

## DEPOSIÇÃO A: PLASMA DE FILMES FINOS DE POLÍMEROS.

Mário A. Bica de Moraes

Instituto de Física "Gleb Wataghin - UNICAMP

Caixa Postal 6165 - 13081 - Campinas, SP.

Filmes finos de polímeros são produzidos através de uma descarga luminescente em gases orgânicos em baixas pressões. Os filmes apresentam um alto grau de uniformidade, boa aderência e propriedades óticas e elétricas relevantes, tendo promissoras aplicações em dispositivos termo e foto-sensíveis, superfícies seletivas, revestimentos anti-corrosão e máscaras de alta resolução para circuitos integrados. Serão apresentados os métodos de deposição de polímeros empregados no Laboratório, incluindo o processo de incorporação de metal nos filmes por técnicas combinadas de polimerização-"sputtering" e polimerização-evaporação. Os resultados de investigações em filmes finos de polímero puro e com metal incorporado, obtidos a partir de alguns gases orgânicos, serão discutidos tendo por base análises de microscopia eletrônica, espectros de transmissão ótica e medidas de condutividade elétrica em função de temperatura.

Filmes finos, polímero, plasma.

## 1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho tratamos de filmes finos de polímeros depositados a partir de uma descarga luminescente em gases orgânicos à baixas pressões. A este processo de deposição damos o nome de polimerização à plasma, sendo que o plasma é resultante da descarga luminescente no gás. A polimerização à plasma é normalmente feita numa câmara de vácuo em que o gás orgânico (monômero) é admitido e bombeado continuamente de modo tal que sua pressão parcial seja constante. Se, por algum método, o plasma for estabelecido dentro da câmara, o resultado é a deposição contínua de um filme de polímero no seu interior. As propriedades do filme depositado irão depender: do tipo de monômero, da pressão e fluxo do

monômero, do grau de ionização do plasma e das condições geométricas da descarga (contornos da região onde se estabelece o plasma e posição dos substratos em relação à mesma).

O processo de polimerização a plasma é bastante complexo e não se tem presentemente um bom entendimento dos vários mecanismos envolvidos na formação do filme de polímero. Mesmo num plasma de um gás orgânico tão simples como o metano existe uma variedade muito grande de radicais livres presentes e um número maior ainda de possibilidades de reações químicas que poderiam levar a um aumento gradativo da cadeia carbônica, ou seja, conduzir à polimerização. Entre os vários mecanismos, aquele de fragmentação da cadeia carbônica e posterior união de radicais formados por esse processo, não parece ser o mais provável. Neste caso ocorreria um círculo vicioso de fragmentação e recombinação, o que aparentemente não levaria à polimerização. Uma forte possibilidade para o aumento da cadeia carbônica são as reações de de-hidrogenação: as moléculas que dariam origem ao polímero teriam a sua cadeia gradativamente aumentada através de uma sequência de reações em que a perda de um átomo de hidrogênio se alteraria com a incorporação de outro radical orgânico em seu lugar. Uma indicação positiva de que este mecanismo é importante na polimerização é a grande quantidade de átomos de hidrogênio observada num plasma de um gás orgânico<sup>(1)</sup>.

Além de aderirem muito bem aos substratos e poderem ser obtidos com grande uniformidade, os filmes de polímeros depositados a plasma tem poucos defeitos do tipo falhas ("flaws") e "pinholes". São também bons isolantes e tem constante dielétrica de baixo valor.

Os filmes de polímeros não são em geral atacados por solventes nem ácidos e bases fortes, uma característica que, se por um lado dificulta a sua análise química, por outro lado pode tornar esses materiais muito úteis em aplicações anti-corrosão.

Aos filmes de polímeros podem ser incorporados durante a deposição metais e semicondutores fazendo com que as suas propriedades óticas, elétricas e estruturais variem conforme a quantidade de material incorporados. É justamente neste caso que esses filmes tem sua maior possibilidade de aplicação, como dispositivos termo e foto-sensíveis, elementos supercondutores, eletrofotografia, superfícies seletivas, etc.

## 2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE DEPOSIÇÃO

Vários métodos podem ser empregados para a deposição de filmes de polímeros. Alguns arranjos experimentais empregados no laboratório do autor serão discutidos a seguir.

Um dos métodos mais simples consiste em fazer passar o fluxo do monômero em baixa pressão entre duas placas paralelas entre as quais existe uma alta tensão contínua. O plasma se estabelece entre as duas placas e o polímero se deposita nos substratos, colocados geralmente na placa positiva.

A Fig. 1 representa um sistema em que o plasma é estabelecido no tubo através de dois anéis externos ligados a um gerador de rádio frequência (RF) operando a 13,5 MHz. O monômero é admitido na câmara (tubo) através de uma válvula agulha (VA) que controla o fluxo do gás.

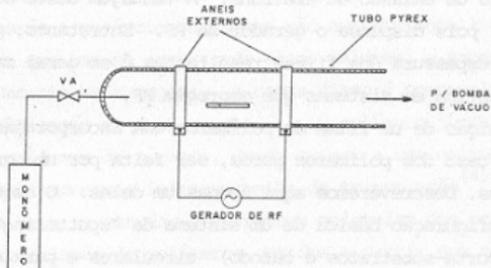


Fig. 1

O emprego de um gerador de RF possibilita um maior grau de ionização do plasma (em relação ao método de corrente contínua) e conseqüentemente uma maior taxa de deposição. Por outro lado, não há deposição de polímero nos eletrodos, o que dispensa as operações periódicas de limpeza dos mesmos, obrigatórias no método de corrente contínua. As taxas de deposição neste caso, para potências da ordem de 100W e pressões de alguns torr podem ser tão elevadas quanto  $1\mu\text{m/s}$ .

Taxas de deposição elevadas também podem ser obtidas por um outro método em que se emprega corrente contínua e um filamento emissor de elétrons. A função dos elétrons emitidos pelo filamento é aumentar o grau de ionização do plasma. Como mostra a Fig. 2, o filamento é posicionado sobre os substratos e polarizado numa alta tensão negativa. O plas-

ma se estabelece entre o filamento e o porta-substratos. Para uma tensão de polarização constante, o grau de ionização pode ser controlado

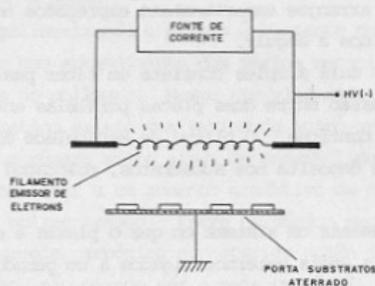


Fig. 2

pela corrente de emissão de elétrons. A vantagem deste sistema é o seu baixo custo, pois dispensa o gerador de RF. Entretanto, por razões geométricas, a espessura dos filmes resultantes é em geral menos uniforme que aquela obtida em sistemas que empregam RF.

A deposição de um filme de polímeros com incorporação de metal, pode, como no caso dos polímeros puros, ser feita por uma grande variedade de métodos. Descreveremos aqui apenas um deles. O esquema da Fig. 3 mostra a configuração básica de um sistema de "sputtering" (2) com dois eletrodos (porta-substratos e cátodo) circulares e paralelos entre os quais se estabelece um plasma de uma mistura de argônio e do monômero a polimerizar. O filme de polímero se deposita então nos substratos ao

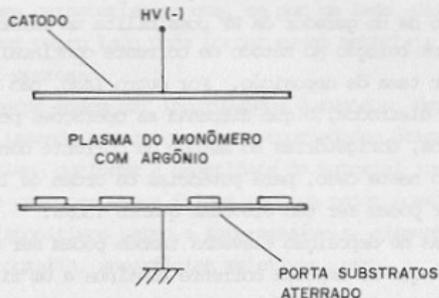


Fig. 3

mesmo tempo em que o metal proveniente do catodo pelo processo de sputtering vai sendo incorporado ao mesmo.

### 3. PROPRIEDADES DE ALGUNS POLÍMEROS

Nesta seção serão discutidas algumas propriedades estruturais, óticas e elétricas de filmes finos de polímeros obtidos a partir de acetileno, benzeno, etano e propano.

Nenhum desses polímeros exhibe picos de difração num difratômetro de raios-X não tendo portanto estrutura cristalina, ou seja, são amorfos. A amorficidade, aliás, é uma característica comum possivelmente a todos os polímeros obtidos a partir de um plasma.

A morfologia superficial dos polímeros entretanto, pode ser investigada por microscopia eletrônica de varredura. Por esta técnica observou-se que o grau de uniformidade da superfície dos filmes é função da potência da descarga do plasma e da pressão do monômero. Para valores baixos da pressão e potência os filmes são extremamente lisos e uniformes. À medida que vai se aumentando esses valores, a superfície se torna progressivamente mais rugosa. A causa disso é possivelmente a polimerização e nucleação na fase gasosa<sup>(3)</sup>. O polímero já se depositaria no substrato na forma de núcleos, dando origem a uma estrutura rugosa.

A espectrofotometria infra-vermelha de transmissão<sup>(4)</sup> é uma importante técnica para se estudar a estrutura molecular dos polímeros. Espectros de transmissão de polímeros obtidos a partir dos quatro monômeros mencionados acima são mostrados na Fig. 4. Sem entrar em detalhes sobre a natureza de cada um dos picos, que correspondem a modos de vibração da estrutura molecular dos polímeros, pode-se concluir que os polímeros obtidos a partir de acetileno, etano e propano são praticamente os mesmos compostos. O espectro do benzeno polimerizado é um tanto diferente. Entretanto os picos correspondem, na sua maior parte, aos picos dos outros três polímeros. Logo, há também uma certa semelhança deste com os demais.

Num processo de polimerização à plasma não é surpreendente que polímeros obtidos a partir de monômeros distintos tenham estrutura molecular semelhante. Devido às altas energias envolvidas no processo, um elevado grau de fragmentação toma lugar no plasma, fazendo com que monômeros distintos deem origem a famílias de fragmentos moleculares muito semelhantes.

A condutividade elétrica dos filmes de polímeros obtidos a partir

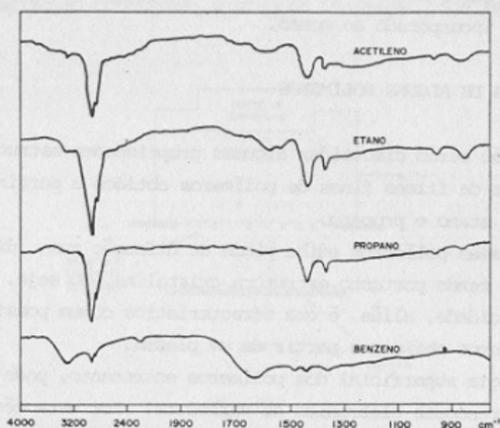


Fig. 4

de plasmas varia acentuadamente com a temperatura<sup>(5)</sup>. A Fig. 5 mostra um gráfico da condutividade em função do inverso da temperatura absoluta para um filme de acetileno polimerizado a plasma. No intervalo de temperatura estudado (290-430K) a condutividade varia dentro de uma ordem de

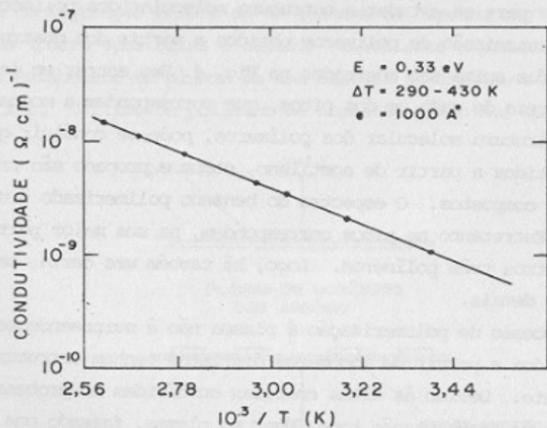


Fig. 5

grandeza. O fato de que os pontos experimentais são ajustados por uma linha reta indica que o processo de condução é termicamente ativado. A energia de ativação medida a partir do gráfico é  $E = 0,33\text{eV}$ .

A análise da estrutura dos filmes de polímero que são depositados juntamente com metais foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão. Em todos os filmes estudados (acetileno polimerizado com cobre, níquel e paládio) foram observadas estruturas do tipo CERMET<sup>(6)</sup> ou seja, uma suspensão de partículas metálicas na matriz isolante do polímero. Foi observado que o diâmetro médio dessas partículas variou entre  $200\text{\AA}$  até  $2000\text{\AA}$ , dependendo da proporção metal/polímero.

Além da incorporação do metal afetar as propriedades óticas, as propriedades elétricas são drasticamente modificadas. Para um filme de acetileno polimerizado, com incorporação de cobre, com espessura de  $1000\text{\AA}$ , a condutividade elétrica foi medida em função da temperatura. Os dados são mostrados no gráfico da Fig. 6. Como pode ser observado por

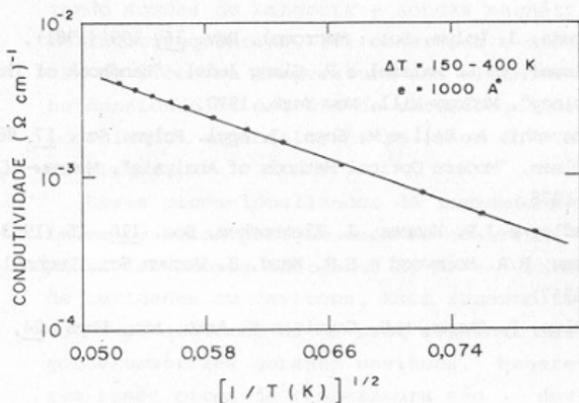


Fig. 6

comparação deste gráfico com o anterior, a condutividade elétrica do acetileno aumentou cerca de 6 ordens de grandeza devido à presença do cobre. A variação da condutividade como sendo linear em  $(1/T)^{1/2}$  indica, segundo a teoria de Abelès<sup>(7)</sup>, que o mecanismo de tunelamento quântico de elétrons de um núcleo metálico para outro está ativo no processo de transporte elétrico neste material. Alguns resultados que obtivemos recente

mente, para filmes de acetileno/paládio, entretanto, mostram uma dependência da temperatura diferente. Este efeito está presentemente sendo investigado.

#### 4. CONCLUSÕES

Foi discutido o processo de polimerização a plasma e alguns métodos de deposição de filmes de polímero desenvolvidos no Laboratório. Foram mostrados alguns resultados experimentais para filmes de polímero depositados a partir de plasma de acetileno, benzeno, etano e propano. Procurou-se mostrar que filmes finos de polímeros (puros ou com incorporação de metal) são materiais com propriedades relevantes que podem ser de grande utilidade em aplicações tecnológicas, além de apresentarem problemas novos em investigação científica.

#### REFERÊNCIAS

1. H. Yasuda, J. Polym. Sci.: Macromol. Rev. 16, 199 (1981).
2. L. Maissel, em L. Maissel e R. Glang (eds), "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill, New York, 1970.
3. H. Kobayashi, A. Bell e M. Shen, J. Appl. Polym. Sci. 17, 885 (1973).
4. E.O. Olsen, "Modern Optical Methods of Analysis", McGraw-Hill, New York, 1975.
5. A. Bradley e J.P. Hammes, J. Electrochem. Soc. 110, 15 (1963).
6. R. Glang, R.A. Holmwood e S.R. Herd, J. Vacuum Sci. Technol. 4, 163 (1967).
7. B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts e Y. Arie, Adv. Phys. 24, 407 (1975).