

FILMES FINOS DE POLÍMEROS FLUORADOS DEPOSITADOS
POR PLASMAS DE MISTURAS DE C_2H_2 e SF_6 .

S.G. Castro^(*), W. Atolino⁽⁺⁾, A. Albarici⁽⁺⁾ e M.A. Bica de Moraes^(*)

(*) Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP
C.P. 6165 - Campinas, SP.

(+) Centro de Pesquisas da Pirelli
Av. Alexandre de Gusmão, 487
09110 - Santo André, SP.

Resumo

Filmes finos de polímeros são obtidos a partir de plasmas de rádio-frequência em misturas de C_2H_2 e SF_6 em proporções variáveis. Os polímeros foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção Infra-vermelha e por Espectroscopia de Foto-elétrons. As análises mostraram que fluor e enxofre foram incorporados aos polímeros em proporções que dependiam da concentração de SF_6 no plasma. Observou-se que a razão entre fluor e enxofre nos polímeros era maior que na molécula de SF_6 .

1. Introdução

Polimerização a plasma é atualmente um processo bem conhecido para a deposição de filmes de polímeros (1,2). Vários estudos de polimerização a plasma tem sido realizados com hidrocarbonetos fluorados tais como CF_4 (3), C_2H_2 (4) e C_2F_6 (5). Um importante aspecto nesses trabalhos é a possibilidade de da obtenção de polímeros com propriedades similares as do politetrafluoretileno (Teflon) que é, como se sabe, um material com um comportamento notável no que se refere a rigidez dielétrica, impermeabilidade e resistência ao ataque químico.

A maioria dos estudos de polimerização a plasma são feitos com plasmas de um só componente (um único gás). Entretanto observou-se que a introdução de outro gás (N_2 , H_2 , O_2 , etc.) no plasma, juntamente com o gás orgânico, modifica sensivelmente o processo de polimerização (6,7). A alta reatividade do plasma pode favorecer a incorporação, na cadeia polimérica, de elementos químicos que não pertençam às moléculas do monômero mas que estejam presentes no plasma. De acordo com essas idéias, é em princípio possível a obtenção de um polímero fluorado a partir de um plasma de uma mistura de gases orgânicos não fluorados e gases inorgânicos fluorados. O método de obtenção e a caracterização de filmes de polímeros fluorados obtidos a partir de plasmas de C_2H_2 e SF_6 são descritos neste trabalho.

2. Detalhes Experimentais

O sistema experimental para a obtenção dos polímeros está esquematizado na Fig. 1. O reator consistia de um tubo Pyrex com 4 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento. O plasma era produzido no tubo através de dois anéis externos distando 7 cm e

conectados a um gerador de radio-frequência de 13,5 MHz e potência máxima de 80 W. Acetileno (pureza 98%) e SF_6 (pureza 99%) eram admitidos no reator através das válvulas V_1 e V_2 . O vácuo no reator era produzido por uma bomba rotativa de dois estágios com velocidade de bombeamento nominal de 9,5 m³/h. A pressão total era lida por um medidor de vácuo tipo Pirani.

As deposições dos filmes de polímero eram feitas numa situação de equilíbrio dinâmico: pressão total constante e bombeamento contínuo.

Os filmes de polímero foram analisados por Espectroscopia Infra-vermelha de Transmissão (EIT) e por Espectroscopia de Foto-elétrons (ESCA). Substratos de KBr e NaCl (análises EIT) e de alumínio (análises ESCA) foram empregados.

3. Resultados e Discussão

Tanto as análises por EIT como por ESCA dos filmes de polímeros produzidos a partir de plasmas das misturas C_2H_2 e SF_6 evidenciam a incorporação de fluor num grau que depende da proporção de SF_6 no plasma.

A Fig. 2 mostra espectros EIT de vários filmes de polímeros sintetizados em nosso sistema experimental com proporções de SF_6 variando entre 0 e 40% na mistura com C_2H_2 . O espectro A (C_2H_2 polimerizado sem SF_6) exibe claramente as bandas de estiramento C-H (2900 cm⁻¹) e as bandas de dobramento C-H (1440 e 1370 cm⁻¹). As bandas largas em 1620 e 3500 cm⁻¹ indicam provavelmente a incorporação de água no polímero, uma vez que água é um contaminante muito comum em plasmas em câmaras de vácuo.

Observa-se nos demais espectros uma diminuição gradativa da banda de estiramento C-H à medida que a concentração de SF_6 aumenta no plasma, tornando-se muito pequena para a concentração de 40% de SF_6 . As bandas de dobramento C-H se comportam de maneira similar. Esses efeitos são inequivocamente interpretados como a substituição de átomos de hidrogênio por átomos de fluor, o que é evidenciado pelo surgimento da banda em 1150 cm⁻¹, característica do estiramento C-F.

A observação de possíveis ligações duplas C=C no acetileno polimerizado puro (espectro A) é dificultada pela banda de dobramento da água (1620 cm⁻¹) que se superpõe a banda de estiramento C=C. Conforme observado (8), num ambiente fluorado, a absorção infra-vermelha da ligação C=C pode

ser deslocada de até $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ em direção a maiores números de onda. O aparecimento de uma banda em 1730 cm^{-1} indica a existência de ligações duplas C=C no polímero fluorado correspondente ao espectro C.

A observação dos polímeros por ESCA permite não só a determinação qualitativa e quantitativa dos elementos químicos presentes na amostra como também verificar a existência de ligações químicas.

Espectros ESCA de alguns polímeros no intervalo de energia de ligação entre 0 e 1000 eV estão representados na Fig. 3. Os espectros correspondem a Teflon (que neste estudo é usado como um padrão de referência) e a dois polímeros fluorados obtidos a partir de plasmas da mistura $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{SF}_6$. Picos de carbono (nível atômico 1s), fluor (nível 1s) e oxigênio (nível 1s) são observados em todos os espectros. Os picos de oxigênio são mais intensos nos espectros B e C possivelmente devido a contaminação por vapor d'água durante o processo de polimerização, conforme discutido anteriormente. O aparecimento dos picos de enxofre (níveis 2s e 2p) é também esperado uma vez que enxofre está presente no plasma, na forma atômica ou como parte de radicais livres tendo portanto grande probabilidade de se incorporar ao polímero.

Picos de carbono 1s dos mesmos polímeros correspondentes aos espectros da Fig. 3 são mostrados na Fig. 4. Em cada polímero, contribuem para o pico de carbono foto-elétrons provenientes dos vários "tipos" de átomo de carbono, ligados a fluor, a hidrogênio, a outros carbonos, etc. As energias dos foto-elétrons emitidos por cada "tipo" de carbono são distintas, como consequência de diferentes deslocamentos químicos do nível 1s devido à vizinhança química (9), daí resultando a assimetria e o aspecto alargado dos picos. A ligação do fluor ao carbono produz um deslocamento químico no nível 1s do carbono em direção a maiores energias de ligação. Esse efeito aumenta com o número de átomos de fluor ligados ao carbono. É evidente, pela observação da Fig. 4, que Teflon é o mais fluorado dos três polímeros.

A Tabela 1 fornece as concentrações atômicas relativas fluor-carbono e fluor-enxofre para cada um dos polímeros correspondentes aos espectros da Fig. 3. As concentrações são calculadas em função das áreas debaixo dos picos ESCA para os três elementos, seções de choque correspondentes e transmissão do espectrômetro.

Tabela 1

Polímero	N_F/N_C	N_F/N_S
Teflon	1,5	-
20% SF_6	0,055	1,7
40% SF_6	0,32	3,7

A razão N_F/N_C está bem aquém da esperada para o Teflon. Os átomos de carbono em Teflon são predominantemente ligados a dois átomos de fluor. O valor encontrado poderia significar que apenas 1,5 átomos de fluor estão presentes no Teflon para cada átomo de carbono. Como se sabe, carbono é um componente superficial muito comum, e sendo ESCA uma técnica sensível às primeiras camadas atômicas, isso

implica que uma pequena quantidade de carbono adsorvida teria o efeito de diminuir a proporção entre os sinais de fluor e carbono.

Observa-se na Tabela 1 que a concentração de fluor nos polímeros sintetizados a partir das misturas $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{SF}_6$ aumenta com a concentração de SF_6 na fase gasosa. Entretanto, mesmo numa concentração de 40% de SF_6 no plasma, o grau de fluoração do polímero resultante ainda está muito aquém daquele do Teflon. Aumentando-se além de 40% a proporção de SF_6 no plasma, observou-se que o grau de fluoração do polímero resultante pode ser aumentado mas a taxa de deposição cai abruptamente e o processo passa a ter pouco interesse prático.

As potências aplicadas ao plasma foram até então reduzidas ($\sim 20 \text{ W}$) devido a limitação de equipamentos. Um aumento de potência resultará num maior grau de dissociação do SF_6 no plasma, o que possivelmente irá acarretar uma maior incorporação de fluor nos polímeros. Trabalhos nesse sentido estão em andamento.

No que se refere à razão entre enxofre e fluor, nota-se que a proporção entre esses dois elementos na molécula de SF_6 não é a mesma nos polímeros. A julgar pelos dados que dispomos na Tabela 1, um acréscimo na proporção de SF_6 na descarga aparentemente aumenta a proporção entre fluor e enxofre.

4. Conclusões

Polímeros fluorados são obtidos a partir de um plasma de rádio-frequência de uma mistura de um gás polimerizável não fluorado (C_2H_2) com um gás não polimerizável fluorado (SF_6).

Espectros infra-vermelhos de transmissão mostram que a fluoração dos polímeros ocorre através de reações de substituição de fluor por hidrogênio.

O grau de fluoração dos polímeros aumentou com a proporção de SF_6 no plasma. A proporção entre fluor e enxofre nos polímeros examinados está abaixo da proporção entre esses dois elementos na molécula de SF_6 . A discrepância aumentou ainda mais com o aumento de concentração de SF_6 no plasma.

As razões entre fluor e carbono nos polímeros sintetizados em nosso sistema experimental estão bem aquém daquela medida no Teflon. Atribuímos esse relativamente baixo grau de fluoração à pequena potência de rádio-frequência aplicada ao plasma da mistura $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{SF}_6$. Equipamentos que possibilitem uma maior transferência de potência ao plasma estão sendo desenvolvidos.

REFERÊNCIAS

1. H. Yasuda, J. Polym. Sci.: Macromolecular Reviews, **16**, 199 (1981).
2. M. Millard, em "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", editado por J.R. Hollahan e A.T. Bell, p. 177, Wiley, 1974.
3. R. d'Agostino, F. Cramarossa, V. Colaprico e R. d'Ettola, J. Appl. Phys. **54**, 1284 (1983).
4. N. Morosoff e H. Yasuda, J. Appl. Polym. Sci., **23**, 3471 (1979).
5. T. Masuoka e H. Yasuda, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., **20**, 2633 (1982).

6. R. d'Agostino, F. Cramarossa e F. Illuzzi, J. Appl. Phys. **61**, 2754 (1987).
7. H. Yasuda, C.E. Lamaze e K. Sakaoku, J. Appl. Polym. Sci., **17**, 137 (1973).
8. R.N. Haszeldine, Nature, **168**, 1028 (1951).
9. W.M. Riggs e M.J. Parker, em "Methods of Surface Analysis", editado por A.W. Czanderna, Elsevier, 1979.

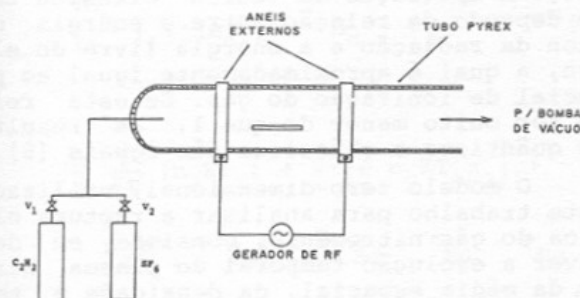


Fig. 1.: Representação esquemática do sistema para polimerização.

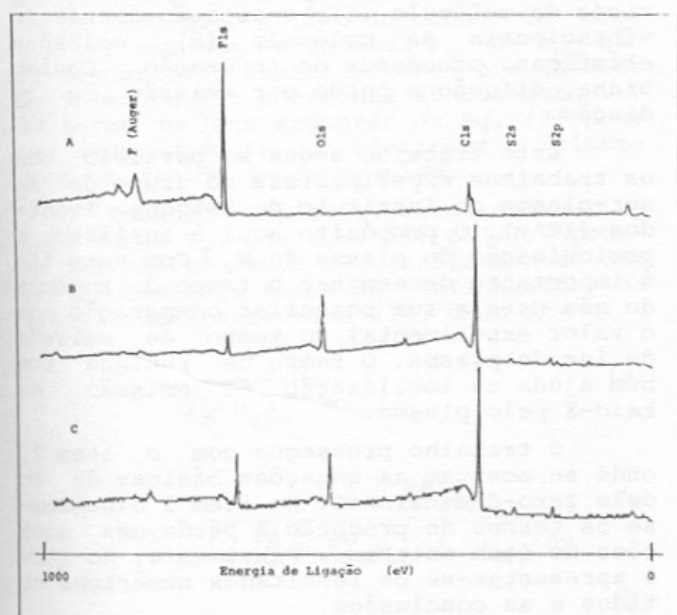


Fig. 3.: Espectros ESCA de Teflon (A) e de dois polímeros obtidos a partir de plasmas de misturas de C_2H_2 e SF_6 . B- 20% SF_6 ; C- 40% SF_6 . Pressão Total: 0,2 Torr; potência aplicada: ~20 W.

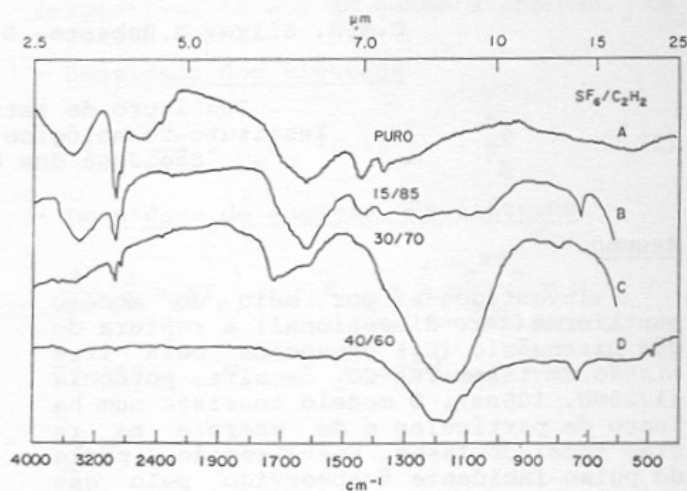


Fig. 2.: Espectros de absorção infra-vermelha de filmes de polímero obtidos a partir de plasmas de misturas de C_2H_2 e SF_6 . A- C_2H_2 puro; B- 30% SF_6 ; C- 40% SF_6 ; D- 40% SF_6 . Pressão total: 0,2 Torr. Potência aplicada: ~20 W.

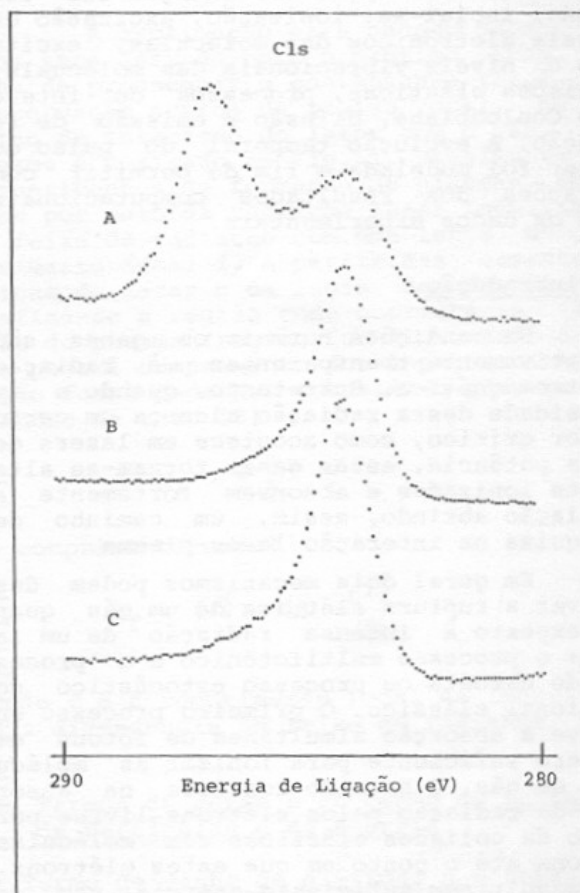


Fig. 4.: Picos de carbono 1s para os mesmos polímeros correspondentes a Fig. 3. A- Teflon; B- 20% SF_6 ; C- 40% SF_6 .