

Polimerización por plasma y vaporización simultánea de un metal para la deposición de películas compuestas de polímero y metal

Armando Sarmiento¹. Jaime Castro B.²

¹ Facultad de Ciencias Básicas. Departamento de Física y Matemáticas, grupo de Investigación en Óptica y Plasma Universidad de Pamplona

² Lab. de Plasma, Escuela de Física, UIS, Bucaramanga, Colombia.

ABSTRACT

The present paper describes an inductively coupled barrel type reactor assembly that allows films deposition. A r.f glow discharge at 13,56 MHz is performed in the reactor containing a mixture of organic vapour and vaporized metal (Ag, Ni, Ge). Plasma polymer (PP) and thin films composite in 1,0 cm square and 1 mm thick glass substrates at 0,1 torr of pressure and 30 W rf discharge power was obtained. These films were qualitatively analysed by IR spectroscopy, electron microscopy (SEM), X ray diffraction and Resistance vs Temperature test by four point standard method. By means of these precedent analysis the corresponding PP phase in earlier work reported and the vaporized element phase were identified.

For composite PP and Ag films, the polymer broad band and the reflections (111) and (200) of the most intense silver lines was observed.

The R vs T tests showed conductive behavior for some of these films, while others keep away from this conductive behavior. These results allows supposing that the conductive behavior observed may be explained by Mott's impurities mechanism.

KEY WORDS

Glow discharge, plasma polymer, films composite

RESUMEN

En el presente trabajo se describe el montaje de un reactor tipo barril excitado inductivamente, que la combinación de la deposición de películas en una descarga luminiscente de r.f (13,56 MHz), a través de un gas orgánico, con a deposición de un metal vaporizado a baja presión. Fueron obtenidos por ésta técnica, películas compuestas de polímero plásmico (PP) y metal (Ag, Ni, Ge), en substratos de vidrio de forma cuadrada de 1 cm de lado y 1 mm de grosor, a presión de 0,1 Torr y a una potencia de 30 W en la descarga de r.f.. Estas películas fueron analizados cualitativamente por Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), espectroscopía Infra-Rojo (IR), Microscopía Electrónica de barrido (SEM), Difractometría de Rayos X (DRX) y pruebas de Resistencia vs Temperatura. Los análisis anteriores permitieron observar el aumento del proceso de deposición con el

tiempo en las películas PP e identificar la fase correspondiente al PP, reportado en trabajos anteriores, y la fase del elemento vaporizado.

Para las películas compuestas de PP y plata, fue observada la banda larga del polímero junto a las reflexiones (111) y (200) de las líneas más intensas de la plata.

Las pruebas de R vs T presentan un comportamiento de conductor para algunas de estas películas mientras otros se apartan de él, permitiendo prever una conducción por mecanismo de impurezas, explicado por Mott.

PALABRAS CLAVES

Descarga luminiscente, polimerización por plasma, películas compuestas.

INTRODUCCION

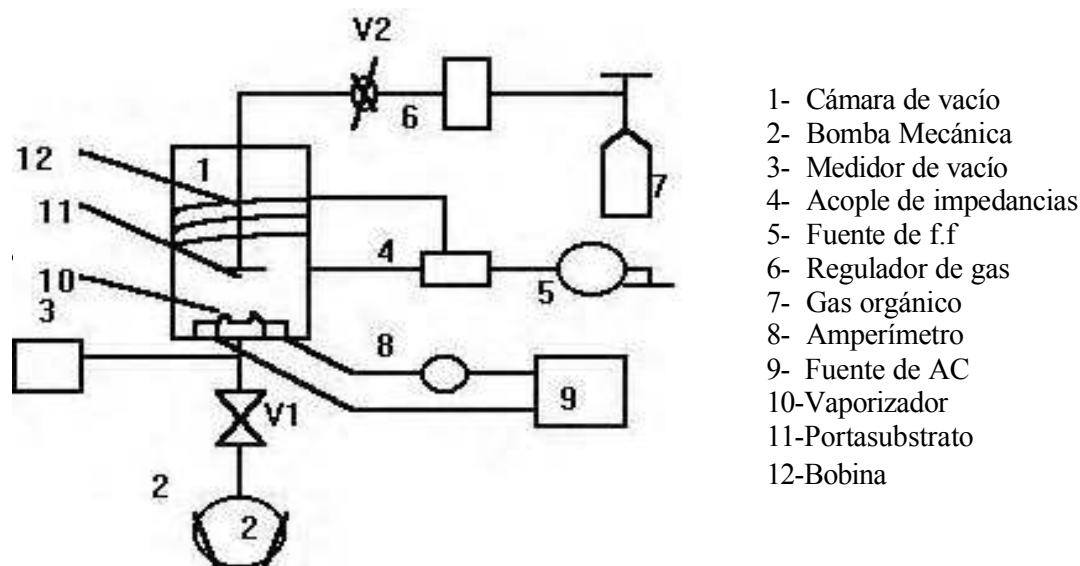
En los últimos años la ciencia y la ingeniería se han interesado ampliamente por el estudio de los llamados nuevos materiales y entre ellos, ha surgido, en especial, el interés por la fabricación y aplicación de películas finas⁽¹⁻⁷⁾. Por esto es importante implementar, por un lado, los métodos de fabricación de estas películas y, por otro, los métodos para su caracterización.

Con tal propósito, se proyectó y se puso en funcionamiento un reactor

plásmico, en el cual se fabrican películas de polímero plásmico (PP) y compuestos polímero-metal⁽⁸⁾, mediante acción simultánea⁽⁹⁾ de un plasma de etileno, creado en una descarga luminiscente (DL) de r.f.^(4,6,7) a baja presión y un vapor de metal, sobre substratos de vidrio. A generación de las películas fue confirmada por las diferentes técnicas de análisis utilizadas. En las secciones siguientes se describen el montaje experimental para la fabricación de las películas, o procedimiento utilizado y las observaciones hechas a través de los tipos de análisis utilizados.

MONTAJE EXPERIMENTAL

En la Figura 1 se presenta el diagrama del reactor de r.f utilizado.



- 1- Cámara de vacío
- 2- Bomba Mecánica
- 3- Medidor de vacío
- 4- Acople de impedancias
- 5- Fuente de f.f
- 6- Regulador de gas
- 7- Gas orgánico
- 8- Amperímetro
- 9- Fuente de AC
- 10-Vaporizador
- 11-Portasubstrato
- 12-Bobina

Figura 1. Montaje experimental para la fabricación de películas compuestas polímero-metal.

La cámara de la descarga (1) consiste de un tubo de cuarzo de 10 cm de diámetro e 25 cm de longitud, cerrado en sus extremos por dos tapas circulares fabricadas en acero inoxidable con sellos de caucho. En la parte interior da cámara están el porta-substrato (11) y el vaporizador (10). El vaporizador está constituido por un bote de tungsteno soportado por dos electrodos de gran masa, fabricados en cobre electrolítico y a través dos quais suministra la corriente de la fuente de AC (9), con una intensidad de hasta 70 A.

La cámara tiene sus respectivas conexiones para la bomba mecánica (2) (o turbo-molecular) y la entrada del gas orgánico (7).

A DL es generada a través de una bobina de cobre (12), que envuelve la cámara, acoplada a fonte de r.f (5) por una red de acople de impedancias tipo $T^{(10)}$ (4).

la fuente de r.f consiste de un generador de señales de 13,56 MHz de frecuencia e un amplificador de potencia de r.f (ENI 2100L).

Las películas se depositaron por vaporización de varios metales (Ag, Ni o Ge)^(11,12) de alta pureza (99,99% suministrados por la BALZERS), sobre substratos de vidrio de forma cuadrada de 1 cm de lado e 1 mm de grosor, en presencia de ua DL de r.f en una atmósfera de etileno (99% de pureza, suministrado por la Matheson). Para tal fin, la cámara fue evacuada hasta una presión de 5 mTorr y se estableció un flujo controlado de etileno, para mantener una presión estable a 0,1 Torr. Seguidamente se encendió la DL con una potencia de 30 W. Después de un tiempo de 120 s, suministra, gradualmente, una corriente hasta los 70 A al vaporizador, por un tiempo de 120 s. La distancia entre el vaporizador y el substrato fue de 3 cm.

ANALISIS POR ESPECTROMETRIA INFRA-ROJO (IR).

Se utilizó el espectrómetro de IR Perkin-Elmer modelo 1750 con el cual se hizo un barrido de toda a región del

espectro, para se determinar la franja de trabajo. En la Figura 2, se presentan los espectros de la película de polímero

y de las películas compuestas polímero-Ge, Polímero-Ag y polímero-Ni.

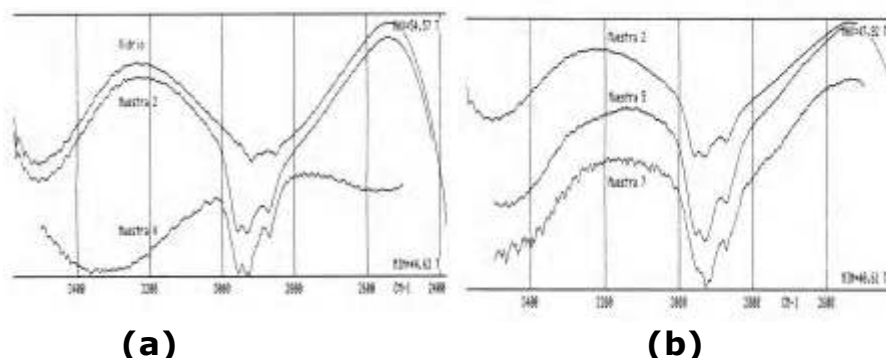


Figura 2. (a) Espectrometría IR del sustrato (vidrio), del polímero (muestra 2), y polímero-Ge (muestra 4) y (b) polímero (muestra 2), polímero-Ag (muestra 5) y polímero-Ni (muestra 7)

En todos los espectros se puede observar la presencia de los picos de absorción en la región de los enlaces C-H en 2956 cm^{-1} (alargamiento asimétrico del C-H en el CH_3), 2927 (alargamiento asimétrico del C-H en el CH_2) y 2872 (alargamiento simétrico del C-H en el CH_3), reportados en trabajos anteriores para una descarga de electrodos de placas paralelas⁽²⁾. Depositiones hechas sobre sustratos de KBr permitieron comprobar la característica ramificada e entrecruzada de estas películas⁽²⁾.

ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Las películas obtenidas fueron analizadas en el microscopio electrónico

de barrido Stereo Skan 240. En la Figura 3, se presenta el espectro de la película compuesta polímero-Ag. Se puede observar la presencia del carbono en la fase polimérica y del elemento vaporizado. Los picos restantes (del Na, Mg, Si y O) son debidos al material del sustrato. El pico del oxígeno también puede tener contribución del oxígeno presente en la película polimérica debido a posibles reacciones de los radicales libres, presentes en la superficie de la película con el oxígeno del aire^(2,6). Para las otras películas analizadas fue detectada la presencia del elemento vaporizado (Ni e Ge), además de los picos restantes referidos anteriormente.

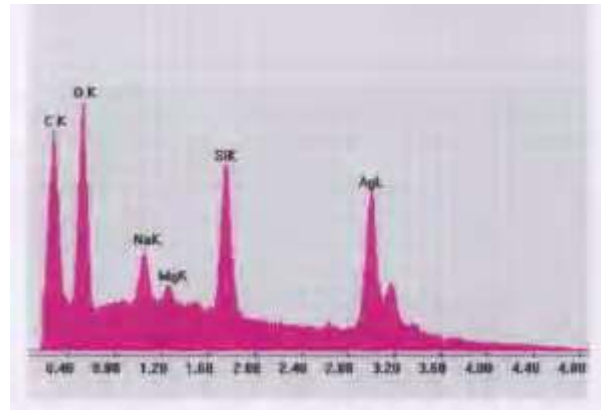


Figura 3. Espectro de SEM de la película compuesta polímero-Ag.

DIFRACTOMETRIA DE RAYOS X (DRX)

Utilizando a geometría de Bragg-Brentano convencional en el equipo de DRX Rigaku (D-Max III B) y la radiación K_{α} del cobre (1,54056 Å), fue posible observar la banda ancha característica de la fase amorfa de la película compuesta, aún para bajas velocidades de registro.

Cambiándose la geometría convencional, se mantuvo fijo el ángulo θ de la muestra y fue barrido el ángulo

2θ ⁽¹³⁾ del detector desde 2° hasta 70° con un paso de $0,01^{\circ}$. O mismo procedimiento fue realizado para varios valores de θ (2° , 9° , 15° e 20°), desde $1,5^{\circ}$ até 30° , obteniéndose el ángulo $\theta=20^{\circ}$ para el cual la respuesta del detector fue máxima, revelándose los picos de la fase metálica presentados en la figura 4. A través de la base de datos JCPDF⁽¹⁴⁾ se identificaron las líneas correspondientes a las reflexiones (111) e (200) de la plata.

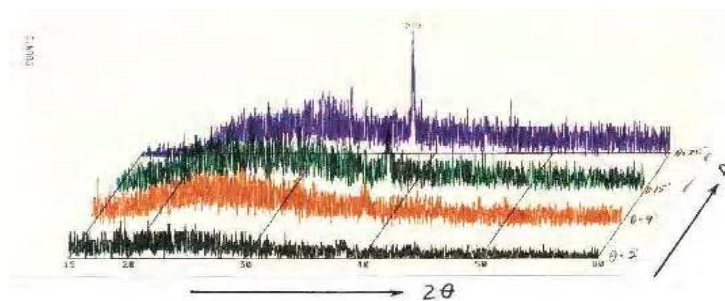


Figura 4. Difractogramas de la película compuesta polímero-Ge barriendo con el detector para varios valores del ángulo θ fijos (2° , 9° , 15° e 20°).

Para el caso del polímero-Ge se obtuvo un $\theta = 17,0^{\circ}$ para la mayor intensidad de los picos observados en el detector.

MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA)

La técnica de alta resolución MFA⁽¹⁵⁾ mostró, tanto para las películas de polímero como para el compuesto

polímero-metal, una morfología de micro-estructura variada e irregular típica de un crecimiento columnar. En la Figura 5 se muestran las imágenes de las películas de polímero para 5 min. y 10 min. de deposición.

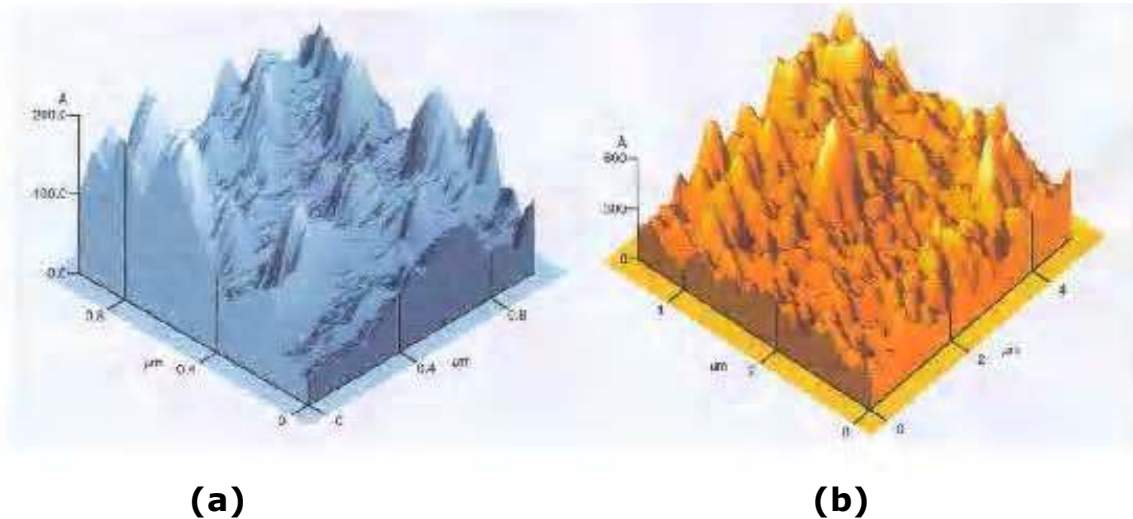


Figura 5. Imágenes de MFA de las películas de polímero para 5 min. (a) y 10 min. (b), de deposición.

Se puede observar el aumento del espesor de polímero con el tiempo de deposición.

PRUEBAS DE RESISTENCIA vs TEMPERATURA (R vs T)

Las pruebas de las películas compuestas fueron realizadas por el método standard de las cuatro puntas encontrándose una variedad de comportamientos, desde el comportamiento aislante ($R \sim 1K\Omega$) hasta el comportamiento

completamente conductor. En la Figura 6 se observa una leve separación del comportamiento de conductor óhmico, de la R vs T , para la película compuesta polímero-Ni, el cual puede representar una variación de la movilidad de los electrones como función de T . Esta variación de la movilidad con la temperatura puede deberse a una dispersión de los portadores de carga en campos perturbadores no periódicos⁽¹⁶⁾, característico de los semiconductores amorfos el cual fue explicado por Mott⁽¹⁷⁾.

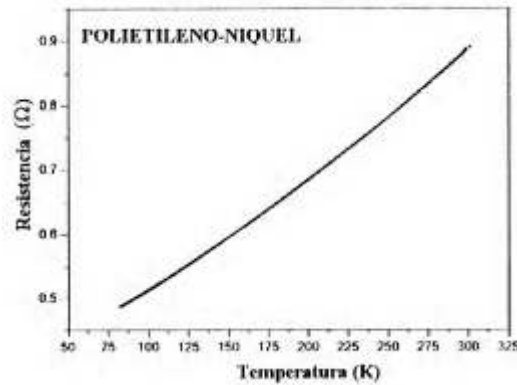


Figura 7. Medidas R vs T para la película compuesta polímero-Ni.

CONCLUSIONES

Con el procedimiento descrito fue posible combinar la técnica de polimerización por plasma con la técnica de vaporización en vacío para generar películas compuestas polímero-metal. Las técnicas de análisis permitieron una clara identificación de las fases constituyentes de las películas compuestas. La fase polimérica presenta gran semejanza con la de los polímeros obtenidos por reactores con electrodos de placas paralelas, como lo muestran los análisis de espectroscopia IR.

Mediante las técnicas de DRX utilizadas detectase la presencia de pequeñas cantidades de la fase metálica presente en la película, la cual no fue detectada, en primera instancia, utilizando la geometría de Bragg-Brentano convencional el difractor.

La micro-estructura columnar, característica de los procesos de deposición utilizados, fue revelada por MFA observándose el aumento del espesor de las películas compuestas de polímero con el tiempo de deposición. También fue observable una leve variación del comportamiento de conductor óhmico, en algunas de las

películas compuestas, semejantes al comportamiento de los semiconductores amorfos estudiados por Mott.

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo del presente trabajo fue posible con la colaboración del laboratorio de películas delgadas de la Universidad del Valle, el laboratorio de MEV del ICP y los laboratorios de Instrumentación Química de la Escuela de Química de la UIS, con los cuales los autores quedan muy agradecidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. BIEDERMAN, H., SLAVINSKA, D., "Plasma polymer films and their future prospects" Surf. Coat. Tech. 125: (1-3) 371-376 Mar 2000
2. E. Jaramillo, Obtención de una Película Polimérica por Medio de un Reactor Plásmico Prototipo y Caracterización Físico-química de Dicha Película, Proyecto de Grado, UIS, Bucaramanga, 1.991
3. RADEVA, E. I., AVRAMOV, I. D., "High-resolution humidity measurements with surface transverse wave based resonant

- devices. Applications to wireless remote sensing", *Mat. Sci. Eng. C-Bio. S 12: (1-2)* 71-76 Sp. Iss. SI Aug. 18 2000
4. CHAPMAN, Brian, "Glow Discharge Processes", John Wiley and Sons, New York, 1.980, Chap. 7
 5. ZHAO, J. G, YASUDA, H. K., "Effect of magnetic field configuration in the cathodic polymerization systems with two anode magnetrons", *J. Vac. Sci. Technol. A 18: (5)* 2062-2066 Sep-Oct 2000
 6. YASUDA, Hirotsugu, *Plasma Polymerization*, New York, Academic Press, 1.985
 7. A. Sarmiento, Diseño de un Reactor Plásmico de Radio-frecuencia y diagnóstico Básico del Plasma Obtenido, Utilizando la Doble Sonda de Langmuir, Proyecto de Grado, UIS, Bucaramanga, 1.991
 8. HEILMANN, A, KREIBIG, U., "Optical properties of embedded metal nanoparticles at low temperatures", *Eur. Phys. J-Appl. Phys. 10: (3)* 193-202 Jun. 2000
 9. SALZ, D., MAHLTIG, B., BAALMANN, A., et al., "Metal clusters in plasma polymer matrices - Part III. Optical properties and redox behaviour of Cu clusters", *Phys. Chem., Chem. Phys. 2: (13)* 3105-3110 2000.
 10. Norström, H., *Vacuum*, 29, 10, 344-350, 1980 BIEDERMAN, H., STUNDZIA, V., SLAVINSKA, D., et al., "Composite germanium/C : H films prepared by DC unbalanced magnetron sputtering", *Thin. Solid. Films. 351: (1-2)* 151-157 Aug. 30 1999
 11. SALZ, D., LAMBER R., WARK, M., et al., "Metal clusters in plasma polymer matrices - Part II. Silver clusters", *Phys. Chem., Chem. Phys. 1: (18)* 4447-4451 1999
 12. HUANG, T. C., COHEN, D. J., "Advances in surfaces and thin film diffraction. Warrendable: Materials Research Society", Eaglesam (Eds), 1.991.
 13. JCPDS-International Centre for Diffraction Date the Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
 14. COULSON, S. R., WOODWARD, I. S., BADYAL, J. P. S., et al., "Ultralow surface energy plasma polymer films", *Chem. Mater. 12: (7)* 2031-2038 Jul. 2000
 15. ANDERSON, P. W., "Concepts in Solids", W. A Benjamín, Inc., California, 1.971.
 16. PAULOV, P. V, y JOJLOV, A. F. "Física del Estado Sólido". Editorial MIR, Moscú, 1.987.