

REATOR PARA PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE MATERIAIS ORGÂNICOS POR POLIMERIZAÇÃO A PLASMA VIA DESCARGA CC

P.R.P. Barreto, R.A. Stempniak, H.S. Maciel
Departamento de Física - ITA/CTA
ITA - Instituto Tecnológico de Aeronáutica
CTA - Centro Técnico Aeroespacial
12228-900 - São José dos Campos - SP

RESUMO

Apresentam-se o projeto e detalhes de construção de um equipamento para produção de filmes finos de polímeros por polimerização por plasma via descarga CC. Com o auxílio de sondas eletrostáticas sondas de Langmuir determinou-se a região operacional para polimerização e alguns parâmetros básicos do plasma tais como: temperatura de elétrons; densidade de elétrons e comprimento de Debye. Foram obtidos filmes finos a partir da polimerização de acetileno comercial, os quais foram caracterizados opticamente: índice de refração; coeficiente de absorção; espectros de transmissão na região visível e infravermelho. Discutem-se os problemas de estabilidade de operação da descarga e comentam-se os resultados preliminares da caracterização dos filmes obtidos.

1. INTRODUÇÃO

Desde o século passado, têm sido feitas pesquisas sobre descargas elétricas em gases. Dentre as inúmeras aplicações de descargas elétricas podemos citar a de polimerização por plasma, que consiste na formação de filmes finos de polímeros na presença de gases ionizados.^{1,2}

Filmes finos orgânicos, têm apresentado um papel importante no desenvolvimento da óptica, e, principalmente, da óptica integrada, pois apresentam baixa perda óptica longitudinal (menor de 0,1dB/cm) e permitem a incorporação de dopantes.³ Como exemplo de aplicações, têm-se: guias de onda planares; laser DFB; acopladores direcionais; camadas protetoras (resistentes à abrasão e ao ataque químico); camadas antirefletoras.^{1,3}

A polimerização por plasma é também um processo útil para a formação de novos materiais, os quais apresentam muitas diferenças em relação aos polímeros convencionais (obtidos a partir da polimerização química convencional, adição e condensação) e à maioria dos materiais inorgânicos. Este método não se limita somente à formação de compostos orgânicos mas também permite produzir compostos metálicos e inorgânicos.¹ Através desta técnica também é possível formar uma poeira não aderente e também óleos.⁵

Filmes de polímeros obtidos via plasma têm propriedades distintas em comparação com os filmes de polímeros con-

vencionais: são uniformes, livres de poros, apresentam estruturas altamente entrelaçadas, boa adesão ao substrato, baixa constante dielétrica, excelente resistência ao ataque químico e podem ser obtidos numa ampla faixa de espessuras.⁴

A vantagem da formação de polímeros por plasma, sob a ação de descargas luminescentes ("glow") de gases orgânicos reside no fato que parte das moléculas do material de partida passam à fase de plasma e se depositam como polímeros sólidos. A partir da década de 40 passou-se a fazer um estudo sistemático desse método de polimerização e várias aplicações técnicas foram propostas, sendo que a partir de 1970 o processo passou a ser utilizado na obtenção de revestimento para aplicações ópticas.⁴

Admite-se hoje que existem dois tipos de mecanismos de polimerização por plasma: o primeiro, a polimerização via indução por plasma e o segundo, a polimerização via estado de plasma.

Na polimerização via indução por plasma a transformação do monômero ocorre pela reação de espécies ativadas pela descarga gasosa. Para que este tipo de polimerização ocorra é necessário que o gás de partida possua estrutura polimerizável com ligações duplas ou triplas. Nesse caso, a estrutura do monômero é conservada no polímero.

A polimerização via estado de plasma é um processo atômico, no qual espécies reativas são geradas pelo impacto de elétrons e/ou colisões de íons/átomos de alta energia produzidas no plasma. Para a formação de monômeros reativos neste processo o gás de partida não necessita ser quimicamente insaturado. Como consequência a estrutura molecular final do polímero pode ser diferente daquela do gás original.

Uma diferença característica do mecanismo via estado de plasma é que polímeros intermediários gasosos são formados como resultado da reação no plasma, mas esses subprodutos gasosos não são incorporados aos polímeros. Na polimerização via indução por plasma, isso não ocorre porque o processo utiliza a estrutura polimerizável.

Supõe-se, hoje, que a polimerização via plasma é geralmente uma combinação dos mecanismos via indução e via

estado de plasma. O mecanismo predominante na formação de polímero depende não somente da estrutura química do material de partida, mas, também, das condições da descarga.

2. APARATO EXPERIMENTAL

O aparato experimental construído e montado no Departamento de Física do ITA/CTA, é mostrado esquematicamente na figura 1. O sistema consta de uma câmara de vácuo tipo campânula de vidro pirex; medidores de pressão tipo pirani e ionização; bombas de vácuo (mecânica e difusora); válvulas agulhas; armadilhas de vapores de óleo e de nitrogênio líquido; catodo e fonte de alta tensão. Na base suporte do sistema, anodo, fica apoiado o porta amostra que consiste de uma base circular apoiada por meio de três pés. Na parte central são colocados os substratos.

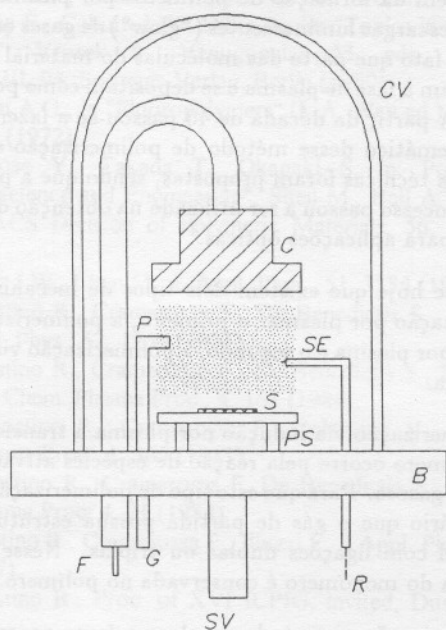


Figura 1. Aparato experimental para polimerização por plasma, onde: B - base da câmara; C - catodo; CV - câmara de vácuo; F - fonte CC de alta tensão; G - entrada de gases; P - plasma; PS - porta substrato; R - registrador gráfico; S - substrato; SE - sonda eletrostática; SV - sistema de vácuo.

3. CARACTERIZAÇÃO DO REATOR

A caracterização do reator envolveu duas etapas distintas, a primeira foi a determinação da região operacional do sistema e a segunda foi a determinação dos parâmetros de plasma.

3.1. Determinação da Região Operacional do Sistema

Investigou-se o comportamento da descarga através do levantamento das curvas de corrente em função da tensão da descarga para diversas pressões dentro do reator. Estas curvas foram feitas tanto para um gás inerte, argônio, como para um gás monômero, acetileno.

As figuras 2 e 3 mostram o comportamento da descarga para argônio e acetileno, respectivamente.

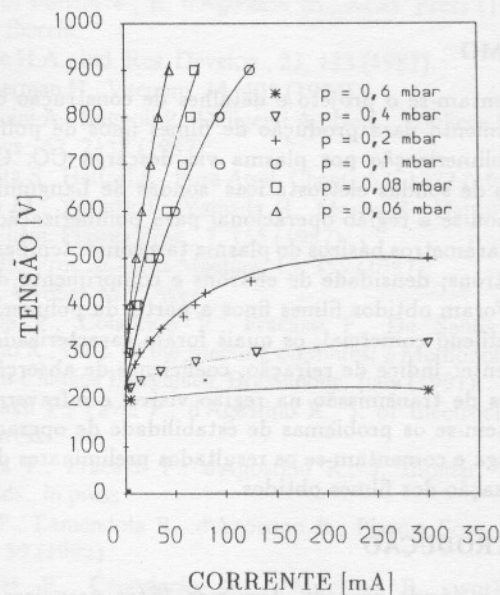


Figura 2. Curvas características da descarga para diferentes pressões de argônio.

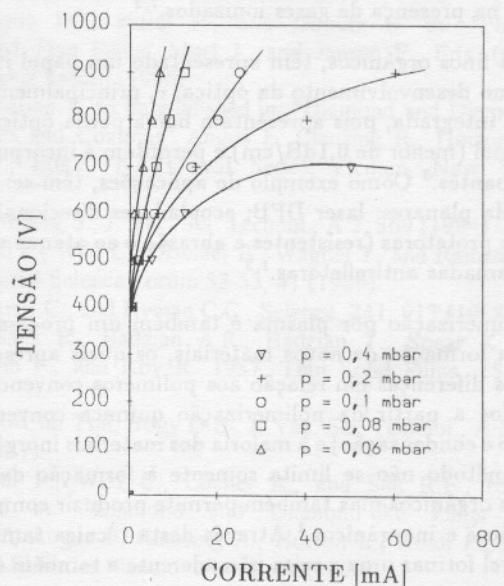


Figura 3. Curva característica da descarga para diferentes pressões de acetileno.

Para pressões inferiores a 0,08mbar, a descarga tem as características adequadas ao processo de pulverização catódica ("sputtering"): altas tensões; pequenas variações de corrente e longo caminho livre médio de íons.

O limite não operacional do sistema é obtido para pressões superiores a 0,6mbar, onde a blindagem do catodo perde sua função, manter somente plasma entre anodo e catodo, pois, começa a ocorrer descarga entre o corpo do catodo e sua blindagem. A descarga torna-se instável devido à ocorrência de centelhas e arcos intermitentes.

A região operacional para polimerização fica compreendida para pressões entre 0,08mbar e 0,4mbar e tensões entre 500V e 800V.

3.2. Determinação dos Parâmetros de Plasma

Uma técnica bastante empregada para medidas em plasmas, é a da sonda eletrostática, ou sonda de Langmuir, com a qual se pode determinar: densidade de elétrons, temperatura de elétrons, comprimento de Debye e outras grandezas.

A sonda é basicamente um condutor elétrico que neste caso tem geometria cilíndrica com área de $5,02 \times 10^{-6} \text{ m}^2$. A sonda tem a finalidade de coletar íons e/ou elétrons produzindo um fluxo de corrente que é conduzido a um circuito externo, como mostra a figura 4. O potencial de referência é o potencial de um eletrodo ou da própria câmara metálica ou placa base a qual está aterrada.

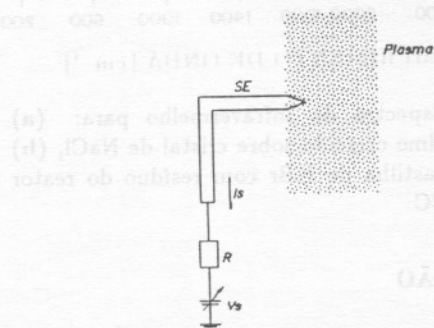


Figura 4. Circuito elétrico da sonda, onde: Is - corrente de sonda; R - resistência; SE - sonda eletrostática; Vs - fonte de varredura de tensão da sonda.

A caracterização do reator com sondas eletrostáticas foi feita somente com a descarga em argônio. Em gases monômeros as técnicas empregadas para diagnóstico são muito mais elaboradas e também os filmes que podem ser depositados sobre a sonda causam dificuldades de interpretação da curva característica e consequentemente, podem conduzir a resultados errôneos.⁶⁻⁸ Uma curva característica típica é mostrada na figura 5.

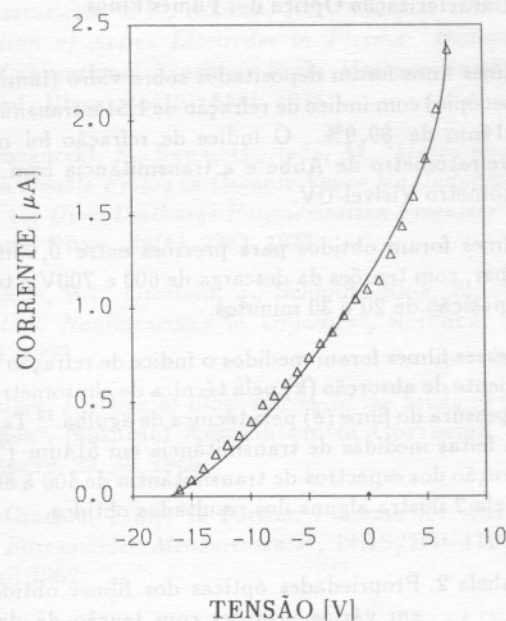


Figura 5. Curva característica: corrente em função da tensão da sonda, para pressão de 0,2mbar, tensão da descarga de 375V, corrente da descarga de 75mA, com argônio.

Dentro da região operacional, foram escolhidas 4 pressões diferentes (0,08mbar, 0,1mbar, 0,2mbar e 0,4mbar), para a obtenção dos parâmetros de plasma (tabela 1).

Tabela 1. Parâmetros de Plasma.

p [mbar]	V _d [V]	I _d [mA]	T _e [eV]	n _e [10 ¹² m ⁻³]	λ _d [10 ⁻⁴ m]
0,08	600	19	2,7	0,8	3,0
0,1	500	21	1,6	1,2	2,0
0,2	375	70	2,0	5,2	1,6
0,4	300	78	3,2	2,5	2,5

onde: p: pressão, V_d: tensão da descarga, I_d: corrente da descarga, T_e: temperatura de elétrons, n_e: densidade de elétrons, λ_d: comprimento de Debye.

4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

Os resultados estão divididos em duas partes. A primeira é quanto a caracterização óptica dos filmes finos de poliacetileno. A segunda é a análise dos espectros de infravermelho de pastilhas de poliacetileno com brometo de potássio (KBr) e de poliacetileno crescido sobre substrato de cloreto de sódio (NaCl). Os filmes foram obtidos a partir acetileno comercial com pureza mínima de 99,5%.

4.1. Caracterização Óptica dos Filmes Finos

Os filmes finos foram depositados sobre vidro (lâminas de microscópio) com índice de refração de 1,51 e transmitância em 514nm de 89,9%. O índice de refração foi medido pelo refratômetro de Abbe e a transmitância com espectrofotômetro Visível-UV.

Os filmes foram obtidos para pressões entre 0,08mbar e 0,4mbar, com tensões da descarga de 600 e 700V e tempos de deposição de 20 e 30 minutos.

Para esses filmes foram medidos o índice de refração (n_f) e coeficiente de absorção (k) pela técnica de elipsometria¹⁰⁻¹² e a espessura do filme (e) pela técnica de agulha.¹² Também foram feitas medidas de transmitância em 514nm (%T) e a obtenção dos espectros de transmitância de 400 à 800nm. A tabela 2 ilustra alguns dos resultados obtidos.

Tabela 2. Propriedades ópticas dos filmes obtidos em várias pressões com tensão da descarga 700V, tempos de crescimento de 20 minutos.

p [mbar]	%T	e [nm]	n_f	k [10 ⁻²]
0,08	84,2	155	2,3	3,0
0,08	81,3	155	2,3	2,1
0,1	89,8	180	2,0	-
0,1	88,9	180	2,0	-
0,2	74,8	165	2,1	2,4

A figura 6 ilustra o espectro de transmissão na região visível para os filmes da tabela 2, e pode-se observar a absorção destes filmes.

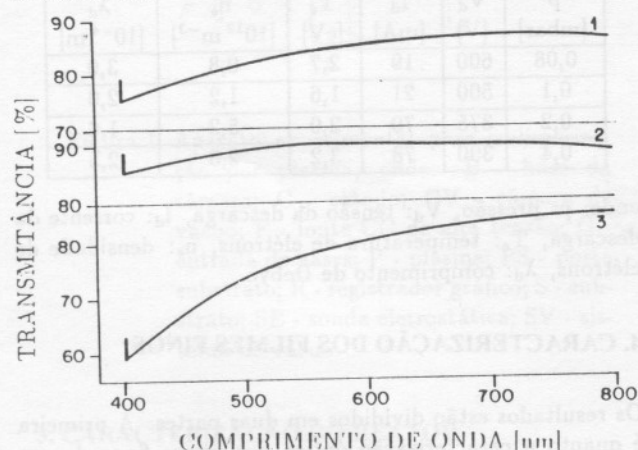


Figura 6. Espectro de transmissão no visível para filmes produzidos com tensão de 700V, tempo de duração da descarga de 20 minutos e pressões de 0,08(1), 0,1(2), 0,2(3).

4.2. Caracterização Via Espectroscopia de Infravermelho

Foram feitas pastilhas com o resíduo de poliacetileno que ficou no reator com brometo de potássio (KBr), e também, foi depositado poliacetileno sobre um cristal de cloreto de sódio (NaCl). A partir das pastilhas e do filme, foram feitos espectros de infravermelho. Estes espectros, conferem com os da literatura^{1,2} para um copolímero de acetileno (C_2H_2), nitrogênio (N_2) e água (H_2O). A figura 7 apresenta dois espectros de infravermelho típicos.

As bandas de absorção mais importantes correspondem a:

2930cm⁻¹: para o estiramento C-H que caracteriza a estrutura polimérica.

1550 e 1385cm⁻¹: para as vibrações de estiramento dos anéis aromáticos que caracterizam a estrutura gráfica.

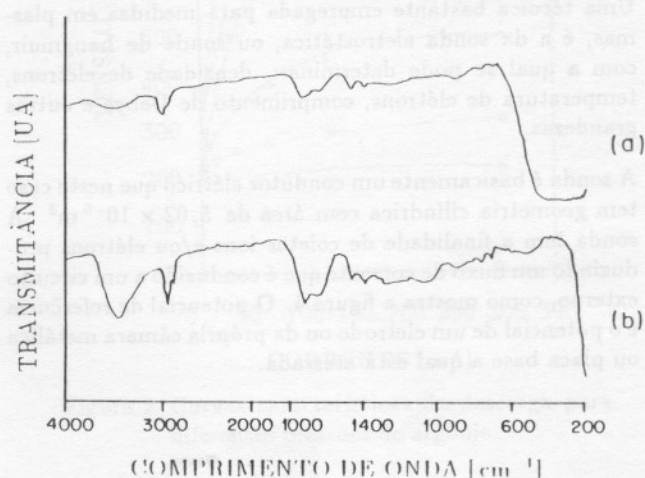


Figura 7. Espectro de Infravermelho para: (a) filme crescido sobre cristal de NaCl, (b) pastilha de KBr com resíduo do reator CC.

5. CONCLUSÃO

Ficou demonstrado, que, a partir de um equipamento simples e de baixo custo, é possível obter filmes de materiais orgânicos via polimerização a plasma.

Foram obtidas curvas de corrente em função da tensão da descarga para um gás inerte (argônio) e para um gás monômero (acetileno) para várias faixas de pressão. Obteve-se os parâmetros de plasma, numa descarga de argônio, com sonda eletrostática os parâmetros típicos são: de temperatura de elétrons na faixa de 2eV e densidade de elétrons na faixa de 10¹² elétrons/m³.

Dentro da região operacional foram crescidos filmes finos a partir do acetileno comercial, os quais foram caracterizados opticamente e através de espectroscopia de infravermelho.

Os filmes obtidos, bem como a sua caracterização ainda são preliminares sendo que estes apresentam algumas características já conhecidas como coloração marrom, absorção na região do visível e espectros de infravermelho que conferem com a literatura.^{1,2}

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Yasuda, H., "Plasma Polymerization", Orlando, Academic Press. Inc., 1985.
- [2] Yasuda, H., "Glow Discharge Polymerization", J.Poly. Sci.: Macromol. Rev., 16,199,1981.
- [3] Ostrowsky, D.B., Vanneste, C., "Thin Films for Integrated Optics", Physics of Thin Films, Nova York, 227, 1978.
- [4] Pulker, H.K., "Coating on Glass", Amsterdam, Elsevier Science Publisher B. V., 1984.
- [5] Boening, H.V., "Plasma Science and Tecnology", Nova York, Cornell University Press, 1982.
- [6] Felts, J., Lopate, E., "Practical Langmuir Probe Measurements in Deposition Plasma", J. Vac. Sci. Technol., A 5(4), 2273, 1987.
- [7] Szuszczewicz, E.P., Holmas, J.C., "Surface Contamination of Active Electrodes in Plasma: Distortion of Conventional Langmuir Probe Measurements", J. Appl. Phys., 46(12), 5134, 1975.
- [8] Yamaguchi, S., Sawa, G., Ieda, M., "Measurements with Double Probes in Organic Vapor for Understanding the Glow-Discharge Polymerization Processes", J. Appl. Phys., 48(6), 2363, 1977.
- [9] Greene, B.I., Orestein, J., Schimith-Rink, S., "All-Optical Nonlinearities in Organics", Science, 247, 679, 1990.
- [10] Kruger, J., "Use of Ellipsometry in the Study of Corrosion", National Association of Corrosion Engineers, 22, 88, 1966.
- [11] McCrackin, F.L., "A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurements", NBS/RP-479/69, abril 1969.
- [12] Feldman, A., Vorburger, T., "Comparison of Optical and Mechanical Methods of Thickness Measurement", Integrated Circuit Metrology, 342, 92, 1982.