

IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA ELIPSOMÉTRICO DE ALTA PRESIÓN PARA EL ESTUDIO DEL HINCHAMIENTO EN PELÍCULAS DELGADAS POLIMÉRICAS

O. Solís-Canto, A. Mendoza-Galván* y G. Luna-Bárceñas

Laboratorio de Investigación en Materiales, Cinvestav, Apdo. Postal 1-798, Querétaro, Qro. 76001, México. amendoza@gro.cinvestav.mx

En este trabajo se presentan los aspectos instrumentales en la implementación de un sistema elipsométrico para el estudio de películas delgadas poliméricas en condiciones de alta presión a temperatura constante (35 y 50 °C). Para ello, se acopló una celda de acero inoxidable provista de ventanas de zafiro a un elipsómetro con modulación de fase. Las mediciones se realizaron a presiones de CO₂ entre 1 y 200 atmósferas, entre cada medición la estabilidad del sistema se monitoreo en tiempo real. Para estudiar el hinchamiento de películas poliméricas, se prepararon películas de polimetacrilato de metilo (PMMA) con espesores entre 60 y 120 nm utilizando el método de inmersión sobre sustratos de Silicio. Analizando los ángulos elipsométricos Ψ y Δ con un modelo físico que describe al sistema, CO₂/PMMA+CO₂/SiO₂-nativo/Si, se obtienen el espesor e índice de refracción de la película polimérica hinchada como función de la presión. Se encuentra que el espesor e índice de refracción presentan un máximo y mínimo, respectivamente, a presiones donde las fluctuaciones de densidad son mayores, siendo ambos más agudos para 35 °C que para 50 °C. Los resultados de este trabajo permitirán conocer las condiciones adecuadas de procesamiento en películas delgadas poliméricas en CO₂ supercrítico.

Introducción

El interés actual, tanto científico como tecnológico en los fluidos supercríticos, se debe a su potencialidad para remplazar solventes tóxicos industriales, a su capacidad de sintonizar sus propiedades como solvente en procesos de separación muy específicos o en reacciones y a la posibilidad de ser utilizado en la creación de nuevos materiales [1]. En este sentido, el dióxido de Carbono (CO₂) siendo no tóxico, no flamable, abundante y barato, representa una alternativa a los solventes orgánicos tóxicos y encabeza muchas de las nuevas técnicas en el procesamiento y síntesis de polímeros [2-4]. Su calidad como solvente en condiciones supercríticas puede ajustarse marcadamente con cambios pequeños en la presión y/o temperatura y puede ser usado ventajosamente en recubrimientos, deposición de metales, impregnación, extracción y modificación superficial de polímeros y más recientemente, en la fabricación de dispositivos nanoestructurados en la industria electrónica de alta integración; en varias de estas aplicaciones se explota la capacidad del CO₂ para hinchar reversiblemente a los polímeros [4-6]. Por otra parte la elipsometría se ha utilizado para estudiar películas delgadas poliméricas tanto en aire como en solventes líquidos, incluyendo fenómenos como adsorción de polímeros y surfactantes, temperaturas de transición vítrea, difusión e hinchamiento [4,5,7-9] y específicamente en el estudio de películas delgadas poliméricas expuestas a fluidos supercríticos [4,10], determinando simultáneamente el espesor e índice de refracción de la película bajo estudio y con ello su hinchamiento. En este trabajo presentamos los primeros resultados obtenidos de elipsometría espectroscópica de alta presión en relación al hinchamiento en películas delgadas de PMMA depositadas sobre Silicio y sobre el comportamiento anómalo del espesor e índice de refracción debido a fluctuaciones de densidad.

Sección Experimental

Materiales. Polimetacrilato de metilo (PMMA) Aldrich, ($M_w \sim 350\,000$) disuelto en tetrahidrofurano, THF (J. T. Baker, grado reactivo) a diferentes % w/v de concentración. Sustratos de Silicio tipo *p* (Atomergic Chemetal Corp.) 0.385 μm de espesor y orientación (111).

Preparación de muestras. Las obleas de silicio cortadas en tiras de 2×5 cm, fueron sometidas al procedimiento RCA-1 para su limpieza [11]. Se utilizó un aparato de inmersión de fabricación local para el depósito de las películas. Espesores menores a 150 nm fueron obtenidos con concentraciones de

1.5 y 2.0 %w/v y a una velocidad de retiro de 10 cm/min. La remoción de solvente residual se realizó en un horno a 90 °C durante 4 hrs.

Instrumentación. Las mediciones se realizaron con un elipsómetro espectroscópico con modulación de fase (Jobin-Yvon, modelo DH-10), en el intervalo espectral de 1.5 a 4.5 eV y a un ángulo de incidencia de 70° por el diseño de la celda de alta presión, maquinada en acero inoxidable con dos ventanas de zafiro. Las ventanas fueron selladas utilizando sellos de teflón y apretadas mediante tuercas al cuerpo de la celda. La temperatura se controló (± 0.2 °C) mediante un controlador de temperatura tipo PID (Watlow, modelo SD) utilizando cuatro calefactores (Watlow, 170W@120VCA) insertados en la parte superior de la celda. El CO₂ (Infra, grado investigación) se inyectó mediante una bomba de presión automática y un controlador (ISCO, modelos 100DM y Series D respectivamente). El control de presión fue de ± 2 psig, medido mediante un transductor de presión (MPI, modelo MHT).

Alineación y mediciones elipsométricas. Como referencia se obtuvieron espectros elipsométricos en condiciones ambientales antes de montar en la celda la muestra (área, 1×1 cm²). Una vez montada la muestra, se procedió a la alineación óptica de todo el sistema maximizando la señal DC y optimizando respecto al valor de Δ obtenido en la medición de referencia, adquiriéndose los espectros elipsométricos a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Enseguida, la celda fue calentada a la temperatura deseada permitiendo un tiempo de 45 min para alcanzar el equilibrio térmico en la celda, adquiriéndose los espectros en estas condiciones. Después de esto, se fija el valor de presión para la medición y se permite la inyección de CO₂. Se encontró que un tiempo de 10 min entre mediciones es suficiente para lograr la estabilidad del sistema lo cual fue monitoreando en tiempo real.

Fundamento Teórico

En elipsometría, la cantidad de interés es el cambio del estado de polarización que la luz incidente experimenta al ser reflejada por la superficie de la muestra. Dicho cambio se expresa como la razón entre los coeficientes complejos de reflexión de Fresnel, r_p y r_s , para polarización paralela p y perpendicular s al plano de incidencia, como:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta) = f(\lambda, \Phi_0, n_0, n_i, h_i, N_k) \quad (1)$$

La relación anterior define los ángulos elipsométricos Ψ y Δ , los cuales dependen de la longitud de onda de luz λ , del ángulo de incidencia Φ_0 , de los índices de refracción del ambiente, capas y sustrato n_0 , n_i y N_k , respectivamente y de los espesores de las capas, h_i . Los parámetros de interés, espesores e índices de refracción, pueden determinarse ajustando las parejas Ψ y Δ calculadas con la Ec.1 del modelo empleado, a las mediciones experimentales. El mejor ajuste corresponde al valor mínimo del error medio cuadrático (MSE),

$$MSE = \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (2)$$

donde N es el número de parejas (Ψ, Δ), M el número parámetros variables, σ son las desviaciones estándar de los datos experimentales y los superíndices *mod* y *exp* son los valores del modelo y experimentales, respectivamente. En este trabajo se consideró un modelo de 4 capas para describir la muestra en las condiciones de medición, Figura 1. El modelo consta de la atmósfera de CO₂, una capa de polímero hinchado (PMMA+CO₂), una capa de SiO₂ nativo y el sustrato de Silicio. El índice de refracción complejo del sustrato se tomó de la literatura. Para el CO₂ su índice de refracción como función de la presión y la temperatura se consideró igualmente de los valores reportados [12].

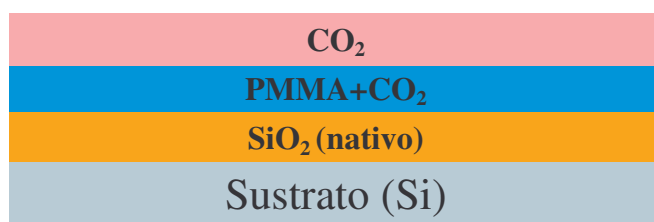


Figura 1. Modelo de 4 capas utilizado para determinar el hinchamiento de las películas delgadas de PMMA.

Los datos elipsométricos fueron ajustados para obtener el espesor e índice de refracción de la película polimérica. Este último fue representado con la expresión de Cauchy (Ec. 5), la cual es válida para muchos polímeros transparentes y solventes [4]. Los ajustes se realizaron con el programa de cómputo *Film Wizard* (SCI, Scientific Computing International).

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \dots \quad (3)$$

Resultados y discusión

Mediciones elipsométricas. La figura 2 muestra los espectros elipsométricos obtenidos a 35°C y a diferentes presiones para una película de PMMA al 1.5 % w/v. Las líneas continuas son los datos experimentales y las punteadas los mejores ajustes obtenidos con el modelo descrito. Por claridad sólo se presentan los espectros para algunos valores de la presión. En general, al aumentar la presión de 0 a 1000 psig, se observa que los espectros de Δ y Ψ , se desplazan hacia valores de energías bajas, esencialmente esto indica un aumento en el espesor de la película. Para presiones mayores a 1000 psig, los espectros de Δ y Ψ se desplazan en sentido inverso (alta energías) disminuyendo en amplitud. Para presiones mayores a 2000 psig, no se observan cambios significativos en los espectros.

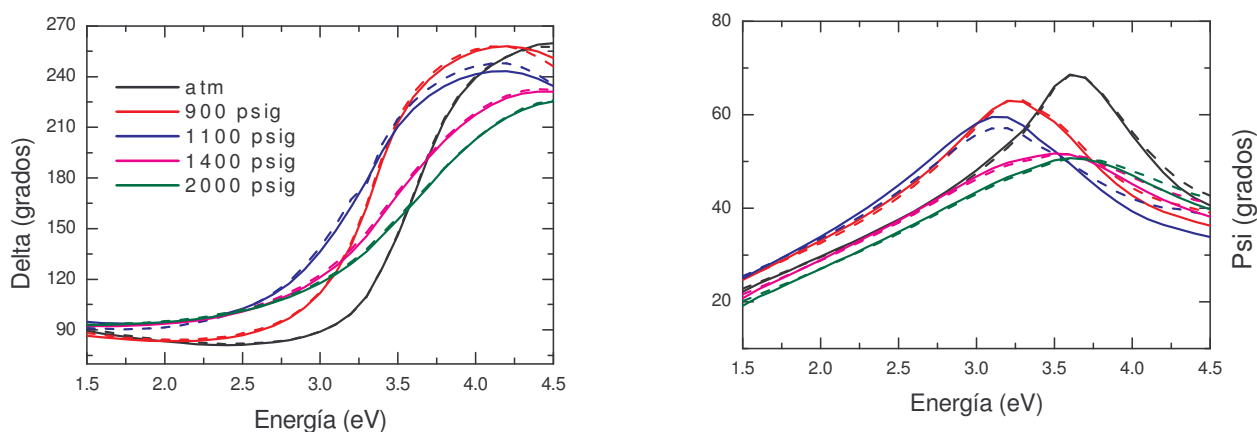


Figura 2. Mejores ajustes para algunos espectros elipsométricos de la muestra PMMA/SiO₂/Si al 1.5 % w/v, velocidad de retiro 10 cm/min a 35°C. Las líneas continuas representan los datos experimentales y las punteadas, los datos calculados.

El mayor corrimiento de los espectros, se da dentro de la región de fluctuaciones en la densidad de CO₂, lo cual es más pronunciado para temperaturas cercanas a la crítica del CO₂ ($T_c = 31.2^\circ\text{C}$). Para las muestras estudiadas a 50°C el corrimiento máximo de los espectros se observa a presiones de 1470 psig (100 atm) lo cual es consistente con las fluctuaciones en la densidad a esas condiciones. Puede observarse un buen ajuste de los datos experimentales utilizando este modelo sencillo como primera aproximación, indicando que el efecto de birrefringencia inducida por presión en las ventanas, es mínimo, lo cual puede deberse a las excelentes propiedades mecánicas del zafiro [13].

Hinchamiento e índice de refracción de películas delgadas de PMMA. En la figura 4 a) se muestra el índice de refracción del CO₂ como función de la presión para 35 y 50 °C. Los espesores obtenidos por elipsometría de las películas de PMMA como función de la presión a las temperaturas indicadas, se muestran en la figura 4 b). Del espesor inicial h_0 , y del espesor h a cada valor de la presión; considerando que el hinchamiento sólo se da en la dirección normal a la película, el hinchamiento S_f , de la figura 4 c) se obtiene con [6]:

$$S_f = \frac{(h - h_0)}{h_0} * 100\% . \quad (4)$$

En la figura 4 d) se presenta el parámetro A_n de ecuación de Cauchy para el índice de refracción de la película a diferentes presiones.

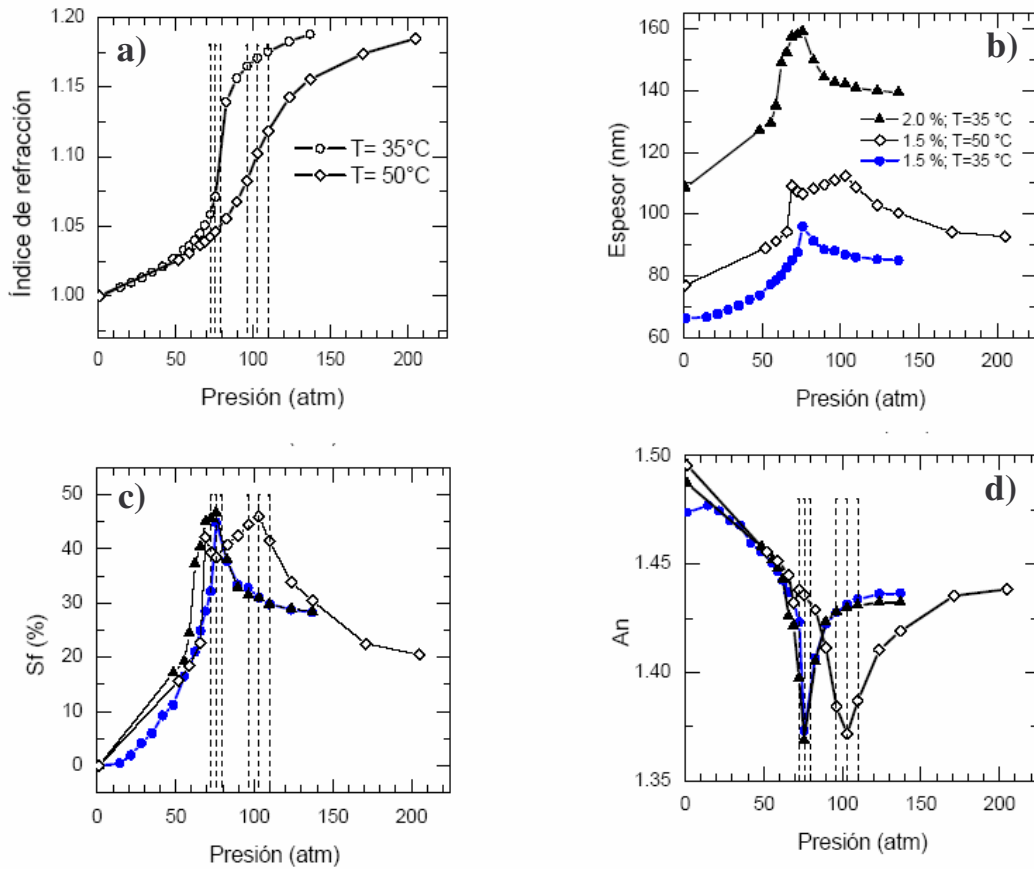


Figura 3. a) Índice de refracción del CO₂ como función de la presión para 35°C y 50 °C. b) dependencia del espesor de las películas con la presión c) hinchamiento del PMMA a 35°C y a 50°C. d) Variación del índice de refracción de las películas hinchadas de PMMA.

Dado que la densidad e índice de refracción se relacionan por la ecuación de Clausius-Mossotti, las regiones de fluctuaciones mayores en densidad en el CO₂ corresponden a las mostradas en la figura 3 a). En tales regiones se obtienen los valores máximos de espesor, Figura 3 b). Para 35°C la presión donde S_f es máximo es ligeramente superior a la presión crítica (P_c); para 50°C el máximo ocurre a presiones más altas. Estos resultados son consistentes con los reportados en la literatura para éste y otros polímeros, estudiados tanto por elipsometría espectroscópica como por reflexión de neutrones *in-situ* [6, 14]. El comportamiento en las propiedades de la película, parece estar íntimamente ligado a las características y comportamiento del fluido supercrítico. En este mismo sentido puede observarse en la figura 4 d) que el parámetro A_n , dominante para determinar el índice de refracción de la película de PMMA, los mínimos corresponden a presiones dentro de las regiones de fluctuación del CO₂, al igual

que los máximos de S_f . Al máximo en el hinchamiento, le corresponde un mínimo en el índice de refracción, y a esto se le considera como un comportamiento anómalo, dado que no ha sido observado en muestras de PMMA en bulto. Este comportamiento anómalo se presenta en regiones de presión y temperatura donde el CO_2 exhibe un máximo en la compresibilidad. Los cambios en compresibilidad isotérmica como función de la presión a 35°C son muy agudos y de magnitud mayor comparados con los observados a 50°C . El máximo en la compresibilidad se recorre a más altas presiones al incrementar la temperatura, de la misma manera que el hinchamiento anómalo máximo. A su vez otros autores han observado gran exceso de adsorción en fluidos compresibles sobre superficies duras impermeables cuando están operando en condiciones cercanas a las críticas, produciendo un máximo grande y muy agudo en la adsorción a presiones cercanas a la crítica y a temperaturas un poco por arriba de la temperatura crítica. A altas temperaturas el exceso en la adsorción es mucho más pequeño y ocurre a presiones más altas. Este comportamiento se ha observado en la adsorción supercrítica del CO_2 . Para muchas superficies, la interacción del CO_2 y la superficie se espera que exceda la atracción intermolecular entre las moléculas de CO_2 puro. Dado que el CO_2 es atraído preferentemente a la superficie, y que a regímenes altamente compresibles, la atracción del CO_2 a la superficie puede producir densidades aproximadas a la de CO_2 líquido en las cercanías (mojado crítico) promoviendo un exceso en la adsorción en la superficie, observándose cerca de la temperatura crítica un máximo en el exceso de la adsorción por arriba de la presión crítica.

Conclusiones

Utilizando espectroscopia elipsométrica se determinó el índice de refracción e hinchamiento de películas de PMMA en función de la presión de CO_2 . Es necesario resaltar que el comportamiento anómalo en las propiedades de las películas PMMA no puede atribuirse únicamente a un solo tipo de fenómeno y hace necesario tomar en cuenta otros tipos de contribuciones. Lo anterior requiere de una modificación en el análisis de los datos elipsométricos para poder entender de manera más fundamental los procesos físicos que ocurren durante el hinchamiento de películas delgadas poliméricas.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado bajo el proyecto No. 42729 del CONACYT.

Referencias

1. F. Cansell; S. Rey; P. Beslin; *Revue de L'Institut Français du Pétrole* 1998, 53, 71.
2. U. Fehrenbacher; T. Jacob; T. Berger; W. Knoll, M. Ballauff; *Fluid Phase Equilibria* 2002, 200 147.
3. Hao Zhou; Jian Fang; Hichu Yang; Xuming Xie; *The Journal of Supercritical Fluids* 2003, 26, 137.
4. S. M. Sirard; P. F. Green; K. P. Johnston; *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 766.
5. Y. Zhang; K. K. Gangwani; R. M. Lemert; *The Journal of Supercritical Fluids* 1997, 11, 115.
6. S.M. Sirard; K.J. Ziegler; I.C. Sanchez; P.F. Green; K.P. Johnston; *Macromolecules* 2002, 35, 1928.
7. Joseph Q. Pham and Peter F. Green; *Macromolecules* 2003, 36, 1665.
8. O. Muth; Th. Hirth; H. Vogel; *The Journal of Supercritical Fluids* 2001, 19, 299.
9. J. von Schnitzler; R. Eggers; *The Journal of Supercritical Fluids* 1999, 16, 81.
10. S.M. Sirard; K.J. H. Castellanos; P.F. Green; K.P. Johnston; *The Journal of Supercritical Fluids* 2004, 32, 265.
11. Mark Bachman, INRF Application note, 1999.
12. A. Michels; J. Hamers; *Physica IV* 1937, 10, 995.
13. Guild Optical Associates, Inc.; *Sapphire Applications*; <http://www.guldoptics.com/applications.html>
14. T. Koga; Y.-S. Seo; Y. Zhang; K. Shin; K. Kusano; K. Nishikawa; M.H. Rafailovich; J. C. Kosolov; B. Chu; D. Peifer; R. Acchiogrosso; S. K. Satija; *Physical Review Letters* 2002, 89, 125506-1.