elétrons secundários que por sua vez são responsáveis por danificar as estruturas formadas prejudicando a LER e a LWR dos transistores<sup>212</sup>. Logo, a busca por polímeros fotorresistentes que suportem as energias elevadas geradas pelo EUV ainda é um desafio para NGL, para tal é importante compreender a complexidade dos processos que envolvem a fotolitografia EUV.

Ao se trabalhar com fotorresistentes para EUV, um dos grandes obstáculos é a baixa absorção dos fótons, uma vez que a geração de fótons EUV são dispendiosos e de difícil produção, levando em consideração às complexidades das fontes. Além disso, quando o comprimento de onda é de 13,5 nm, a densidade de fótons é 14 vezes menor do que na litografia à laser excímero de ArF - 193 nm, por exemplo<sup>209</sup>. Para contornar essa dificuldade, uma alternativa seria controlar a composição química do fotorresistente para aumentar a quantidade de elétrons secundários gerados por fótons absorvido. Outra maneira seria a incorporação de mais espécies geradoras de fotoácidos - PAGs em um sistema típico de fotorresistentes CARs<sup>209</sup>.

Uma terceira forma para contornar a baixa absorção seria a incorporação de elementos altamente absorvedores de radiação trabalhando em um sistema do tipo n-CAR. Os elementos mais interessantes são os metais de transição e os semimetais de elevados números atômicos, onde os orbitais *d* são de fácil interação com fótons EUV<sup>209</sup>. No entanto, deve-se observar um fotorresistente que seja capaz de absorver de maneira equilibrada a radiação, proporcionando as modificações necessárias para

formação dos padrões e evitando a deformação dos mesmos<sup>213</sup>. Passarelli *et al*<sup>14</sup> desenvolveram fotorresistentes organometálicos  $[R_nM(O_2CR')_2]$  baseados em compostos carboxilatos ( $O_2CR'$ ), onde foram estudados sete diferentes grupos R, três grupos carboxilatos polimerizáveis e quatro elementos metálicos (Sb, Bi, Sn e Te) para tentar aumentar a absorção dos fótons em filmes finos de fotorresistentes. Os autores estudaram mais de 35 variações de organometálicos  $[R_nM(O_2CR')_2]$  e indicaram o antimônio como elemento mais sensível, seguidos do bismuto e do estanho com sensibilidade praticamente iguais e por último o telúrio com a menor sensibilidade. Adicionalmente, quando a quantidade de grupos carboxilato aumentou ocorreu a diminuição da sensibilidade.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. LISTA DE MATERIAIS

- ✓ PBAT (BASF - ecoflex® F Blend C1200) fornecido em pellets pela professora Rosane Michele Duarte Soares do Instituto de Química da UFRGS.
- ✓ Estireno (ST), Sigma, 99% de pureza;
- ✓ Tolueno 99,9%;
- ✓ Gás oxigênio (O<sub>2</sub>) White Martins PRAXAIR INC, 99,5% e ultrapuro 99,999%;
- ✓ Gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) White Martins PRAXAIR INC, 99,99%;
- ✓ Gás argônio (Ar) White Martins PRAXAIR INC, 99,999%;
- ✓ Polipropileno: PP produzido em processo de moldagem por injeção (BRASKEM-H 301); e filmes de PP comerciais (Converflex Argentina AS) modificados por corona (42 dyn/cm<sup>2</sup>);
- ✓ Poli[metil (4-fenil tio) - fenil] – sulfonio trifluormetanosulfonato] (PAS); e (MAPDST = [4-(metacrilóiloxi) fenildimetilsulfoniotriflato]; MAPDSA = [4-(metacrilóiloxi) fenil] dimetilsulfoniohexafluorantimonato) – (MAPDST-MAPDSA); [4-(metacrilóiloxy)fenil] dimetilsulfôniotrifluormetano sulfonato-co-(acetildibutilestanil metacrilato) (MAPDST-co-ADSM); fornecidos em colaboração com: School of Basic Sciences, Indian Institute of Technology Mandi (IITM), India;
- ✓ Trifluorometanosulfonato de potássio (98%), Sigma Aldrich.
- ✓ Sal marinho artificial, Sigma Aldrich.

#### 3.2. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

Os pellets de PBAT foram extrudados em uma extrusora dupla rosca co-rotante Haake H-25, modelo Rheomex PTW 16/25, L/D 25, matriz com L/D = 3 (Polylabsystem, Karlsruhe, Alemanha). A rotação em 150 rpm a uma taxa de alimentação de 10 g min<sup>-1</sup>. A temperatura de 130-140 °C foi mantida na zona de alimentação. O filamento de polímero fundido percorreu uma banheira com água para resfriar e foi posteriormente tracionado em um sistema de rotores até atingir a espessura apropriada para utilização na impressora 3D comercial (1,75 ± 0,03 mm).

O filamento produzido foi utilizado na fabricação de peças na impressora Cliever CL1 Black Edition. Os parâmetros de impressão foram ajustados para utilização do filamento de PBAT (densidade do sólido: 100%; espessura das paredes: 3 camadas; diâmetro do bico: 0,3 mm; altura entre camadas: 0,14 mm; espessura da base: 4 camadas; espessura do topo: 4 camadas; velocidade de impressão: 70%; temperatura de extrusão: 150 °C, temperatura da bandeja da primeira e das demais camadas: 30 °C. Após, os materiais foram guardados em dessecador. As condições de impressão do PBAT foram obtidas empiricamente.

O PP (BRASKEM-H 301) foi processado por moldagem por injeção a uma temperatura de 200 °C<sup>215</sup>. A temperatura do banho de água foi ajustada em 40 °C limpo em ultrassom com acetona por 30 min, seco a temperatura ambiente e guardados em dessecador para evitar quaisquer possíveis contaminações da superfície.

Os filmes de PAS foram preparados em acetonitrila (2 %, m/v), uma gota da solução foi colocada sob um substrato de Si (100) girando em alta velocidade por 60 s. Após, o substrato (5 x 10 mm) contendo o filme de PAS foi aquecido a 100 °C por 90 s. Os filmes foram preparados em uma câmara de luvas sob atmosfera controlada e sem a presença de luz UV para evitar reações de oxidação e de fotoxidação. O filme do MAPDST-MAPDSA contendo 2,15% de antimônio e foi preparado da mesma forma que o PAS, contudo a solução inicial foi de (10<sup>-4</sup> mol/L em acetonitrila).

Na Figura 22 abaixo, é mostrado o fluxograma das técnicas de transformação dos polímeros utilizadas nesse trabalho.

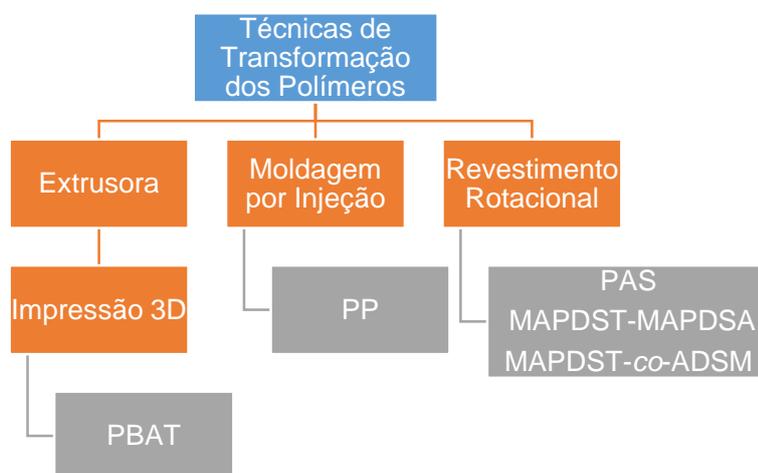


Figura 22. Fluxograma das técnicas de transformação dos polímeros utilizadas.

### 3.3. FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL COM RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

As estruturas 3D de PBAT foram irradiados com radiação UV utilizando uma lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio de 250 W sem bulbo em atmosfera ambiente. O controle sobre a intensidade da lâmpada foi realizada indiretamente, ou seja, amostras de controle foram funcionalizadas todos os meses por igual período e o WCA medido para avaliar possíveis alterações na intensidade das lâmpadas. As estruturas foram irradiadas durante diferentes tempos (0, 5, 15, 40, 60, 90, 120 e 180 min) com o objetivo de inserir grupos funcionais oxigenados na superfície desses materiais. Após tratamento UV, as estruturas foram armazenadas em dessecador até análise e caracterização.

Os substratos de PP foram funcionalizadas utilizando o reator apropriado utilizado em trabalho anterior<sup>216</sup>. As amostras foram fixadas no suporte e irradiadas em diferentes tempos (0, 5, 15 e 30 min) com radiação VUV em uma atmosfera saturada de nitrogênio. A lâmpada utilizada foi uma Hamamatsu D<sub>2</sub> emitindo 7,6 eV (162 nm). Após irradiação sob pressão de 1 atm, as amostras foram colocadas em atmosfera oxidante por 30 min para neutralizar possíveis radicais presentes na superfície. Por fim, as amostras foram armazenadas em dessecador. Ainda foi realizado um tratamento superficial por via química dos PP's com monômero de estireno (ST). O PP comercial foi recebido com um prévio tratamento por corona e um caráter hidrofóbico permanente. Em ambos os casos foi utilizado uma máscara para irradiação VUV. Após irradiação com VUV e exposição com atmosfera oxidante, as amostras de PP foram submersas em monômero de estireno (ST) por 30 min. Tanto a área irradiada quanto a não irradiada entraram em contato com o ST. A máscara foi utilizada para comparar a região irradiada e não irradiada na mesma amostra.

As amostras de PAS, MAPDST-MAPDSA, MAPDST-co-ADSM foram irradiadas com radiação SR (103,5 eV, ~12 nm) por diferentes tempos (0, 1, 2,5, 5 e 10 min), (0, 1, 5 e 15 min) e (0, 30 s, 2 min, 5 min e 10 min), respectivamente. A energia de irradiação foi escolhida por ser muito próxima à energia requerida para a próxima geração da fotolitografia EUV, uma vez que a PGM, linha de luz utilizada para as irradiações opera entre 100 e 1500 eV. Os estudos foram conduzidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas. A linha de luz foi a PGM (*Planar Grating Monochromator*) para espectroscopia EUV, VUV e raios X moles. Resolução ( $E/\Delta E$ )

de 1000- 25000 e um fluxo de fótons de  $10^{11}$  e  $10^{13}$  (fótons/s). O experimento foi realizado em câmara de ultra alto vácuo (UAV -  $10^{-7}$  Pa). As amostras foram colocadas em um amostrador (controlado por computador) com fita dupla face de carbono e inseridas na câmara UAV. As amostras sempre foram manipuladas em atmosfera inerte e sem luz UV.

As amostras foram modificadas utilizando radiação eletromagnética segundo o fluxograma da Figura 23, abaixo.

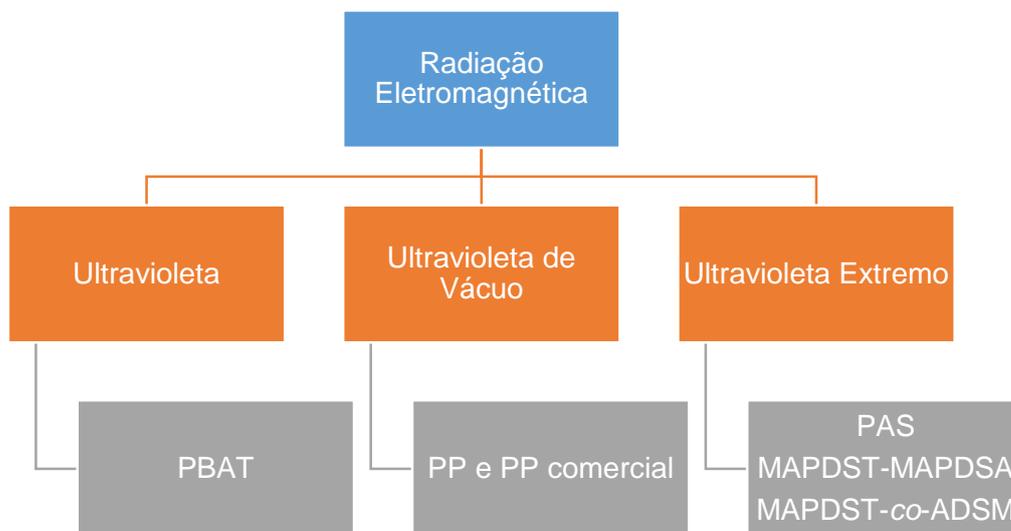


Figura 23. Fluxograma utilizado na funcionalização superficial por radiação eletromagnética.

### 3.4. CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DOS MATERIAIS

#### 3.4.1. Ângulo de Contato em Água (*water contact angle – WCA*)

A molhabilidade da superfície foi medida pelo método da gota séssil, onde 2  $\mu$ L de água deionizada foram colocadas, utilizando uma microseringa, sobre a superfície das amostras. As medidas foram realizadas em triplicata, a temperatura ambiente e em cinco posições distintas com intuito de avaliar a homogeneidade antes e após o tratamento. As imagens foram capturadas usando “Drop Shape Analysis System” e equipamento Kruss DSA. Embora seja uma técnica relativamente simples, ela permite

obter informações sobre a molhabilidade da primeira monocamada determinando-a em hidrofílica ( $\theta < 90^\circ$ ) ou hidrofóbica ( $\theta > 90^\circ$ ).

### 3.4.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no modo de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi realizada em equipamento modelo Alpha-P da Bruker. A resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 24 varreduras. O método de Refletância Total Atenuada (ATR) com prisma de diamante foi empregada em um ângulo incidente de  $45^\circ$ .

### 3.4.3. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (*X Ray Photoelectron Spectroscopy*)

As análises de superfície das amostras de PP e de PBAT foram realizadas em espectrômetro (Omicron) equipado com analisador hemisférico com sete canas e fonte de excitação de Al K $\alpha$  (1486,6 eV), passo de energia de 50 eV para os espectros de varredura (survey), enquanto os espectros de alta resolução foram com passo de energia de 10 eV. Os espectros de XPS foram calibrados na posição 285 eV. Os espectros foram analisados pela forma Gaussiana-Lorenziana obtida pelo *software* CasaXPS®.

Os experimentos de XPS a seguir foram conduzidos utilizando radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brasil. A linha de luz utilizada foi a *Planar Grating Monochromator* – PGM (100 – 1500 eV). O XPS das amostras do PAS e do MAPDST-MAPDSA foram realizadas em analisador SPEC SLAB II hemisférico de alta performance (Phoibos-Hs 3500 150 analisador, SPECS). O analisador foi calibrado pelo Au 4f $_{7/2}$  e Au 4f $_{5/2}$ . A energia do fóton foi fixada em 728 eV para os espectros de varredura e de alta resolução do F 1s e do O 1s. Para o C 1s e S 2p, a energia de excitação foi de 350 eV. O passo de energia de 30 eV e de 10 eV para os espectros de varredura e de alta resolução, respectivamente.

Os espectros foram calibrados pelo C 1s (285 eV). Os espectros foram analisado pela forma Gaussiana-Lorenziana obtidos pelo *software* CasaXPS®.

#### 3.4.4. Espectroscopia de Absorção de Raios X (*Near Edge X Ray Photoelectron Spectroscopy – NEXAFS*)

Os espectros de *NEXAFS* foram obtidos por rendimento total de elétrons (TEY – *total electron yield*) simultaneamente com o monitoramento do fluxo de fótons (grade de ouro) antes e após irradiação a 103,5 eV. A técnica foi utilizada de maneira complementar a de XPS. Após obtenção, os espectros foram normalizados pelo fluxo de fótons para correção de flutuações da linha de luz. Por fim, o software ATHENA foi utilizado para tratamento final dos dados<sup>217</sup>.

#### 3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas utilizando um microscópio JEOL JSM 6060 com tensão de 10 kV localizado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. As amostras foram preparadas seguindo o protocolo padrão, onde foram dispostas em um porta amostras com fita de carbono dupla face e submetidas ao processo de metalização com ouro no próprio CMM.

### 3.5. ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO EM ÁGUA DO MAR ARTIFICIAL E ÁGUA DEIONIZADA

Os ensaios de degradação foram realizados no Laboratório MAPIEM (Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin – Université de Toulon, França), onde foi avaliado o efeito da modificação superficial utilizando radiação UV

na degradação de diferentes substratos de PBAT em ambiente marinho artificial controlado e água deionizada. Os substratos de PBAT utilizados nos ensaios de degradação correspondem ao PBAT 3D antes e após irradiação UV durante 1h e 3h juntamente com materiais desenvolvidos e modificados pelo mesmo método e tempo de radiação UV em trabalho anterior: PBAT eletrofiado e filmes de PBAT produzidos por *casting*, Figura 24<sup>216</sup>.

As amostras foram imersas em 40 mL de água do mar artificial e água deionizada durante 24 semanas. As soluções foram trocadas todos os meses para evitar saturação de possíveis espécies de degradação em solução. As amostras foram pesadas antes da imersão. Após tempo de imersão, as amostras foram lavadas com água deionizada, secas em dessecador durante a noite e novamente pesadas para avaliação da perda de massa.

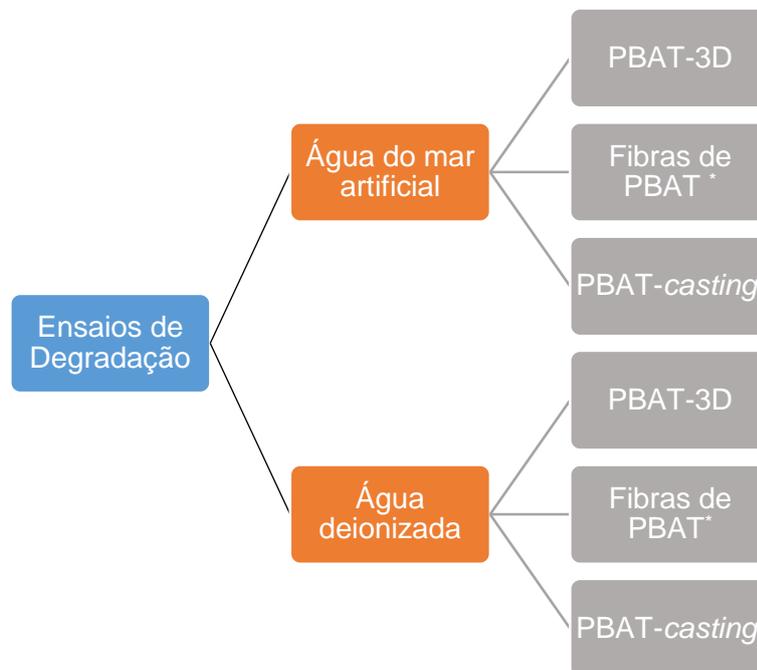


Figura 24. Esquema dos ensaios de degradação de diferentes substratos de PBAT, impressão 3D, fibras eletrofiadas\* e *casting*\* antes e após irradiação UV em sistemas abióticos: água do mar artificial e água deionizada. \*Amostras produzidas e caracterizadas em trabalho anterior<sup>216</sup>.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados e discutidos a seguir serão subdivididos em tópicos de acordo com as técnicas de transformação poliméricas utilizadas, bem como o comprimento de onda empregado para conferir a modificação apropriada à cada amostra. A absorção molecular na região do UV depende da estrutura eletrônica da molécula, onde a probabilidade da absorção da radiação UV é atribuída ao grupos cromóforos presentes nessa estrutura. Dessa forma, quando a radiação eletromagnética é absorvida por um grupo cromóforo ocorre uma transição eletrônica de um elétron do cromóforo do nível fundamental para um nível excitado de maior energia, sendo a diferença de energia entre os dois níveis, excitado e fundamental, a quantidade de energia estritamente absorvida<sup>117</sup>. À vista disso, o primeiro tópico abordará a modificação superficial do PBAT produzido por impressão 3D utilizando radiação eletromagnética UV, uma vez que o polímero possui em sua estrutura grupos cromóforos capazes de absorver a radiação UV, como carbonila e anel aromático (Figura 26). Os grupos cromóforos apreciados pelo PBAT absorvem em 245 nm e 289 nm, e correspondem às transições ( $\pi-\pi^*$ ) e ( $n-\pi^*$ ), respectivamente<sup>216</sup>.

O segundo tópico discutirá a modificação superficial de filmes e de peças de PP utilizando radiação VUV. Desse modo, a utilização da radiação VUV em materiais orgânicos que não apresentem em sua estrutura típicos cromóforos de absorção UV é uma alternativa relevante para modificação superficial. Além disso, quando excitados a  $\lambda < 200$  nm, os fótons são absorvidos basicamente por toda a superfície do substrato chegando a profundidade entre 50 e 100 nm, e dessa forma preservam a estrutura do material<sup>64</sup>. Ao absorver fótons VUV, podem ocorrer transições eletrônicas  $\sigma-\sigma^*$ , ou quando utilizado maiores energias, é possível que ocorra o rompimento de qualquer ligação química acarretando a processos de ionização e de formação de radicais. Dependendo da energia utilizada no processo, é possível que os efeitos da radiação VUV sejam similares às radiações ionizantes<sup>64</sup>. Portanto, seria possível utilizar essa técnica para explorar a modificação superficial de qualquer material orgânico, inclusive do PBAT, contudo os parâmetros para operação são mais complexos, uma vez que o substrato deve ser irradiado em um ambiente evacuado ou em atmosfera que não absorva a radiação VUV utilizada, caso do presente estudo.

A modificação superficial do PP utilizando VUV aparece como uma alternativa tendo em vista que o mesmo não possui cromóforos em sua estrutura e dessa forma não absorve radiação UV.

Por fim, no terceiro tópico será tratada a fotofragmentação de filmes poliméricos com potencial utilização como fotorresistentes em fotolitografia EUV. Com o passar dos anos e seguindo a Lei de Moore como balizador para miniaturização dos circuitos integrados, o desenvolvimento da indústria de semicondutores está diretamente vinculada à tecnologia da fotolitografia que oferta a possibilidade de fabricação em massa de dispositivos microestruturados. Dessa forma, tornar os circuitos integrados mais densos, onde um menor comprimento de onda da luz deve ser adotado para produção de recursos menores e de melhor resolução, é vital para a indústria<sup>218</sup>. As técnicas fotolitográficas convencionais estão sujeitas a um baixo limite de resolução, conhecido como limite de difração. A difração ocorre quando a luz é forçada a atravessar uma abertura menor que aproximadamente metade do seu comprimento de onda<sup>219</sup>. Adicionalmente, quando as aberturas das máscaras utilizadas nos processos fotolitográficos forem tão pequenas que elas sejam iguais a metade do comprimento de onda utilizado, ocorre a difração, resultando em estruturas não definidas. Nesse contexto, a diminuição indefinida das estruturas em processos baseados em máscara é deveras limitado<sup>219</sup>. Além disso, conforme a elevada absorção da radiação EUV, novos equipamentos são requeridos, onde todo o caminho óptico deve ser reflexivo e em ambiente evacuado<sup>218</sup>.

A Figura 25 abaixo apresenta um esquema geral do trabalho, a partir dos polímeros utilizados, seguidos dos processos de transformações poliméricas, dos tipos de radiação eletromagnética escolhida de acordo com as estruturas poliméricas, e, por fim, das aplicações sugeridas para cada polímero.

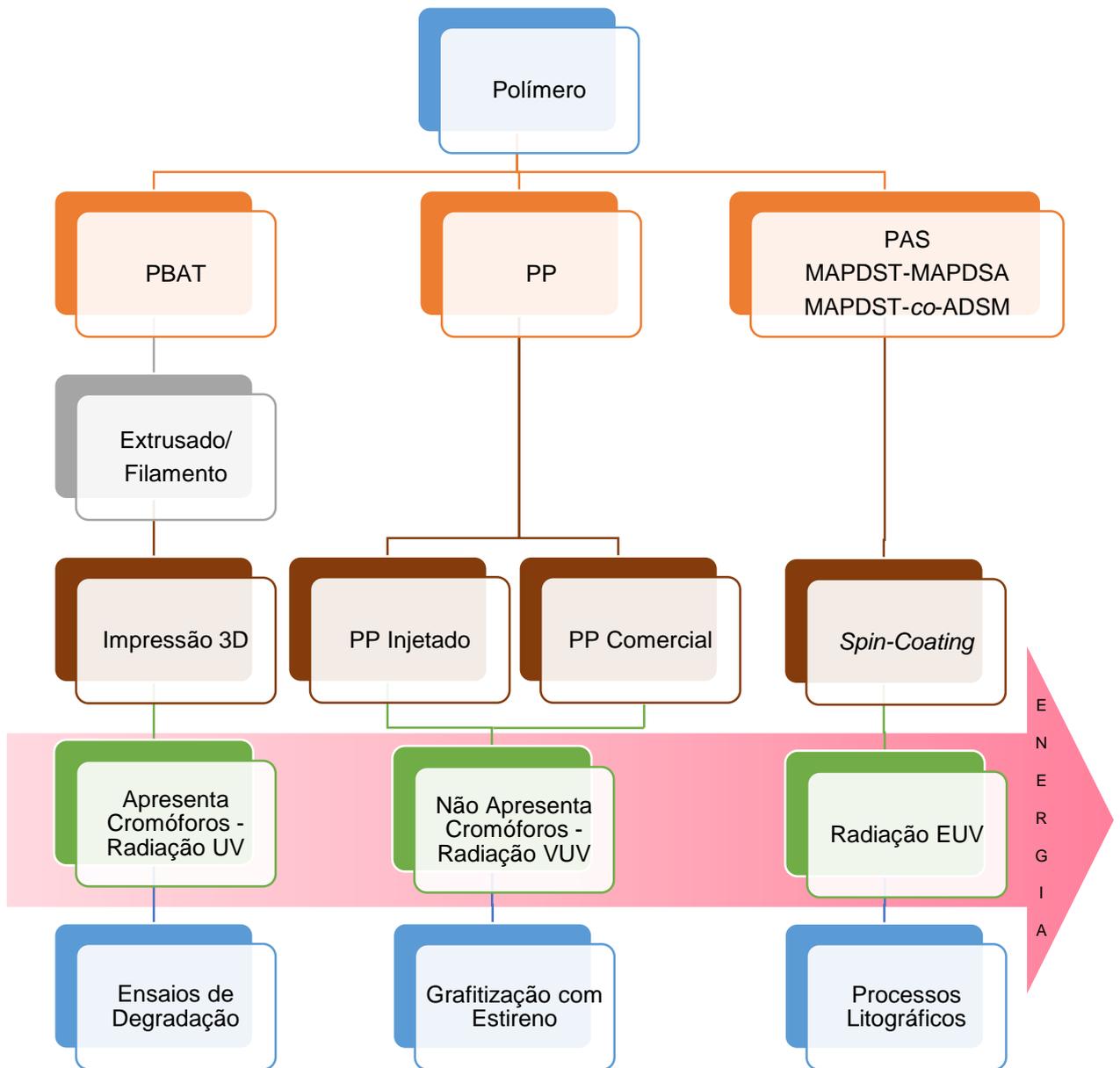


Figura 25. Esquema representativo geral do trabalho a partir dos polímeros utilizados, bem como os processos de transformação, modificações superficiais e aplicações dos polímeros utilizados.

#### 4.1. FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL DE ESTRUTURAS DE PBAT PRODUZIDAS POR IMPRESSÃO 3D UTILIZANDO RADIAÇÃO UV

A estrutura molecular do PBAT é composta dos monômeros ácido tereftálico (T) ácido adípico (A) e 1,4 – butandiol (B). A proporção entre BA e BT é de 56% e 44% mol, respectivamente. O PBAT é um copoliéster biodegradável de cadeia alifática-aromática 100% compostável (Figura 26). O PBAT por ser um poliéster biodegradável

e possuir propriedades mecânicas, térmicas e processabilidade semelhantes ao PEBD vem substituindo diversos polímeros não biodegradáveis<sup>35,203</sup>.

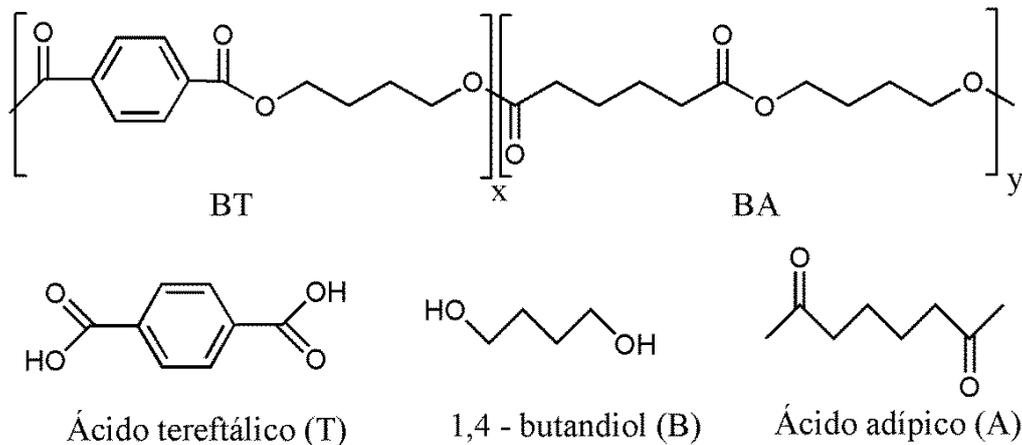


Figura 26. Estrutura molecular do copoliéster PBAT e os monômeros que à constituem.

As amostras de PBAT preparadas por impressão 3D são individuais e fabricadas camada por camada. A Figura 27 mostra os diferentes estágios de processamento até a obtenção de uma peça impressa: (A) os pellets comerciais de PBAT como recebidos; (B) filamento de PBAT no diâmetro de  $1,75 \pm 0,03$  mm produzido na extrusora e próprio para impressora 3D comercial disponível; (C) paralelepípedo fabricado por impressão 3D e utilizado na caracterização do material (1 cm x 1 cm x 1 mm); (D) estrutura com vários canais em paralelo também produzida por impressão 3D para ilustração de uma estrutura de maior complexidade. A estrutura (C) foi utilizada para caracterização e funcionalização da superfície.

A escolha do tipo de lâmpada utilizada para funcionalização do PBAT é de suma importância para modificação UV. Para tal, espectro UV-Vis foi adquirido como mostrado em trabalho anterior<sup>216</sup>. Nele, é possível observar as transições  $\pi-\pi^*$  e  $n-\pi^*$  em 245 nm e 289 nm, respectivamente, que indicam à possibilidade de utilização de uma lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio para modificação superficial. Uma vez que, essas lâmpadas emitem nos mesmos comprimentos de onda de absorção do PBAT.

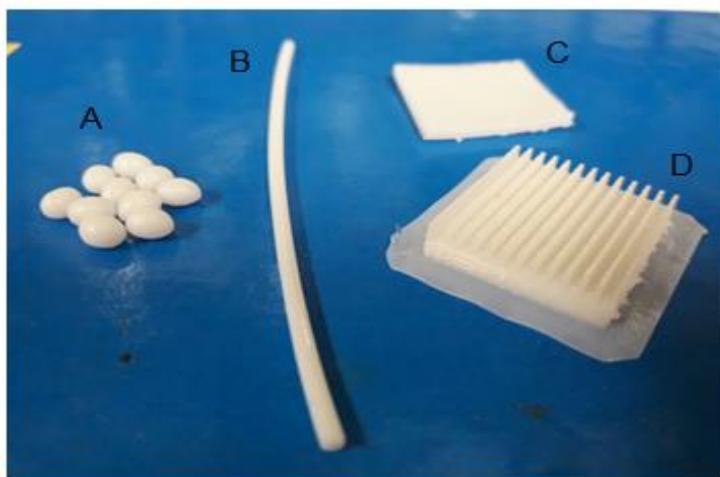


Figura 27. Ilustração das estruturas do PBAT em diferentes estágios de processamento. (A) pellet comercial, (B) filamento produzido por extrusão ( $1,75 \pm 0,03$  mm de espessura), (C) paralelepípedo fabricado pela impressora 3D e utilizado nas caracterizações (1 cm x 1 cm x 1 mm), (D) estrutura com canais produzida pela impressora 3D.

A Figura 28 mostra o comportamento da gota de água na superfície das peças de PBAT impressas antes e após irradiação UV. Inicialmente, observa-se um comportamento anisotrópico da molhabilidade. Essa diferença na molhabilidade é proporcionada pelas estruturas lineares formadas no processo de impressão 3D. O comportamento anisotrópico já foi abordado por Zhang & Low<sup>220</sup> ao criarem estruturas hierárquicas orientadas de maneira linear (escala micrométrica e submicrométrica) em filmes de PS e de PMMA utilizando litografia de nanoimpressão. Na natureza, a molhabilidade anisotrópica pode ser encontrada nas folhas do arroz, onde microestruturas unidirecionais estão dispostas paralelamente a borda da folha, padrões lineares também são encontradas nas asas das borboletas<sup>221–223</sup>. Adicionalmente, Feng *et al*<sup>222</sup> mimetizaram esses padrões encontrados na folha do arroz na forma de nanotubos de carbono e obtiveram molhabilidade unidirecional. Dispositivos que restrinjam líquidos em determinadas direções mediante produção de superfícies de molhabilidade anisotrópica controlada têm sido de grande interesse para aplicação em microfluidos<sup>221</sup>.

O comportamento anisotrópico da molhabilidade do PBAT perdurou até 60 min de tratamento UV. Após esse período, a gota se espalha completamente pelas estruturas lineares formadas durante o processo da impressão 3D (Figura 28).

Recentemente, Lee *et al*<sup>24</sup> utilizaram peças de PLA comercial fabricadas por impressão 3D pelo mesmo método e funcionalizaram com nanopartículas de sílica hidrofóbicas pela técnica de *dip coating*. As superfícies funcionalizadas apresentaram superhidrofobicidade onde o comportamento isotrópico ou anisotrópico da molhabilidade pode ser controlado de acordo com os padrões definidos pelos usuários ao preestabelecer linhas ou grades. Os autores indicaram que é possível fabricar e funcionalizar uma série de peças complexas por esse método.

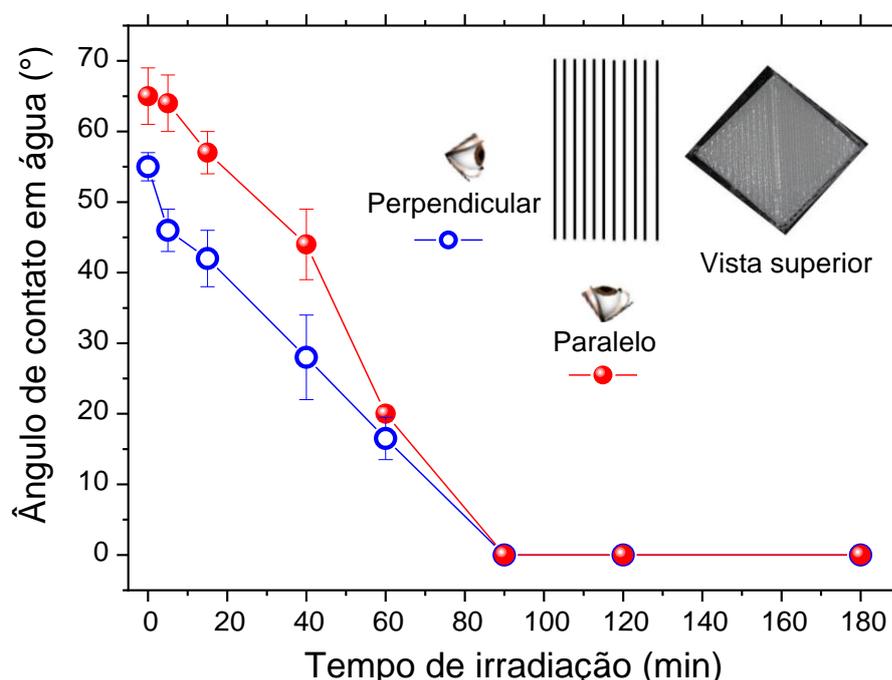


Figura 28. Variação do ângulo de contato em água em função do tempo de irradiação UV dos substratos de PBAT-3D. No topo, à direita, é mostrado um esquema da observação da gota de água em relação aos padrões lineares produzidos pela impressora 3D, bem como a vista superior um substrato 3D do PBAT.

Os espectros de FTIR-ATR do PBAT preparado por impressão 3D sem tratamento (Figura 29) mostram estiramento de C-H alifático ( $3000\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento da carbonila do éster ( $1710\text{ cm}^{-1}$ )<sup>34,225,226</sup>. Entre  $900$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  uma banda de dobramento dos substituintes do anel aromático, em  $725\text{ cm}^{-1}$ , uma banda intensa que representa quatro ou mais grupos metila<sup>34,225,226</sup>.

Após irradiação UV, é possível observar grupos hidroxila (-OH)<sup>25,31,35</sup> com o aumento do tempo de tratamento, bem como um alargamento ao lado esquerdo da

banda da carbonila ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) indicando a formação de novos grupos carbonílicos<sup>35</sup>. O alargamento ao lado direito da carbonila ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) indica a presença de ésteres de baixo peso molecular<sup>35</sup>. Ocorre a diminuição da carbonila ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) do éster, ocasionado por uma possível cisão da cadeia polimérica<sup>25</sup>.

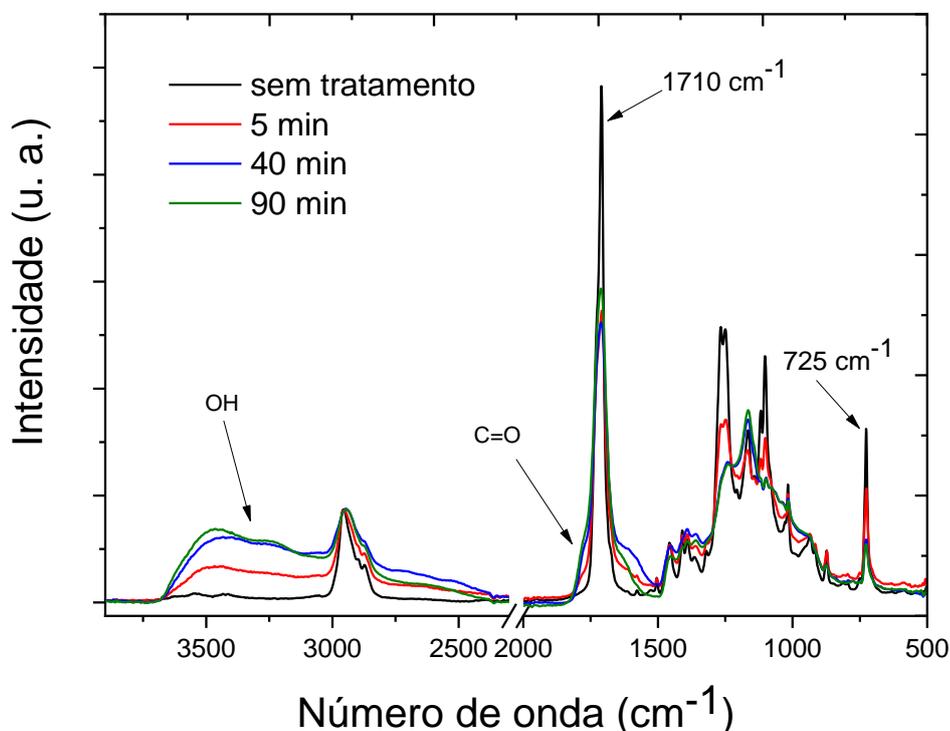


Figura 29. Espectros de FTIR-ATR das amostras de PBAT (impressão 3D) não irradiada e irradiada em diferentes tempos de tratamento (5, 40 e 90 min).

Os espectros de varredura de XPS das amostras preparadas por impressão 3D e funcionalizadas em diferentes tempos de tratamento podem ser vistos no Anexo Fig. A1. Abaixo, a Figura 30 mostra a concentração relativa do carbono e do oxigênio de amostras preparadas por impressão 3D e irradiadas em diferentes tempos (dados plotados a partir dos espectros de varredura dispostos no Anexo Fig. A1). Observa-se que o aumento do tempo de irradiação aumenta a concentração do O 1s e consequentemente diminui a concentração do C 1s. Nota-se que a concentração relativa do O 1s aumenta até 60 min de irradiação, após sofre uma pequena queda indicando uma possível saturação da superfície. A incorporação dos grupos polares oxigenados corroboram com os dados encontrados na técnica de FTIR-ATR. Também observa-se na Figura 30, a razão da concentração relativa entre O 1s e C 1s obtidos

antes e após irradiação UV. Inicialmente, a razão de 0,16 aumenta com aumento do tempo de tratamento atingindo valor máximo de 0,43 em 180 min de tratamento.

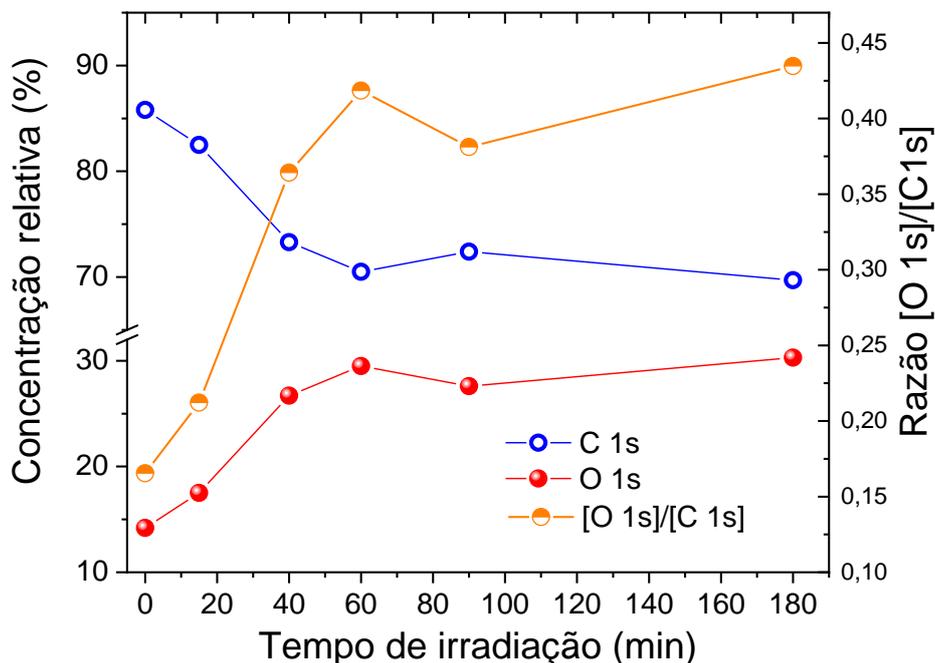


Figura 30. Concentração relativa (%) do C 1s e do O 1s da superfície das amostras de PBAT preparadas por impressão 3D em função do tempo de irradiação, bem como da razão  $[O\ 1s]/[C\ 1s]$  obtida a partir da concentração relativa (dados plotados a partir dos espectros de XPS de varredura dispostos no Anexo Fig. A1).

O espectro de XPS de alta resolução do C 1s sem tratamento (Figura 31 – topo) indica contribuições características de poliésteres 285 eV, 286,5 eV e 289,0 eV e representam as ligações C-C/C-H, C-O e COO, respectivamente<sup>227,228</sup>. Após tratamento UV, uma nova ligação sobrevém em 287,8 eV, própria de C=O<sup>228,229</sup>. As espécies oxigenadas aumentam com o aumento do tempo de irradiação UV. Ademais, o aumento do sinal em 286,5 eV também pode estar relacionado ao grupo C-OH, uma vez que apresentam energia de ligação próxima e são confirmados pelo FTIR-ATR (Figura 29). Cabe enfatizar o aumento constante do grupo carbonila conforme aumento do tempo de tratamento. Contudo, após 40 min de tratamento, os sinais referentes aos grupos CO/C-OH diminuem. Esse comportamento indica que possivelmente grupos CO estão diminuindo e grupos C-OH aumentando, uma vez que os espectros de FTIR-ATR corroboraram para essa hipótese. Complementarmente, a concentração relativa dos grupos COO fica aproximadamente constante após 60 min de tratamento.

Ao analisar o ambiente químico superficial antes e após o tratamento UV, pelas técnicas de FTIR-ATR e de XPS, infere-se que ocorreu a incorporação de grupos polares oxigenados (COO, C=O e C-OH) na superfície das estruturas 3D do PBAT. Além disso, os processos fotoquímicos dispostos sugerem dois mecanismos possíveis, nesse caso: Norrish tipo I e Norrish tipo II. Esses mecanismos fotoquímicos são familiares no processo de ativação de carbonilas de ésteres<sup>28,117</sup>. Complementarmente, os mecanismos fotoquímicos envolvendo o PBAT foram propostos por Kijchavengkulet *et al*<sup>35</sup> (Figura 32), onde os autores expuseram amostras do PBAT à radiação solar durante oito semanas, afim de avaliar os efeitos da fotodegradação, como já comentada anteriormente na seção 2.3.. Esses resultados corroboram com os encontrados no presente estudo.

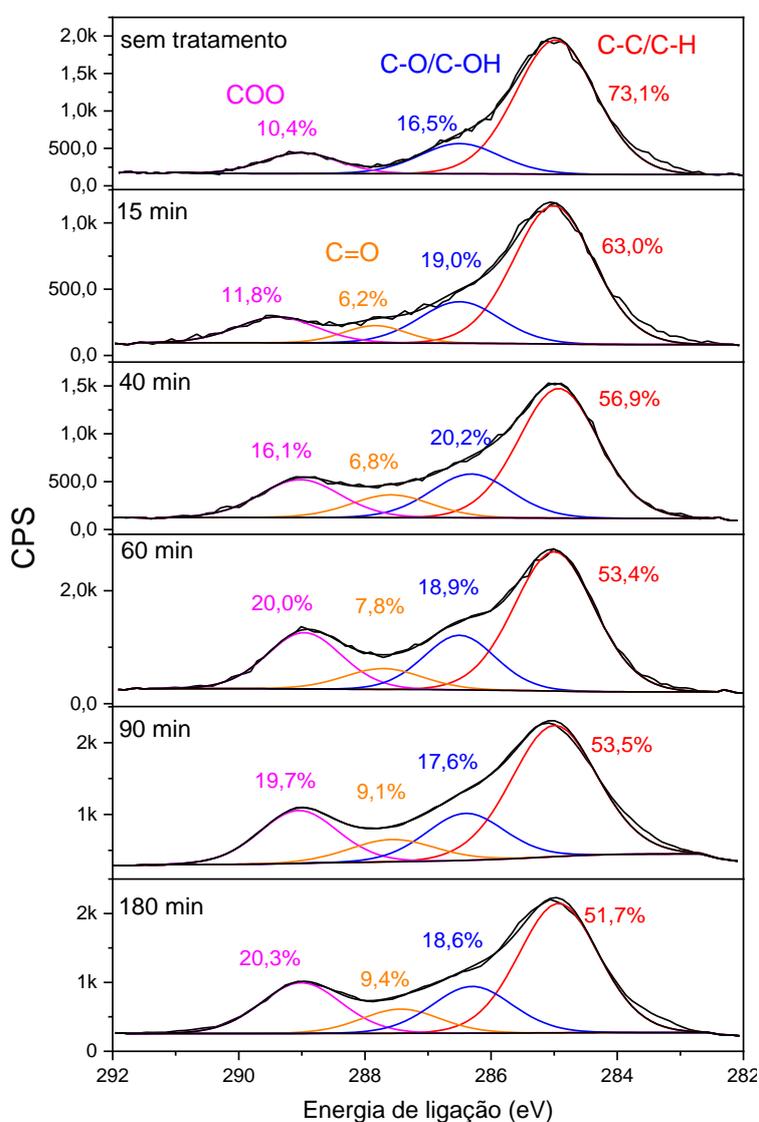


Figura 31. Espectros de XPS de alta resolução do C 1s das amostras preparadas por impressão 3D antes e após diferentes tempos de irradiação UV.

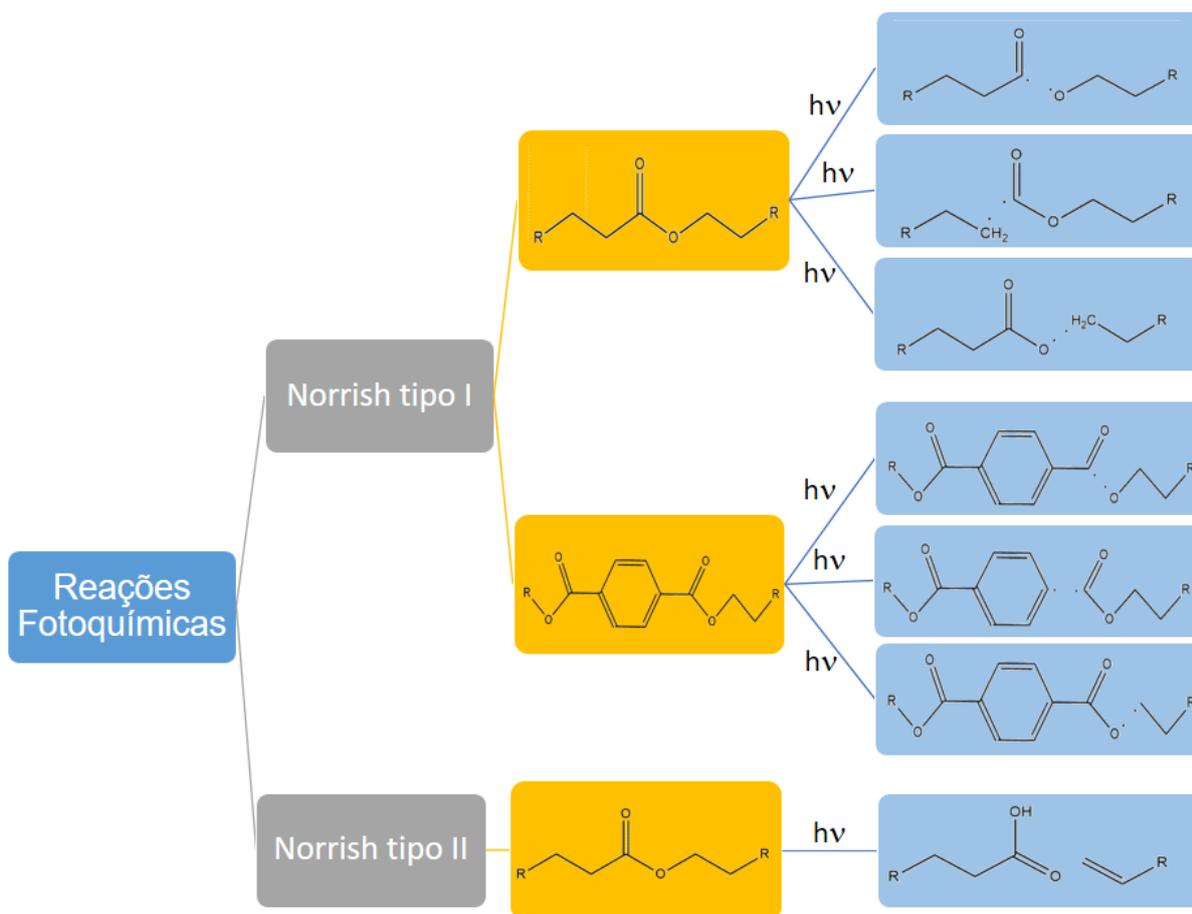
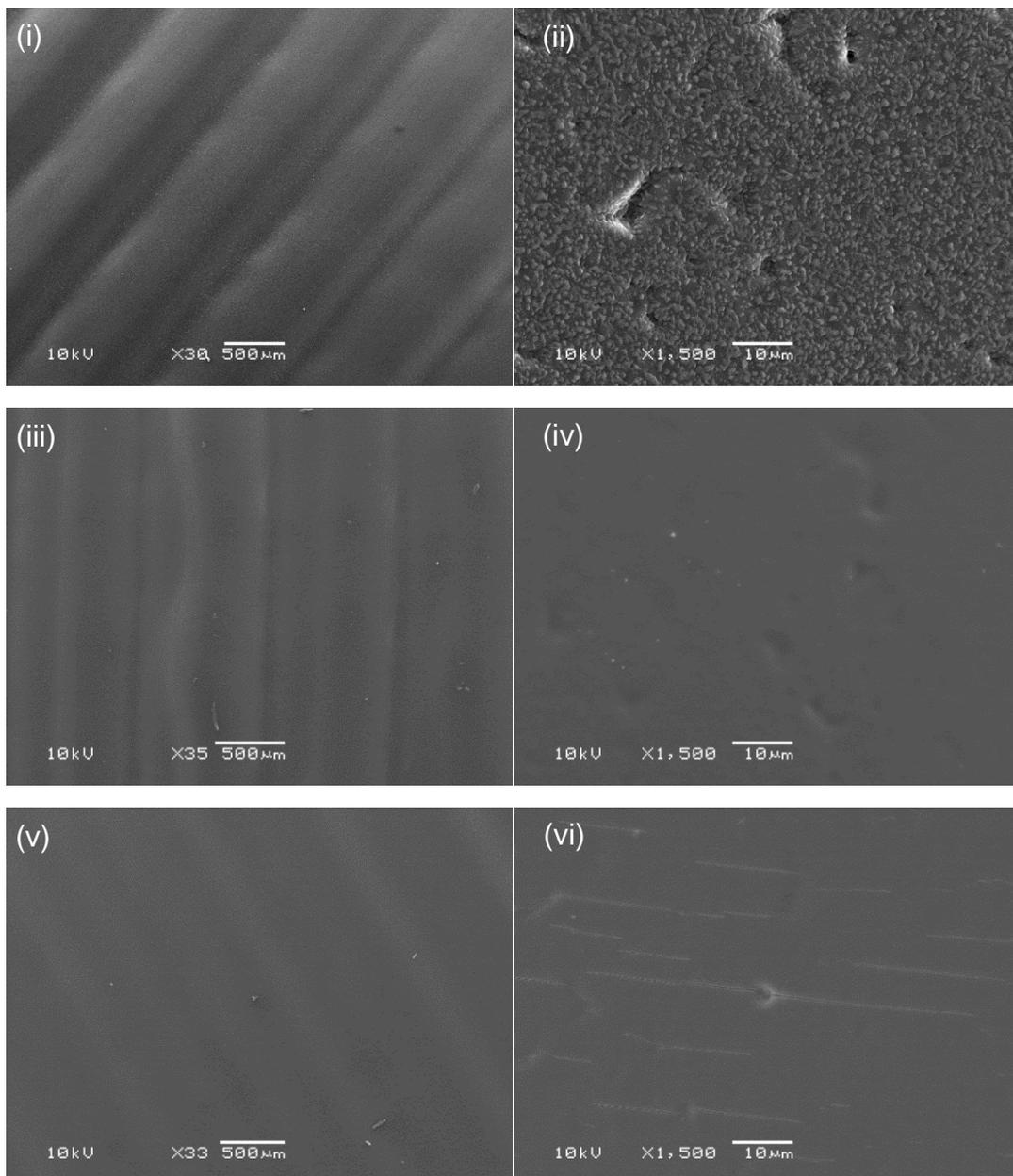


Figura 32. Esquema das possíveis reações fotoquímicas do PBAT<sup>35</sup>.

As imagens de MEV, da peça 3D do PBAT sem tratamento (Figura 33), mostram os típicos padrões lineares formados em uma impressora 3D por modelagem de deposição por fusão. Ao magnificar a imagem, várias proeminências e depressões são vistas, possivelmente resultado da extrusão do filamento na impressora 3D. Provavelmente essas proeminências estejam associadas ao processo de extrusão, onde inicialmente ocorre o aquecimento do polímero na saída do bico de extrusão e posteriormente o resfriamento do mesmo para estruturação da peça 3D. Logo aos 15 min, as proeminências desaparecem. Aos 40 min de tratamento, as estruturas lineares se mantêm, contudo pequenas escoriações são vistas na superfície do material. O desaparecimento das proeminências e o aparecimento das escoriações pode estar relacionado ao efeito térmico produzido pela lâmpada UV. Amostras de PBAT produzido por *casting* e por eletrificação foram produzidas e funcionalizadas superficialmente pela mesma técnica<sup>216</sup>. Nas amostras produzidas por *casting*, além das diferenças morfológicas inerentes à técnica, ocorreram o aparecimento de

saliências na superfície e posterior diminuição das mesmas com o aumento do tempo de irradiação, além do aumento gradual de orifícios e de depressões. Efeitos térmicos também foram observados nas fibras produzidas por eletrofiação, onde o aumento do tempo de tratamento observou em um estiramento promovendo, por vezes, a ruptura das mesmas. Além disso, em outros pontos foi percebida a possível aglomeração causada pela fusão entre as fibras. Ao abordar os diferentes tipos de transformação dos materiais, impressão 3D, eletrofiação e *casting*, constata-se que existem claras diferenças morfológicas superficiais intrínsecas dos métodos de transformação, e influenciam após o tratamento UV<sup>216</sup>.



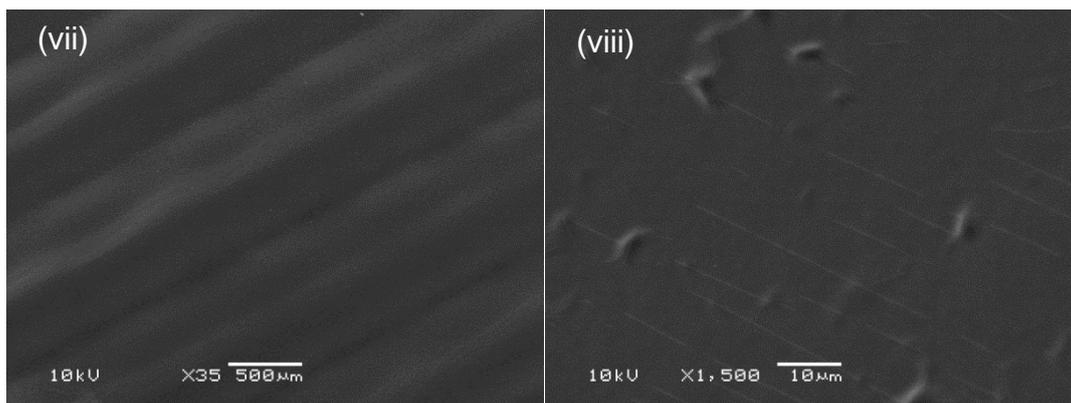


Figura 33. Imagens de MEV das superfícies das amostras de PBAT produzido por impressão 3D antes e após tratamento UV. (i) e (ii) antes do tratamento; (iii) e (iv), 15 min de tratamento; (v) e (vi), 40 min de tratamento; (vii) e (viii), 90 min de tratamento.

#### 4.1.1. Efeito da Modificação Superficial na Degradação do PBAT em Ambiente Úmido

A seguir serão apresentados alguns ensaios realizados em colaboração com o Laboratório MAPIEM (Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin – Université de Toulon, França), onde foi avaliado o efeito da modificação superficial utilizando radiação UV na degradação de diferentes substratos de PBAT em ambiente marinho artificial controlado e água deionizada. Os dados apresentados a seguir correspondem ao PBAT 3D antes e após irradiação UV da seção 4.1 juntamente com materiais desenvolvidos e modificados pelo mesmo método da radiação UV em trabalho anterior: PBAT eletrofiado e filmes de PBAT produzidos por *casting*<sup>216</sup>.

A Figura 34 apresenta a perda percentual em massa de filmes de PBAT produzidos por *casting*, modificados por UV durante 1h e 3h, e imersos em ambiente controlado ao longo de 24 semanas: água do mar artificial e água deionizada. Foram estudados apenas fatores abióticos. Os tempos das irradiações foram escolhidas pelas amostras de *casting* em função do WCA, pois apresentam inicialmente, sem tratamento, WCA por volta de 80°, após 1h de irradiação, o WCA apresenta aproximadamente metade do valor inicial e, por fim, quando irradiado por 3h, o WCA exibe 17°. Para efeito de comparação, os mesmos tempos de irradiação foram utilizados nos substratos eletrofiados e impressos tridimensionalmente. Tanto a Figura 34 - A quanto a Figura 34 - B, das amostras submersas em água deionizada e água do mar artificial, respectivamente, apresentaram perdas significativas de massa em

função do tempo de irradiação UV. Adicionalmente, o aumento do tempo de irradiação elevou a perda percentual de massa inicialmente de 1,6%, do PBAT sem tratamento, para 3,1%, após 3h de tratamento, ao fim de 24 semanas. Além disso, quando submersas em água do mar artificial, a perda percentual passou de 1,4%, do PBAT sem tratamento, para 4% após 3h de irradiação. Esses resultados são comparáveis ao obtidos por Wang, X *et al*<sup>6</sup>, onde o PBAT puro, preparado por injeção, teve menos de 2% de perda de massa em água deionizada e água do mar artificial após 56 semanas. Aditivamente, o PBAT puro só apresentou melhores resultados, perda de 4,7% da massa, quando imersos em água do rio, onde a quantidade de microrganismos responsáveis pela biodegradação é elevada.

Existem diversas hipóteses que podem estar ocasionando a degradação. Primeiramente, os efeitos fototérmicos do tratamento provocaram aparecimentos de saliências e rachaduras nos materiais com o aumento do tempo de irradiação<sup>216</sup>. A maior degradação pode estar associada ao maior número dessas rachaduras que proporcionaram um fenômeno de craqueamento osmótico. Esse fenômeno é ocasionado por um influxo de água na matriz polimérica, onde oligômeros hidrofílicos de baixa difusividade formados pela hidrólise do poliéster são responsáveis por induzir uma pressão osmótica interna ao substrato<sup>230,231</sup>. Outra hipótese, que pode estar ocorrendo concomitantemente, está relacionada a irradiação da superfície do PBAT-*casting* que incorporou à superfície grupos polares oxigenados responsáveis pelo aumento da hidrofiliidade. Quanto maior o tempo de irradiação, maior a concentração desses grupos, tornando a superfície mais hidrofílica<sup>216</sup>. Para tanto, a superfície mais hidrofílica pode ter facilitado a absorção da água levando ao inchamento do substrato por meio de caminhos preferencias de difusão<sup>232</sup>. Além disso, a hidrólise do poliéster pode ter sido facilitada pela superfície hidrofílica e pelas saliências e rachaduras, levando a quebra da cadeia polimérica de forma irreversível<sup>233</sup>. Höglund, A. *et al*<sup>234</sup> modificou a superfície do poliéster PLA com ácido acrílico (AA) tornando a superfície mais hidrofílica, após imergiu em água deionizada por 364 dias. Os autores concluíram que os sítios hidrofílicos aceleraram a hidrólise do PLA-AA devido a maior absorção da água pelo substrato, mesmo após as cadeias enxertadas migrarem para fase aquosa.

Ao comparar a diferença da degradação das amostras de PBAT entre a água destilada e a água do mar artificial, Figura 34 - A e B, nota-se que a maior degradação

obtida refere-se a amostra irradiada por 3h e imersa em água do mar artificial, quase 4% de perda de massa. Os sais dissolvidos em água geram espécies iônicas que podem penetrar e precipitar em interstícios do polímero, prejudicando mecanicamente a matriz polimérica<sup>235,236</sup>. A degradação do poliéster PCL foi investigada em água do mar artificial em ambiente controlado e no mar Báltico ao longo de 10 semanas<sup>194</sup>. Os autores indicaram que a maior degradação hidrolítica do PCL em água do mar artificial ocorreu apenas no primeiro mês, atingindo estabilidade após a 7 semana. Contudo, as condições do ambiente do marinho, por exemplo, luz solar, vento e estresse mecânico, corroboraram na degradação do PCL. O primeiro passo para a biodegradação começou com a etapa de hidrólise, seguida da degradação enzimática até a completa biodegradação do PCL após 2 meses.

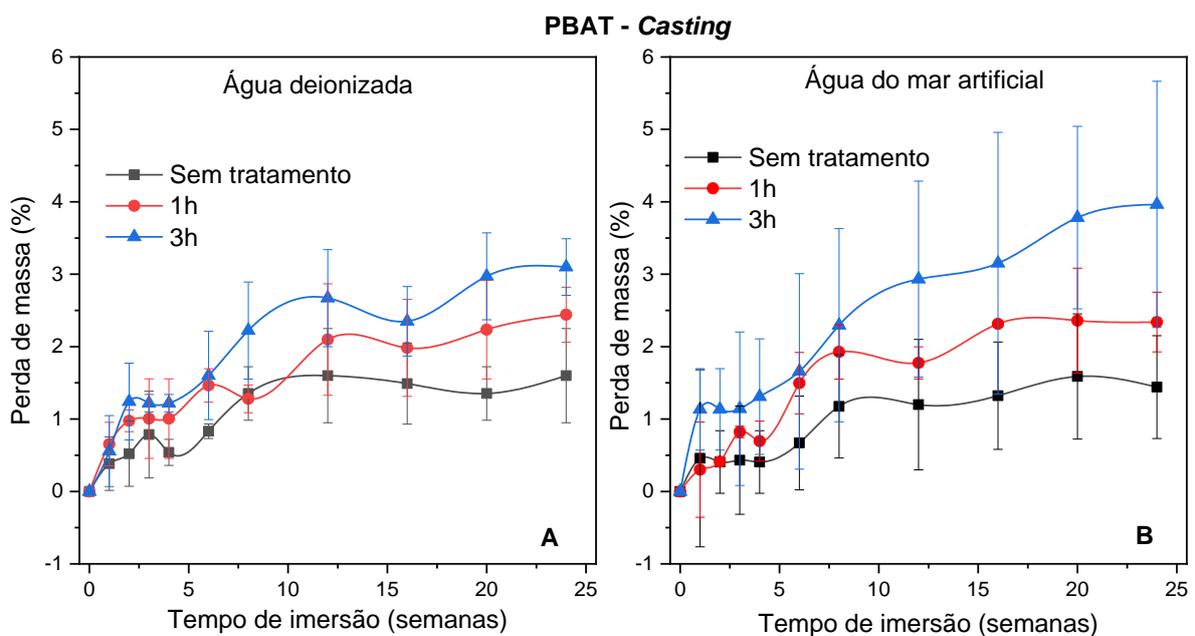


Figura 34. Percentual de perda de massa, de filmes de PBAT preparados por *casting*, em diferentes tempos de irradiação UV. O tempo de imersão das amostras foi de até 24 semanas. (A) imerso em água deionizada; (B) imerso em água do mar artificial.

A Figura 35 - A e B mostra a perda percentual em massa de fibras de PBAT produzidas por eletrofiação, modificadas durante 1h e 3h, e imersas nos mesmos ambientes controlados por 24 semanas. Inicialmente, as amostras eletrofiadas sem tratamento, apresentaram caráter hidrofóbico com WCA de aproximadamente 133°

referente essencialmente ao aumento significativo da rugosidade<sup>216</sup>. A partir de 30 min de irradiação, as nanofibras de PBAT apresentaram caráter superhidrofílico, observado pela absorção completa a gota d'água por efeito de capilaridade, dados obtidos por WCA<sup>216</sup>.

As amostras apresentaram impressionantes perdas de massa quando imersas, Figura 35 – A e B. O PBAT eletrofiado sem tratamento imerso em água deionizada mostrou 3,1% de perda de massa, aproximadamente o dobro da apresentada por *casting*, Figura 35 - A. Após irradiação de 1h e 3h, as perdas de massa foram de 9,5% e 19,9%, respectivamente. Contudo, quando imersas em água do mar artificial, o percentual de perda de massa foi ainda maior, Figura 35 - B. O PBAT eletrofiado sem tratamento exibiu 6,5% de perda de massa e após 1h e 3h de tratamento, as perdas de massa foram de 17,8% e 24,7%, respectivamente. Claramente observa-se um efeito tanto do aumento considerável da área superficial-específica atribuída às fibras de PBAT, quanto do tratamento com radiação UV sobre a degradação. Esse aumento da área de contato juntamente com o efeito da capilaridade concedido pelo aumento da hidrofiliabilidade, bem como da porosidade do sistema, permitiu que mecanismos de degradação como a hidrólise e craqueamento osmótico fossem mais efetivos, principalmente nas porções mais internas do PBAT eletrofiado. Além disso, a presença de íons em solução de água do mar artificial praticamente dobrou o percentual de perda de massa para o PBAT sem tratamento e após 1h de tratamento. Uma outra hipótese pode ser apreciada: quando os íons em solução, como já discutido anteriormente, precipitam-se aumentando sua concentração no interior do substrato de fibras de PBAT, pode ocorrer com o tempo um típico processo de osmose que intensificaria a hidrólise do poliéster. Esses resultados de degradação são superiores ao compósito de PBAT-amido imersos em ambientes com elevada concentração de microrganismo como estuário e água de rio, após 24 semanas de imersão<sup>36</sup>. As elevadas barras de erros podem estar associadas a heterogeneidade das amostras eletrofiadas que podem ter grandes variações de amostra para amostra, bem como de perdas devido a manipulação, uma vez que as taxas de degradação são muito efetivas nas fibras de PBAT.

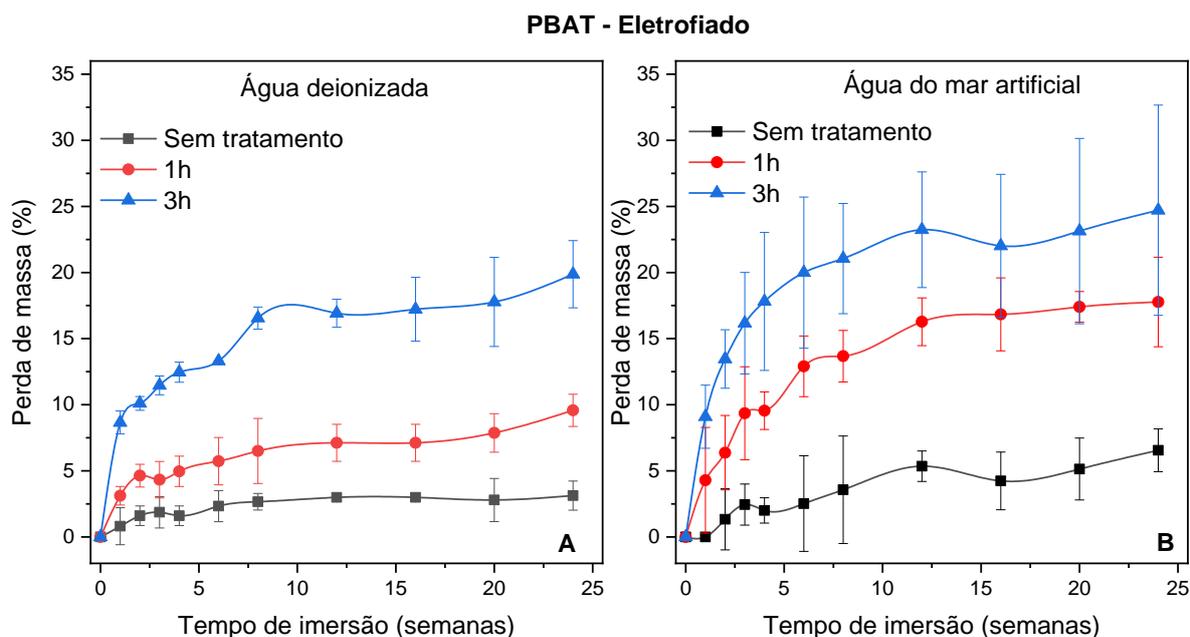


Figura 35. Percentual de perda de massa, de filmes de PBAT eletrofiados, em diferentes tempos de irradiação UV. O tempo de imersão das amostras foi de até 24 semanas. (A) imerso em água deionizada; (B) imerso em água do mar artificial.

Por fim, a Figura 36 – A e B mostra a perda percentual em massa de substratos de PBAT produzidos por impressão 3D, modificados durante 1h e 3h com radiação UV, como visto da seção anterior, e imersas nos mesmos ambientes controlados durante 24 semanas. A perda de massa não acompanhou o mesmo comportamento das amostras de PBAT preparadas por *casting* e por eletrofiação, onde a maior perda de massa foi referente ao tratamento UV de 1h. Contudo, ainda observa-se uma diferença na degradação, embora pequena, em relação ao tipo da água utilizada. O maior percentual de perda de massa está associado ao PBAT-3D imerso em água do mar artificial e irradiado durante 1h, perda de 1,9%. A perda de massa do PBAT preparado por impressão 3D e por *casting* são próximos. Esses resultados de menor degradação podem estar associados a falta de poros e de interstícios que impediram a água de penetrar e promover a hidrólise e pressão osmótica no interior do material, como mostrados nas imagens de MEV, Figura 33.

Ao analisar os resultados de degradação, observa-se que o método de processamento do polímero influenciou diretamente na perda de massa. No entanto, essa diferença na degradação devido ao processamento, só foi permitida quando as amostras foram irradiadas com UV. No caso das fibras, amostras com maior perda de

massa, adquiriram comportamento de superhidrofilidade por efeito capilar. À vista disso, a água pode penetrar facilmente nos poros das fibras superhidrofílicas promovendo os processos de degradação de forma efetiva. Micrografias, bem como ensaios térmicos e soluções em diferentes pH foram apreciadas, contudo não serão exibidos para investigação em trabalhos futuros.

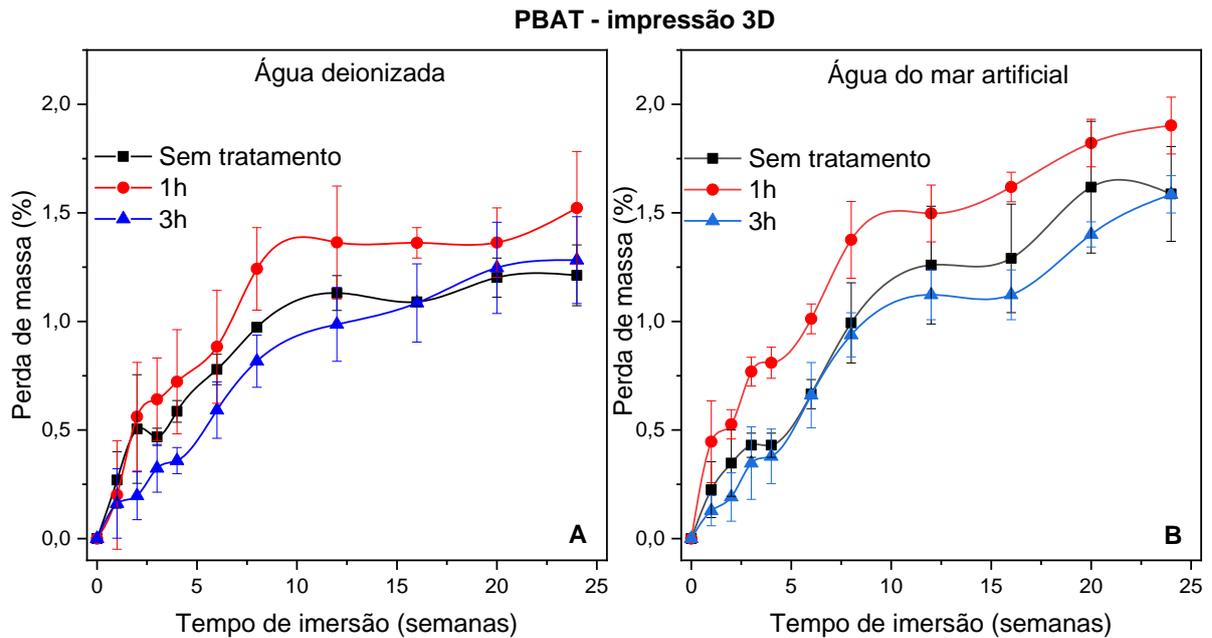


Figura 36. Percentual de perda de massa, de peças de PBAT preparados por impressão 3D, em diferentes tempos de irradiação UV. O tempo de imersão das amostras foi de até 24 semanas. (A) imerso em água deionizada; (B) imerso em água do mar artificial.

## 4.2. FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL DO PP UTILIZANDO RADIAÇÃO VUV

O PP injetado sem tratamento apresentou caráter hidrofóbico com WCA de  $106 \pm 3^\circ$  (Figura 37) indicando uma superfície de baixa energia livre de superfície, comportamento típico de polímeros sintéticos<sup>68</sup>. À medida que o PP é irradiado com VUV ocorre o aumento da molhabilidade a níveis de quase superhidrofilicidade ( $WCA < 10^\circ$ ) de acordo com o tempo de irradiação VUV (Figura 37 – margem direita).

O tempo de envelhecimento mostrou que a recuperação dos filmes tratados por 30 min foi lenta, indicando caráter hidrofílico ( $40^\circ$ ) por vários meses. Esses resultados são difíceis de obter utilizando outras técnicas como plasma, onde a superfície recupera suas características após poucas horas ou dias<sup>59,237,238</sup>. A mobilidade dos grupamentos metílicos presentes no PP seriam os responsáveis pela recuperação das características originais do PP em sistemas modificados por plasma e radiação  $\gamma$ <sup>94</sup>.

Marasescu e Weirtheimer<sup>59</sup>, em estudos prévios, indicaram a cisão de poliolefinas formando espécies voláteis de baixo peso molecular e hidrogênio quando aplicado radiação VUV. Os radicais livres formados na estrutura do polímero podem rapidamente reagir formando espécies C=C ou reticulares, tornando a superfície mais rígida e resistente.

O ambiente químico superficial foi analisado com minúcia pelas técnicas de FTIR-ATR e XPS. O FTIR-ATR das amostras de PP não tratado e tratada com VUV durante 30 min. A Figura 38 apresenta um típico espectro de FTIR-ATR do PP<sup>239</sup>. Após tratamento VUV, observa-se uma banda entre  $3600-3100 \text{ cm}^{-1}$  referente a inserção de grupos hidroxila (-OH)<sup>60,239</sup> e um pico em  $1720 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao estiramento de grupos carbonílicos (C=O)<sup>60,239</sup>. Esses resultados indicam a oxidação da superfície do PP e são confirmados pelos espectros de XPS de alta resolução abaixo.

Os espectros de varredura do XPS das amostras de PP antes e depois da irradiação VUV foram obtidos (Figura 39). Para tanto, observa-se um aumento evidente da concentração relativa do O 1s frente ao C 1s após 30 min de irradiação VUV. A razão da concentração relativa  $[O \ 1s]/[C \ 1s]$  passou de 0,01 para 0,13 após 30 min de tratamento VUV. Esses resultados indicam claramente a oxidação da superfície do PP, que após irradiação VUV, havia sido exposta à atmosfera de  $O_2$ .

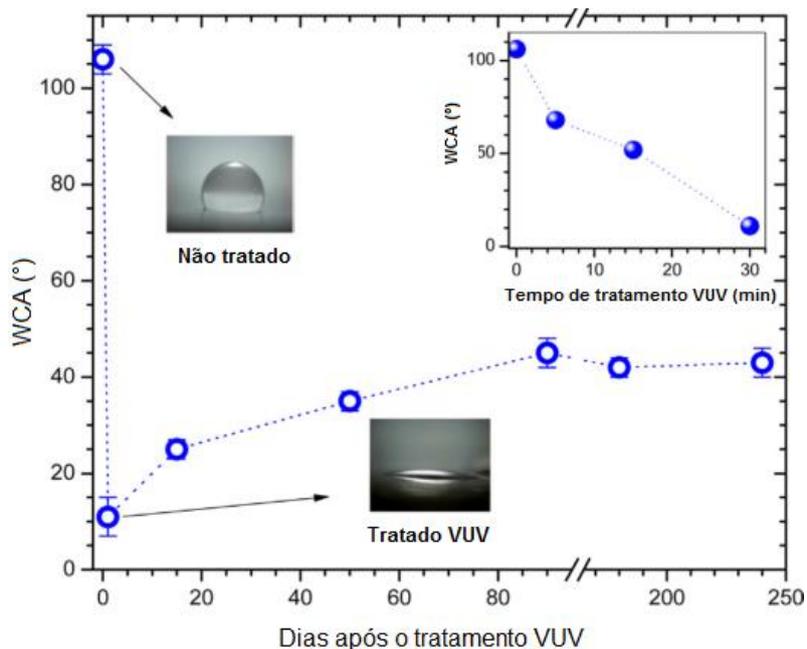


Figura 37. Dependência do WCA em função do tempo de envelhecimento (dias) para amostras de PP tratados por 30 min com radiação VUV. O quadro no topo, à direita, mostra a relação do WCA com o tempo de tratamento VUV (min).

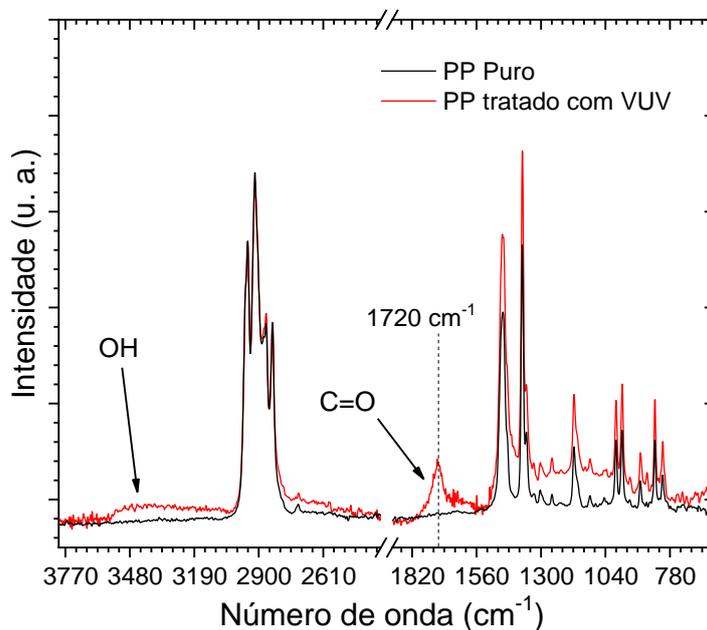


Figura 38. Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PP não tratados e tratados com VUV durante 30 min em atmosfera de N<sub>2</sub>. Após, os filmes irradiados foram expostos ao ar.

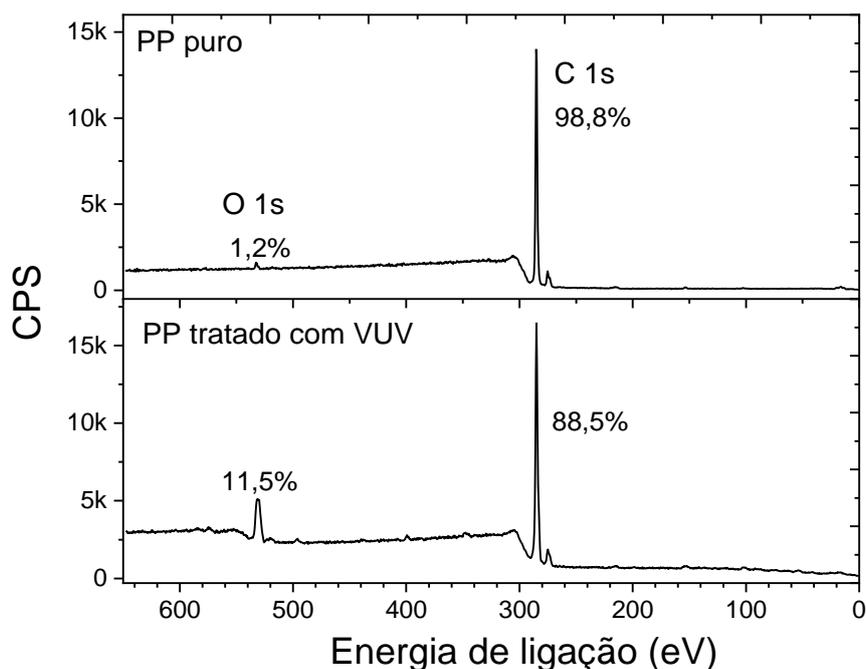


Figura 39. Espectros de varredura de XPS das amostras de PP não tratado e tratado com VUV durante 30 min. Após o tratamento VUV, a amostra foi exposta ao ar.

Análises de XPS de alta resolução do C 1s também mostraram a extensão da oxidação da superfície do PP. O ajuste do espectro sem tratamento apresentou uma contribuição simétrica típica de C-C/C-H do PP (Figura 40 - a). Após irradiação VUV (Figura 40 - b) e exposição à atmosfera oxidante, contribuições referentes às ligações COO (289 eV), C=O (288,2 eV), C-O (286 eV) e C=C (283,5 eV) foram observadas<sup>60,240</sup>.

A utilização de processos de funcionalização por via química é muito comum em técnicas de modificação superficial como pudemos ver na seção 2.1.4. A utilização de monômeros é um método simples de promover a ligação covalente à cadeia polimérica principal. Após conferir características hidrofílicas permanentes à superfície dos filmes de PP por meio do tratamento VUV e exposição à atmosfera oxidante, foram utilizados nos testes, de funcionalização por via química, substratos de PP injetado e de PP comercial que já havia sido tratado previamente por descarga de corona. Em ambos os casos foi utilizado uma máscara para irradiação VUV, onde a área central (a) (Figura 41) corresponde à área irradiada. A utilização da máscara permite a escolha precisa do local da irradiação, posto que uma determinada área da amostra ficará exposta à radiação VUV e outra área ficará protegida da radiação VUV pela máscara. Após irradiação com VUV e exposição por 15 min em atmosfera

oxidante, ambas as amostras de PP foram submersas em monômero de estireno (ST) por 30 min. Tanto a área irradiada quanto a não irradiada entraram em contato com o ST.

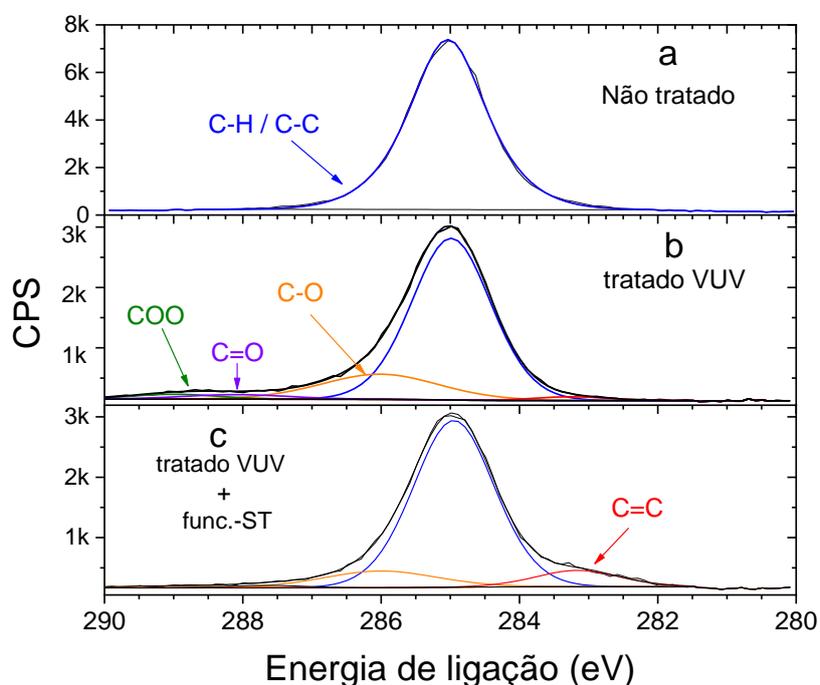


Figura 40. XPS de alta resolução do C 1s da amostra de PP não tratada (a) e tratada com VUV durante 30 min em atmosfera  $N_2$  (b). Após irradiação PP foi exposto ao ar. Por fim, após tratamento VUV, a amostra foi funcionalizada com estireno (c).



Figura 41. Comportamento da gota de água em filmes de PP comercial não tratados e tratados com VUV por 30 min em atmosfera de  $N_2$  e funcionalizados com estireno. Após a irradiação das amostras, os filmes foram expostos a oxigênio puro. (i) Esquema ilustrativo da máscara utilizada no experimento, onde (a) corresponde a área irradiada e (b) a área não irradiada; (ii) Filme de PP comercial sem tratamento VUV; (iii) Filme de PP comercial com tratamento VUV por 30 min; (iv) Filme de PP comercial com tratamento VUV por 30 min e funcionalizado com estireno.

A Tabela 1, abaixo apresenta as medidas de WCA do PP comercial e do PP injetado: não tratados, tratados com VUV, tratados com VUV e funcionalizados com ST. A funcionalização eficiente foi observada apenas na região (a) (Figura 41-i), onde

as medidas de WCA apresentaram caráter hidrofóbico de 120-123° para ambos os PP (Figura 41 - iv e Tabela 1). A região que ficou abaixo da máscara (b) (Figura 36-i) não apresentou funcionalização com o estireno (Figura 41 - ii e Tabela 1) indicando valores de WCA praticamente iguais aos filmes não tratados.

Tabela 1. Medidas de WCA dos filmes de PP comercial e dos substratos de PP injetado tratados com VUV durante 30 min e imersos em estireno (ST).

Amostras	Área de análise	WCA (°)	
		Filmes de PP comercial	Substratos de PP injetados
Sem tratamento	-	89 ± 2	106 ± 3
Tratado VUV	a	69 ± 2	~ 11
VUV + ST	a	120 ± 1	123 ± 1
VUV + ST	b	89 ± 1	100 ± 2

A confirmação da funcionalização das amostras de PP com ST foi a partir da avaliação do ambiente químico superficial por FTIR-ATR, XPS e NEXAFS. A análise de XPS do PP comercial (Tabela 2) confirmaram o aumento da razão [O 1s]/[C 1s] de 0,09 para 0,15 após tratamento com VUV e retorno para valores próximos ao não tratado [O 1s]/[C 1s] de 0,10 quando o monômero estireno foi adicionado. Um sinal de XPS referente ao silício nas amostras de PP (Tabela 2) foi detectado, o silício comumente é utilizado como carga e agente de reforço em polímeros. O ajuste dos picos do XPS de alta resolução do C 1s sem tratamento e com tratamento VUV e funcionalizados com ST apresentaram contribuição de sinal C=C<sup>241</sup> (Figura 40 - c). Esse resultado repercute a presença do monômeros ST ou a polimerização do ST na superfície do PP. Além disso, a contribuição dos grupamentos oxigenados carboxil (COO) e carbonil (C=O) quase desaparecem confirmando mudanças na superfície do PP.

A presença de ST na superfície dos filmes de PP comercial também foi apreciada analisando a borda K do carbono do NEXAFS. A Figura 42 mostra um espectro típico de filme de PP<sup>242,243</sup>, na qual é possível assinalar as transições: C 1s → σ\*<sub>C-H</sub> (287 eV) e C 1s → σ\*<sub>C-C</sub> (291,7 eV). Quando o PP comercial foi funcionalizado

com ST, um novo pico desponta em 284,8 eV (Figura 42) que corresponde a uma transição típica de  $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ <sup>244</sup>. Os resultados obtidos por NEXAFS confirmam a presença da funcionalização com ST dos filmes de PP comercial.

Tabela 2. Quantificação da composição elementar dos filmes comerciais de PP por XPS das amostras não tratadas, 30 min de tratamento VUV e tratadas por 30 min e funcionalizadas com estireno (ST). Os filmes de PP comerciais foram recebidos com tratamento superficial prévio por corona e um caráter hidrofóbico permanente foi observado (WCA = 89°).

Amostras	Composição Elementar (%)		
	C	O	Si
Não tratado	90,5	7,8	1,7
Tratado VUV	82,3	12,3	5,4
Tratado VUV + funcionalização ST	85,5	9,0	5,5

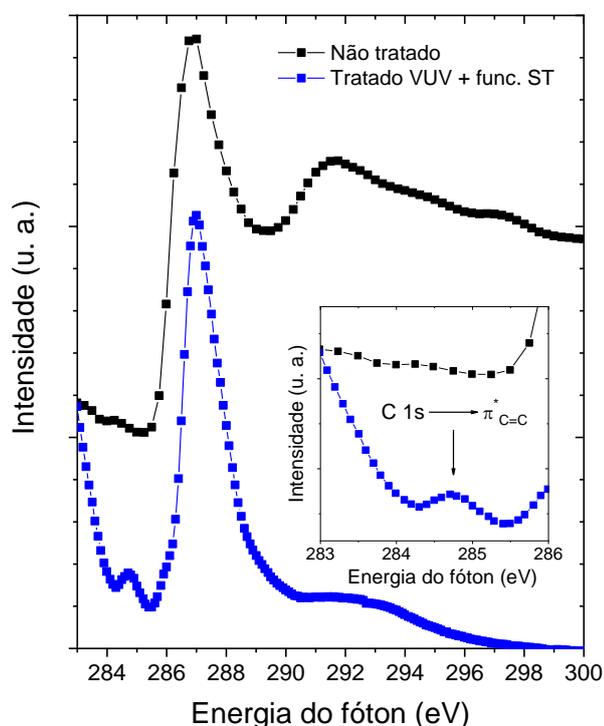


Figura 42. Espectro de NEXAFS da borda K do carbono dos filmes de PP comercial não tratado e tratado com radiação VUV por 30 min em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Após a irradiação, as amostras foram expostas a atmosfera oxidante e imersas em estireno por 30 min.

### 4.3. ESTUDO DA FOTO FRAGMENTAÇÃO DE POLÍMEROS POR EUV

#### 4.3.1. Estudo da fotofragmentação do PAS

Os espectros de varredura de XPS foram obtidos antes e após irradiação EUV (103,5 eV) em diferentes tempos de tratamento (Anexo Fig. A2). A irradiação EUV modifica o ambiente químico superficial do PAS à medida que o tempo de irradiação aumenta. A Figura 43 abaixo, mostra o comportamento dessa modificação EUV, onde é possível destacar o aumento do percentual relativo do carbono C 1s e a diminuição da concentração do oxigênio O 1s com o aumento do tempo de irradiação. A diminuição da concentração do flúor já era esperada, uma vez que já havia sido reportado em trabalhos anteriores, onde fora atribuído a fotofragmentação do grupo sulfonio triflato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )<sup>130,245,246</sup>. No entanto, era também esperada uma perda típica do sinal do enxofre, o que não foi observado com o aumento do tempo de irradiação. A concentração relativa do enxofre S 2p é praticamente independente do tempo de irradiação. A perda de compostos  $\text{SO}_2^+$ ,  $\text{SO}^+$ , e  $\text{CF}_3$  já havia sido descrita anteriormente por medidas de Espectrometria de Massas com Quadrupolo (QMS)<sup>130</sup> em polímeros analisados pelo nosso grupo, contudo a concentração relativa do enxofre do PAS se mantém impassível à radiação EUV.

Espectros de NEXAFS da borda K do carbono foram obtidos para o PAS antes e após irradiação EUV a 103,5 eV, bem como do sal trifluorometanosulfonato de potássio ( $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ ). O espectro de NEXAFS do  $\text{KCF}_3\text{SO}_3$  (Figura 44 - A) mostra dois sinais principais 296,4 eV e 299,7 eV que correspondem as transições eletrônicas  $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^*_{\text{C-SO}_3}$  e  $\text{C } 1s \rightarrow \sigma^*_{\text{CF}_3}$ , respectivamente<sup>247,248</sup>. A irradiação do sal a 103,5 eV por 5 min leva a uma forte diminuição de ambos os sinais, indicando sensibilidade do triflato perante a radiação EUV.

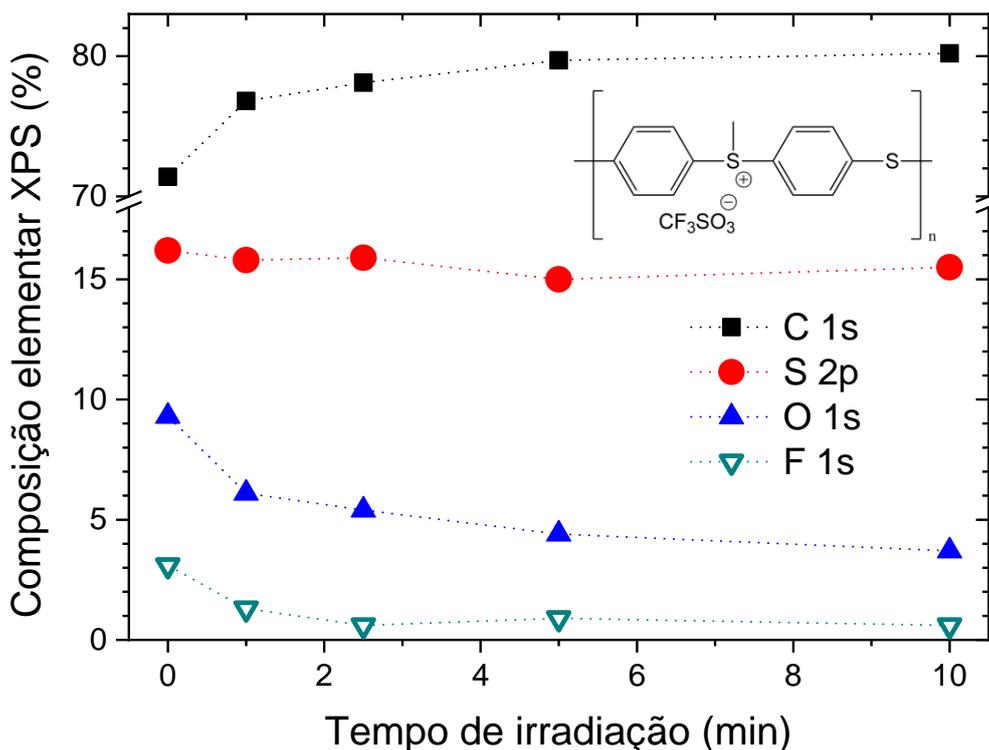


Figura 43. Percentual da variação da composição elemental (medidas por XPS) do PAS não tratado e tratado de acordo com o tempo de irradiação. Energia de excitação: 103, 5 eV. Dentro do gráfico, margem superior direita, observa-se a composição química do PAS. Dados obtidos a partir dos espectros de varredura de XPS (Anexo Fig. A2).

O espectro de NEXAFS do PAS sem tratamento (Figura 44 - B) mostra as seguintes transições: C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*_{C=C}$  (285,0 - 285,3 eV), C 1s  $\rightarrow$   $\sigma^*_{C-S}$  (288,7 eV)<sup>249-251</sup>, C 1s  $\rightarrow$   $\sigma^*_{C-F}$  (294,7 eV), que se sobrepõe a um amplo sinal entre 292-293 eV, que pode ser atribuído a transição C 1s  $\rightarrow$   $\sigma^*_{C-C}$ <sup>243,252,253</sup>. O sinal em 294, 7 eV pode ser atribuído a transição C 1s  $\rightarrow$   $\sigma^*_{SO_3}$  do grupo triflato que desaparece após irradiação. E por fim, o sinal em 299,8 eV pode ser referido a transição C 1s  $\rightarrow$   $\sigma^*_{CF_3}$  do grupo triflato.

Logo após o PAS ser irradiado a apenas 1 min de radiação EUV a 103,5 eV, os sinais 294,7 eV e 299,7 eV associados ao triflato no filme de PAS quase desaparecem. Após 2,5 min de irradiação, ambos os sinais não são mais vistos no espectro. Esse resultado indica alta sensibilidade do triflato à radiação EUV quando incorporado ao polímero. O aumento do tempo de irradiação leva ao aparecimento da transição C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*_{C=O}$  (288,2 eV) e C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*_{C=S}$  (288,2 eV)<sup>243</sup>. Os resultados indicam a estabilidade

do anel aromático do PAS, uma vez que não foi possível observar alterações significativas na transição  $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ .

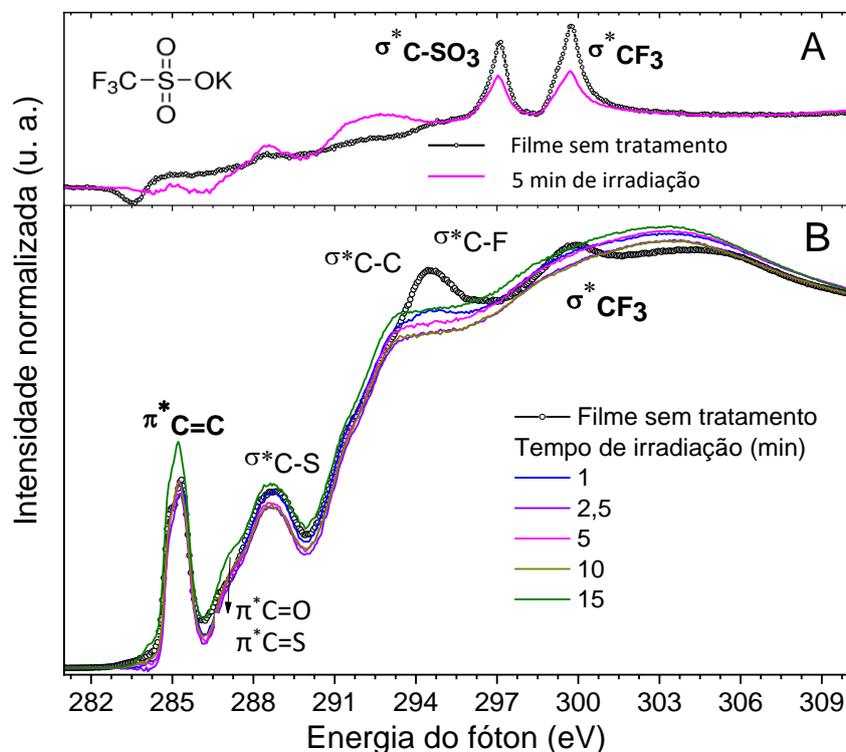


Figura 44. Espectros de NEXAFS da borda K do carbono: (A) filmes de trifluorometanosulfonato de potássio sem tratamento e com tratamento SR por 5 min. (B) Filmes de PAS sem tratamento e com tratamento SR por 1, 2,5, 5, 10 e 15 min. Energia de excitação de 103,5 eV.

Para obter mais detalhes superficiais dos processos de fotofragmentação que estão ocorrendo no PAS, os espectros de XPS de alta resolução do C 1s e do S 2p são mostrados na sequência. Olhando a Figura 45 do C 1s do PAS não tratado, observa-se os ajustes das ligações C-C,C-H/C=C (285 eV), C-S (285,7 eV), C-O (286,7 eV) e C-F<sub>3</sub> (293,3 eV)<sup>1</sup>. Para melhorar o ajuste foi necessária a incorporação do sinal C-O (menor que 7 %). Provavelmente proveniente de carbono adventício na superfície da amostra. Os espectros de carbono de alta resolução mostram uma forte dependência com o tempo de irradiação, onde o sinal C-S aumenta com o tempo de irradiação indicando uma mudança química superficial importante. Além disso, um novo sinal referente ao C=O (287,1 eV) aparece com o tempo de irradiação.

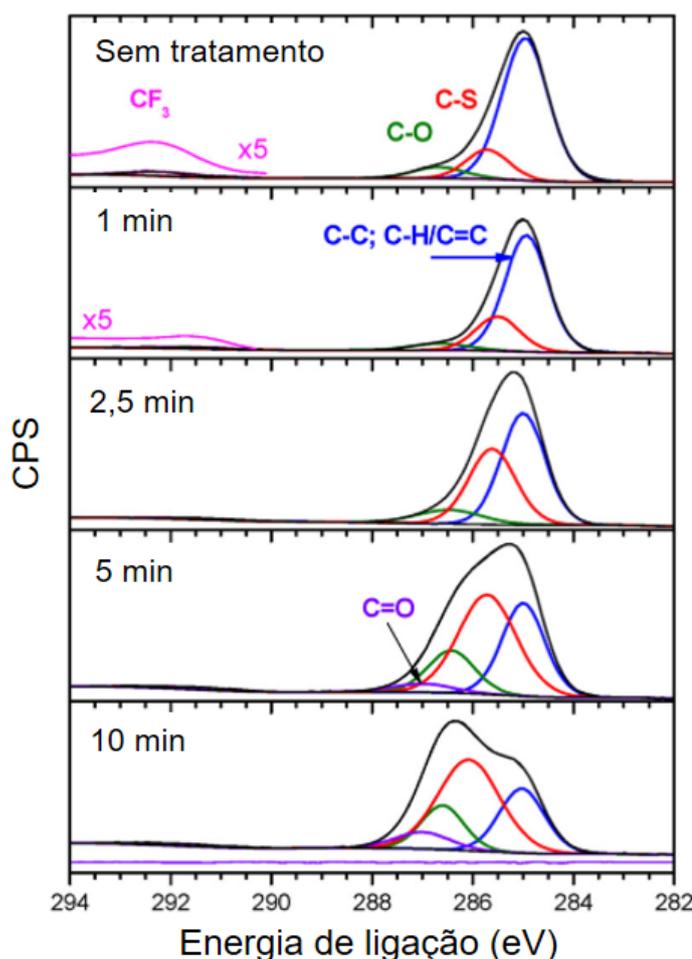


Figura 45. Espectros de alta resolução de XPS do C 1s dos filmes de PAS, antes e após tratamento SR (1, 2,5, 5 e 10 min). Energia de excitação 103,5 eV.

Os espectros de XPS de alta resolução do S 2p apresentam melhor o rearranjo após irradiação EUV. O espectro do enxofre S 2p do PAS não tratado mostra quatro dubletes ( $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ ) com energia características S-C<sup>254,255</sup>, S=O, SO<sub>3</sub> e SO<sub>4</sub><sup>51</sup>. A contribuição relativa do SO<sub>4</sub> (6-7%) foi causada provavelmente pela oxidação/degradação parcial do PAS. O aumento do tempo de irradiação ocasiona a perda acentuada dos compostos oxigenados (Figura 46, Tabela 3). Comportamento já visto pelo nosso grupo anteriormente<sup>130,246</sup>. Os espectros mostram uma conversão das espécies oxigenadas em ligações S-C e S-S, visto que o espectros de varredura (Figura 43) mostraram praticamente nenhuma perda de S 2p. Esses resultados indicam a possibilidade de mecanismos de rearranjo e de *cross-linking* que mantém os átomos de enxofre no polímero. Esse novo sinal interpretado como uma nova ligação S-S, mostra os átomos de enxofre estão ligados a outros ambientes químicos

mais eletronegativos como os estudados por Riga *et al*<sup>56</sup>. Esse comportamento indica diferentes ambientes químicos em ligações de dissulfeto (S-S).

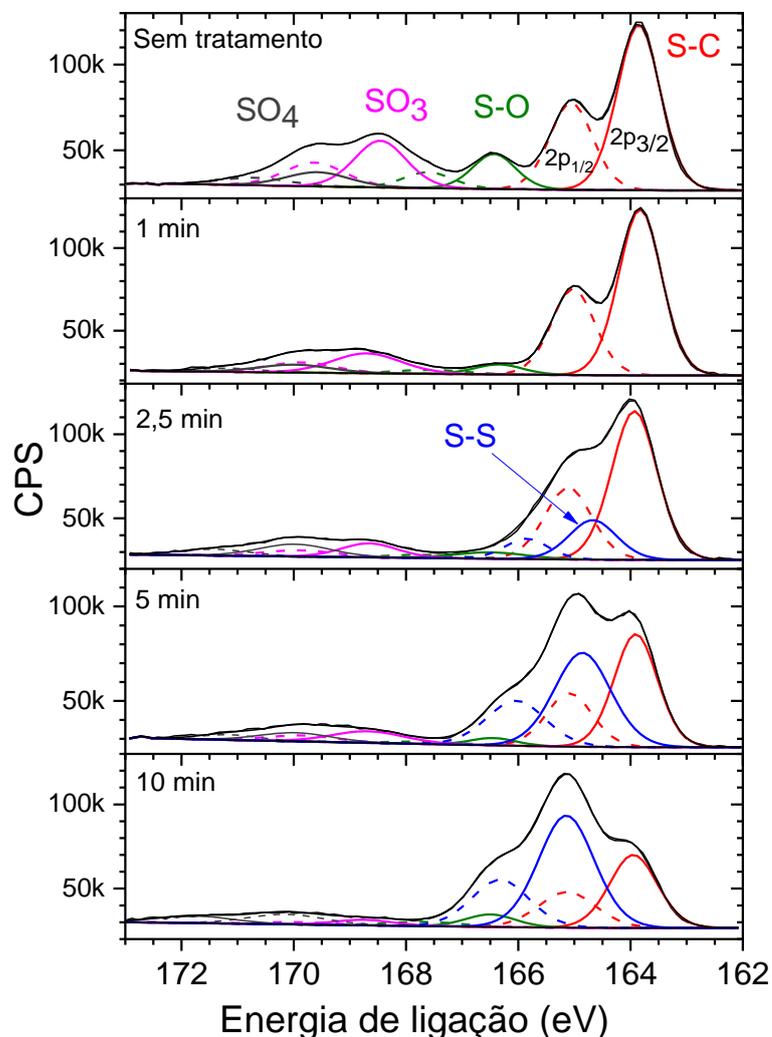


Figura 46. Espectros de alta resolução de XPS do S 2p dos filmes de PAS, antes e após tratamento SR (1, 2,5, 5 e 10 min). Energia de excitação 103,5 eV.

A borda K do oxigênio do PAS foi analisada por NEXAFS. Os espectros foram obtidos antes e após irradiação EUV a 103,5 eV em diferentes tempos de tratamento. Os resultado (Figura 47) do PAS sem tratamento não apresentam contribuições da transição da carbonila (O=C), apenas transições O 1s  $\rightarrow$   $\sigma^*$  ou  $\pi^*$  dos grupos SO<sub>x</sub>. Essas transições podem ser atribuídas ao O 1s (SO<sub>3</sub>)  $\rightarrow$   $\pi^*_{O=S}$  (534,9 eV) e O 1s (SO<sub>3</sub>)  $\rightarrow$   $\sigma^*_{(O-S)}$  (539,2 eV)<sup>257</sup>. Após irradiação em apenas 1 min, é possível identificar a

transição  $O\ 1s \rightarrow \pi^*_{O=C}$  (530,8 eV)<sup>258,259</sup>. Esse sinal aumenta com o tempo de irradiação. Um sinal típico da transição  $O\ 1s \rightarrow \sigma^*_{O-C}$ <sup>258-260</sup> pode estar sobreposto pelo forte sinal da transição  $O\ 1s \rightarrow \sigma^*_{(O-S)}$ .

Tabela 3. Composição química superficial dos filmes do PAS antes e após irradiação em 103,5 eV. Após irradiação, as amostras foram oxidadas em atmosfera de O<sub>2</sub> puro. A tabela foi montada com base nos dados dos espectros de XPS de alta resolução do S 2p da Figura 46.

Tempo de irradiação (min)	Área dos picos do espectro de alta resolução do S 2p (%)				
	S-C	S-O	SO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Novo S-C
0	59	12,4	20,9	7,7	0
1	75,2	5,2	14,1	5,5	0
2,5	62,7	4,3	7,6	8,3	17,1
5	40,9	2,7	6,9	5,2	44,3
10	32	5,5	2,7	7,5	52,3

A borda K do oxigênio do PAS foi analisada por NEXAFS. Os espectros foram obtidos antes e após irradiação EUV a 103,5 eV em diferentes tempos de tratamento. Os resultado (Figura 47) do PAS sem tratamento não apresentam contribuições da transição da carbonila (O=C), apenas transições  $O\ 1s \rightarrow \sigma^*$  ou  $\pi^*$  dos grupos SO<sub>x</sub>. Essas transições podem ser atribuídas ao  $O\ 1s (SO_3) \rightarrow \pi^*_{O=S}$  (534,9 eV) e  $O\ 1s (SO_3) \rightarrow \sigma^*_{(O-S)}$  (539,2 eV)<sup>257</sup>. Após irradiação em apenas 1 min, é possível identificar a transição  $O\ 1s \rightarrow \pi^*_{O=C}$  (530,8 eV)<sup>258,259</sup>. Esse sinal aumenta com o tempo de irradiação. Um sinal típico da transição  $O\ 1s \rightarrow \sigma^*_{O-C}$ <sup>258-260</sup> pode estar sobreposto pelo forte sinal da transição  $O\ 1s \rightarrow \sigma^*_{(O-S)}$ .

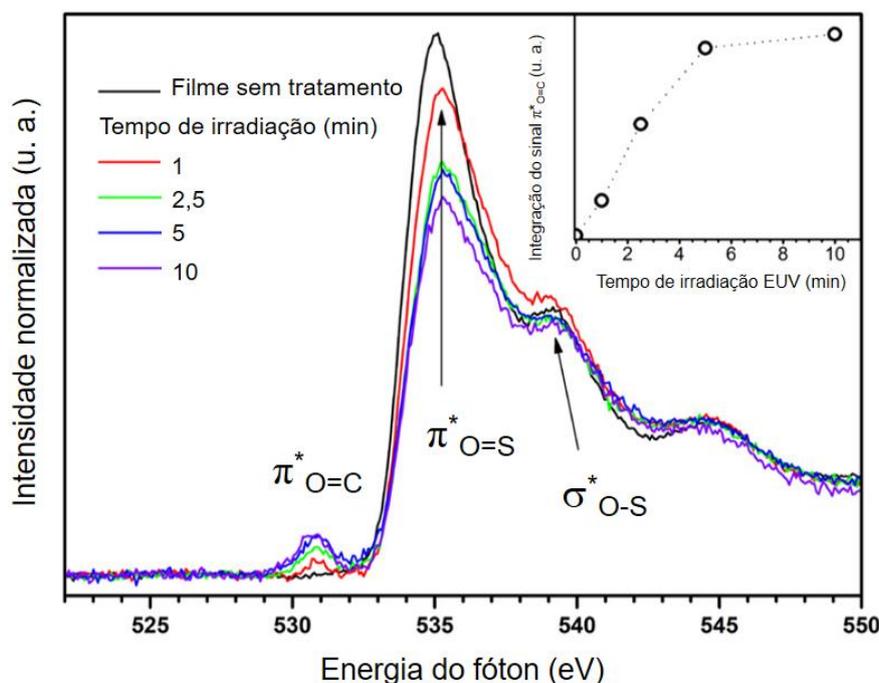


Figura 47. Espectros de NEXAFS da borda K do oxigênio dos filmes de PAS antes e após tratamento SR. Energia de excitação: 103,5 eV. No quadro, a ampliação da região corresponde a transição  $O\ 1s \rightarrow \pi^*_{O=C}$ .

Os espectros de XPS de alta resolução do O 1s (Figura 48, Anexo Fig. A3) confirmam a presença da carbonila com o aumento do tempo de irradiação (Figuras 44, 45 e 47). O ajuste dos espectros de XPS do PAS sem tratamento pode ser atribuído a dois picos: O-S (531 eV) e O=S (532,3 eV)<sup>261</sup>. O sinal 532,3 eV também pode estar associado ao O-C<sup>1</sup>, notado no XPS de alta resolução do carbono (Figura 45). O sinal O-S diminui e um novo sinal O=C aparece e aumenta com o tempo de tratamento EUV (Anexo Fig. A3), indicando a formação de grupos funcionais de ésteres como visto no NEXAFS (Figura 47). O sinal O-S apresenta um platô após 5 min de tratamento, esse comportamento indica reações importantes de rearranjo, durante ou após a irradiação e oxidação, permitindo que a concentração de enxofre ficasse praticamente constante ao gerar espécies S-S e S-C.

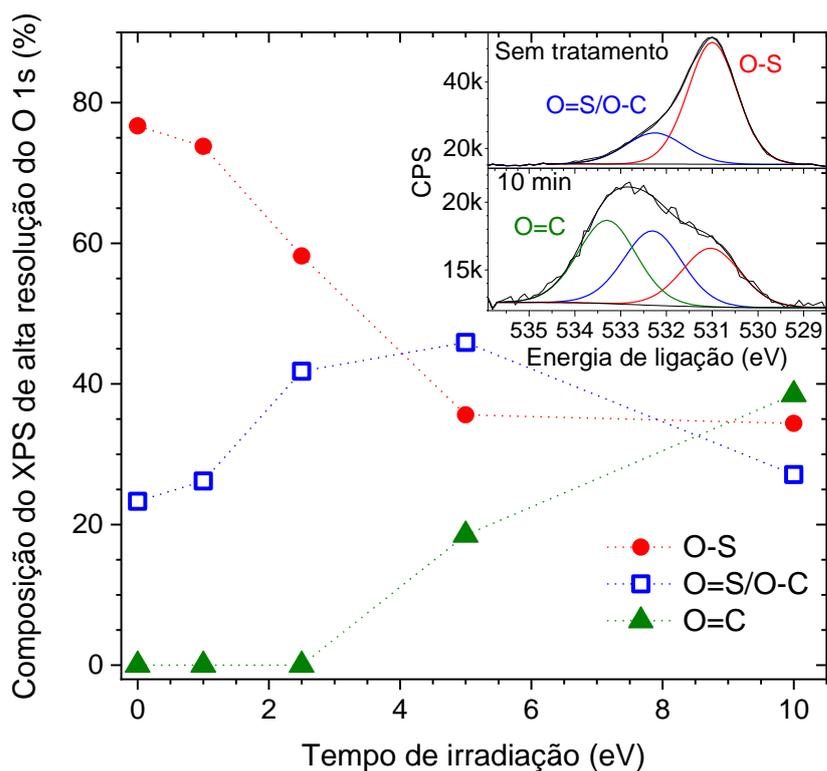


Figura 48. Composição química superficial após irradiação a 103,5 eV e oxidação do PAS. Dados dos ajustes dos espectros de XPS de alta resolução do O 1s.

#### 4.3.2. Estudo da fotofragmentação do MAPDST-MAPDSA contendo antimônio como centro absorvedor EUV

Os espectros de NEXAFS da borda K do carbono, borda K do oxigênio e borda L do enxofre do MAPDST-MAPDSA podem ser visualizados antes da irradiação (Figura 49). No espectro do C 1s são apresentadas as contribuições das transições<sup>243,253</sup>: C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*_{\alpha C=C}$  (285 eV), C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*_{C=O}$  (288,2 eV) e C 1s  $\rightarrow$   $\sigma^*_{C-F}$  (294,7 eV) que sobrepõe o sinal largo em 192 eV, típica transição C 1s  $\rightarrow$   $\sigma^*_{C-C}$ <sup>252,253</sup>. Também constata-se a transição C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*_{\beta C=C}$  (286,6 eV) que pode ser atribuída a dois fatores. O primeiro pode ser o desdobramento dos níveis de energia do C 1s devido à presença de duas diferentes ligações do carbono com átomos de oxigênio e de enxofre. Essas diferentes ligações podem aumentar a energia do estado degenerado do orbitais moleculares  $\pi^*$  do anel benzílico. O segundo motivo seria a transição para diferentes orbitais  $\pi^*$ <sup>262</sup>. Contudo, a transição C 1s  $\rightarrow$   $\sigma^*_{C-S}$  (286,9 eV)

já havia sido caracterizada anteriormente em trabalhos prévios<sup>250,251</sup> e pode sobrepor com a transição  $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{\beta\ C=C}$  (286,6 eV).

Os espectros de NEXAFS da borda K do oxigênio refletem na típica estrutura do MAPDST-MAPDSA (Figura 49), composta de dois tipos de oxigênios, carbonil e sulfonado. No espectro da borda K do oxigênio (Figura 49), observam-se as transições  $O\ 1s\ (O=C) \rightarrow \pi^*_{O=C}$  (531,2 eV),  $O\ 1s\ (SO_3) \rightarrow \pi^*_{O=S}$  (534,8 eV),  $O\ 1s\ (SO_3) \rightarrow \sigma^*_{O-S}$  (540 eV) e  $O\ 1s\ (O=C) \rightarrow \sigma^*_{O-C}$  (545 eV)<sup>257</sup>.

E por último, a borda L do enxofre 2p (Figura 49), onde em 166,4 eV pode ser atribuída à transição  $S\ 2p$  das espécies (níveis  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ ), devido aos orbitais  $\pi^*$  não ocupados<sup>263-265</sup>. Várias transições podem estar representando o sinal 168 eV:  $2p_{1/2} \rightarrow \pi^*$ ,  $2p_{3/2} \rightarrow \sigma^*_{C-S}$ ,  $2p_{1/2} \rightarrow \sigma^*_{C-S}$  e  $S\ 2p \rightarrow 3d$ <sup>0264,265</sup>. Além disso, observa-se em 172 eV e 182 eV transições de elevadas energias referentes ao ácido sulfônico  $S\ 2p \rightarrow S\ 3d$  e  $S\ 2p \rightarrow \pi^*_{S=O}$ , respectivamente.

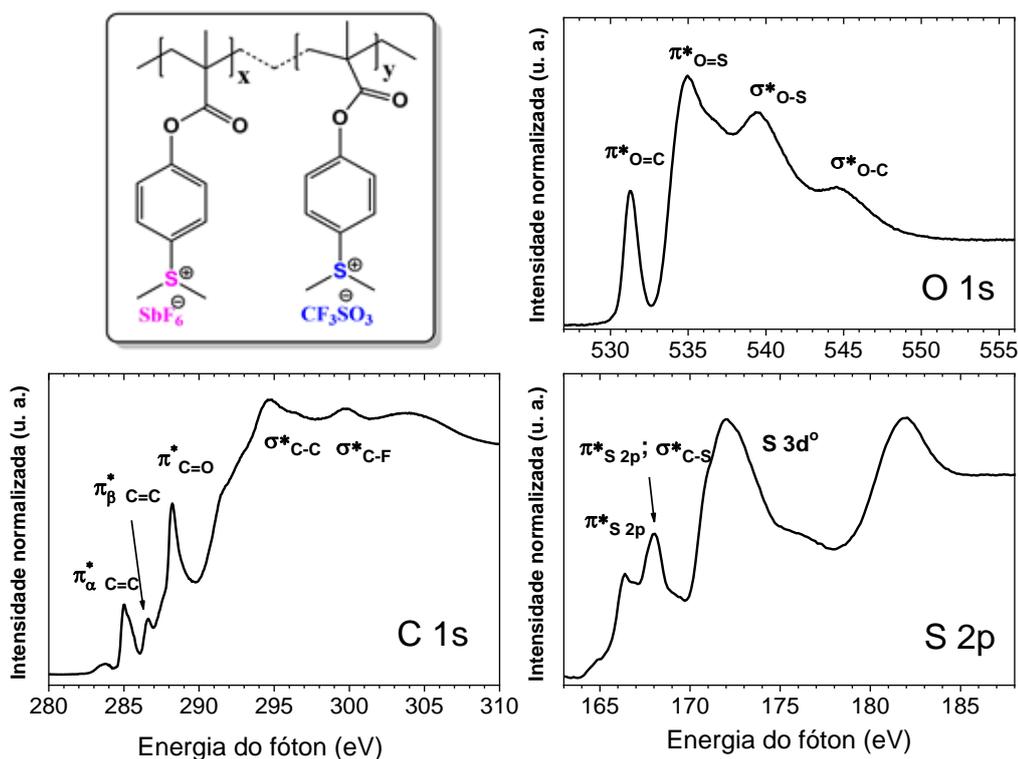


Figura 49. Espectros de NEXAFS da borda K do carbono, K do oxigênio e L do enxofre do MAPDST-MAPDSA.

Os espectros de XPS de alta resolução do  $C\ 1s$ ,  $O\ 1s$ ,  $S\ 2p$  e  $F\ 1s$  das amostras do MAPDST-MAPDSA sem tratamento podem ser vistos, na Figura 50, abaixo. O  $C$

1s apresenta as contribuições do C-C/C-H, C-O, COO e CF<sub>3</sub> e corroboram com estudos prévios do MAPDST e MAPDST-MMA<sup>130,246,266–268</sup>. O espectro do enxofre apresenta os dubletes característicos, com energia de ligação do S-C<sup>254,255</sup>, S=O, SO<sub>3</sub> e SO<sub>4</sub><sup>51</sup>. Os espectros do F 1s e do O 1s mostram claramente a presença do antimônio. No O 1s, mostra a presença do O=C, a sobreposição do sinal Sb 3d<sub>5/2</sub> pelo sinal correspondendo as ligações O-C e O-S<sup>269–271</sup>. A presença do sinal Sb 3d<sub>5/2</sub> é evidente, uma vez que é possível notar Sb 3d<sub>3/2</sub> em 540,5 eV. Esses picos tem uma diferença de 9,4 eV, concordando com os valores teóricos de 9,34 eV<sup>269</sup>. E por fim, o espectro F 1s mostra a presença de dois picos: F-Sb e F-C<sup>269–271</sup>.

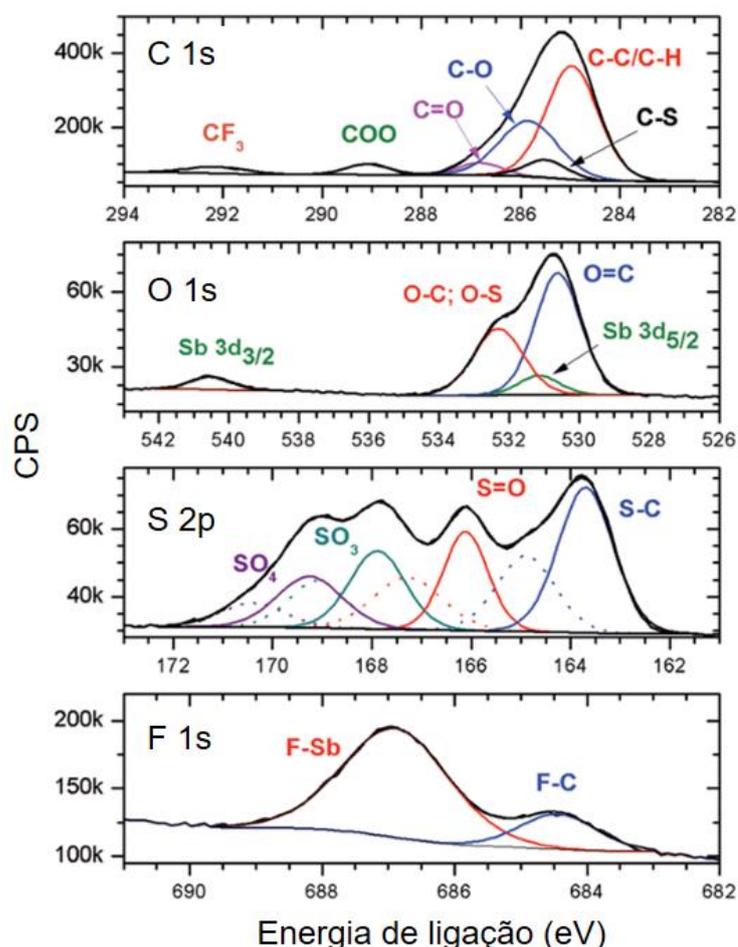


Figura 50. Espectros de XPS de alta resolução do C 1s, O 1s, S 2p e F 1s do MAPDST-MAPDSA.

Os espectros de varredura de XPS mostram o comportamento da foto-fragmentação do MAPDST-MAPDSA quando exposto à energia EUV de 103,5 eV

durante diferentes intervalos de tempo (Anexo Fig. A5). A Figura 51, abaixo, mostra uma rápida perda de flúor, bem como, de grupos sulfonados com o aumento do tempo de irradiação. Esses resultados corroboram com os anteriormente estudados, onde o MAPDST apresentou processo de dessorção eficiente dos fragmentos  $CF_3^+$ ,  $SO^+$  e  $SO_2^+$  quando exposto a energia de 103,5 eV<sup>130</sup>. A composição química superficial é modificada com o aumento do tempo de irradiação, onde observa-se o aumento da concentração relativa de carbono e uma forte diminuição dos grupos polares. Contudo, o percentual relativo de antimônio aumenta com o tempo de irradiação.

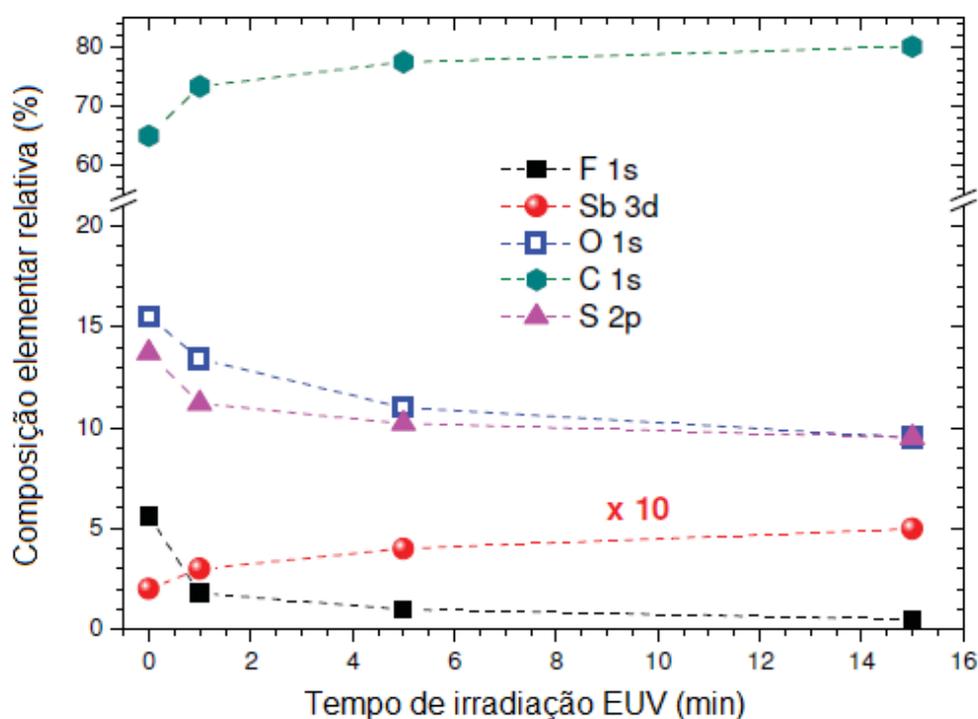


Figura 51. Dependência elementar relativa do percentual da concentração atômica do MAPDST-MAPDSA sem tratamento e após diferentes tempos de irradiação. Energia de excitação 103,5 eV. Dados retirados dos espectros de varredura do XPS (Anexo Fig. A5). A concentração de Sb foi multiplicada por 10 para melhorar a apresentação.

Os espectros de NEXAFS do MAPDST-MAPDSA irradiados a 103,5 eV em diferentes tempos foram obtidos (Figura 52). O efeito da radiação EUV também foi analisado para o trifluormetanosulfonato de potássio que foi utilizado como referência para compreender o comportamento do grupo funcional triflato durante o processo de fotofragmentação (Figura 52 – A). Nele é possível assinalar dois sinais 296,4 eV e 299,7 eV que corroboram com trabalhos anteriores<sup>247,248</sup> e podem ser atribuídos às

transições  $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-SO_3}$  e  $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-F_3}$ , respectivamente. Ao irradiar o triflato durante 5 min a 103,5 eV, identifica-se o decréscimo de ambas as transições, o que confere alta sensibilidade à radiação EUV utilizada.

O espectro NEXAFS do MAPDST-MAPDSA não tratado apresenta dois sinais,  $b_1$  e  $b_2$  (Figura 52 – B) que devem corresponder aos sinais do triflato. Esses sinais desaparecem por completo após 1 min de irradiação a 103,5 eV, comprovando a sensibilidade do triflato mesmo quando associado ao polímero fotorresistente. Uma forte diminuição é indicada na transição  $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$  (292 eV). Os fótons a 103,5 eV são não ressonantes e podem ser facilmente absorvidos por quaisquer ligações químicas ou grupos funcionais da estrutura do polímero. O sinal referente à transição  $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$  decai com o aumento do tempo de irradiação e se torna mais largo indicando a possibilidade de novas ligações  $C=O$  na superfície do material após irradiação/oxidação, uma vez que o ambiente químico da amostra está sendo alterado. A transição  $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$  também responde com o aumento do tempo de irradiação.

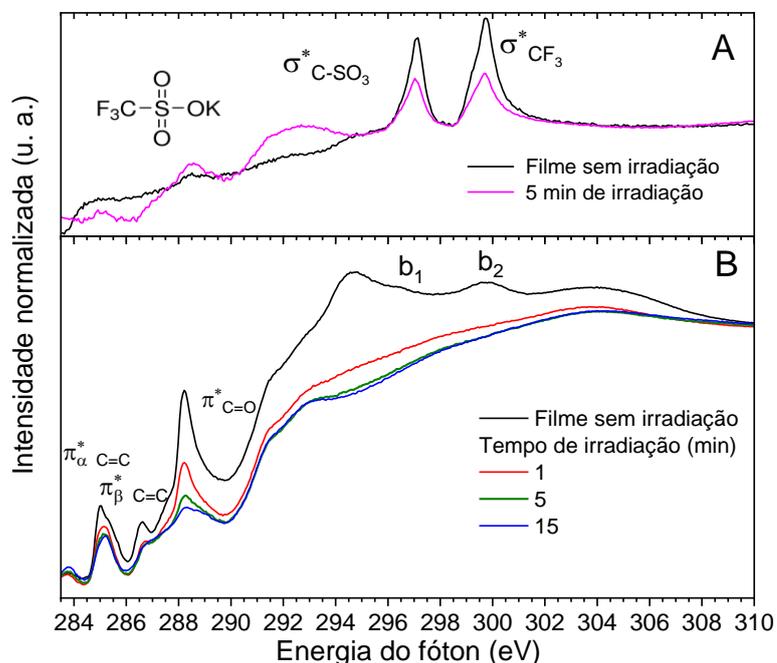


Figura 52. Espectros de NEXAFS da borda K do carbono: (A) filmes finos de trifluormetanosulfonato de potássio sem e após 5 min de irradiação. (B) Filmes de MAPDST-MAPDSA sem tratamento e irradiados por 1, 5 e 15 min. Energia de excitação 103,5 eV.

Os espectros de XPS de alta resolução do S 2p são apontados antes e após irradiação EUV (Figura 53). O duplete do sinal S-C resiste mesmo com o aumento do tempo de irradiação. No entanto, os compostos de enxofre oxigenados diminuem com o tempo de irradiação. Após 15 min, aproximadamente 85 % do espectro de alta resolução do S 2p corresponde a ligação S-C. Resultado similar foi encontrado pro MAPDST em estudos prévios<sup>130</sup>. Nesse estudo, foi assumido que o S-C provavelmente pertencia ao grupo (dimetiltio)fenil. Devido ao processo de foto-fragmentação, a área irradiada se torna insolúvel, mudando a polaridade inicial de hidrofílica para hidrofóbica. Espectros de NEXAFS da borda L do enxofre foram obtidos para melhor interpretação da foto-fragmentação (Figura 54).

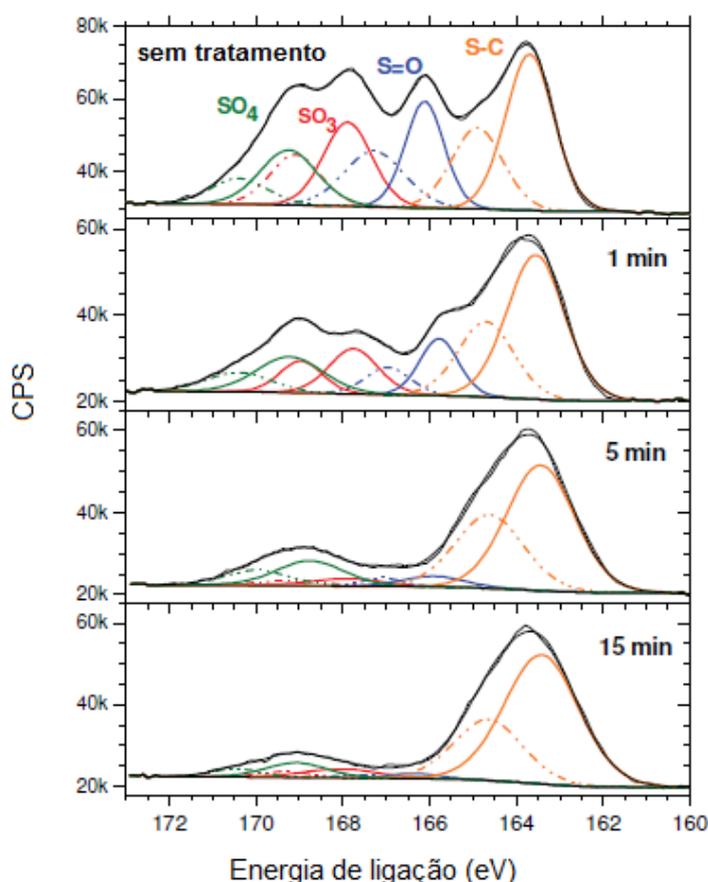


Figura 53. Espectros de XPS de alta resolução (S 2p) do MAPDST-MAPDSA antes e após irradiação (1, 5 e 15 min). Energia de excitação de 103,5 eV.

Os resultados do NEXAFS da borda L do enxofre corroboram com as informações do XPS (S 2p), onde se aponta a diminuição dos grupos sulfonados com o aumento do tempo de irradiação. Contudo, no NEXAFS, o sinal 164,8 eV é o único que continua aumentando com o aumento do tempo de irradiação (Figura 54). Esse sinal pode ser atribuído a  $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$  no caso do MAPDST-MAPDSA<sup>130</sup>. Os resultados obtidos no NEXAFS confirmam o mecanismo de mudança de polaridade quando irradiado, o que leva à diferença de solubilidade ao ser irradiado.

O XPS de varredura mostrou aumento da concentração relativa de antimônio com o aumento do tempo de irradiação (Figura 51). Para tanto, os espectros de alta resolução de XPS foram obtidos para o O 1s e o F 1s. Os resultados apresentados na Figura 55 - A do F 1s mostram a contribuição do triflato e do antimônio<sup>267-269,272</sup>. O triflato é severamente afetado pela irradiação EUV e desaparece após 1 min de irradiação. Esse resultado corrobora com os mostrados nas Figura 52 e 53 onde o triflato é facilmente afetado. Não obstante, o sinal F-Sb permanece mesmo após 15 min de irradiação. Um deslocamento de 0,88 eV para as menores energias de ligação é observado indicando mudança na eletronegatividade dos átomos fluorados que cercam o antimônio (Figura 55 - A). Um estudo recente do líquido iônico 1-alkil-3-metilimidazolio hexafluorantimonato (V) mostrou que quando irradiado continuamente por uma fonte de raios X (Al K $\alpha$ ) leva à fotorredução do Sb (V) para Sb(III). O  $[\text{SbF}_6]^-$  foi fotorreduzido ao volátil  $\text{SbF}_3$ <sup>272</sup>. O deslocamento entre Sb(V) e o Sb(III) no trabalho foi de 1,8 eV, aproximadamente o dobro do que o encontrado em nosso trabalho. Logo, pode-se constatar uma parcial dessorção dos grupos fluorados do  $[\text{SbF}_6]^-$ , no entanto não o levou à transformação ao  $\text{SbF}_3$ . O grupamento antimônio tem maior resistência aos fótons de energia 103,5 eV do que o grupo triflato, mesmo após 15 min de irradiação.

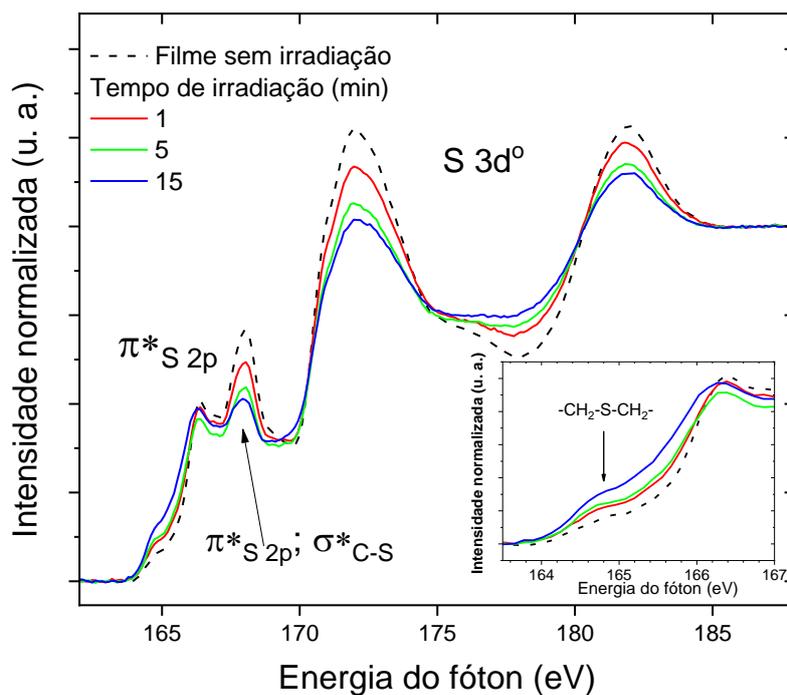


Figura 54. Espectro de NEXAFS da borda L do enxofre do MAPDST-MAPDSA antes e após irradiação a 103,5 eV.

A Figura 55 - B mostra os espectros de XPS de alta resolução do O 1s em função do tempo de irradiação. É possível seguir a evolução do sinal do Sb 3d<sub>3/2</sub>. Um deslocamento contínuo para as energias de ligação de menor energia com o aumento do tempo de irradiação. Esse comportamento foi previamente observado em estudos preliminares em diferentes compostos contendo Sb<sup>270,272,273</sup>. A mudança entre a energia de ligação do Na[SbF<sub>6</sub>] e Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi entre 2,6 eV para menores energias, e o observado foi aproximadamente ao máximo 2,3 eV. Simultaneamente a composição química do O 1s também é modificada com o aumento do tempo de irradiação. A concentração relativa do Sb 3d<sub>5/2</sub> comparada ao O 1s aumenta de 3% para quase 10% após o filme ser irradiado a 15 min. Esses resultados podem indicar que o antimônio permanece parcialmente fluorado na superfície do polímero.

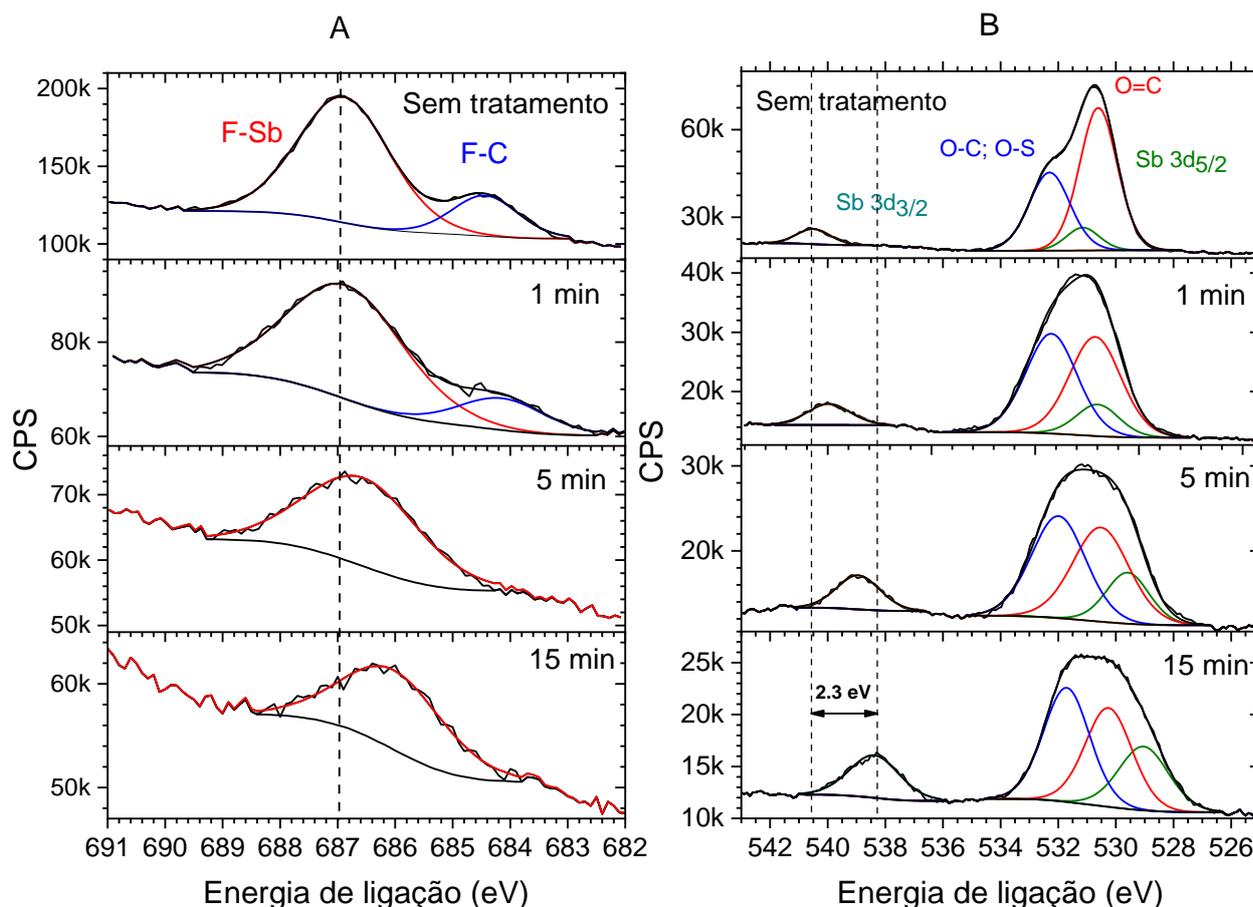


Figura 55. Espectros de XPS de alta resolução do F 1s (A) e O 1s (B) dos filmes de MAPDST-MAPDSA antes e após 1, 5 e 15 min de irradiação a 103,5 eV.

#### 4.3.3. Estudo da fotofragmentação do MAPDST-co-ADSM contendo estanho como centro absorvedor EUV

A composição elemental superficial dos filmes de MAPDST-co-ADSM foi analisados por XPS antes e após exposição dos filmes a 103,5 eV. A Figura 56 mostra a dependência de acordo com o tempo de irradiação da composição elemental relativa obtida a partir dos espectros de varredura de XPS, da mesma forma que a estrutura química do fotorresistente MAPDST-co-ADSM ao lado direito. O gráfico da Figura 56 mostra mudanças significativas do ambiente químico superficial com o aumento do tempo de irradiação, onde uma diminuição considerável do sinal do O 1s é evidenciada, bem como dos sinais referentes ao F 1s e Sn 3d. Adicionalmente, um pequeno aumento do sinal pertinente ao S 2p. Esses resultados foram atípicos tendo

em vista trabalhos anteriores<sup>211,274-277</sup>, onde o grupo triflato diminui conforme tempo de irradiação, tal como sucedido com o PAS e o MAPDST-MAPDSA, mostrados nas duas seções anteriores (4.3.1 e 4.3.2)<sup>274,275</sup>. Os dados apresentados nos nossos estudos anteriores mostravam uma sensibilidade elevada do grupo triflato ao absorver fótons EUV, contudo ao irradiar o MAPDST-co-ADSM, esse comportamento não foi exibido sinalizando um processo de fotofragmentação distinto dos anteriores.

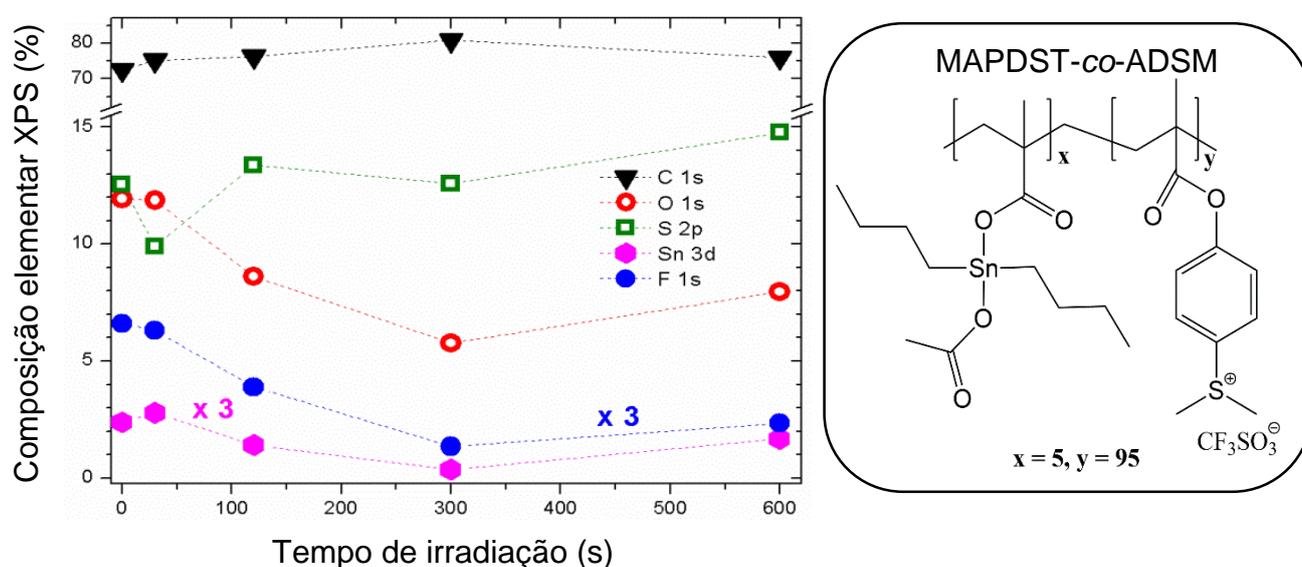


Figura 56. Dependência da concentração relativa elemental dos filmes fotorresistentes MAPDST-co-ADSM antes e após irradiação a 103,5 eV. Após irradiação, foram expostos a atmosfera oxidantes. Os dados foram obtidos a partir dos espectros de varredura com energia de excitação a 728 eV. Concentração relativa do Sn 3d e F 1s foram multiplicadas pelos valores indicados na figura. Ao lado direito, a molécula do MAPDST-co-ADSM.

Para compreender melhor sobre as mudanças ocorridas, duas novas energias de excitação de XPS foram utilizadas: 940 eV e 1026 eV. Dessa forma, ao aumentar a energia de excitação, é possível estudar informações mais internas dos filmes<sup>278</sup>. A Tabela 4 apresenta as concentrações percentuais atômicas dos filmes antes e após 300 s de irradiação a 103,5 eV em diferentes energias de excitação. Os fotoelétrons de elevada energia cinéticas correspondem ao C 1s e S 2p. Ao utilizar 728 eV de energia de excitação, as energias do C 1s e do S 2p correspondem a 443 eV e 564 eV, respectivamente, e esses dois sinais também representam mudanças das regiões

mais internas. O fotoelétron do C 1s quando utilizado 728 eV de energia de excitação é aproximadamente 1,8, 2,3 e 11 vezes maior do que Sn 3d<sub>5/2</sub>, O 1s e F 1s, respectivamente. Levando esse pensamento em consideração, os sinais do Sn 3d<sub>5/2</sub>, O 1s e F 1s representam principalmente mudanças na superfície. Ao comparar a concentração relativa do C 1s e do S 2p, dos filmes não tratados e tratados, percebe-se que as camadas mais internas dos filmes não sofreram alterações significativas em sua concentração percentual relativa. Além disso, cabe destacar que efeitos superficiais e contaminações podem afetar a verdadeira composição da superfície. Contudo, quando observam-se os sinais do O 1s, de Sn 3d<sub>5/2</sub> e do F 1s notam-se diminuições das intensidades relativas para energia de excitação a 728 eV, e uma recuperação é vista com o aumento da concentração percentual relativa nas energias de excitação maiores, 940 e 1026 eV (Tabela 4). A porção triflato, antes sensível em outros polímeros<sup>211,274-276</sup>, parece resistir à radiação EUV. Os sinais referentes ao F 1s e S 2p não desaparecem, além disso o sinal do S 2p é praticamente constante quando analisado a 728 eV.

Tabela 4. Concentrações percentuais atômicas relativas dos filmes fotorresistentes MAPDST-co-ADSM antes e após tratamento EUV em função da energia de excitação de XPS. Energia de irradiação: 103,5 eV. Tempo de irradiação: 300 s. Após irradiação, as amostras foram expostas a atmosfera oxidante.

Energia de Excitação (eV)	C 1s	O 1s	S 2p	Sn 3d	F 1s
Filme sem tratamento	72,5	12	12,5	0,8	2,2
728	80,3	5,9	12,6	0,5	0,7
940	80,3	8,6	9,4	0,7	1,0
1026	77,0	10,2	10,8	0,6	1,4

Girard-Lauriault P. L. *et al* desenvolveu uma metodologia baseada na aquisição de espectros XPS em energia cinética constante, ajustando a energia da radiação síncrotron<sup>278,279</sup>. É possível obter por esse método informações constantes e ajustáveis da profundidade para todos os elementos em uma camada

orgânica muito fina se um procedimento adequado de calibração for efetuado. Contudo, no presente estudo, não foi efetuado esse processo de calibração para determinar os novos fatores sensibilidade relativa (*relative sensitivity factors* – RSFs). Esses RSFs são utilizados para um conjunto específico de condições experimentais e permitem uma determinação elementar quantitativa. Dessa maneira, importantes informações dos espectros de XPS podem ser obtidas quando vários átomos são comparados em termos de energia cinética quase inalterável, indicando informações sobre a profundidade que é quase constante para todos os elementos. A Figura 57 mostra que todos os fotoelétrons tem variação da energia cinética menor do que  $\pm 20\%$  ( $440 \pm 80$  eV). Os filmes quando irradiados a 103,5 eV por 300 s apresentaram átomos fluorados remanescentes, indicando que a concentração relativa do F 1s diminuiu em torno de 50 %, e de forma inesperada, o sinal do S 2p se manteve constante, bem como o sinal do Sn 3d. Adicionalmente, uma importante diminuição do sinal do O 1s foi confirmada, mesmo após irradiação e exposição das mesmas em atmosfera oxidante. Em estudos recentes do nosso grupo, a diminuição dos sinais referentes ao triflato indicaram rápida dessorção e decomposição do  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ <sup>-211,246,274,277,280</sup>. Os resultados informados pela Figura 57 correspondem aos fotoelétrons de filmes de espessura semelhante com energia cinética quase constante ( $\pm 20\%$ ). Mesmo após 300 s de irradiação continua a 103,5 eV, o triflato parece resistir eficientemente à radiação EUV, uma vez que os sinais S 2p e F 1s foram detectados em camadas mais superficiais dos filmes.

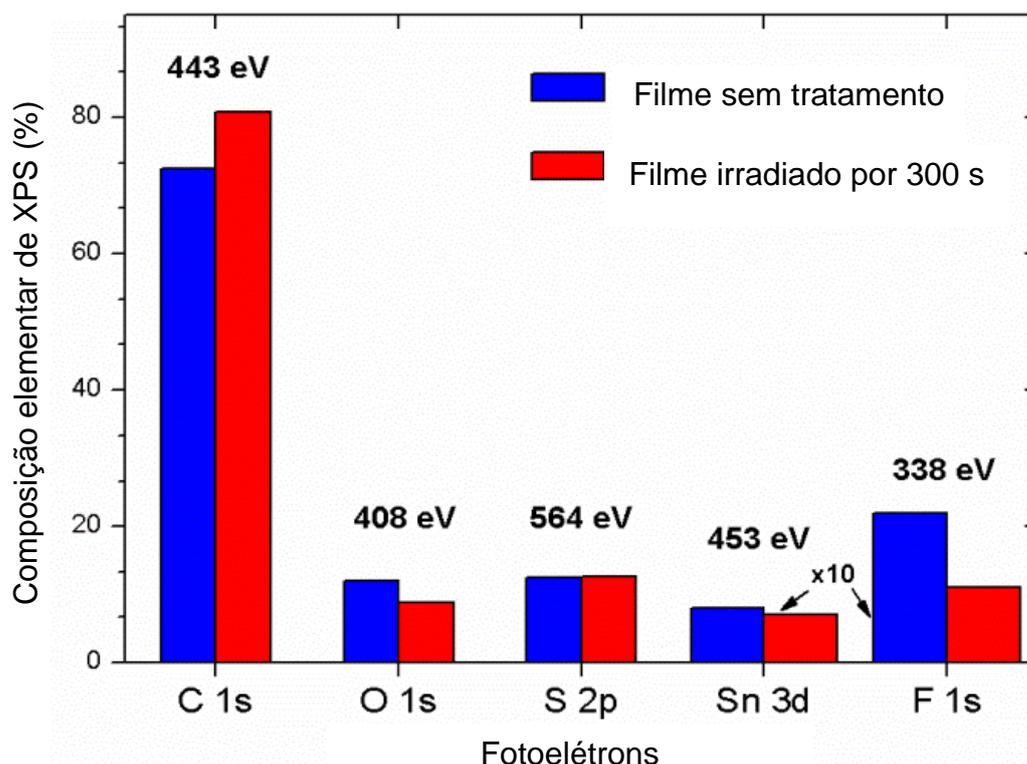


Figura 57. Composição elementar de XPS antes e após tratamento EUV dos filmes fotorresistentes MAPDST-co-ADSM irradiados a 103,5 eV por 300 s calculados por energia cinética similar de fotoelétrons (ver texto). Para os cálculos dos espectros de XPS foram selecionados as seguintes energias de excitação: 728 eV (C 1s e S 2P); 940 eV (O 1s e Sn 3d) e 1026 eV (F 1s). Devido à falta da calibração (RSFs) para energia cinética fotoelétrica constante, a soma da composição elementar relativa dos filmes irradiados é diferente de 100%.

Com intuito de obter mais informações referentes aos processos de fotofragmentação após irradiação EUV, espectros de alta resolução de XPS foram obtidos em função do tempo de irradiação. O processo de *fitting* dos sinais referentes ao C 1s são mostrados na Figura 58, abaixo. Observam-se que os sinais C-S e CF<sub>3</sub> permanecem na região superficial mesmo após 10 min de irradiação contínua, tendência já observada na Figura 56. Após 30 s de irradiação, o sinal CF<sub>3</sub> tem uma mudança de 0,35 eV em direção às baixas energias de ligação. Todos os espectros foram calibrados em referencial ao sinal C-C/C-H (285,0 eV)<sup>281</sup>. A mudança da energia do sinal referente ao CF<sub>3</sub> para valores de energias de ligação mais baixas pode ser interpretado como um átomo de flúor ligado a um ambiente químico menos eletronegativo, por exemplo, grupos CH<sub>n</sub>F<sup>268,282</sup>. O *fitting* do C 1s precisou da inclusão de um novo sinal em baixa energia de ligação (~283,7 eV) que pode ser atribuído a

ligação Sn-C<sup>283,284</sup>. O espectro em 30 s de irradiação apresenta diferentes concentrações relativas de componentes, podendo estar associada a presença superficial de carbono adventício.

O *fitting* do espectro de alta resolução de XPS do S 2p mostra que os sinais que estavam presentes em baixas energias de ligação, no espectro sem tratamento, desapareceram após 30 s de irradiação (Anexo Fig. A7). A Fig. A7 do Anexo também demonstra a perda parcial de grupos SO<sub>x</sub> com o aumento do tempo de irradiação, em contra partida, o aumento do tempo de irradiação acarretou em um aumento da concentração relativa S-C, bem como as concentrações relativas das espécies S=O e SO<sub>3</sub> que apresentaram tendência aproximadamente constante após 5 min de irradiação EUV.

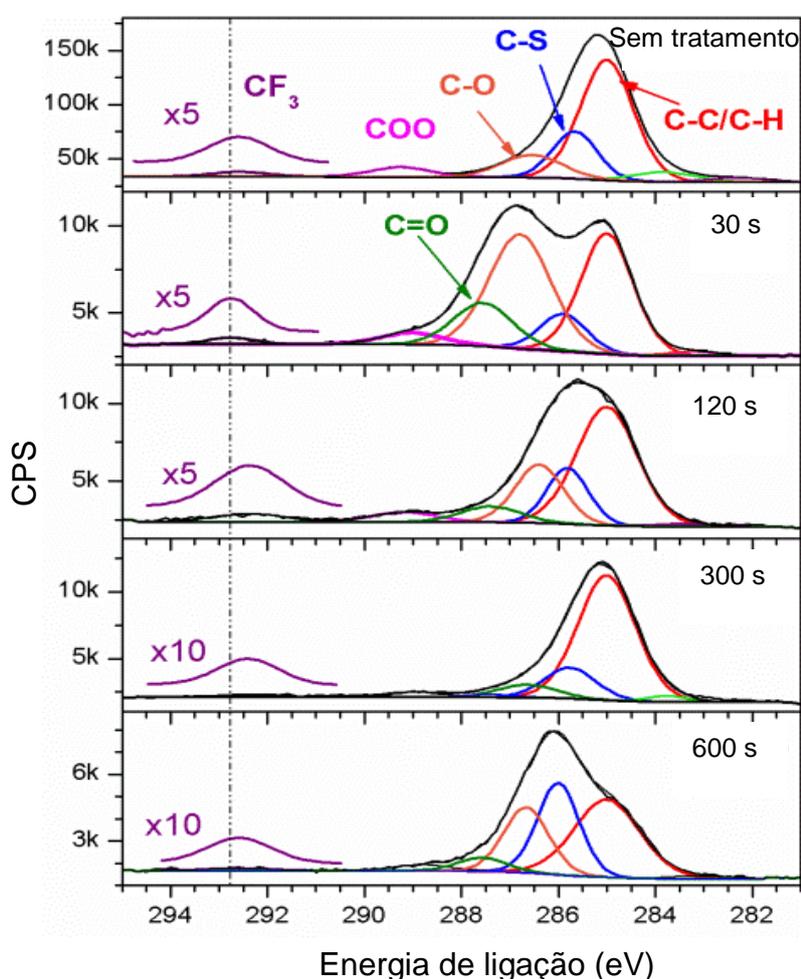


Figura 58. Espectros de XPS de alta resolução do C 1s dos filmes de MAPDST-co-ADSM antes e após irradiação a 103,5 eV em diferentes tempos de tratamento. Energia de excitação de 728 eV. Intensidade relativa do CF<sub>3</sub> foi multiplicada pelos valores indicados para uma apresentação mais clara.

Os sinais dos espectros de alta resolução referentes ao F 1s ilustram melhor o novo rearranjo dos átomos após irradiação. Em estudos prévios, como já comentado, a contribuição do  $\text{CF}_3$  é perdida logo em baixos períodos de irradiação<sup>280</sup>. Contudo, os filmes de MAPDST-co-ADSM não apresentaram esse comportamento. A Figura 59 mostra os espectros de alta resolução de XPS do F 1s em função do tempo de irradiação. Um novo sinal é formado após 30 s de irradiação. Esse sinal está relacionado a formação de um ambiente químico menos eletronegativo, comparado ao  $\text{CF}_3$ , mesmo comportamento foi observado na fluorinação controlada de grafite pirolítico altamente orientado<sup>285</sup>. Além disso, o novo sinal nos espectros de F 1s muda para baixas energias de ligação quando o tempo de irradiação aumenta, indicando a existência de um rearranjo importante. Esses resultados mostram que mesmo durante elevados períodos de irradiação, das elevadas energias EUV, não foram capazes de proporcionar dessorção e dissociação do triflato. Cabe adicionar que a energia cinética do fotoelétron do F 1s quando utilizado energia de excitação de 728 eV é de aproximadamente 40 eV, indicando que esse fotoelétron provem das camadas mais superficiais do filme.

O estanho se comporta como um importante centro absorvedor EUV, e é um ambiente químico muito diferente do triflato. Os espectros de alta resolução de XPS do estanho foram registrados por dois sinais principais apresentados na Figura 60: Sn 3d<sub>5/2</sub> e Sn 3d<sub>3/2</sub>. Os espectros de alta resolução do estanho após irradiação e exposição ao oxigênio mostram um processo efetivo de oxidação. Antes da irradiação EUV, o espectro do MAPDST-co-ADSM apresentava apenas a energia de ligação em 485,8 eV que representam os sinais de C<sub>3</sub>-Sn-C (485,5 eV) e C<sub>3</sub>-Sn-OH (485,8 eV)<sup>286,287</sup>. Após irradiar e oxidar os filmes, dois novos sinais são evidentes em 487,3 eV e 495,2 eV representando SnO ou SnO<sub>2</sub>. Ao verificar artigos prévios, é mais provável que esses sinais correspondam ao estado de oxidação Sn<sup>+4</sup>, dessa forma a espécie SnO<sub>2</sub> é mais provável<sup>283,284,288</sup>. Esses sinais aparecem em apenas 30 s de irradiação e permanecem por 600 s com pequenas mudanças (Figura 60). Ao observar novamente a Figura 56, não foi constatado nenhum tipo de dessorção de átomos de Sn, na qual a diminuição da concentração relativa do Sn é apenas observada após 5 min de irradiação, principalmente devido ao aumento da concentração relativa do carbono. Esses resultados indicam que os átomos de Sn,

com aproximadamente 10 vezes maior seção transversal de absorção atômica do que átomos mais leves, tais como C, O ou S<sup>289</sup>, continuam absorvendo fótons EUV durante o período de irradiação. As elevadas energias absorvidas podem levar a quebra da ligação C-Sn<sup>290-292</sup>, dessorção de fragmentos de hidrocarbonetos<sup>293</sup> e reorganização das ligações, tais como Sn-O-Sn ou geração de processos de polimerização através da cisão da ligação Sn-C<sup>291,294</sup>.

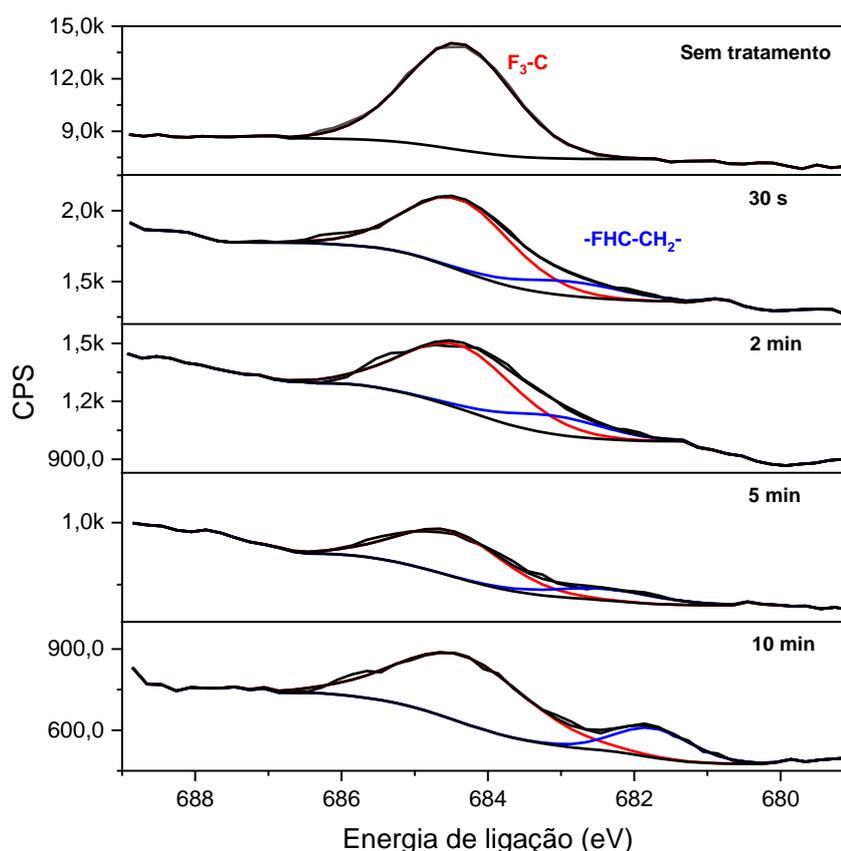


Figura 59. Espectros de XPS de alta resolução do F 1s dos filmes de MAPDST-co-ADSM antes e após irradiação à 103,5 eV. Energia de excitação a 728 eV.

Os espectros de NEXAFS da borda K do carbono antes e após irradiação dos filmes de MAPDST-co-ADSM a 103,5 eV são apresentados na Figura 61. Os principais sinais dos espectros se referem as transições C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*_{C=C}$  (285,3 eV), C 1s  $\rightarrow$   $\sigma^*_{C-S}$  (286,9 eV) e C 1s  $\rightarrow$   $\pi^*_{C=O}$  (288,4 eV)<sup>243,253</sup>. Os sinais observados acima de 290 eV são atribuídos às transições:  $\sigma^*_{C-C}$  (293 eV) e  $\sigma^*_{C-F}$  (294,7 eV)<sup>252,253</sup>. A

Figura 61 mostra que os anéis aromáticos resistem mesmo após 5 min de irradiação, principalmente quando observa-se a transição  $\pi^*_{C=C}$ , pouco alterada. Um novo sinal em 284,3 eV é apresentado com o aumento do tempo de irradiação e pode ser atribuído à interação do SnO<sub>2</sub> com ligações duplas de carbono por meio de ligações Sn-O ou Sn-C que deslocam a energia de transição C 1s  $\rightarrow \pi^*_{C=C}$  para energias mais baixas. Esse efeitos de superfície foi observado inicialmente entre nanopartículas de SnO<sub>2</sub> e compósitos de nanotubos de carbono<sup>295</sup> e também é descrito quando *nanorods* de SnO<sub>2</sub> revestidos por carbono foram enxertados em grafeno<sup>296</sup>. Nota-se que no caso da transição C 1s  $\rightarrow \pi^*_{C=C}$ , o espectro se torna mais largo quando comparado ao espectro não irradiado, assinalando que novas espécies de C=O foram formadas corroborando com os dados obtidos por XPS (Figura 58). Os espectros de NEXAFS referentes a borda K do oxigênio (Anexo Fig. A8) mostram típicas características referentes aos grupos carbônica e éster (O 1s  $\rightarrow \pi^*_{O=C}$ ) por volta de 532 eV<sup>297</sup>. Contudo, não foram observadas mudanças significativas após irradiação dos filmes, onde apenas uma modificação nos grupos carbonila foi observada. O sinal da transição O 1s  $\rightarrow \pi^*_{O=C}$  diminuiu levemente e o pico se tornou mais largo nos maiores tempo de irradiação.

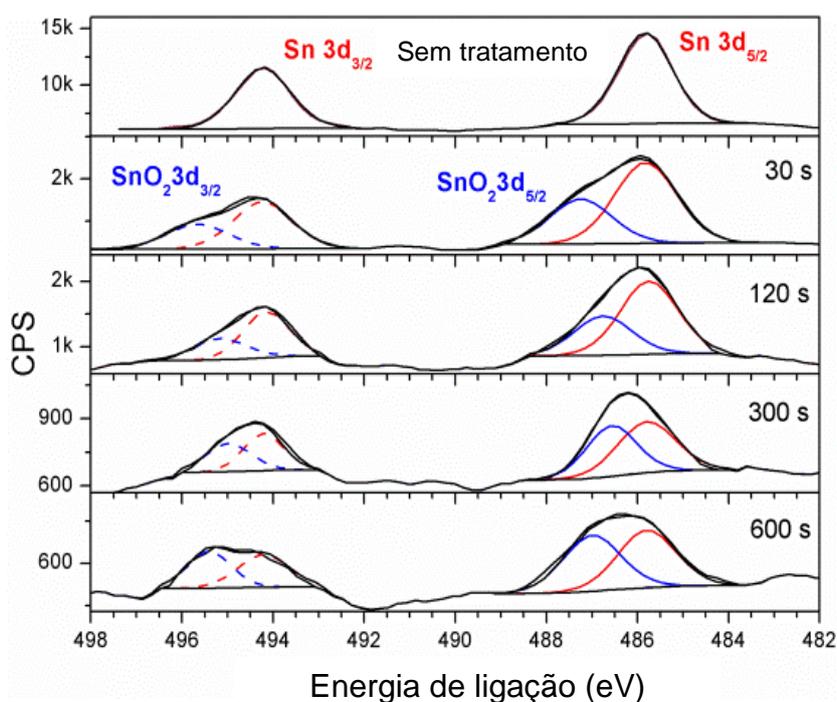


Figura 60. Espectros de XPS de alta resolução da região do Sn 3d dos filmes do MAPDST-co-ADSM antes e após irradiação em diferentes tempos a 103,5 eV. Energia de excitação de 728 eV.

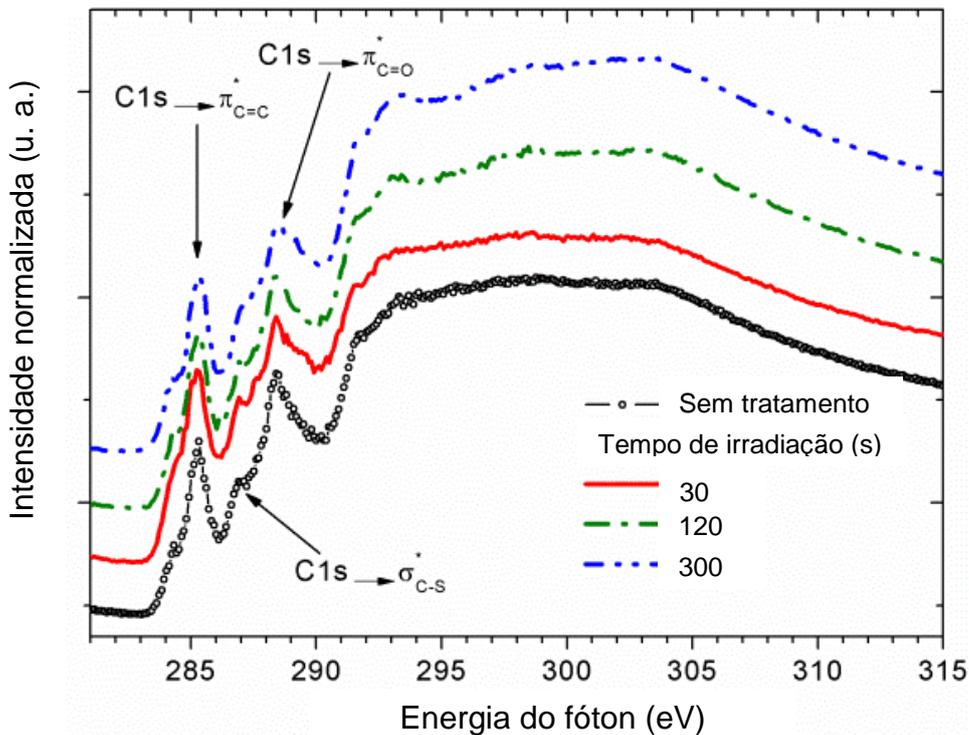


Figura 61. Espectros de NEXAFS da borda K do carbono antes e após irradiação dos filmes do MAPDST-co-ADSM em diferentes tempos de tratamento à 103,5 eV.

As elevadas estabilidade do S 2p mostrados nas Figuras 56 e 57 e Tabela 4, bem como o aumento da concentração do grupo S-C (Anexo Fig. A7) são claros indícios da existência de um rearranjo importante após irradiação. Todas essas reações secundárias aparentemente evitaram uma dessorção eficiente dos átomos de enxofre após irradiação. Os espectros de NEXAFS da borda L do enxofre foram obtidos antes e após irradiação EUV (Figura 62). Os sinais 166,5 eV e 168,3 eV, representados por 1 e 2, respectivamente, mudam a forma e a intensidade relativa com o aumento de tempo de irradiação (Anexos Fig. A9 e A10). O primeiro sinal do filme de MAPDST-co-ADSM sem irradiação, referente ao número 1 na Figura 62, pode ser atribuído à transição eletrônica dos orbitais  $\pi^*$  desocupados que envolvem a divisão spin-órbita das espécies S 2p (níveis  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ )<sup>263-265</sup>. O segundo sinal em 168,3 eV pode ser uma mistura de várias transições:  $2p_{1/2} \rightarrow \pi^*$ ,  $2p_{3/2} \rightarrow \sigma^*_{C-S}$ ,  $2p_{1/2} \rightarrow \sigma^*_{C-S}$ , e S 2p  $\rightarrow$  estados S 3d desocupados<sup>264,265</sup>. Em relação aos fótons de elevada energia, 172,5 eV (sinal 3) e 175,9 eV (sinal 4), podem ser interpretados como transições de elevadas energias S 2p  $\rightarrow$  S 3d desocupado e S 2p  $\rightarrow \pi^*_{S=O}$ , respectivamente<sup>264,265</sup>. Dos resultados mostrados na Figura 62 e no Anexo Fig. A9, pode-se perceber que ocorre uma diminuição geral das transições sigma, contudo,

permanecem mesmo após 5 min de irradiação. As transições eletrônicas dos orbitais antiligantes  $\pi^*$  desocupados envolvendo a divisão spin-órbita das espécies S 2p (sinal 1 – Figura 62) resistem à radiação. A irradiação do filme de MAPDST-co-ADSM leva a formação de um novo sinal em 165 eV (sinal 5 – Figura 62) que pode ser interpretado como novas espécies de enxofre, tais como C-S-C e C-S-S-C<sup>298,299</sup>. Quando observa-se a fotofragmentação do MAPDST-MAPDSA contendo um contra íon  $\text{SbF}_6^-$ , um novo sinal apareceu com o aumento do tempo de tratamento, interpretado como um novo grupo  $-\text{CH}_2\text{-S-CH}_2-$ , ou seja,  $[\text{R-S-(CH}_3)_2 \text{ sulfônico}]$  ligado ao anel aromático<sup>280</sup>.

A Figura 62 mostra que a região das baixas energias da borda L do enxofre, sinais 5 e 1, aumentam com o aumento de tempo de irradiação (ver gráfico inserido na Figura 62). Contudo, os sinais 2, 3 e 4 (Figura 62, Anexo Fig. A9 e A10) diminuem continuamente com o aumento do tempo de irradiação. Apesar de atribuir os picos da borda L do enxofre levando em consideração os resultados experimentais anteriores, as atribuições podem assumir certo grau especulativo, uma vez que existem várias possibilidades para configuração da molécula, tendo em vista a complexidade da mesma.

Ao irradiar o MAPDST-co-ADSM a 103,5 eV (12 nm) contata-se a lenta perda do triflato quando comparados a outros estudos prévios. A incorporação de um composto organometálico contendo estanho, na formulação de um polímero n-CAR, serviu como centro de absorção EUV. É indicado uma eficiência na homólise das ligações Sn-O e Sn-C para formação de  $\text{SnO}_2$ . Importantes frações das energias dos fótons EUV absorvidos podem ser usados para formação de novas ligações ou iniciar processos de polimerização tendo em vista o cenário de oxidação juntamente com eventos de dissociação e de reorganização das ligações do polímero. Esses processos que consomem uma grande porção da energia podem levar a baixas taxas de fragmentação e de dessorção de componentes lábeis como o triflato. Aditivamente, novas ligações foram formadas como C-S e C-F após irradiação e oxidação. Dessa forma, esse estudo mostra a importância da incorporação de um metal pesado ligado de forma covalente a estrutura polimérica, ao invés da incorporação do mesmo como um contra íon.

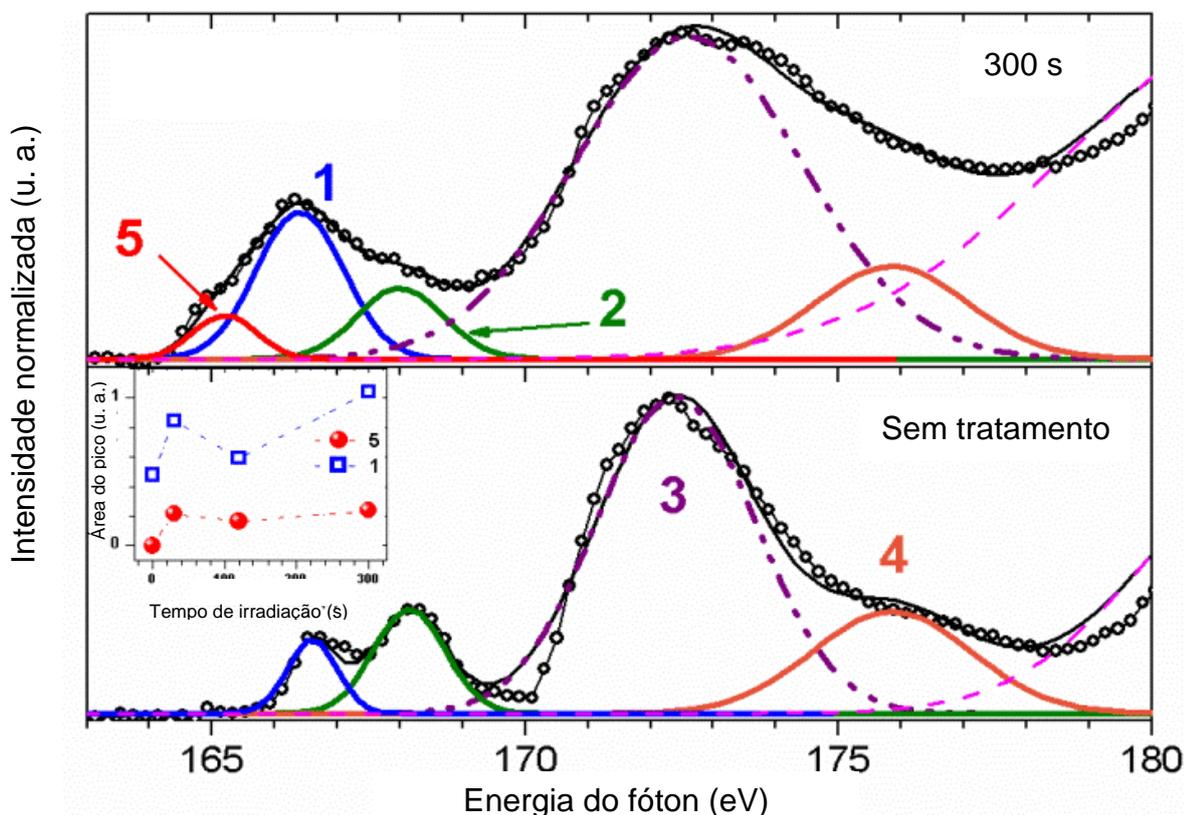


Figura 62. Espectros de NEXAFS da borda L do enxofre antes e após irradiação EUV a 103,5 eV por 300 s. O fitting foi realizado utilizando software ATHENA<sup>217</sup>.

#### 4.3.4. Aplicações em Processos Litográficos

A seguir serão apresentados brevemente algumas das possíveis aplicações dos polímeros fotorresistentes exibidos nessa trabalho. Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa vem estudando a fotofragmentação de diversos n-CARs utilizando radiação síncrotron EUV como fonte de excitação. Dessa forma, estudar a interação da radiação EUV com novos fotorresistentes permite o desenvolvimento dos mesmos, bem como da complexa e desafiadora tecnologia fotolitográfica. Para tanto, os fotorresistentes ideais devem absorver uma quantidade suficiente da radiação para que ocorram as reações fotoquímicas necessárias para formação dos padrões litográficos, contudo, a radiação não deve ser elevada a ponto de penetrar em todo o filme fotorresistente, prejudicando a formação desses padrões<sup>213</sup>. A incorporação de componentes inorgânicos nas formulações dos fotorresistentes pode levar ao

aumento da sensibilidade e da resoluções dos padrões devido à maior capacidade de absorção dos fótons EUV<sup>300</sup>.

O estudo da fotofragmentação do fotorresistente PAS foi apresentado na seção 4.3.1 e mostrou a rápida dessorção do grupo triflato, seguido de um eficiente rearranjo que permitiu manter o enxofre na estrutura do polímero. Novas ligações S-C e S-S foram estabelecidas após irradiação, assim como novas carbonilas, em menor número, foram formadas. Os anéis aromáticos do polímero resistiram à exposição aos fótons EUV. Contudo, um estudo utilizando fotolitografia EUV já havia sido realizado pelo grupo colaborador<sup>301</sup>. O estudo do grupo mostrou que o fotorresistente n-CAR PAS apresentou potencial para aplicação tanto para micro (5  $\mu\text{m}$ ) quanto para nano (20 nm) padrões. Além disso, foram capazes de produzir padrões densos e complexos, como circulares, nanopontos (*nano-dots*) e *star-elbow* sob condições da fotolitografia EUV. Os autores ainda presumiram a dessorção do triflato, como ocorrido em fotorresistentes anteriores, ocasionando a mudança da polaridade quando irradiado. Contudo, as informações químicas superficiais eram limitadas e pouco elucidativas para obter mais hipóteses de mecanismos de fotofragmentação. Portanto, ao estudar o ambiente químico superficial minuciosamente com técnicas mais poderosas, XPS e NEXAFS, conseguimos inferir que o triflato, de fato, foi dessorvido, mas novos rearranjos foram rapidamente estabelecidos, principalmente com o enxofre, como já mencionado no parágrafo.

As propriedades dos padrões do fotorresistente MAPDST-MAPDSA com duas formulações, 1,5 e 2,15%, em relação ao percentual de  $\text{SbF}_6^-$ , foram investigadas, também pelo grupo colaborador<sup>302,303</sup>. Os autores concluíram que ao incorporar  $\text{SbF}_6^-$  na formulação aumentou a sensibilidade à radiação EUV em relação ao polímero MAPDST, provavelmente devido ao aumento da densidade óptica do Sb frente ao carbono<sup>303</sup>. A formulação contendo maior percentual de  $\text{SbF}_6^-$ , 2,15%, resistiu melhor à radiação EUV, evitando o colapso e proporcionando melhor resolução dos padrões<sup>302</sup>. Foi possível obter padrões lineares de 20 nm de alta resolução isolados e densos, assim como vários nanopadrões complexos como ondas, barcos, pilares, *star-elbow*, etc<sup>303</sup>. Dessa forma, foi investigada a fotofragmentação do fotorresistente da formulação contendo 2,15% de  $\text{SbF}_6^-$  quando da exposição à radiação EUV. Essa formulação possibilitou a formação de padrões lineares de 20 nm (dose de 26  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ), Figura 63. Como pode ser visto os padrões lineares são bem resolvidos e

variam entre 35 e 20 nm. O estudo de fotofragmentação mostrou que a porção inorgânica  $\text{SbF}_6^-$  pode controlar a energia com homólises graduais das ligações Sb-F, onde a taxa de perda de átomos de flúor foi menor quando comparada ao triflato.

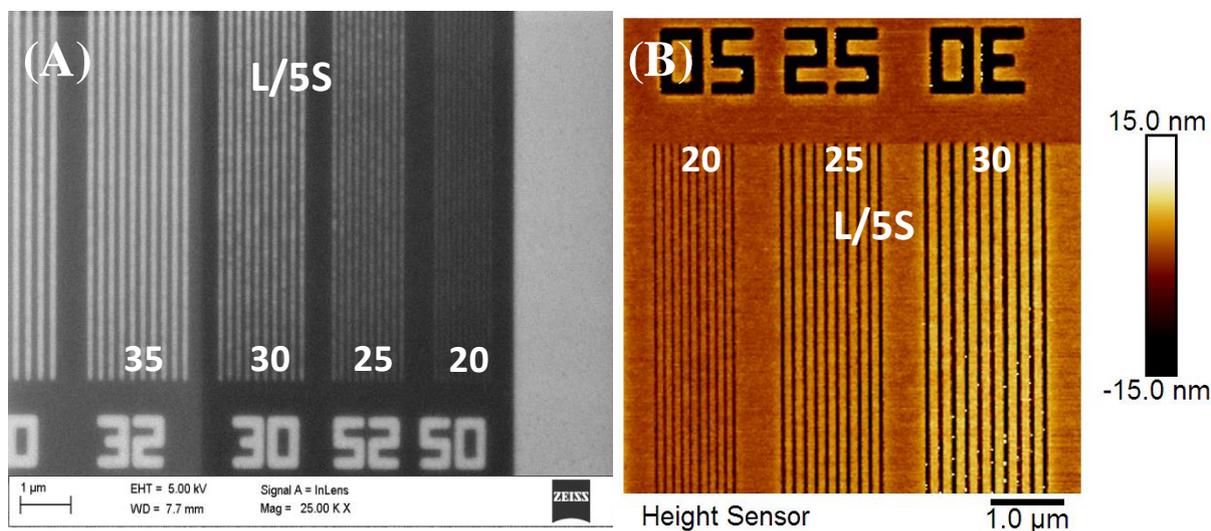


Figura 63. Padrões formados pela exposição EUV do fotorresistente MAPDST-MAPDSA: (a) imagem FE-SEM dos padrões das linhas isoladas de 20, 25, 30 e 35 nm com ciclos de trabalho de 1:5; (b) imagem AFM de linhas de 20, 25 e 30 nm com padrões L/5S (linha/espço).

Linhas bem desenvolvidas com padrões sub 15 nm do fotorresistentes n-CAR MAPDST-co-ADSM foram realizados por litografia de EBL (*Electron Beam Lithography*) e HIBL (*Helium Ion Beam Lithography*), como apresentado na Figura 64, abaixo. A Figura 64 - a mostra os padrões bem resolvidos do fotorresistente exposto a um feixe de elétrons com energia de  $650 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Os padrões de alta resolução das linhas isoladas apresentaram aproximadamente  $\sim 14$  nm, em comparação ao polímero MAPDST<sup>277</sup>. Essas características, do alto padrão da resolução, possivelmente foram aprimoradas devido a inserção do estanho, que possibilitou uma seção transversal de maior absorção óptica na cadeia do fotorresistente. A Figura 64 - b mostra também as características HIBL bem desenvolvidas com  $\sim 12$  nm, quando processado sob condições idênticas de exposição e desenvolvimento que o EBL. A dose de exposição foi de  $50,6 \text{ pC}/\text{cm}$ , dose muito menor do que o EBL. Esses resultados litográficos servem como um prelúdio da litografia EUV e mostram potencial quando da presença de um átomo pesado (Sn) na estrutura do fotorresistente.

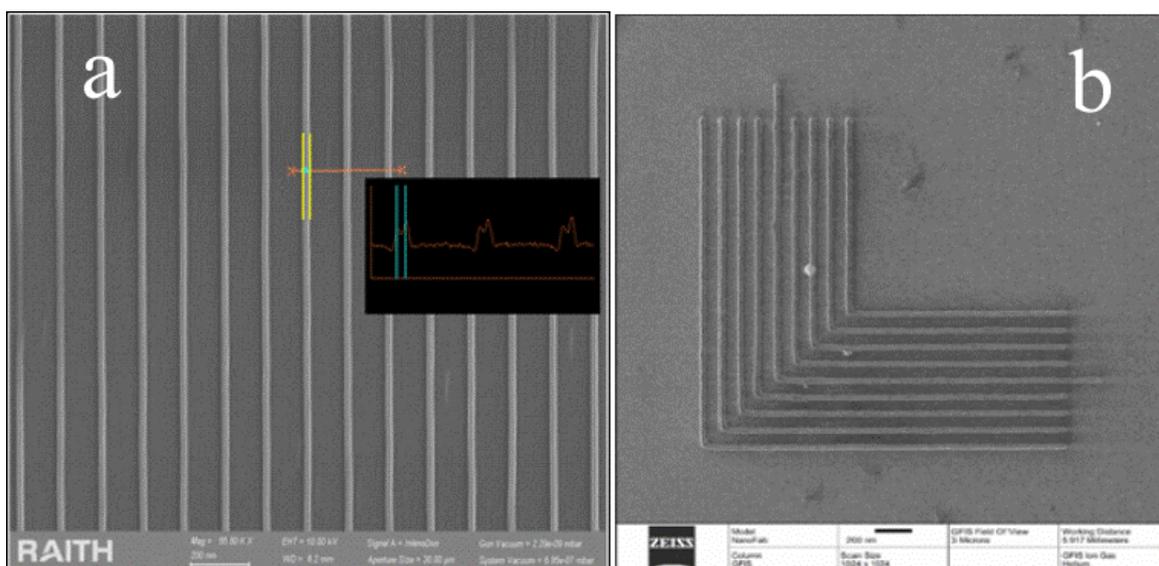


Figura 64. Microscopias de elétrons secundários dos padrões do fotorresistente MAPDST-co-ADSM. (a) EBL - padrão da linha ~14 nm com dose de  $650 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . (b) HIBL – padrão da linha 12 nm sob dose de  $50,6 \text{ pC}/\text{cm}$ . Barra: 200 nm.

Dessa forma, compreender a fotodinâmica que envolve a interação da radiação EUV com os fotorresistentes é crucial para o desenvolvimento da tecnologia da fotolitografia EUV, uma vez que permite aprimorar a síntese de novos polímeros capazes de manter o equilíbrio entre a absorção e dissipação da energia EUV. Além disso, mostra a importância da colaboração de diferentes grupos de pesquisa para melhor esclarecimento dos mecanismos que envolvem os processos da fotolitografia EUV.

## 5. CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou com clareza que a radiação eletromagnética pode ser uma ferramenta competitiva na modificação superficial de polímeros frente a outras técnicas alternativas e, por vezes, única, caso da litografia EUV. O conhecimento da estrutura polimérica prévia permitiu escolher a região espectral eletromagnética adequada para modificação da superfície do material conforme à aplicação desejada. À vista disso, conclui-se de forma geral que:

- i. A presença de grupos cromóforos na região UV possibilitou a modificação superficial de estruturas poliméricas de PBAT preparadas por diferentes técnicas de transformação (impressão 3D, bem como *casting* e fibras, publicadas em trabalho anterior<sup>216</sup>) e, dessa forma, pode-se comparar essas novas características com as propriedades de degradação em dois ambientes aquáticos artificiais distintos;
- ii. Com a ausência de grupos cromóforos UV, o uso da radiação VUV viabilizou a modificação e inserção de novos grupos funcionais em filmes de PP e de PVA com a obtenção de elevada molhabilidade que se mostrou permanente mesmo após mais de oito meses ( $WCA \sim 40^\circ$ ), o que não é possível com outras técnicas já estabelecidas como o tratamento por plasma;
- iii. As novas técnicas litográficas necessitam constantemente da diminuição das dimensões mínimas dos transistores para gerar uma nova geração de circuitos integrados e para isso, o uso de radiação na região EUV é visto como primordial. Os estudos desenvolvidos no presente trabalho propiciaram maior compreensão dos mecanismos de fotodegradação dos polímeros e dessa forma, permitiram utilizar as técnicas litográficas na região EUV. Simultaneamente, a utilização de metais pesados na formulação de novos fotorresistentes proporcionaram um melhor entendimento dos efeitos de absorção de fótons EUV na diminuição progressiva das dimensões mínimas dos circuitos integrados.

De modo individual conclui-se que:

Inicialmente, filamentos de PBAT foram produzidos em extrusora para utilização em uma impressora 3D comercial, uma vez que, atualmente, não há

disponibilidade comercial. Os resultados apresentaram a produção de estruturas poliméricas produzidos por impressão 3D pelo método de modelagem de deposição por fusão, em uma impressora 3D comercial. Após os parâmetros de operação alcançados, peças tridimensionais foram fabricadas com êxito e modificadas superficialmente utilizando radiação UV. A radiação UV foi escolhida tendo em vista à presença de grupos cromóforos na estrutura polimérica. Depois da irradiação e das análises espectroscópicas superficiais, as peças apresentaram inserção de funcionalidades polares oxigenadas (C-OH, C=O e COO) na superfície, influenciando diretamente na molhabilidade das mesmas. Além disso, as estruturas camada por camada, produzidas pela impressão 3D, criaram padrões preferenciais de molhabilidade. Essa molhabilidade anisotrópica perdurou por até 60 min de irradiação. Na sequência, após tempos maiores de 60 min, a gota d'água se espalhou completamente pelas estruturas lineares formadas, indicando um comportamento superhidrofílico ( $WCA < 10^\circ$ ) da superfície. Adicionalmente, os padrões lineares foram mantidos ao longo das irradiações, com a presença de pequenas escoriações, possivelmente resultado do efeito fototérmico da lâmpada, como mostrados no MEV.

A influência da modificação superficial utilizando radiação UV em diferentes substratos de PBAT na degradação em água deionizada e água do mar artificial foi avaliada. Foram testadas amostras preparadas em trabalho anterior e substratos de PBAT produzido por impressão 3D. Os grupos polares oxigenados tornaram a superfície mais hidrofílica, permitindo maior interação da água com o substrato, ocasionando maior perda de massa. A degradação aumentou com o aumento do tempo de tratamento UV para o *casting* e especialmente para as fibras de PBAT irradiadas que atingiram perdas de 17,8% e 24,7%, após 1h e 3h de tratamento, respectivamente. As fibras eletrofiadas de PBAT que apresentavam inicialmente caráter hidrofóbico passaram a ter caráter superhidrofílico após irradiação. Além disso, a água foi completamente absorvida por efeito de capilaridade. Logo, a área de interação da água com os fibras foi potencialmente maior levando a maior degradação. As saliências e rachaduras produzidas pelo efeito fototérmico da lâmpada UV nas amostras de *casting* podem ter influenciado na absorção da água pelo substrato levando a maior degradação. Os métodos de processamento também influenciaram na perda de massa. Contudo, essa diferença só foi apreciada quando as amostras foram irradiadas, uma vez que a hidroflicidade possibilitou que água

tivesse um contato mais efetivo com os substratos. Contudo, o mesmo comportamento de degradação não foi estendido para os materiais impressos por impressão 3D. Esses materiais foram mais resistentes aos efeitos fototérmicos do tratamento UV, pois poucas escoriações foram percebidas após longos períodos de irradiação. Logo, mesmo apresentando características superhidrofílicas, a água não conseguiu ser absorvida pelo substrato com facilidade, limitando os processos de degradação. As hipóteses para degradação nesses sistemas abióticos: craqueamento osmótico ocasionado pela hidrólise interna, bem como a hidrólise do poliéster facilitada por um ambiente superficial mais hidrofílico. Aditivamente, os sais solubilizados na água do mar artificial podem ter precipitado no interior do material interferindo na matriz polimérica e criando regiões de processos osmóticos que facilitaram a hidrólise do material.

O trabalho também apresentou a influência da modificação superficial, de acordo com o tempo de exposição à radiação VUV, em uma peça de PP processado por injeção e avaliou o tempo de envelhecimento das amostras depois de transcorrido vários meses. De forma eficaz, o PP foi modificado superficialmente por radiação VUV em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, transparente ao VUV, visto que, não apresenta em sua estrutura polimérica, a presença de grupos cromóforos UV. Após irradiação, o PP foi submetido à atmosfera oxidante. As amostras apresentaram comportamento superhidrofílico ( $WCA < 10^\circ$ ) quando transcorridos 30 min de tratamento. Quando analisado, o ambiente químico superficial evidenciou a incorporação de grupos polares oxigenados na superfície do PP comercial, por exemplo, C-OH, C=O e COO. Ao final de vários meses, o PP injetado continuou apresentando as modificações superficiais, resultando em uma mudança de caráter permanente. Além disso, para efeitos de comparação, também foi realizado um tratamento superficial VUV em filmes de PP comercial previamente modificado por descarga de corona. Tanto os substratos de PP injetado, quanto os filmes de PP comercial foram tratados por VUV e enxertados com estireno. Para tanto, foi utilizada uma máscara para selecionar a área da irradiação. Esse resultado foi fundamental para mostrar a eficácia do tratamento, onde apenas as áreas que entraram em contato com a radiação VUV foram modificadas e tiveram sucesso na inserção superficial do estireno para ambos os PPs.

Os filmes de PAS, de MAPDST-MAPDSA e de MAPDST-co-ADSM foram analisados com técnicas espectroscópicas sensíveis ao ambiente químico superficial:

XPS e NEXAFS. Além disso, as amostras foram irradiadas com radiação EUV-SR à 103,5 eV (~12 nm) em diferentes tempos e posteriormente oxidadas. A energia de irradiação foi escolhida por ser muito próxima à energia requerida para a próxima geração da fotolitografia EUV. O polímero fotorresistente PAS apresentou rápida dessorção dos radicais CF<sub>3</sub> após irradiação EUV indicando uma rápida sensibilidade do grupo triflato. Novas ligações C-S e S-S foram detectadas informando um possível rearranjo da cadeia polimérica, bem como novos grupos oxigenados C=O e COO foram observados na superfície. O sinal de NEXAFS da borda K do carbono referente a transição C 1s → π\*<sub>C=C</sub> se apresentou constante mesmo após 10 min de irradiação. Indicando a preservação da estrutura polimérica do PAS, mesmo quando afetada pela radiação EUV.

A investigação do MAPDST-MAPDSA também mostrou rápida dessorção do triflato, assim como modificações no grupamento éster do polímero. O aumento do tempo de irradiação acarreta em uma perda importante dos grupamentos fluorados, bem como dos sulfonados. Ao irradiar à 103,5 eV, o espectro NEXAFS da borda L do enxofre mostra uma diminuição dos sinais, com exceção do 164,8 eV, que poderia ser associado à transição -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>- ligado ao anel aromático. Os espectros de XPS de alta resolução do F 1s e do O 1s indicaram mudanças importante no SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, uma vez que átomos pesados como Sb podem ser importantes na absorção das elevadas energias utilizadas no processo EUV, servindo como sítio de absorção do excedente energético. O antimônio fluorado ficou presente mesmo após 15 min de irradiação, contudo, o XPS de alta resolução do Sb 3d indicou diminuição da eletronegatividade ocasionada pela dessorção dos átomos de flúor. Todavia, foi considerado que essa diminuição, da energia ligação do F-Sb e Sb 3d, foi progressiva, como mostraram os espectros de XPS de alta resolução, ocasionado pela diminuição contínua da eletronegatividade dos átomos ligados ao antimônio.

Ao contrário dos polímeros anteriores, a perda do grupo triflato foi parcial mesmo após 10 min de irradiação à 103,5 eV do MAPDST-co-ADSM, indicando que o Sn agiu como centro absorvedor EUV. O Sn estava inserido na formulação do fotorresistente por meio de uma ligação covalente e exibiu resolução de aproximadamente ~12 nm por HIBL e ~14 nm por EBL. A formação estabelecida dessa nova ligação covalente com o Sn pode ter levado ao aumento da resolução, uma vez que foi observada uma importante hemólise do Sn-O e Sn-C para formação

do SnO<sub>2</sub>. Os eventos de oxidação, bem como de dissociação e reorganização das ligações, permitiu que o excesso de energia dos fótons EUV absorvidos fossem utilizados na formação de novas ligações ou início de processo de polimerização. Esses processos de consumo energético podem ocasionar em baixas taxas de fragmentação e dessorção de componente lábeis, por exemplo, grupo triflato. Aditivamente, novas funcionalidade também foram percebidas após irradiação: C-S e C-F. Logo, a adição de sítios capazes de absorver o excesso energético, gerado pelos fótons EUV, podem auxiliar no avanço da NGL.

Conclui-se, a partir do presente estudo, que a modificação superficial de polímeros utilizando radiação eletromagnética possui potencialidade para diversas aplicações, por exemplo, em embalagens, revestimentos, impressões, tintas, metalização, fotolitografia, agricultura, entre outras. Posto que, utiliza de equipamentos de operação acessíveis, facilmente implementáveis na indústria, caso do UV e do VUV, quando comparados a outras técnicas, por exemplo, o plasma. Também se mostra versátil quanto ao polímero utilizado, pois atende às particularidades dos mesmos. Além disso, a degradação em ambientes aquáticos artificiais de diferentes substratos de PBAT foi induzida tanto pelas modificações físicas, quanto pelas modificações químicas superficiais propostas. Por fim, um estudo da fotofragmentação de potenciais candidatos à próxima geração de litografia EUV foi realizada, para tanto, compreender os processos fotodinâmicos, que envolvem a interação da radiação EUV, é de suma importância no desenvolvimento de novos fotorresistentes.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Briggs, D. *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS. Igarss 2014* (Cambridge University Press, 2005).
2. Davis, F. J. *Polymer Chemistry -A Practical Approach. Oxford University Press Inc.*, (2004).
3. Chander, S. & Ray, A. Flame impingement heat transfer: A review. *Energy Convers. Manag.* **46**, 2803–2837 (2005).
4. Sundback, C., Hadlock, T., Cheney, M. & Vacanti, J. Manufacture of porous polymer nerve conduits by a novel low-pressure injection molding process. *Biomaterials* **24**, 819–830 (2003).
5. Mikos, a G., Sarakinos, G., Leite, S. M., Vacanti, J. P. & Langer, R. Laminated 3-Dimensional Biodegradable Foams for Use in Tissue Engineering. *Biomaterials* **14**, 323–330 (1993).
6. Ribeiro Neto, W. A. *et al.* Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/hydroxyapatite composite structures for bone tissue recovery. *Polym. Degrad. Stab.* **120**, 61–69 (2015).
7. Jiang, H. *et al.* A facile technique to prepare biodegradable coaxial electrospun nanofibers for controlled release of bioactive agents. *J. Control. Release* **108**, 237–243 (2005).
8. Lu, L. *et al.* In vitro and in vivo degradation of porous poly(DL-lactic-co-glycolic acid) foams. *Biomaterials* **21**, 1837–1845 (2000).
9. Hull, C. W. Apparatus for Production of Three-Dimensional Object by Stereolithography. **16** (1986).
10. Berman, B. 3-D printing: The new industrial revolution. *Bus. Horiz.* **55**, 155–162 (2012).
11. Khoo, Z. X. *et al.* 3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing. *Virtual Phys. Prototyp.* **10**, 103–122 (2015).
12. Gross, B. C., Erkal, J. L., Lockwood, S. Y., Chen, C. & Spence, D. M. Evaluation

- of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences. *Anal. Chem.* **86**, 3240–3253 (2014).
13. Schubert, C., Van Langeveld, M. C. & Donoso, L. A. Innovations in 3D printing: A 3D overview from optics to organs. *Br. J. Ophthalmol.* **98**, 159–161 (2014).
  14. Rengier, F. *et al.* 3D printing based on imaging data: Review of medical applications. *Int. J. Comput. Assist. Radiol. Surg.* **5**, 335–341 (2010).
  15. Thakur, V. K. & Thakur, M. K. *Handbook of Sustainable Polymers. Handbook of Sustainable Polymers: Processing and Applications* (CRC Press, 2016).
  16. Asghari, F., Samiei, M., Adibkia, K., Akbarzadeh, A. & Davaran, S. Biodegradable and biocompatible polymers for tissue engineering application: a review. *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.* **45**, 185–192 (2017).
  17. Chen, H., Yuan, L., Song, W., Wu, Z. & Li, D. Biocompatible polymer materials: Role of protein-surface interactions. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 1059–1087 (2008).
  18. Rajeswari, S. Natural Polymers: a Recent Review. *World J. Pharm. Pharm. Sci.* **6**, 472–494 (2017).
  19. Dusseault, J. *et al.* Evaluation of alginate purification methods: Effect on polyphenol, endotoxin, and protein contamination. *J. Biomed. Mater. Res. - Part A* **76**, 243–251 (2006).
  20. Strobel, M. *et al.* Flame surface modification of polypropylene film. *J. Adhes. Sci. Technol.* **10**, 515–539 (1996).
  21. Pandiyaraj, K. N., Selvarajan, V., Deshmukh, R. R. & Gao, C. Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma. *Vacuum* **83**, 332–339 (2009).
  22. Pandiyaraj, K. N., Selvarajan, V., Deshmukh, R. R. & Gao, C. Modification of surface properties of polypropylene (PP) film using DC glow discharge air plasma. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 3965–3971 (2009).
  23. de Castro, J. G. *et al.* Designing a novel nanocomposite for bone tissue engineering using electrospun conductive PBAT/polypyrrole as a scaffold to direct nanohydroxyapatite electrodeposition. *RSC Adv.* **6**, 32615–32623 (2016).

24. Iregui, A., Irusta, L., Martin, L. & González, A. Biodegradable Copolyester Fibers by Solution Electrospinning. *J. Renew. Mater.* **3**, 44–48 (2015).
25. Kijchavengkul, T. *et al.* Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 2641–2647 (2010).
26. Manavitehrani, I. *et al.* Biomedical applications of biodegradable polyesters. *Polymers (Basel)*. **8**, (2016).
27. Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. & Rosa, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends Food Sci. Technol.* **19**, 634–643 (2008).
28. Chandra, R. & Rustgi, R. Biodegradable Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **23**, 1273–1335 (1998).
29. Nair, L. S. & Laurencin, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science (Oxford)* 762–798 (2007).
30. Tsuji, H. & Suzuyoshi, K. Environmental degradation of biodegradable polyesters. IV. The effects of pores and surface hydrophilicity on the biodegradation of poly( $\epsilon$ caprolactone) and poly[(R)-3-hydroxybutyrate] films in controlled seawater. *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 587–593 (2003).
31. Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Ngouajio, M. & Fernandez, R. T. Assessment of aliphatic – aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study. *Chemosphere* **71**, 942–953 (2008).
32. Zehetmeyer, G. *et al.* Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **133**, 1–10 (2016).
33. Rodrigues, B. V. M. *et al.* Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate) fibers. *Mater. Sci. Eng. C* **59**, 782–791 (2016).
34. Weng, Y. X. *et al.* Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polym. Test.* **32**, 918–926 (2013).
35. Kijchavengkul, T. *et al.* Atmospheric and soil degradation of aliphatic e aromatic

- polyester films. *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 99–107 (2010).
36. Wang, X. *et al.* Degradability comparison of poly (butylene adipate terephthalate) and its composites filled with starch and calcium carbonate in different aquatic environments. *J. Appl. Phys.* **46916**, 1–10 (2018).
  37. (ANA), A. N. de Á. A água no planeta para crianças: A distribuição de água no mundo. 1 (2014). Available at: <http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2014/AAguaNoPlanetaParaCrianças2014.pdf>. (Accessed: 28th May 2019)
  38. Rutkowska, M. *et al.* Environmental degradation of blends of atactic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] with natural PHBV in baltic sea water and compost with activated sludge. *J. Polym. Environ.* **16**, 183–191 (2008).
  39. Ojeda, T. F. M. *et al.* Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 965–970 (2009).
  40. Tham, C. Y., Abdul Hamid, Z. A., Ahmad, Z. & Ismail, H. Surface modification of poly (lactic acid) (PLA) via alkaline hydrolysis degradation. *Adv. Mater. Res.* **970**, 324–327 (2014).
  41. Kim, H. S. & Kim, H. J. Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and bio-composites. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 1544–1553 (2008).
  42. Rudnik, E. *Compostable Polymer Materials. Journal of Chemical Information and Modeling* **53**, (Elsevier Ltd., 2008).
  43. Arslan, A., Çakmak, S., Cengiz, A. & Gümüşderelioğlu, M. Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Scaffolds : Processing , Structural Characteristics and Cellular Responses. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **27**, 1841–1859 (2016).
  44. Chan, C.-M. *Polymer surface modification and characterization.* (Hanser/Gardner Publication, Inc, 1994).
  45. Fakirov, S. *Biodegradable Polyesters.* (WILEY-VCH Verlag, 2015).
  46. Lai, J. *et al.* Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 3375–3379 (2006).
  47. Wang, S., Li, J., Suo, J. & Luo, T. Surface modification of porous

- poly(tetrafluoroethylene) film by a simple chemical oxidation treatment. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 2293–2298 (2010).
48. Wu, B. & Kumar, A. Extreme ultraviolet lithography: A review. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **25**, 1743 (2007).
  49. Martins, W. F. M., Fúcio, D. M., Mattoso, F. S. & Wiggers, W. S. Tratamento de Superfície de Tubos de Poliamida 11 com Chama para Deposição de Revestimento Hidrofílico Biomédico Flame Surface Treatment of Polyamide 11 Tubes for the Deposition of Biomedical Hydrophilic Coatings. *Polímeros* **20**, 205–209 (2010).
  50. Moghadamzadeh, H., Rahimi, H., Asadollahzadeh, M. & Hemmati, A. R. Surface treatment of wood polymer composites for adhesive bonding. *Int. J. Adhes. Adhes.* **31**, 816–821 (2011).
  51. Feng, J., Wen, G., Huang, W., Kang, E. T. & Neoh, K. G. Influence of oxygen plasma treatment on poly(ether sulphone) films. *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 12–20 (2006).
  52. Bélard, L., Poncin-epaillard, F., Dole, P. & Avérous, L. Plasma-polymer coatings onto different biodegradable polyesters surfaces. *Eur. Polym. J.* **49**, 882–892 (2013).
  53. Sadeghnejad, A., Aroujalian, A., Raisi, A. & Fazel, S. Antibacterial nano silver coating on the surface of polyethylene films using corona discharge. *Surf. Coatings Technol.* **245**, 1–8 (2014).
  54. Eifert, A., Petit, J., Baier, T., Bonaccorso, E. & Hardt, S. Inscribing wettability gradients onto polymer substrates with different stiffness using corona discharge in point-to-plane geometry. *Appl. Surf. Sci.* **330**, 104–110 (2015).
  55. Nady, N. *et al.* Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modificatio. *Desalination* **275**, 1–9 (2011).
  56. Bag, D. S., Kumar, V. P. & Maiti, S. Chemical modification of LDPE film. *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 1041–1048 (1999).
  57. Praschak, D., Bahners, T. & Schollmeyer, E. Excimer UV lamp irradiation induced grafting on synthetic polymers. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **71**,

- 577–581 (2000).
58. Delplanque, A. *et al.* UV/ozone surface treatment increases hydrophilicity and enhances functionality of SU-8 photoresist polymer. *Appl. Surf. Sci.* **314**, 280–285 (2014).
  59. Truica-Marasescu, F. E. & Wertheimer, M. R. Vacuum ultraviolet photolysis of hydrocarbon polymers. *Macromol. Chem. Phys.* **206**, 744–757 (2005).
  60. Kim, Y. J., Taniguchi, Y., Murase, K., Taguchi, Y. & Sugimura, H. Vacuum ultraviolet-induced surface modification of cyclo-olefin polymer substrates for photochemical activation bonding. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 3648–3654 (2009).
  61. Nazmov, V. P. & Pindyurin, V. F. Investigation of radiation-induced surface temperature of thick polymer layers under influence of synchrotron radiation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **170**, 369–374 (2000).
  62. He, D., Susanto, H. & Ulbricht, M. Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 62–98 (2009).
  63. Fabbri, P. & Messori, M. *Surface Modification of Polymers: Chemical, Physical, and Biological Routes. Modification of Polymer Properties* (Elsevier Inc., 2017).
  64. Weibel, D. E. *Polymer Assisted Surface Modification by Photons*. (Nova Science Publishers, Inc., 2011).
  65. Buchgraber, C., Spanring, J., Kern, W. & Pogantsch, A. UV-induced modification of conjugated polymers using gaseous organosilanes. *Macromol. Chem. Phys.* **206**, 2362–2372 (2005).
  66. Bakshi, V. *EUV Lithography*. (SPIE and John Wiley & Sons, Inc., 2009).
  67. Mojarad, N., Gobrecht, J. & Ekinici, Y. Beyond EUV lithography: A comparative study of efficient photoresists' performance. *Sci. Rep.* **5**, 1–7 (2015).
  68. Wolf, R. A. *Plastic Surface Modification. Plastic Surface Modification* (Hanser Publications, 2010).
  69. Biswas, A. *et al.* Advances in top – down and bottom – up surface nanofabrication: Techniques , applications & future prospects. *Adv. Colloid*

- Interface Sci.* **170**, 2–27 (2012).
70. Sionkowska, A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. *Prog. Polym. Sci.* **36**, 1254–1276 (2011).
  71. Du, J., Du, X., Mao, C. & Wang, J. Tailor-Made Dual pH-Sensitive Polymer - Doxorubicin Nanoparticles for Efficient Anticancer Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17560–17563 (2011).
  72. Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Chan, S. & Cordobes, X. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology , applications , and needs on fundamental research. *Appl. Energy* **88**, 981–1007 (2011).
  73. Li, G., Zhu, R. & Yang, Y. Polymer solar cells. *Nat. Photonics* **6**, 153–161 (2012).
  74. Vandencastele, N. & Reniers, F. Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **178–179**, 394–408 (2010).
  75. Correia, D. M. *et al.* Influence of oxygen plasma treatment parameters on poly(vinylidene fluoride) electrospun fiber mats wettability. *Prog. Org. Coatings* **85**, 151–158 (2015).
  76. Sato, M. *et al.* Effect of serum metabolites of Pueraria lobata in rats on peripheral nerve regeneration: In vitro and in vivo studies. *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* **84B**, 181–188 (2008).
  77. Dhandayuthapani, B., Yoshida, Y., Maekawa, T. & Kumar, D. S. Polymeric Scaffolds in Tissue Engineering Application: A Review. *Int. J. Polym. Sci.* **2011**, 1–19 (2011).
  78. Chander, S. & Ray, A. Flame impingement heat transfer: A review. *Energy Convers. Manag.* **46**, 2803–2837 (2005).
  79. Baek, N. S. *et al.* Fine neurite patterns from photocrosslinking of cell-repellent benzophenone copolymer. *J. Neurosci. Methods* **210**, 161–168 (2012).
  80. Goddard, J. M. & Hotchkiss, J. H. Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Prog. Polym. Sci.* **32**, 698–725 (2007).
  81. Miyahara, Y., Mitamura, K., Saito, N., Takai, O. & Miyahara, Y. Fabrication of

- microtemplates for the control of bacterial immobilization. *J. Vac. Sci. Technol. A* **27**, 1183–1187 (2009).
82. Truica-Marasescu, F., Pham, S. & Wertheimer, M. R. VUV processing of polymers: Surface modification and deposition of organic thin films. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B* **265**, 31–36 (2007).
  83. Podgorski, L., Chevet, B., Onic, L. & Merlin, A. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. *Int. J. Adhes. Adhes.* **20**, 103–111 (2000).
  84. Ali, Z. I., Abdul-Kader, A. M., Rizk, R. A. M. & Ali, M. Tailoring surface properties of polymeric blend material by ion beam bombardment. *Radiat. Phys. Chem.* **91**, 120–124 (2013).
  85. López-Pérez, P. M., Da Silva, R. M. P., Sousa, R. A., Pashkuleva, I. & Reis, R. L. Plasma-induced polymerization as a tool for surface functionalization of polymer scaffolds for bone tissue engineering: An in vitro study. *Acta Biomater.* **6**, 3704–3712 (2010).
  86. Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J. & Leprince, P. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **61**, 2–30 (2006).
  87. Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R. & Van der Mullen, J. Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **57**, 609–658 (2002).
  88. Wise, S. G. Plasma-based biofunctionalization of vascular implants. *Nanomedicine* **7**, 1907–1916 (2012).
  89. Lane, J. M. & Hourston, D. J. Surface treatments of polyolefins. *Prog. Org. Coatings* **21**, 269–284 (1993).
  90. Ilić, V. *et al.* Bactericidal efficiency of silver nanoparticles deposited onto radio frequency plasma pretreated polyester fabrics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 7287–7293 (2010).
  91. Lafleur, P. G. & Vergnes, B. *Polymer Extrusion*. (ISTE Ltd, 2014).
  92. Gomathi, N., Rajasekar, R., Babu, R. R., Mishra, D. & Neogi, S. Development of

- bio/blood compatible polypropylene through low pressure nitrogen plasma surface modification. *Mater. Sci. Eng. C* **32**, 1767–1778 (2012).
93. Kaynak, A., Mehmood, T., Dai, X. J., Magniez, K. & Kouzani, A. Study of radio frequency plasma treatment of PVDF film using Ar, O<sub>2</sub> and (Ar + O<sub>2</sub>) gases for improved polypyrrole adhesion. *Materials (Basel)*. **6**, 3482–3493 (2013).
  94. Wertheimer, M. R. Plasma processing and polymers: A personal perspective. *Plasma Chem. Plasma Process.* **34**, 363–376 (2014).
  95. Vasilets, V. N., Kuznetsov, A. V. & Sevastianov, V. I. Vacuum ultraviolet treatment of polyethylene to change surface properties and characteristics of protein adsorption. *J. Biomed. Mater. Res.* **69A**, 428–435 (2004).
  96. Izdebska, J. & Thomas, S. *Printing On Polymers, Fundamentals and Applications. Annual Review of Materials Science* **30**, (Matthew Deans, 1980).
  97. Wang, M. *et al.* Cold atmospheric plasma (CAP) surface nanomodified 3D printed polylactic acid (PLA) scaffolds for bone regeneration. *Acta Biomater.* **46**, 256–265 (2016).
  98. Williams, D. F., Abel, M. L., Grant, E., Hrachova, J. & Watts, J. F. Flame treatment of polypropylene: A study by electron and ion spectroscopies. *Int. J. Adhes. Adhes.* **63**, 26–33 (2015).
  99. Garbassi, F., Occhiello, E., Polato, F. & Brown, A. Surface effect of flame treatments on polypropylene - Part 2 SIMS (FABMS) and FTIR-PAS studies. *J. Mater. Sci.* **22**, 1450–1456 (1987).
  100. Dalton, P. D. & Woodfi, T. Polymeric Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Bone* **32**, 2004–2005 (2008).
  101. Glodek, J., Milka, P., Krest, I. & Keusgen, M. Derivatization of fluorinated polymers and their potential use for the construction of biosensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **83**, 82–89 (2002).
  102. Herrero, M., Navarro, R., Grohens, Y., Reinecke, H. & Mijangos, C. Controlled wet-chemical modification and bacterial adhesion on PVC-surfaces. *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 1915–1918 (2006).

103. Elliott, J. E., MacDonald, M., Nie, J. & Bowman, C. N. Structure and swelling of poly(acrylic acid) hydrogels: Effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure. *Polymer (Guildf)*. **45**, 1503–1510 (2004).
104. Ge, D. *et al.* Improved self-assembly through UV/ozone surface-modification of colloidal spheres. *Thin Solid Films* **519**, 5203–5207 (2011).
105. Murakami, T. N. *et al.* Modification of PS films by combined treatment of ozone aeration and UV irradiation in aqueous ammonia solution for the introduction of amine and amide groups on their surface. *Appl. Surf. Sci.* **249**, 425–432 (2005).
106. Ismail, A. F. & Lorna, W. Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane. *Sep. Purif. Technol.* **27**, 173–194 (2002).
107. Teare, D. O. H., Emmison, N., Ton-That, C. & Bradley, R. H. Cellular attachment to ultraviolet ozone modified polystyrene surfaces. *Langmuir* **16**, 2818–2824 (2000).
108. Maniglia, B. C. *et al.* Hydrogels based on ozonated cassava starch: Effect of ozone processing and gelatinization conditions on enhancing 3D-printing applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **138**, 1087–1097 (2019).
109. Jao, W. C. *et al.* Effect of immobilization of polysaccharides on the biocompatibility of poly(butyleneadipate-co-terephthalate) films. *Polym. Adv. Technol.* **21**, 543–553 (2010).
110. Childs, W. R., Motala, M. J., Lee, K. J. & Nuzzo, R. G. Masterless soft lithography: Patterning UV/Ozone-induced adhesion on poly(dimethylsiloxane) surfaces. *Langmuir* **21**, 10096–10105 (2005).
111. Pozzato, A. *et al.* Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography. *Microelectron. Eng.* **83**, 884–888 (2006).
112. Chan, C.-M., Ko, T.-M. & Hiraoka, H. Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surf. Sci. Rep.* **24**, 1–54 (1996).
113. Chan, C.-M. *Polymer Surface Modification and Characterization*. (Hanser/Gardner Publication, Inc, 1993).

114. Watts, B., Thomsen, L. & Dastoor, P. C. Methods in carbon K-edge NEXAFS: Experiment and analysis. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **151**, 105–120 (2006).
115. Yamaguchi, M. *et al.* Protein patterning using a microstructured organosilane layer fabricated by VUV light lithography as a template. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **284–285**, 532–534 (2006).
116. Toshiro, I. & Kozawa, T. Resist Materials and Processes for Extreme Ultraviolet Lithography. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 10002 (2013).
117. Wardle, B. *Principles and Applications of Photochemistry*. (John Wiley & Sons Ltd, 2009).
118. Diffey, B. L. Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods* **28**, 4–13 (2002).
119. Kessler, F. *et al.* Biodegradation improvement of poly(3-hydroxy-butyrate) films by entomopathogenic fungi and UV-assisted surface functionalization. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **130**, 57–67 (2014).
120. Barb, R. A. *et al.* VUV treatment combined with mechanical strain of stretchable polymer foils resulting in cell alignment. *Appl. Surf. Sci.* **325**, 105–111 (2015).
121. Pavlenko, V. I., Zabolotny, V. T., Cherkashina, N. I. & Edamenko, O. D. Effect of vacuum ultraviolet on the surface properties of high-filled polymer composites. *Inorg. Mater. Appl. Res.* **5**, 219–223 (2014).
122. Drake, G. W. F. *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*. (2006).
123. Shinohara, H., Kasahara, T., Shoji, S. & Mizuno, J. Studies on low-temperature direct bonding of VUV/O<sub>3</sub>-, VUV- and O<sub>2</sub>plasma-pre-treated poly-methylmethacrylate. *J. Micromechanics Microengineering* **21**, (2011).
124. Hu, S., Ren, X., Bachman, M., Sims, C. & Li, G. Surface modification of poly (dimethylsiloxane) microfluidic devices by ultraviolet polymer grafting. *Anal. Chem.* **74**, 4117–4123 (2002).
125. Armentano, I., Dottori, M., Fortunati, E., Mattioli, S. & Kenny, J. M. Biodegradable

- polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review. *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 2126–2146 (2010).
126. Shankar, S. & Rhim, J. LWT - Food Science and Technology Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT / silver nanoparticles composite films. *LWT - Food Sci. Technol.* **72**, 149–156 (2016).
  127. Yabu, H. Fabrication of honeycomb films by the breath figure technique and their applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **19**, 802–822 (2018).
  128. Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A. & Larsen, N. B. 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annu. Reports Sect. C Phys. Chem.* **101**, 174–201 (2005).
  129. Karim, W. *et al.* High-resolution and large-area nanoparticle arrays using EUV interference lithography. *Nanoscale* **7**, 7386–7393 (2015).
  130. Satyanarayana, V. S. V *et al.* Radiation-sensitive novel polymeric resist materials: Iterative synthesis and their EUV fragmentation studies. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 4223–4232 (2014).
  131. Fujimori, T., Tsuchihashi, T., Minegishi, S., Kamizono, T. & Itani, T. Novel ultra-high sensitive 'metal resist' for EUV lithography. *Extrem. Ultrav. Lithogr. VII* **9776**, 977605 (2016).
  132. Hatanaka, T. *et al.* Potential of biocompatible polymeric ultra-thin films, nanosheets, as topical and transdermal drug delivery devices. *Int. J. Pharm.* **565**, 41–49 (2019).
  133. Yetisen, A. K. *et al.* Nanotechnology in Textiles. *ACS Nano* **10**, 3042–3068 (2016).
  134. Akampumuza, O., Gao, H., Zhang, H., Wu, D. & Qin, X. H. Raising Nanofiber Output: The Progress, Mechanisms, Challenges, and Reasons for the Pursuit. *Macromol. Mater. Eng.* **303**, 1–17 (2018).
  135. Marques, C. A. F., Webb, D. J. & Andre, P. Polymer optical fiber sensors in human life safety. *Opt. Fiber Technol.* **36**, 144–154 (2017).
  136. Kumbar, S. G., James, R., Nukavarapu, S. P. & Laurencin, C. T. Electrospun

- nanofiber scaffolds: engineering soft tissues. *Biomed. Mater.* **3**, 1–15 (2008).
137. Yoo, H. S., Kim, T. G. & Park, T. G. Surface-functionalized electrospun nanofibers for tissue engineering and drug delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **61**, 1033–1042 (2009).
  138. Oliveira, L. M. B. Automatização e controlo de um sistema de electrospinning. (Universidade do Minho, 2011).
  139. Moghe, a. K. & Gupta, B. S. Co-axial Electrospinning for Nanofiber Structures: Preparation and Applications. *Polym. Rev.* **48**, 353–377 (2008).
  140. Li, F., Zhao, Y. & Song, Y. Core-Shell Nanofibers: Nano Channel and Capsule by Coaxial Electrospinning. in *Nanofibers* (ed. Kumar, A.) 438 (2010).
  141. Han, D. & Steckl, A. J. Superhydrophobic and oleophobic fibers by coaxial electrospinning. *Langmuir* **25**, 9454–9462 (2009).
  142. Murugan, R. & Ramakrishna, S. Nano-Featured Scaffolds for Tissue Engineering: A Review of Spinning Methodologies. *Tissue Eng.* **12**, 435–447 (2006).
  143. Guex, A. G. *et al.* Plasma-functionalized electrospun matrix for biograft development and cardiac function stabilization. *Acta Biomater.* **10**, 2996–3006 (2014).
  144. Zehetmeyer, G., Maris, S., Meira, M., Severo, F. & Adriano, R. Biodegradable and antimicrobial films based on poly(butylene adipate-co-terephthalate) electrospun fibers. *Polym. Bull.* **74**, 3243–3268 (2017).
  145. Liang, D., Hsiao, B. S. & Chu, B. Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **59**, 1392–1412 (2007).
  146. Sánchez, L. D., Brack, N., Postma, A., Pigram, P. J. & Meagher, L. Surface modification of electrospun fibres for biomedical applications: A focus on radical polymerization methods. *Biomaterials* **106**, 24–45 (2016).
  147. Pelipenko, J. *et al.* The topography of electrospun nanofibers and its impact on the growth and mobility of keratinocytes. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **84**, 401–411 (2013).

148. Kitsara, M., Agbulut, O., Kontziampasis, D., Chen, Y. & Menasché, P. Fibers for hearts: A critical review on electrospinning for cardiac tissue engineering. *Acta Biomater.* **48**, 20–40 (2017).
149. Ngadiman, N. H. A., Noordin, M. Y., Idris, A. & Kurniawan, D. A review of evolution of electrospun tissue engineering scaffold: From two dimensions to three dimensions. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H J. Eng. Med.* **231**, 597–616 (2017).
150. Stojanovska, E. *et al.* A review on non-electro nanofibre spinning techniques. *RSC Adv.* **6**, 83783–83801 (2016).
151. Polat, Y. *et al.* Solution blowing of thermoplastic polyurethane nanofibers: A facile method to produce flexible porous materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **133**, 1–9 (2016).
152. Daristotle, J. L., Behrens, A. M., Sandler, A. D. & Kofinas, P. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 34951–34963 (2016).
153. Tutak, W. *et al.* The support of bone marrow stromal cell differentiation by airbrushed nanofiber scaffolds. *Biomaterials* **34**, 2389–2398 (2013).
154. Behrens, A. M. *et al.* In situ deposition of PLGA nanofibers via solution blow spinning. *ACS Macro Lett.* **3**, 249–254 (2014).
155. Padron, S., Fuentes, A., Caruntu, D. & Lozano, K. Experimental study of nanofiber production through forcespinning. *J. Appl. Phys.* **113**, (2013).
156. Badrossamay, M. R., McIlwee, H. A., Goss, J. A. & Parker, K. K. Nanofiber assembly by rotary jet-spinning. *Nano Lett.* **10**, 2257–2261 (2010).
157. Raghavan, B., Soto, H. & Lozano, K. Fabrication of melt spun polypropylene nanofibers by Forcespinning. *J. Eng. Fiber. Fabr.* **8**, 52–60 (2013).
158. Rogalski, J. J., Bastiaansen, C. W. M. & Peijs, T. Rotary jet spinning review – a potential high yield future for polymer nanofibers. *Nanocomposites* **3**, 97–121 (2017).
159. Korpela, J. *et al.* Biodegradable and bioactive porous scaffold structures

- prepared using fused deposition modeling. *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* **101**, 610–619 (2013).
160. Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J. & Hui, D. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Compos. Part B Eng.* **110**, 442–458 (2017).
  161. Serra, T., Planell, J. A. & Navarro, M. High-resolution PLA-based composite scaffolds via 3-D printing technology. *Acta Biomater.* **9**, 5521–5530 (2013).
  162. Weng, Z., Wang, J., Senthil, T. & Wu, L. Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing. *Mater. Des.* **102**, 276–283 (2016).
  163. Hutmacher, D. W. *et al.* Mechanical properties and cell cultural response of polycaprolactone scaffolds designed and fabricated via fused deposition modeling. *J. Biomed. Mater. Res.* **55**, 203–216 (2001).
  164. CustomPartNet. Fused Deposition Modeling (FDM). 1 (2018). Available at: <http://www.custompartnet.com/wu/fused-deposition-modeling>. (Accessed: 19th February 2018)
  165. Bernasconi, R., Natale, G., Levi, M., Tironi, M. & Magagnin, L. Electroless plating of PLA and PETG for 3D printed flexible substrates. *ECS Trans.* **66**, 23–35 (2015).
  166. Stoof, D. & Pickering, K. Sustainable composite fused deposition modelling filament using recycled pre-consumer polypropylene. *Compos. Part B Eng.* **135**, 110–118 (2018).
  167. Yang, M. *et al.* Preparation and properties of PLA/PHBV/PBAT blends 3D printing filament. *Mater. Res. Express* **6**, 065401 (2019).
  168. Le, T. T. *et al.* Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete. *Mater. Struct. Constr.* **45**, 1221–1232 (2012).
  169. Lee, M., Dunn, J. C. Y. & Wu, B. M. Scaffold fabrication by indirect three-dimensional printing. *Biomaterials* **26**, 4281–4289 (2005).
  170. Guvendiren, M., Molde, J., Soares, R. M. D. & Kohn, J. Designing Biomaterials

- for 3D Printing. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2**, 1679–1693 (2016).
171. Zhu, W. *et al.* 3D printing of functional biomaterials for tissue engineering. *Curr. Opin. Biotechnol.* **40**, 103–112 (2016).
  172. Chia, H. N. & Wu, B. M. Recent advances in 3D printing of biomaterials. *J. Biol. Eng.* **9**, 1–14 (2015).
  173. Kao, C. T. *et al.* Poly(dopamine) coating of 3D printed poly(lactic acid) scaffolds for bone tissue engineering. *Mater. Sci. Eng. C* **56**, 165–173 (2015).
  174. Cox, S. C., Thornby, J. A., Gibbons, G. J., Williams, M. A. & Mallick, K. K. 3D printing of porous hydroxyapatite scaffolds intended for use in bone tissue engineering applications. *Mater. Sci. Eng. C* **47**, 237–247 (2015).
  175. Guo, S. Z. *et al.* Solvent-cast three-dimensional printing of multifunctional microsystems. *Small* **9**, 4118–4122 (2013).
  176. Kolesky, D. B. *et al.* 3D bioprinting of vascularized, heterogeneous cell-laden tissue constructs. *Adv. Mater.* **26**, 3124–3130 (2014).
  177. Rutz, A. L., Hyland, K. E., Jakus, A. E., Burghardt, W. R. & Shah, R. N. A multimaterial bioink method for 3D printing tunable, cell-compatible hydrogels. *Adv. Mater.* **27**, 1607–1614 (2015).
  178. Villar, G; Graham, AD; Bayley, H. A Tissue-Like Printed Material. *Science (80-. ).* **340**, 48–52 (2013).
  179. Rauwendaal, C. *Polymer Extrusion. Polymer Testing* (Carl Hanser Verlag, 2014). doi:10.1016/j.memsci.2010.11.020
  180. Kanai, T. & Campbell, G. A. *Polymer Processing Society Progress in Polymer Processing Series.* (2014).
  181. Moustafa, H. *et al.* Utilization of torrefied coffee grounds as reinforcing agent to produce high-quality biodegradable PBAT composites for food packaging applications. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 1906–1916 (2017).
  182. Kamal MR, Isayev AI, L. S. *Injection Molding.* (Hanser Publications, Inc., Cincinnati, 2009).
  183. Balart, J., Fombuena, V., Boronat, T., Reig, M. J. & Balart, R. Surface

- modification of polypropylene substrates by UV photografting of methyl methacrylate (MMA) for improved surface wettability. *J. Mater. Sci.* **47**, 2375–2383 (2012).
184. Chatain, B. Parliament seals ban on throwaway plastics by 2021. 1 (2019). Available at: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/press-room/20190321IPR32111/parliament-seals-ban-on-throwaway-plastics-by-2021>. (Accessed: 1st December 2019)
  185. Shirah, G. Garbage Patch Visualization Experiment. *2 de outubro* 1 (2015). Available at: <http://svs.gsfc.nasa.gov/4375>. (Accessed: 28th May 2019)
  186. Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A. & Ahmed, S. Biological degradation of plastics : A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* **26**, 246–265 (2008).
  187. Mueller, R. J. Biological degradation of synthetic polyesters-Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. *Process Biochem.* **41**, 2124–2128 (2006).
  188. Waber, D. P., Mann, M. B. & Merola, J. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. *Polish J. Environ. Stud.* **19**, 255–266 (2010).
  189. Cosgrove, L., McGeechan, P. L., Robson, G. D. & Handley, P. S. Fungal communities associated with degradation of polyester polyurethane in soil. *Appl. Environ. Microbiol.* **73**, 5817–5824 (2007).
  190. Shah, Z. *et al.* Degradation of polyester polyurethane by a newly isolated soil bacterium, *Bacillus subtilis* strain MZA-75. *Biodegradation* **24**, 865–877 (2013).
  191. Rizzarelli, P., Puglisi, C. & Montaudo, G. Soil burial and enzymatic degradation in solution of aliphatic co-polyesters. *Polym. Degrad. Stab.* **85**, 855–863 (2004).
  192. Tsuji, H. & Suzuyoshi, K. Environmental degradation of biodegradable polyesters 2. Poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawater. *Polym. Degrad. Stab.* **75**, 357–365 (2002).
  193. Sekiguchi, T. *et al.* Biodegradation of aliphatic polyesters soaked in deep seawaters and isolation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-degrading bacteria. *Polym.*

- Degrad. Stab.* **96**, 1397–1403 (2011).
194. Rutkowska, M., Jastrzębska, M. & Janik, H. Biodegradation of polycaprolactone in sea water. *React. Funct. Polym.* **38**, 27–30 (1998).
  195. Heimowska, A., Morawska, M. & Bocho-Janiszewska, A. Biodegradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone) in natural water environments. *Polish J. Chem. Technol.* **19**, 120–126 (2017).
  196. Kasuya, K. I., Takagi, K. I., Ishiwatari, S. I., Yoshida, Y. & Doi, Y. Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters. *Polym. Degrad. Stab.* **59**, 327–332 (1998).
  197. Deroiné, M. *et al.* Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polym. Degrad. Stab.* **105**, 237–247 (2014).
  198. O'Brine, T. & Thompson, R. C. Degradation of plastic carrier bags in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **60**, 2279–2283 (2010).
  199. Ratto, J. A., Stenhouse, P. J., Auerbach, M., Mitchell, J. & Farrell, R. Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system. *Polymer (Guildf)*. **40**, 6777–6788 (1999).
  200. Gan, Z., Kuwabara, K., Yamamoto, M., Abe, H. & Doi, Y. Solid-state structures and thermal properties of aliphatic-aromatic poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters. *Polym. Degrad. Stab.* **83**, 289–300 (2004).
  201. Wang, L., Rhim, J. & Hong, S. Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. *LWT - Food Sci. Technol.* **68**, 454–461 (2016).
  202. Park, S. K. S. & Lee, K. Fishing performance of environmentally friendly tubular pots made of biodegradable resin (PBS/PBAT) for catching the conger eel *Conger myriaster*. *Fish Sci.* **80**, 887–895 (2014).
  203. Muthuraj, R., Misra, M. & Mohanty, A. K. Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 1–13 (2015).
  204. Lundstrom, M. Moore's law forever? *Sci. Appl. Phys.* **299**, 210–211 (2003).

205. Moore, G. E. Lithography and the future of Moore's law. *Electron-Beam, X-Ray, EUV, Ion-Beam Submicrom. Lithogr. Manuf. V* **2437**, 2 (1995).
206. Schaller, R. R. Moore's law: past, present, and future. *IEEE Spectr.* **34**, 52–55, 57 (1997).
207. Gates, B. D. *et al.* New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques. *Chem. Rev.* **105**, 1171–1196 (2005).
208. Henderson, C. L. Integrated Circuits: A Brief History. Available at: [http://henderson.chbe.gatech.edu/Introductions/microlithography\\_intro.htm](http://henderson.chbe.gatech.edu/Introductions/microlithography_intro.htm). (Accessed: 19th February 2018)
209. Fallica, R. *et al.* Dynamic absorption coefficients of CAR and non-CAR resists at EUV. **977612**, 977612 (2016).
210. Wang, M., Gonsalves, K. E., Wang, Y. & Roberts, J. M. Novel anionic photoacid generators (PAGs) and corresponding PAG bound polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 1590–1595 (2006).
211. Chagas, G. R. *et al.* Selective Fragmentation of Radiation-Sensitive Novel Polymeric Resist Materials by Inner-Shell Irradiation. *Appl. Mater. Interfaces* **7**, 16348–16356 (2015).
212. Skurat, V. Vacuum ultraviolet photochemistry of polymers. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **208**, 27–34 (2003).
213. Wang, S. *et al.* Extreme ultraviolet resist materials for sub-7 nm patterning. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4855–4866 (2017).
214. Passarelli, J. *et al.* High-sensitivity molecular organometallic resist for EUV (MORE). *Adv. Patterning Mater. Process. XXXII* **9425**, 94250T (2015).
215. Chagas, G. R. Preparação de superfícies poliméricas superhidrofóbicas via recobrimento com nanopartículas funcionalizadas. *Dissertação de Mestrado* (2014).
216. Belmonte, G. K. Modificação superficial de polímeros fotoinduzida por radiação UV, VUV e EUV. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015).

217. Ravel, B. & Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537–541 (2005).
218. Fu, N., Liu, Y., Ma, X. & Chen, Z. EUV Lithography: State-of-the-Art Review. *J. Microelectron. Manuf.* **2**, 1–6 (2019).
219. Bucknall, D. G. *Nanolithography and patterning techniques in microelectronics*. (Woodhead Publishing and Maney Publishing, 2005).
220. Zhang, F. & Low, H. Y. Anisotropic wettability on imprinted hierarchical structures. *Langmuir* **23**, 7793–7798 (2007).
221. Lee, S. G., Lim, H. S., Lee, D. Y., Kwak, D. & Cho, K. Tunable anisotropic wettability of rice leaf-like wavy surfaces. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 547–553 (2013).
222. Feng, L. *et al.* Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv. Mater.* **14**, 1857–1860 (2002).
223. Xia, D., Johnson, L. M. & López, G. P. Anisotropic wetting surfaces with one-dimensional and directional structures: Fabrication approaches, wetting properties and potential applications. *Adv. Mater.* **24**, 1287–1302 (2012).
224. Lee, K. M., Park, H., Kim, J. & Chun, D. M. Fabrication of a superhydrophobic surface using a fused deposition modeling (FDM) 3D printer with poly lactic acid (PLA) filament and dip coating with silica nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **467–468**, 979–991 (2019).
225. Kijchavengkul, T., Auras, R. & Rubino, M. Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. *Polym. Test.* **27**, 55–60 (2008).
226. Al-Itry, R., Lamnawar, K. & Maazouz, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polym. Degrad. Stab.* **97**, 1898–1914 (2012).
227. Beamson, G. Conformation effects in the XPS valence band spectra of aliphatic polyesters. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **154**, 83–89 (2007).

228. Charpentier, P. A., Maguire, A. & Wan, W. k. Surface modification of polyester to produce a bacterial cellulose-based vascular prosthetic device. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 6360–6367 (2006).
229. Vesel, A. & Mozetic, M. Surface functionalization of organic materials by weakly ionized highly dissociated oxygen plasma. *J. Phys. Conf. Ser.* **162**, 1–21 (2009).
230. Gautier, L., Mortaigne, B., Bellenger, V. & Verdu, J. Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix. *Polymer (Guildf)*. **41**, 2481–2490 (2000).
231. Berthé, V., Ferry, L., Bénézet, J. C. & Bergeret, A. Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior. *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 262–269 (2010).
232. Pons, N., Bergeret, A., Benezet, J. C. & Ferry, L. Ageing of biopolymers reinforced by alterable glass fibers. *ICCM Int. Conf. Compos. Mater.* (2009).
233. Deroiné, M. *et al.* Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater. *Polym. Degrad. Stab.* **108**, 319–329 (2014).
234. Höglund, A., Hakkarainen, M., Edlund, U. & Albertsson, A. C. Surface modification changes the degradation process and degradation product pattern of polylactide. *Langmuir* **26**, 378–383 (2010).
235. Gu, H. Dynamic mechanical analysis of the seawater treated glass/polyester composites. *Mater. Des.* **30**, 2774–2777 (2009).
236. Visco, A. M., Calabrese, L. & Cianciafara, P. Modification of polyester resin based composites induced by seawater absorption. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **39**, 805–814 (2008).
237. Köhler, L., Scaglione, S., Flori, D., Riga, J. & Caudano, R. Ability of a gridless ion source to functionalize polypropylene surfaces by low-energy (60-100 eV) nitrogen ion bombardment. Effects of ageing in air and in water. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **185**, 267–275 (2001).
238. Truica-Marasescu, F., Jedrzejowski, P. & Wertheimer, M. R. Hydrophobic recovery of vacuum ultraviolet irradiated polyolefin surfaces. *Plasma Process.*

- Polym.* **1**, 153–163 (2004).
239. Morent, R., De Geyter, N., Leys, C., Gengembre, L. & Payen, E. Comparison between XPS- And FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. *Surf. Interface Anal.* **40**, 597–600 (2008).
240. Eduardo, D., Fassini, A., Horowitz, F., Cavalheiro, S. & Vingre, G. Ultraviolet-induced surface modification of polyurethane films in the presence of oxygen or acrylic acid vapours. *Thin Solid Films* **517**, 5489–5495 (2009).
241. Rajajeyaganthan, R., Kessler, F., Leal, P. H. de M. & Weibel, D. E. Surface Modification of Synthetic Polymers Using UV Photochemistry in the Presence of Reactive Vapours. *Macromol. Symp.* **299–300**, 175–182 (2011).
242. Zhou, P. H., Kizilkaya, O. & Morikawa, E. Electronic structure of photo-degraded polypropylene ultrathin films. *Chem. Phys. Lett.* **465**, 241–244 (2008).
243. Unger, W. E. S., Lippitz, A., Wöll, C. & Heckmann, W. X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) of polymer surfaces. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **358**, 89–92 (1997).
244. Swaraj, S. *et al.* Surface analysis of plasma-deposited polymer films, 2a analysis of post-plasma air reacted plasma polymerized styrene by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy. *Plasma Process. Polym.* **1**, 134–140 (2004).
245. Belmonte, G. K., Charles, G., Strumia, M. C. & Weibel, D. E. Permanent Hydrophilic Modification of Polypropylene and Poly(vinyl alcohol) films by Vacuum Ultraviolet Radiation. *Appl. Surf. Sci.* **382**, 93–100 (2016).
246. Singh, V., Batina, N., Scheffer, F. R., Weibel, D. E. & Gonsalves, K. E. Performance evaluation of nonchemically amplified negative tone photoresists for e-beam and EUV lithography. *J. Micro/Nanolithography, MEMS, MOEMS* **13**, 043002-1-043002–9 (2014).
247. Park, J. *et al.* Structural characterization of conjugated polyelectrolyte electron transport layers by NEXAFS spectroscopy. *Adv. Mater.* **20**, 2491–2496 (2008).
248. Gamble, L. J., Ravel, B., Fischer, D. A. & Castner, D. G. Surface structure and orientation of PTFE films determined by experimental and FEFF8-calculated

- NEXAFS spectra. *Langmuir* **18**, 2183–2189 (2002).
249. Tourillon, G. *et al.* Near-edge x-ray-absorption fine-structure observations of ordering and metalliclike behavior in organic conducting polymers grafted on a Pt surface. *Phys. Rev. B* **35**, 9863–9866 (1987).
  250. Feng, X. *et al.* Understanding the degradation mechanism of rechargeable lithium/sulfur cells: a comprehensive study of the sulfur–graphene oxide cathode after discharge–charge cycling. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 16931–16940 (2014).
  251. Stöhr, J. & Outka, D. A. Determination of molecular orientations on surfaces from the angular dependence of near-edge x-ray-absorption fine-structure spectra. *Phys. Rev. B* **36**, 7891–7905 (1987).
  252. Okudaira, K. K., Yamane, H. & Ito, K. Photodegradation of Poly (Tetrafluoroethylene) and Poly (Vinylidene Fluoride) Thin Films By Inner Shell Excitation. *Surf. Rev. Lett.* **9**, 335–340 (2002).
  253. Brzhezinskaya, M. M., Morilova, V. M., Baitinger, E. M., Evsyukov, S. E. & Pesin, L. A. Study of poly(vinylidene fluoride) radiative modification using core level spectroscopy. *Polym. Degrad. Stab.* **99**, 176–179 (2014).
  254. Bubnova, O. *et al.* Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Nat. Mater.* **10**, 429–433 (2011).
  255. Greczynski, G. *et al.* Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT-PSS conjugated polymer blend: A mini-review and some new results. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **121**, 1–17 (2001).
  256. Riga, J. & Verbist, J. J. The Disulphide Group in Organic Compounds: Conformational Dependence of Core and Valence Sulphur Electronic Levels by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1545–1551 (1983).
  257. Kaznatcheev, K. V., Dudin, P., Lavrentovich, O. D. & Hitchcock, A. P. X-ray microscopy study of chromonic liquid crystal dry film texture. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **76**, 1–14 (2007).

258. Koprinarov, I., Lippitz, A., Friedrich, J. F., Unger, W. E. S. & Wöll, C. Oxygen plasma induced degradation of the surface of poly(styrene), poly(bisphenol-A-carbonate) and poly(ethylene terephthalate) as observed by soft X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS). *Polymer (Guildf)*. **39**, 3001–3009 (1998).
259. Klein, R. J., Fischer, D. A. & Lenhart, J. L. Systematic oxidation of polystyrene by ultraviolet-ozone, characterized by near-edge X-ray absorption fine structure and contact angle. *Langmuir* **24**, 8187–8197 (2008).
260. Weibel, D. E. & Vingre, G. Selective surface functionalization of polystyrene by inner-shell monochromatic irradiation and oxygen exposure. *Polym. Chem.* **1**, 645–649 (2010).
261. Wilde, L. *et al.* Adsorption and temperature-dependent decomposition of SO<sub>2</sub> on Ni(110): an XPS and XAFS study. *Surf. Sci.* **405**, 215–227 (1998).
262. Solomon, J. L., Madix, R. J. & Stöhr, J. Orientation and absolute coverage of benzene, aniline, and phenol on Ag(110) determined by NEXAFS and XPS. *Surf. Sci.* **255**, 12–30 (1991).
263. Yates, B. W. & Shinozaki, D. M. The absorption coefficient spectrum and radiation degradation of poly(butene -1 sulfone) in the soft x-ray region. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **31**, 1837–1844 (1993).
264. Cortés, E., Delia Védova, C. O., Geronés, M., Romano, R. M. & Erben, M. F. Perchloromethyl mercaptan, CCl<sub>3</sub>SCl, excited with synchrotron radiation in the proximity of the sulfur and chlorine 2p edges: dissociative photoionization of highly halogenated species. *J. Phys. Chem. A* **113**, 9624–9632 (2009).
265. Lud, S. Q. *et al.* Controlling surface functionality through generation of thiol groups in a self-assembled monolayer. *Langmuir* **26**, 15895–15900 (2010).
266. Sidelnikova, A. L. *et al.* Kinetics of radiation-induced degradation of CF<sub>2</sub>- and CF-groups in poly(vinylidene fluoride): Model refinement. *Polym. Degrad. Stab.* **110**, 208–311 (2014).
267. Brun, S. *et al.* Rapid and direct micro-machining/patterning of polymer materials by oxygen MeV ion beam irradiation through masks. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **269**, 2422–2426 (2011).

268. Nansé, G., Papirer, E., Fioux, P., Moguet, F. & Tressaud, A. Fluorination of carbon blacks: An X-ray photoelectron spectroscopy study: I. A literature review of XPS studies of fluorinated carbons. XPS investigation of some reference compounds. *Carbon N. Y.* **35**, 175–194 (1997).
269. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. & Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy Edited by.* (Perkin-Elmer Corporation, 1992).
270. Birchall, T., Joseph, A. C. & Hillier, I. H. High-energy Photoelectron Spectroscopy of some Antimony Compounds. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2003–2006 (1975).
271. Joyner, R. W. & Vogel, F. L. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of SbF<sub>5</sub> Intercalated Graphite. *Synth. Met.* **4**, 85–90 (1981).
272. Longo, L. S., Smith, E. F. & Licence, P. Study of the Stability of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluoroantimonate(V) Based Ionic Liquids Using X-ray Photoelectron Spectroscopy. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 5953–5962 (2016).
273. Morgan, W. E., Stec, W. J. & Wazer, J. R. Van. Inner-orbital binding energy shifts of antimony and bismuth compounds. *Inorg. Chem.* **12**, 953–955 (1972).
274. Belmonte, G. K., da Silva Moura, C. A., Reddy, P. G., Gonsalves, K. E. & Weibel, D. E. EUV photofragmentation and oxidation of a polyarylene – Sulfonium resist: XPS and NEXAFS study. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **364**, 373–381 (2018).
275. Moura, C. A. da S., Belmonte, G. K., Reddy, P. G., Gonslaves, K. E. & Weibel, D. E. EUV photofragmentation study of hybrid nonchemically amplified resists containing antimony as an absorption enhancer. *RSC Adv.* **8**, 10930–10938 (2018).
276. Moura, C. A. S., Belmonte, G. K., Segala, M., Gonsalves, K. E. & Weibel, D. E. Polarization Dependence in the Carbon K-Edge Photofragmentation of MAPDST Photoresist: An Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **122**, 28619–28628 (2018).
277. Satyanarayana, V. S. V. *et al.* Radiation-sensitive novel polymeric resist materials: Iterative synthesis and their EUV fragmentation studies. *ACS Appl.*

- Mater. Interfaces* **6**, 4223–4232 (2014).
278. Girard-Lauriault, P. L., Ruiz, J. C., Gross, T., Wertheimer, M. R. & Unger, W. E. S. Ultra-shallow chemical characterization of organic thin films deposited by plasma and vacuum-ultraviolet, using angle- and excitation energy-resolved XPS. *Plasma Chem. Plasma Process.* **31**, 535–550 (2011).
279. Girard-Lauriault, P. L., Gross, T., Lippitz, A. & Unger, W. E. S. Chemical and elemental depth profiling of very thin organic layers by constant kinetic energy XPS: A new synchrotron XPS analysis strategy. *Anal. Chem.* **84**, 5984–5991 (2012).
280. Moura, C. A. D. S., Belmonte, G. K., Reddy, P. G., Gonslaves, K. E. & Weibel, D. E. EUV photofragmentation study of hybrid nonchemically amplified resists containing antimony as an absorption enhancer. *RSC Adv.* **8**, 10930–10938 (2018).
281. Cezar, J. C. *et al.* The U11 PGM beam line at the Brazilian National Synchrotron Light Laboratory. *J. Phys. Conf. Ser.* **425**, (2013).
282. Michels, A. F. *et al.* Adjustable, (super)hydrophobicity by e-beam deposition of nanostructured PTFE on textured silicon surfaces. *J. Mater. Sci.* **51**, 1316–1323 (2016).
283. Cheng, Y. *et al.* Controlling the Sn-C bonds content in SnO<sub>2</sub>@CNTs composite to form: In situ pulverized structure for enhanced electrochemical kinetics. *Nanoscale* **9**, 18681–18689 (2017).
284. Reddy, M. J. K., Ryu, S. H. & Shanmugaraj, A. M. Synthesis of SnO<sub>2</sub> pillared carbon using long chain alkylamine grafted graphene oxide: An efficient anode material for lithium ion batteries. *Nanoscale* **8**, 471–482 (2016).
285. Palchan, I., Crespin, M., Estrade-Szwarckopf, H. & Rousseau, B. Graphite Fluorides: An Xps Study Of A New Type Of C-F Bonding. *Chem. Phys. Lett.* **157**, 321–327 (1989).
286. Willemen, H., Van De Vondel, D. F. & Van Der Kelen, G. P. An ESCA study of tin compounds. *Inorganica Chim. Acta* **34**, 175–180 (1979).
287. Bancroft, G. M., Adams, I., Lampe, H. & Sham, T. K. Esca Study of Sn

- Organometallic Compounds - Solid-State Broadening Effects. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **9**, 191–204 (1976).
288. Li, F. *et al.* One-step synthesis of graphene/SnO<sub>2</sub> nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors. *Nanotechnology* **20**, 1–6 (2009).
289. Fallica, R. *et al.* Absorption coefficient of metal-containing photoresists in the extreme ultraviolet. *J. Micro/Nanolithography, MEMS, MOEMS* **17**, 1 (2018).
290. Frederick, R. T. *et al.* Thermal and radiation chemistry of butyltin oxo hydroxo: A model inorganic photoresist. *Microelectron. Eng.* **205**, 26–31 (2019).
291. Diulus, J. T. *et al.* Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Radiation-Induced Chemistries of Organotin Clusters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 2526–2534 (2019).
292. Cardineau, B. *et al.* Photolithographic properties of tin-oxo clusters using extreme ultraviolet light (13.5 nm). *Microelectron. Eng.* **127**, 44–50 (2014).
293. Frederick, R. T., Diulus, J. T., Hutchison, D. C., Nyman, M. & Herman, G. S. Effect of Oxygen on Thermal and Radiation-Induced Chemistries in a Model Organotin Photoresist. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 4514–4522 (2019).
294. Enomoto, S., Yoshino, T., Machida, K. & Kozawa, T. Effects of an organotin compound on radiation-induced reactions of extreme-ultraviolet resists utilizing polarity change and radical crosslinking. *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, (2019).
295. Zhou, J. G. *et al.* An X-ray absorption, photoemission, and raman study of the interaction between SnO<sub>2</sub> nanoparticle and carbon nanotube. *J. Phys. Chem. C* **113**, 6114–6117 (2009).
296. Wang, D. *et al.* Layer by layer assembly of sandwiched graphene/SnO<sub>2</sub> nanorod/carbon nanostructures with ultrahigh lithium ion storage properties. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2900–2906 (2013).
297. Hitchcock, A. P., Urquhart, S. G. & Rightor, E. G. Inner-shell spectroscopy of benzaldehyde, terephthalaldehyde, ethyl benzoate, terephthaloyl chloride, and phosgene: Models for core excitation of poly(ethylene terephthalate). *J. Phys. Chem.* **96**, 8736–8750 (1992).

298. Kasrai, M., Brown, J. R., Bancroft, G. M., Yin, Z. & Tan, K. H. Sulphur characterization in coal from X-ray absorption near edge spectroscopy. *Int. J. Coal Geol.* **32**, 107–135 (1996).
299. Sarret, G. *et al.* Chemical forms of sulfur in geological and archeological asphaltene from Middle East, France, and Spain determined by sulfur K- and L-edge X-ray absorption near-edge structure spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3767–3779 (1999).
300. Reddy, P. G. *et al.* Design, development, EUVL applications and nano mechanical properties of a new HfO<sub>2</sub> based hybrid non-chemically amplified resist. *RSC Adv.* **6**, 67143–67149 (2016).
301. Reddy, P. G. *et al.* Polyarylenesulfonium Salt as a Novel and Versatile Nonchemically Amplified Negative Tone Photoresist for High-Resolution Extreme Ultraviolet Lithography Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 17–21 (2017).
302. Kumar, P. *et al.* Enhanced mechanical properties of the high-resolution EUVL patterns of hybrid photoresists containing hexafluoroantimonate. *Microelectron. Eng.* **194**, 100–108 (2018).
303. Guruprasad Reddy, P. *et al.* Organic-inorganic hybrid photoresists containing hexafluoroantimonate: Design, synthesis and high resolution EUV lithography studies. *Mater. Chem. Front.* **1**, 2613–2619 (2017).
304. Winston, D. *et al.* Scanning-helium-ion-beam lithography with hydrogen silsesquioxane resist. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **27**, 2702–2706 (2009).

## 7. ANEXO

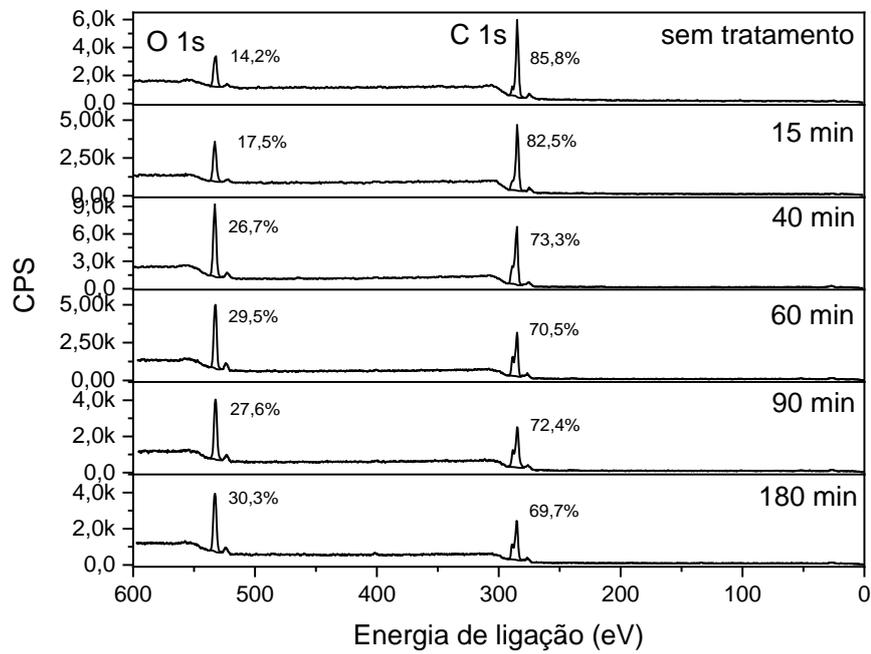


Fig. A 1. Espectros de varredura de XPS do PBAT preparado por impressão 3D não tratado e tratado em diferentes tempos (15, 40, 60, 90 e 180 min).

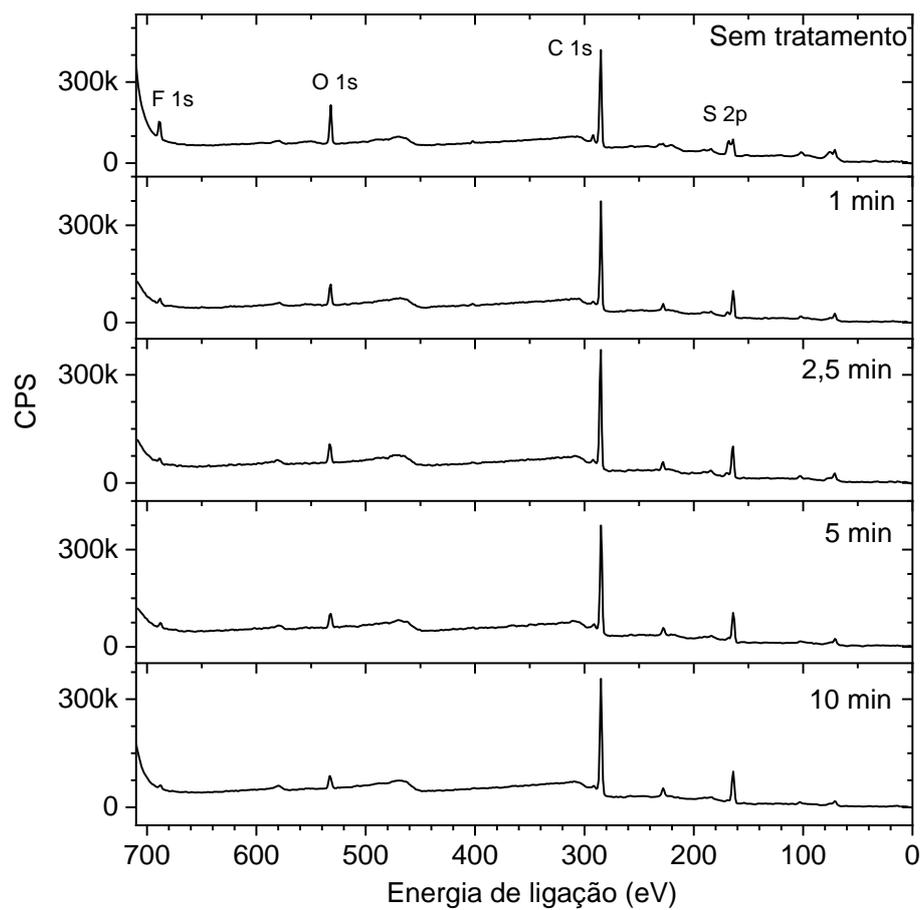


Fig. A 2. Espectros de varredura de XPS do PAS antes e após tratamento EUV. Energia de excitação 103,5 eV.

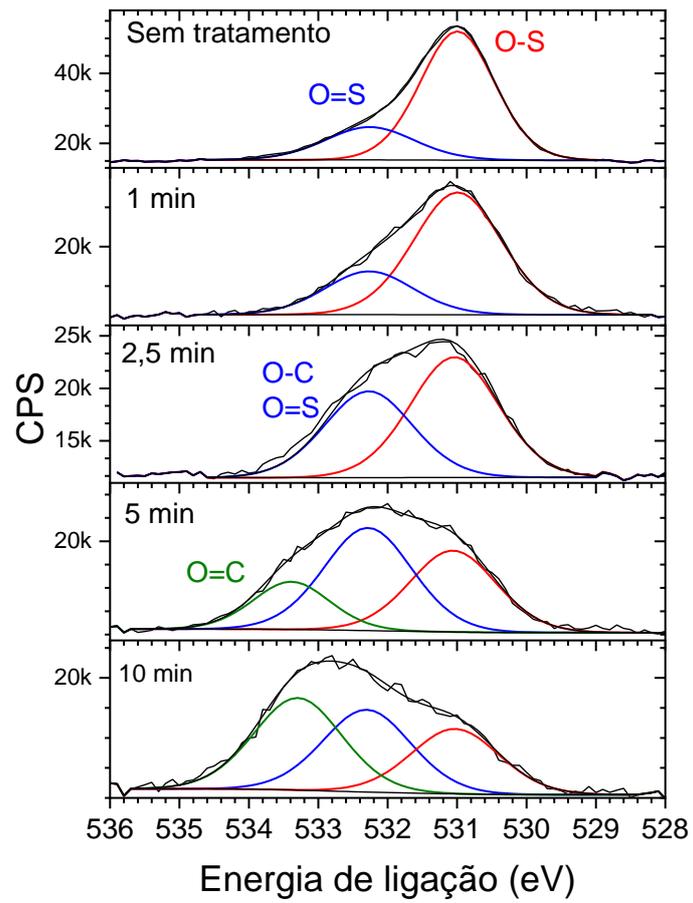


Fig. A 3. Espectros de XPS de alta resolução (O 1s) do PAS antes e depois da irradiação a 103,5 eV em diferentes tempos de tratamento.

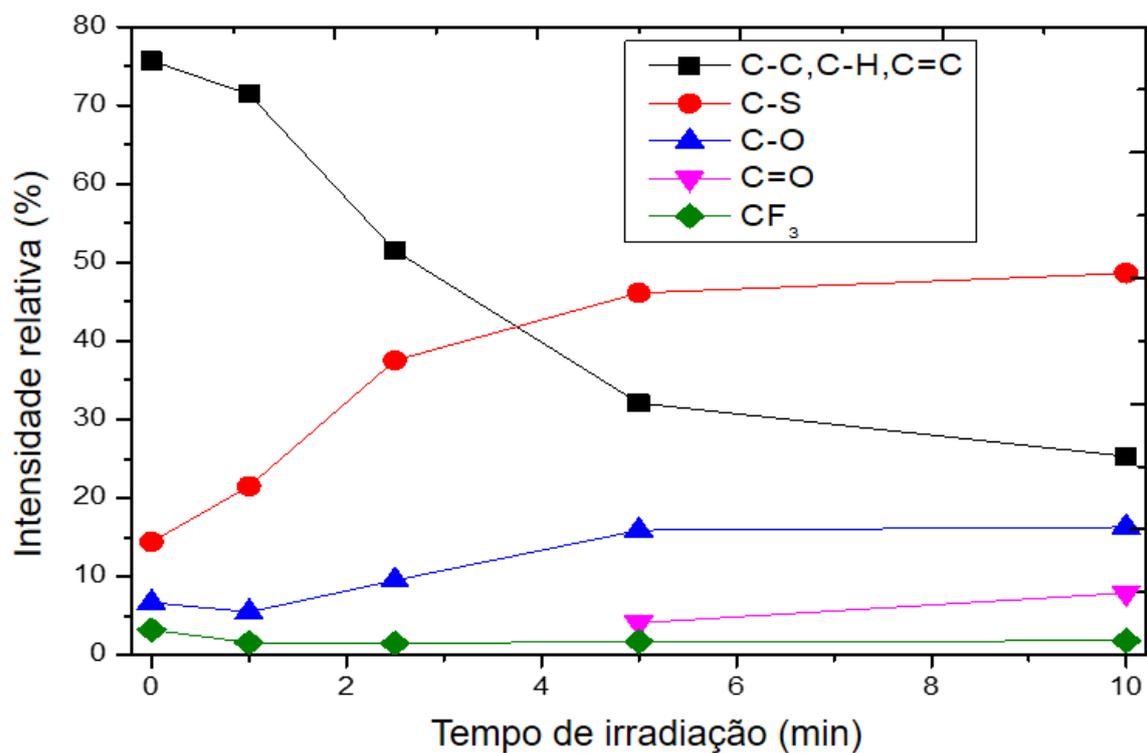


Fig. A 4. Composição relativa (%) das funcionalidades calculadas dos espectros de alta resolução de XPS do C 1s do fotorresistente PAS antes e após irradiação em 103,5 eV durante 1, 2,5, 5 e 10 min.

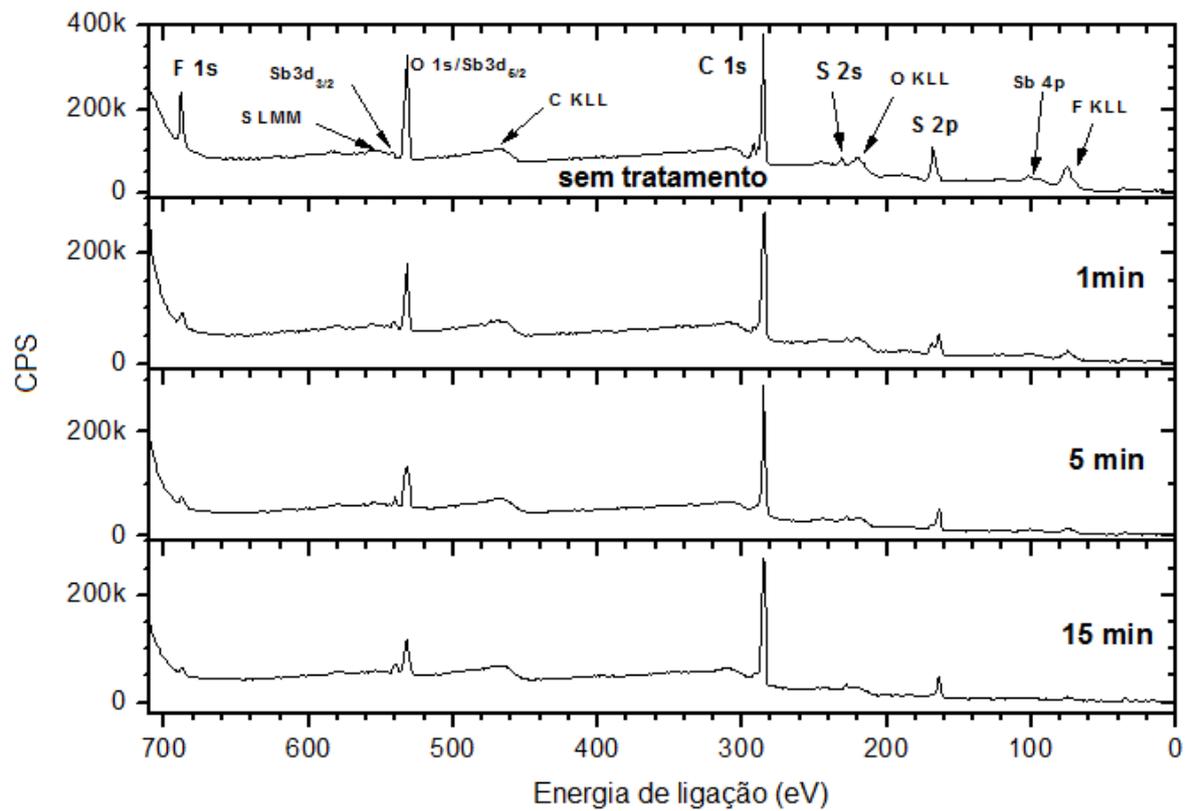


Fig. A 5. Espectros de varredura dos filmes de MAPDST-MAPDSA antes e após irradiação por diferentes tempos (1, 5 e 15 min). Energia de excitação: 103,5 eV.

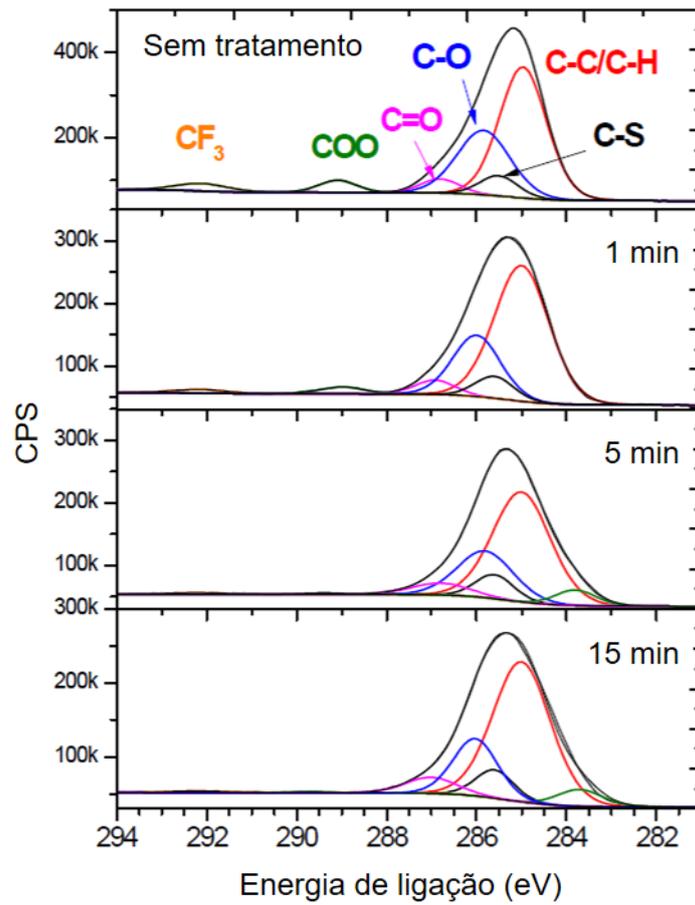


Fig. A 6. Espectros de XPS de alta resolução do C 1s antes e após o tratamento do fotorresistente MAPDST\_MAPDSA, irradiados a 103,5 eV por 1, 5 e 15 min.

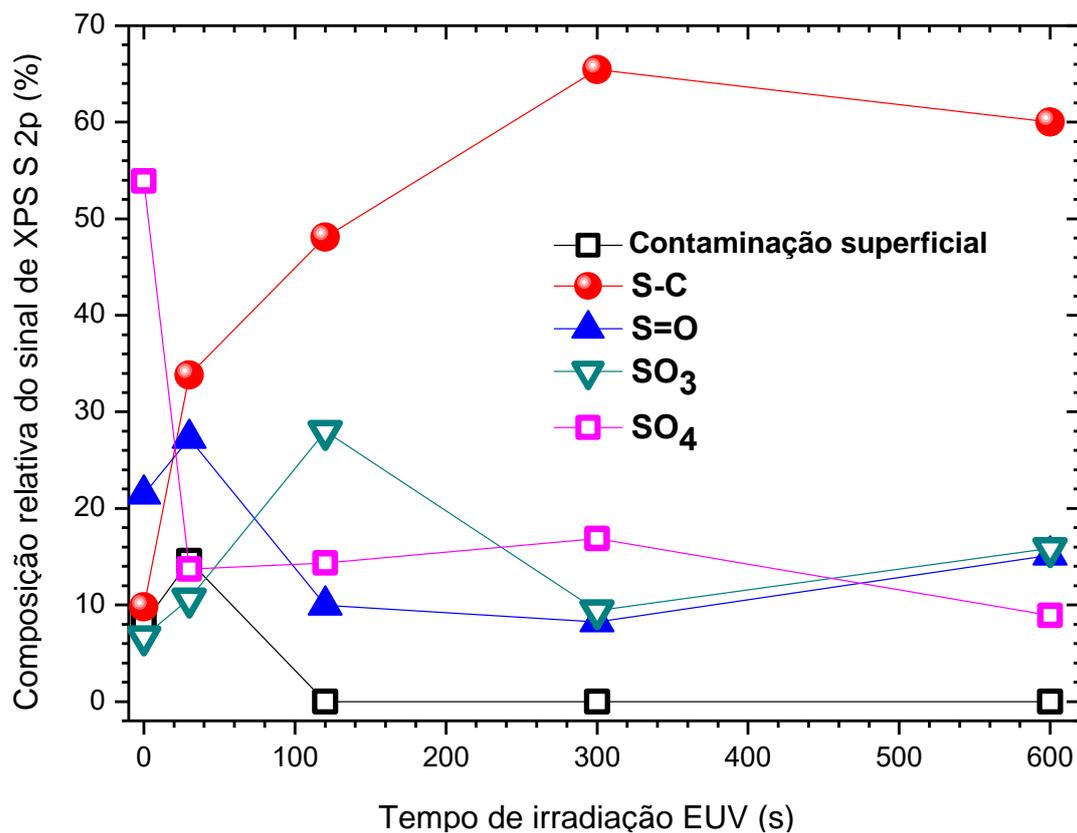


Fig. A 7. Dependência da espécie S 2p dos filmes de MAPDST-co-ADSM antes e após irradiação EUV a 103,5 eV em diferentes tempos de tratamento. Dados obtidos a partir dos espectros de alta resolução de XPS do S 2p. Após irradiação, os filmes foram expostos a atmosfera oxidante.

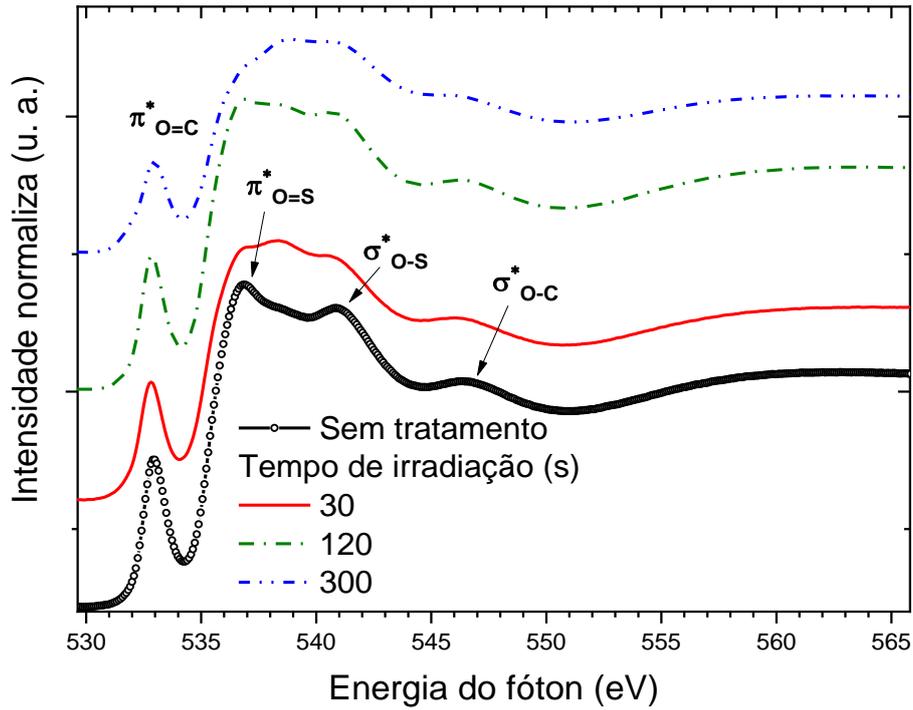


Fig. A 8. Espectros de NEXAFS da borda K do oxigênio antes e após tratamento a 103,5 eV em diferentes tempos de tratamento dos filmes de MAPDST-co-ADSM. Após irradiação, os filmes foram exposto a atmosfera oxidante. O sinal de mais baixa energia corresponde a transição O 1s (O=C)  $\rightarrow$   $\pi^*_{O=C}$  e a segunda transição pode envolver a transição O 1s (SO<sub>3</sub>)  $\rightarrow$   $\pi^*_{O=S}$ <sup>304</sup>. Os sinais de elevada energia, em torno de 540 e 545 eV, podem ser atribuídos às transições O 1s (SO<sub>3</sub>)  $\rightarrow$   $\sigma^*_{O-S}$  e O 1s (O=C)  $\rightarrow$   $\sigma^*_{O-C}$ , respectivamente<sup>304</sup>.

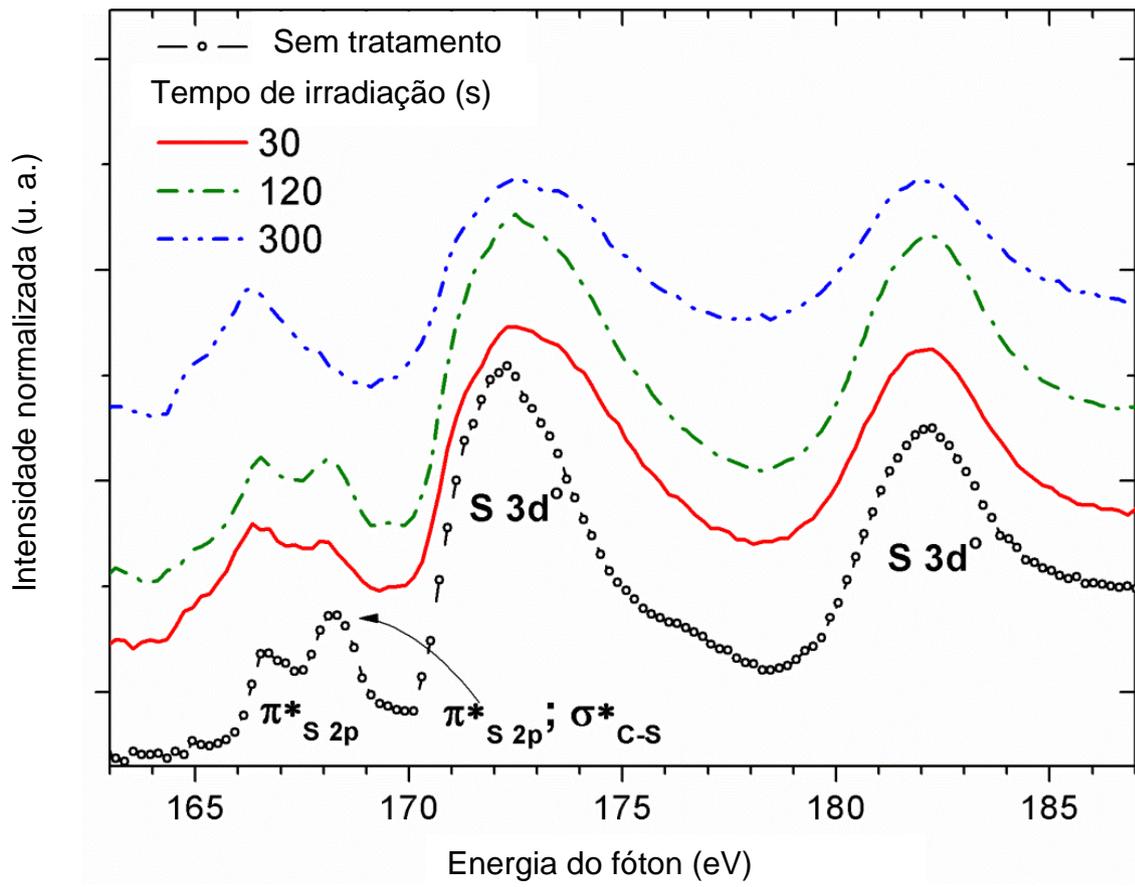


Fig. A 9. Espectros de NEXAFS da borda L do enxofre dos filmes de MAPDST-co-ADSM antes e após irradiação a 103,5 eV.

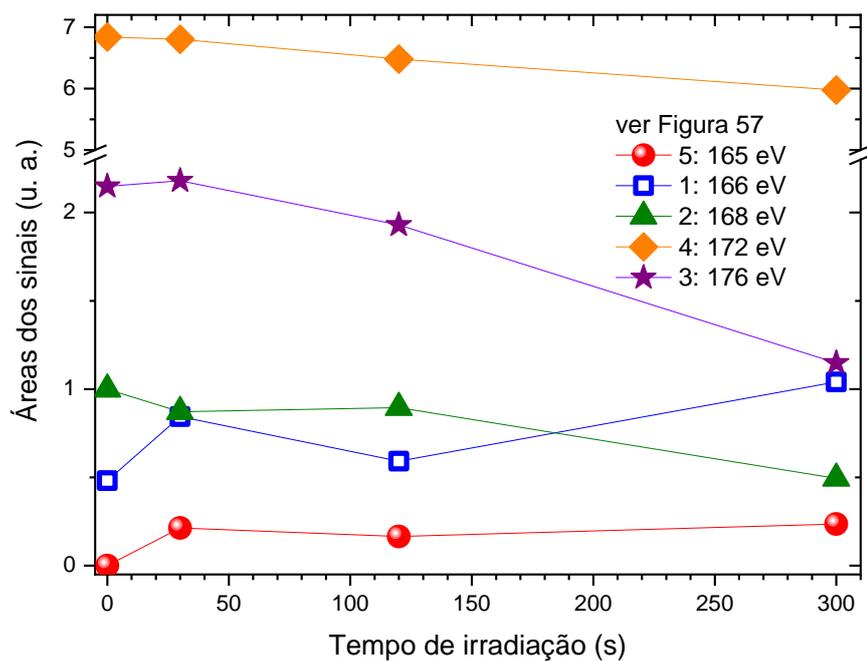


Fig. A 10. Dependência dos componentes dos espectros NEXAFS da borda L do enxofre dos filmes MAPDST-co-ADSM antes e após irradiação à 103,5 eV. O fitting foi realizado por meio do software ATHENA.



## Permanent hydrophilic modification of polypropylene and poly(vinyl alcohol) films by vacuum ultraviolet radiation

Guilherme Kretzmann Belmonte<sup>a</sup>, German Charles<sup>b</sup>, Miriam Cristina Strumia<sup>c</sup>, Daniel Eduardo Weibel<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Avenida Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

<sup>b</sup> Centro de Química Aplicada (CEQUIMAP), Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Haya de la Torre y Medina Allende, Edificio de Ciencias II, Ciudad Universitaria, Córdoba 5000, Argentina

<sup>c</sup> Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, IPQA-Conicet, Haya de la Torre y Medina Allende, Edificio de Ciencias II, Ciudad Universitaria, Córdoba 5000, Argentina

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 19 January 2016

Received in revised form 11 April 2016

Accepted 14 April 2016

Available online 16 April 2016

#### Keywords:

Polypropylene  
Poly(vinyl alcohol)  
Vacuum ultraviolet  
Hydrophilic  
Grafting  
Surface  
Styrene

### ABSTRACT

Polypropylene (PP) and Poly(vinyl alcohol) (PVA) both synthetic polymers but one of them biodegradable, were surface modified by vacuum ultraviolet (VUV) irradiation. After VUV irradiation in an inert nitrogen atmosphere, the films were exposed to oxygen gas. The treated films were characterized by water contact angle measurements (WCA), optical profilometry, FTIR-ATR, XPS, UPS and NEXAFS techniques. PP and PVA VUV-treated films reached superhydrophilic conditions (WCAs < 10°) in about 30 min of irradiation under our experimental conditions. It was observed that when the WCAs reached about 35–40° the hydrophilicity was permanent in both polymers. These results contrasted with typical plasma treatments where a rapid hydrophobic recovery with aging time is usually observed. UPS and XPS data showed the presence of new functionalities on the PP and PVA surfaces that were assigned to C=O, C–O, C–O and C=C functional groups. Finally, grafting of styrene (ST) as a typical monomer was tested on PP films. It was confirmed that only in the VUV irradiated region an efficient grafting of ST or polymerized ST was found. Outside the irradiated regions no ST grafted was observed. Our results showed the potential use of VUV treatment for surface modification and processing of polymers which lack chromophores in the UV region.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Polypropylene (PP) is a commodity and thermoplastic polymer widely used in the industry and daily life. PP shows excellent mechanical properties and a high adaptability to complicated structures and in consequence it is used in a broad range of applications. However, this polymer has important disadvantages in the fields of coatings, printings, paints and metallization because PP has low wettability due to its hydrophobic surface properties [1]. For this reason PP films need enhancement of the wettability and adhesive properties and therefore additional treatments are required to increase the surface free energy.

Recently the use of polymers, such as PP has been a matter of concern in relation to environmental problems associated with synthetic polymers pollution and efforts have been carried out to find

mechanisms to degrade those types of plastics [2]. On the contrary, Poly(vinyl alcohol) (PVA) is a biodegradable synthetic polymer, relatively harmless [3] and it is used in packaging applications, agriculture and a wide range of industrial fields due to its excellent mechanical and optical properties. PVA has also been used as a biomaterial in tissue engineering applications [4,5]. However, some aspects must be enhanced in PVA, such as the high cost of synthesis and low biodegradation rate [6]. PVA and similar biodegradable polymers present in many cases relatively low surface free energy which will determine low cellular adhesion and degradation rates [7–9].

PP and PVA lack of a UV chromophore and a simple UV photochemical treatment cannot be used. The surface properties of synthetic and biodegradable polymer are usually modified by different techniques, such as: plasma treatment [1,10,11], plasma polymerization [12–14], corona-discharge [15], grafting [16], graft co-polymerization [17] and nuclear radiation [18,19]. Dry techniques as low power radio-frequency (RF)-plasma treatments have been extensively used to improve the surface properties of polymer

\* Corresponding author.

E-mail address: [danielw@iq.ufrgs.br](mailto:danielw@iq.ufrgs.br) (D.E. Weibel).



## EUV photofragmentation study of hybrid nonchemically amplified resists containing antimony as an absorption enhancer†

Cleverson Alves da Silva Moura,<sup>a</sup> Guilherme Kretzmann Belmonte,<sup>a</sup> Pulikanti Guruprasad Reddy,<sup>b</sup> Kenneth E. Gonslaves<sup>c,b</sup> and Daniel Eduardo Weibel<sup>b,\*</sup>

A detailed investigation to understand the mechanism of the resist action at a fundamental level is essential for future Extreme Ultraviolet Lithography (EUVL) resists. The photodynamics study of a newly developed hybrid nonchemically amplified 2.15%–MAP6SA–MAP6ST resist using synchrotron radiation excitation at 103.5 eV (12 nm) is presented. Antimony was incorporated in the resist as a heavy metal absorption center in the form of antimonate (2.15%). The results showed the fast decomposition rate of the radiation sensitive sulfonium triflate. HR-XPS and sulfur L-NEXAFS spectra of the copolymer films revealed that after irradiation the Ar–S<sup>+</sup>–(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sulfonium group bonded to the phenyl ring resisted the EUV excitation. Those results confirmed the polarity switching mechanism from hydrophilic sulfonium triflates to hydrophobic aromatic sulfides obtained in previous results. The inorganic component SbF<sub>6</sub><sup>−</sup> included in the resist formulations as an EUV absorption enhancer was particularly illustrative of the photofragmentation process. F 1s and O 1s HR-XPS spectra showed that fluorine remains linked to the antimony, even after 15 min of irradiation. A change of the antimony oxidation state was also observed with an increase in irradiation time. The presence of the heavy metal may control the high energy deposited on the resist which finally led to very well resolved 20 nm isolated line patterns by EUVL. The 10 times improved sensitivity compared with previous poly-MAP6ST resists studied in the past showed the potential of this class of hybrid resists for next generation semiconductor industry applications.

Received 30th November 2017

Accepted 11th March 2018

DOI: 10.1039/c7ra12934c

rsc.li/rsc-advances

## 1 Introduction

As the potential of extreme ultraviolet lithography (EUVL) is extended beyond the 10 nm range and below,<sup>1</sup> it is clear that a shift in resist design is paramount.<sup>2–4</sup> The concepts to be considered, among others, include essentially non-chemically amplified resists (n-CARs) and hybrids.<sup>5–12</sup> The design paradigm has to incorporate the basic principles of conventional resists superimposed with the specific requirements of EUVL for attaining the lower nodes.<sup>13–18</sup> The interaction of the resist thin films with high energy EUV photons (13.5 nm) is a very complex process triggered by EUV radiation that breaks the chemical bonds and simultaneously produces ablation and a high yield of secondary electrons.<sup>19,20</sup> This results in degassing

which causes chemical and morphological changes in the resist surface. One of the key challenges in EUVL is simultaneously meeting resist performance targets like sensitivity, resolution, etch resistance, and line edge roughness (LER).<sup>21</sup> Therefore, photons in EUVL produce unique challenges that need detailed investigation via a proper light source and complementary *in situ* sensitive analytical techniques.

A recent review on electron beam lithography summarizes the new developments in resists and classifies them according to their various functions, merits and chemical compositions.<sup>22</sup> Actual polymer films for next generation lithography have poor EUV absorption cross sections; low etch resistance and low performance for high resolution patterning. In this sense, organic/inorganic hybrid photoresists have received attention in recent years due to their combined functionalities arising from both inorganic and organic components. It has been shown that the incorporation of inorganic units such as metals or metal nanoparticles (NPs) give to the organic photoresists a higher etch resistance with simultaneous increase of the absorption cross section in the EUV region.<sup>23</sup> For example, new designs for EUV resists based on organometallic carboxylates containing antimony, bismuth, tin or tellurium were prepared with the objective to use the high EUV optical density of the

<sup>a</sup>Department of Chemical Physics, Chemical Institute, UFPA, Porto Alegre, 91501-970 RS, Brazil. E-mail: daniedu@iq.ufpa.br

<sup>b</sup>School of Basic Sciences, Indian Institute of Technology Mandi, Mandi – 175001, Himachal Pradesh, India

† Electronic supplementary information (ESI) available: XPS C 1s and wide scan spectra of pristine hybrid n-CAR resist 2.15%–MAP6SA–MAP6ST thin film and irradiated at 103.5 eV for 1, 5 and 15 min. See DOI: 10.1039/c7ra12934c

‡ These authors contributed equally.



## EUV photofragmentation and oxidation of a polyarylene – Sulfonium resist: XPS and NEXAFS study



Guilherme Kretzmann Belmonte<sup>a,1</sup>, Cleverson Alves da Silva Moura<sup>a,1</sup>, Pulikanti Guruprasad Reddy<sup>b</sup>, Kenneth E. Gonsalves<sup>b</sup>, Daniel Eduardo Weibel<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Physics, Chemical Institute, UFRGS, Porto Alegre, 91501-970, RS, Brazil

<sup>b</sup> School of Basic Sciences, Indian Institute of Technology Mandi, Mandi, 175001, Himachal Pradesh, India

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Extreme UV

Polyarylene – sulfonium

Synchrotron radiation

NEXAFS, XPS

Mechanism

### ABSTRACT

Secondary electrons play a vital role in Extreme Ultraviolet Lithography (EUVL). However, the mechanisms and chemical reactions after photon absorption in this high energy region only recently have been studied in more detail. The present work is an attempt to obtain more information about the photofragmentation process when EUV radiation is used in polymers. EUV irradiation on a non-chemically amplified resist (non-CAR), poly[methyl (4-(*p*-phenyl thio) - phenyl) - sulfonium trifluoromethanesulfonate] (PAS), was studied using monochromatic synchrotron radiation at 103.5 eV of excitation energy. XPS and NEXAFS spectroscopy were used to follow the surface chemical changes after the samples were irradiated and oxidized. The results showed the fast desorption of the sensitive sulfonium triflate with important rearrangements that kept the sulfur contents and polymer backbone with minor changes. This was confirmed by the detection of new S–C and S–S signals after irradiation. New carbonyl signals were also detected and it was also observed that the aromatic rings resisted the irradiation of EUV photons. The photofragmentation process showed a different mechanism in relation with similar resists that we have studied in the past. Angle resolved-NEXAFS results and semiempirical calculations showed that the PAS film adopted a random configuration in relation to the Si(1 00) plane. It may allow a strong interaction after EUV irradiation between the excited species or radicals formed and the polymer chains favoring rearrangement reactions. The present investigation shows the need to understand the photochemical mechanisms under EUV photon excitations which are different to UV light. This knowledge may lead to prepare better resist formulations for EUVL. Based on our finding a simple mechanism was proposed.

### 1. Introduction

Remarkable progress has been made in the last decades in the miniaturization and performance enhancement of semiconductor devices. However, with the move from 193 nm-lithography to 13.5 nm (Extreme Ultraviolet Lithography, EUVL) and the feature dimensions approaching the sub 10 nm ranges, the industry is facing new severe challenges. For example, the semiconductor industry presents a technology roadmap of the necessary key components for 2024 [1]. In this technology roadmap the node dimension is approaching to 2.5 nm, which is close to a typical size of many polymer monomers. Photons in the EUV region carry enough energy to break not only the chemical bonds of the polymers, but to produce ablation and high yield of secondary electrons [2,3]. Understanding the energy dissipation processes after photon absorption will need mechanistic studies at a molecular level to know the dynamic of the reactions. It would allow the progress

in the miniaturization of the integrated circuits (IC) below 3–5 nm.

Several recent reviews have addressed the state of the art and challenges in EUVL and it was recognized that satisfy simultaneously sensitivity, resolution, low edge roughness (LER) and line-width roughness (LWR) is still a challenge. [1,3–10]. The progress made in diverse aspect of the EUVL process, such as optic and image techniques [4,5], plasma sources [6], resists materials and patterning [1,9–11] and mechanisms involved after absorption of EUV photons [7] was carefully reviewed. The trade-off among these parameters is still the major concern in the area of photoresists development and efforts are being directed to eliminate these trade-offs with the development of highly efficient resists.

In spite the above reviews have recognized the importance to understand the complex processes that occur after EUV absorption, only a few references on mechanistic studies were included in those publications. Even the excellent review by Li, L. et al. [1] presents only a few

\* Corresponding author.

E-mail address: [danielw@iq.ufrgs.br](mailto:danielw@iq.ufrgs.br) (D.E. Weibel).

<sup>1</sup> These authors contributed equally to this work.

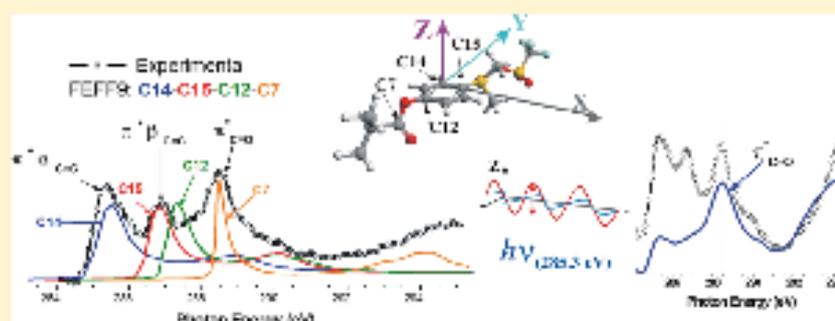
# Polarization Dependence in the Carbon K-Edge Photofragmentation of MAPDST Photoresist: An Experimental and Theoretical Study

Cleverson A. S. Moura,<sup>†</sup> Guilherme K. Belmonte,<sup>†</sup> Maximiliano Segala,<sup>†</sup> Kenneth E. Gonsalves,<sup>‡</sup> and Daniel E. Weibel<sup>\*†</sup>

<sup>†</sup>Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

<sup>‡</sup>School of Basic Sciences, Indian Institute of Technology Mandi, 175001 Mandi, Himachal Pradesh, India

## Supporting Information



**ABSTRACT:** The use of tunable soft X-rays from synchrotron radiation (SR) opens the possibility of inducing selective chemical bond scission because of its high localization in a chemical bond. The selective fragmentation of a potential extreme ultraviolet resist, poly(4-(methacryloyloxy) phenyldimethylsulfoniumtriflate) (MAPDST), was examined using inner shell-polarized SR excitation. Selective bond dissociation processes were studied using a combination of carbon K-edge excitation, angle-resolved irradiation, and near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy. Detailed theoretical calculations carried out with the FEFF9 modeling program allowed the interpretation of all the observed experimental features. NEXAFS results indicated that the aromatic group of the polymer lies parallel to the substrate surface. FEFF9 theoretical calculations confirmed the origin of the splitting of the main C 1s  $\rightarrow \pi^*_{C-C}$  resonances observed. The transition C 1s  $\rightarrow \pi^*_{C-C}$  (285.3 eV) can be associated with the four internal carbons of the aromatic ring. The transition C 1s  $\rightarrow \pi^*_{C-O}$  (286.9 eV) was assigned to the carbon atoms attached to the oxygen and sulfur atoms. According to the theoretical calculations, the origin of the splitting is due to the different absolute energy of C 1s. The results showed a strong selective dissociation effect when the excitation energy was tuned to the C 1s  $\rightarrow \pi^*_{C-C}$  transition and the electric field vector of the photon was perpendicular to the substrate plane (grazing angle). On the contrary, other transitions were in general less affected. When the SR irradiation angle changed from grazing to normal incidence, the intensity of the C 1s  $\rightarrow \pi^*_{C-C}$  transitions was almost unaffected by 285.3 eV photons. The experimental results suggest that site-specific core excitation combined with the direction of the electric field vector of the incidence SR can efficiently control the localization of the photon energy to produce selective bond dissociation in MAPDST thin films. The results presented here can also be useful to guide new processing lithographic methods for extreme ultraviolet lithography using the polarization properties of light in ordered polymeric thin films.

## 1. INTRODUCTION

Polymers were important objects of study using synchrotron radiation (SR) to understand X-ray radiation damage and the changes in their surface properties after irradiation. For example, poly(tetrafluoroethylene),<sup>1,2</sup> poly(vinylidene fluoride),<sup>3</sup> poly(butylene terephthalate),<sup>4</sup> poly(ethylene terephthalate),<sup>4,5</sup> and many other polymers were investigated in the past. Coffey et al. have carried out a systematic study of radiation damage to know the physical and chemical effects of soft X-ray irradiation, just above the C 1s binding energy, in several polymers.<sup>6</sup>

The excellent properties of SR have encouraged researchers in the past to also look for selective bond dissociation in

molecules and polymers. In particular, photon-stimulated ion desorption (PSID) studies combined with time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS) and near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy have been used to search for highly specific chemical bond scission using core-level photoexcitation.<sup>7–13</sup> The so-called “molecular knife or molecular scissor” effect was proposed where the localized energy in a particular core excitation would lead to selective molecular bond-breaking.<sup>11,14</sup> SR-selective photofragmentation

Received: July 28, 2018

Revised: November 15, 2018

Published: November 26, 2018

