

# Filmes Ópticos Poliméricos Fluorados com Índice de Refração Gradual

Julio R. Bartoli, Ricardo A. Costa, Patrick Verdonck, Ronaldo D. Mansano e Marcelo N. Carreño

**Resumo:** Filmes finos de PMMA foram preparados a partir de solução e expostos ao plasma de  $\text{CF}_4+\text{H}_2$ , visando mudar o Índice de Refração (I.R.) da superfície do PMMA através da fluoração. Os filmes de PMMA expostos ao plasma, denominados de filmes ópticos, foram caracterizados usando as técnicas: ESCA, RBS, FTIR, gravimetria, ângulo de contato, refratometria e elipsometria. Os resultados revelaram que as superfícies de PMMA foram revestidas com uma fina camada de hidrofluorcarbono polimérico, com espessuras variando entre 0,43 e 0,49 $\mu\text{m}$ . A camada de hidrofluorcarbono polimérico na superfície do PMMA foi responsável pela significativa redução do seu I.R. de 1,49 para 1,43. A concentração de flúor nessa camada aumentou gradualmente em função da profundidade, sendo menor na sua superfície. Como o átomo de flúor é responsável pela redução do I.R., concluiu-se que o I.R. no revestimento fluorado do filme óptico variou também de forma gradual. A técnica de polimerização por plasma de  $\text{CF}_4+\text{H}_2$  mostrou-se útil para modificar *in situ* os I.R. da superfícies de guias de ondas e fibras ópticas poliméricas, visando reduzir as perdas e aumentar a velocidade de transmissão de dados.

**Palavras-chave:** PMMA, índice de refração, fluoração por plasma, guias de ondas e fibras ópticas poliméricas.

## Introdução

Fibras ópticas poliméricas (FOP) são muito úteis para aplicações de curta distância tais como: redes locais, eletrônica de veículos, automação industrial, sensores (na medicina e indústria), iluminação, sinais. Embora apresentem maior atenuação do sinal transmitido elas oferecem grandes benefícios técnico-econômicos comparadas às fibras de vidro, devido à flexibilidade, tenacidade, maiores diâmetros, maior abertura numérica, fácil manuseio e baixo custo com conectores e junções<sup>[1-4]</sup>. Guias de onda poliméricos têm sido propostos<sup>[5-7]</sup> como meios alternativos para transmissão de sinais em placas de

circuitos impressos, devido à melhor adequação nas interconexões, facilidade de moldagem e versatilidade das estruturas moleculares dos polímeros para modelagem do material, como no estabelecimento dos índices de refração do núcleo e da casca. No futuro computadores usarão fibras ópticas e estruturas de guias de ondas como meios de transporte de dados em lugar de dispositivos elétricos. Componentes de guias de onda poliméricos são alternativas muito atrativas nessa tecnologia, aliando boa flexibilidade e baixas perdas na inserção ou acoplamento. Parte das perdas nas FOP são devidas a fenômenos intrínsecos: absorção no infravermelho e espalhamento Rayleigh e algumas são extrínsecos:

Julio R. Bartoli, Depto. Eng. Metalúrgica e de Materiais, EPUSP (bartoli@usp.br) Av. Prof. Mello Moraes 2463, CEP: 05508-900, S.Paulo, Ricardo A. Costa, Faculdade de Engenharia Industrial, FEI, Patrick Verdonck, Ronaldo D. Mansano, Lab. Sistemas Integráveis, Depto de Eng. Elétrica, EPUSP; Marcelo N. Carreño, Lab. Microeletrônica, Depto. Eng. Elétrica, EPUSP.

contaminantes e processo de fabricação. As perdas devido à fabricação são devidas a imperfeições na estrutura do guia de onda, tais como: flutuações do diâmetro, irregularidades na interface núcleo-casca (*cladding*) e birefringência<sup>[8,9]</sup>. Investigações estão sendo conduzidas em todo o mundo para desenvolver FOPs de baixas perdas usando materiais poliméricos adequados para o núcleo e a casca, e também novos processos de fabricação<sup>[1-10,11]</sup>. O poli[metacrilato de metila], PMMA, é o polímero base mais comum no uso como material de núcleo para fibras ópticas plásticas e guias de onda<sup>[9-11,12-14]</sup>. Ele apresenta as melhores propriedades ópticas e mecânicas em comparação com outros polímeros vítreos, tais como: poliestireno (PS) e policarbonato (PC)<sup>[8,9,15]</sup>.

Este trabalho prossegue os estudos reportados recentemente<sup>[16,17]</sup> sobre a viabilidade de usar o processo de plasma de flúorcarbonos para modificar as propriedades ópticas superficiais do PMMA. Uma camada com menor índice de refração ou índice gradual pode ser formada na superfície do filme polimérico. Monômeros fluorados como CF<sub>4</sub>, a baixas pressões, são largamente empregados em plasmas para deposição e corrosão de silício e substratos isolantes na microeletrônica<sup>[18,19]</sup>. Plasma fluoropolímeros são depositados na superfície exposta às descargas de misturas gasosas de CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> e formam-se filmes finos ou em multicamadas com variações graduais de suas características físicas ou químicas<sup>[20]</sup>. A obtenção de filmes ópticos poliméricos por plasma, com índice gradual, é descrita neste trabalho. Estes filmes ópticos podem ser precursores de novos dispositivos ópticos com menores perdas (atenuação ou inserção), seja por imperfeições na estrutura ou no acoplamento dos guias de onda. Podem, também, eliminar os problemas de adesão entre núcleo e casca, reduzir impurezas e etapas de fabricação.

## Experimental

### *Preparação dos filmes ópticos de PMMA*

O PMMA usado era um Plexiglas tipo VO 052 (Rohm & Haas). O PMMA foi dissolvido com CHCl<sub>3</sub> (PA da Merck) a duas concentrações diferentes 3,5% e 6,4% de sólidos. A solução foi agitada por 1,5 h a 20°C até todos os sólidos estarem dissolvidos. Os filmes ópticos foram preparados

com a técnica de *spin coating*<sup>[21]</sup>, espalhando 2ml da solução de PMMA sobre lâminas de silício (diâmetro de 3"). A espessura e uniformidade do filme varia com a velocidade, a 3000 rpm espessuras da ordem de 1 µm foram obtidas. As lâminas foram deixadas secar a 50°C por 30 min., a massa foi medida (precisão 10<sup>-5</sup>g). As lâminas foram cortadas em quatro ou cinco partes com área entre 7 a 9 cm<sup>2</sup>. As amostras foram designadas de acordo com a concentração de PMMA: S1 para 3,5 % em massa e S2 para 6,4 % em massa.

### *Processamento dos filmes ópticos por plasma*

O processamento por plasma foi realizado no equipamento do Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP<sup>[19,21]</sup>. É um reator de placas paralelas com configuração RIE (*Reactive Ion Etching*), conectado a um gerador de rádio-freqüência (800 W e 13,56 MHz, Advanced Energy). As amostras foram postas sobre o cátodo que permite obter taxas de polimerização superiores em relação ao anodo<sup>[19]</sup>. A pressão foi medida por um manômetro capacitivo MKS Baratron e os fluxos dos gases foram controlados com controladores de fluxo de massa MKS Instruments (precisão de 0,5 sccm). As condições de processo usadas foram: 10 sccm de vazão de CF<sub>4</sub> e 10 sccm de H<sub>2</sub>, potência do gerador de 100 W, temperatura de 20°C no eletrodo e pressão de 1 torr. O tempo de exposição ao plasma variou de 0,5 min a 10 min.

### *Caracterização dos filmes ópticos de PMMA*

As seguintes técnicas físico-químicas foram usadas para caracterização dos filmes ópticos de PMMA:

- i) espectroscopia FTIR (Digilab FTS 40 Bio-Rad), modos de reflectância especular e transmitância, resolução 8 cm<sup>-1</sup>; 16 varreduras e abertura 2 cm<sup>-1</sup>. Um pedaço de cada lâmina de Si foi usada como referência.
- ii) espectroscopia ESCA (Mc Pherson ESCA 36), usando como referência a energia de ligação C-H a 284,6 eV, 2x10<sup>-7</sup> torr, amostras de 200 mm<sup>2</sup> (20 mm<sup>2</sup> área de análise).
- iii) gravimetria, para determinar a taxa de deposição de massa (Mettler AE 240, precisão 10<sup>-5</sup>g).
- iv) medidas de ângulo de contato (Tantec Half-Angle, CAM-MICRO), usando água como

líquido de contato para molhamento da superfície em condições não saturadas (22°C; R.H. 61%).

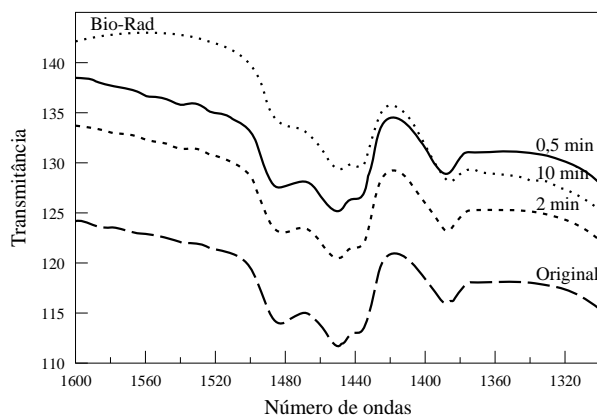
- v) medidas do índice de refração<sup>[22]</sup>: Elipsometria (AutoEL IV-NIR Rudolph Research) a  $\lambda=632,8$  nm e Refratometria Abbe (Carl Zeiss/Jena) a  $\lambda=589$  nm, líquido de contato: hidrocarbonetos alifáticos ( $n_D^{24}=1,504$ ).
- vi) medidas de espessura: Perfil de Superfície (Dektak 3030), resolução vertical  $10^{-4}$   $\mu$ m, Elipsometria e Espectroscopia RBS - Rutherford Backscattering Spectroscopy, (tipo Pelletron, NEC) feixe He<sup>+</sup> a 2,17 MeV.
- vii) Microscopia Eletrônica de Varredura (Cambridge Stereoscan 240) com energia do feixe entre 5 e 11 keV.

#### Análises por MEV dos filmes ópticos.

Os filmes ópticos poliméricos fluorados obtidos após a exposição ao plasma de 50% CF<sub>4</sub>+ 50% H<sub>2</sub> apresentaram morfologia inalterada. Foram verificados, entretanto, alguns riscos na superfície dos filmes, seja nos filmes originais de PMMA como nos fluorados, expondo o substrato de Si. Isto, provavelmente, foi devido ao manuseio das amostras, mesmo antes de terem sido submetidas ao plasma.

#### Análises por FTIR dos filmes ópticos fluorados

As Figuras 1 e 2 mostram os espectros de transmissão FTIR dos filmes ópticos de PMMA, antes e depois do plasma, ambas as amostras S1 e S2 apresentam resultados similares. Foi observa-



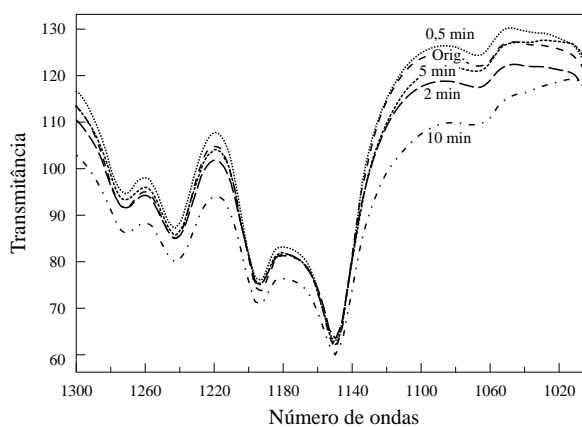
**Figura 1.** Espectro FTIR, 1600-1300 cm<sup>-1</sup>, para filmes ópticos poliméricos (amostras S1); PMMA original e expostos ao plasma.

da uma redução na intensidade relativa da banda de absorção CH<sub>2</sub> a 1485 cm<sup>-1</sup>, após o tratamento dos filmes no plasma de 50%CF<sub>4</sub>+50%H<sub>2</sub>, e também um deslocamento a 1390 cm<sup>-1</sup>, principalmente depois de 10 min de plasma, como é mostrado na Figura 2 para uma das amostras (S1). Um alargamento da banda CH<sub>3</sub> foi observado na região entre 1150 - 1040 cm<sup>-1</sup>, como é mostrado na Figura 2 para uma das amostras (S2). Isto pode ter sido causado pela banda de absorção do grupo CF<sub>2</sub><sup>[20,24]</sup> a 1160 cm<sup>-1</sup> e do CF a 1070 cm<sup>-1</sup>.

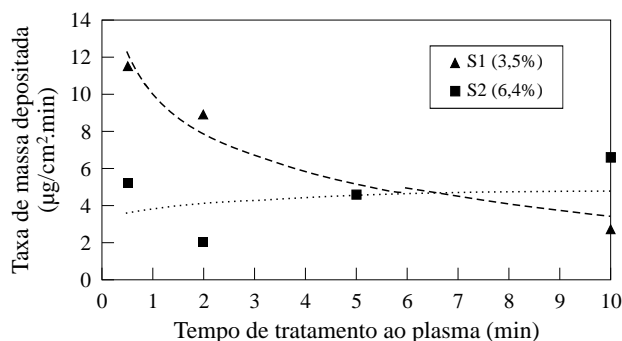
Nos espectros de reflectância especular FTIR para os filmes ópticos das amostras S1 foi observado um alargamento da banda de absorção para o grupo C=O a 1750 - 1700 cm<sup>-1</sup> sendo mais significativo após 10 min de plasma. Isto pode estar relacionado com os efeitos de substituição simples e dupla dos átomos de F nos grupos vinila a 1650 cm<sup>-1</sup> e 1728 cm<sup>-1</sup>, respectivamente<sup>[24]</sup>. A variação na banda de absorção de C=O (1750-1700 cm<sup>-1</sup>) não foi observada nos espectros de transmissão das amostras S1 e S2, indicando que tal modificação ocorre somente na superfície dos filmes. Portanto, os espectros FTIR indicam que a fluoração dos filmes de PMMA estaria ocorrendo após 2 min de tratamento ao plasma.

#### Deposição de polímero fluorado nos filmes ópticos

A Figura 3 mostra a taxa de deposição do material polimerizado (em mg/cm<sup>2</sup>.min) sobre os filmes ópticos de PMMA após o tratamento com plasma de 50%CF<sub>4</sub> + 50%H<sub>2</sub>. A massa de 0,5 ± 0,09 mg foi a maior massa depositada na superfície do filme após



**Figura 2.** Espectro FTIR, 1300-1000 cm<sup>-1</sup>, para filmes ópticos poliméricos (amostras S2); PMMA original e expostos ao plasma.

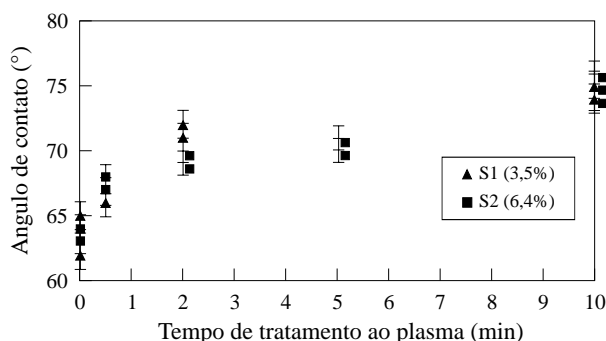


**Figura 3.** Taxa de deposição de massa nos filmes ópticos fluorados vs. Tempo em plasma  $CF_4+H_2$ .

10 min (amostra S2, 6,4%). Os filmes de PMMA das amostras S2 não mostram variação significativa na taxa de deposição, cerca de  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ . Todavia, os filmes de PMMA das amostras S1 (3,5%) mostraram uma alta taxa, aproximadamente  $12 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$  tão logo as descargas de plasma foram iniciadas, diminuindo até  $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$  após 10 min. O comportamento distinto na taxa de deposição de massa para as amostras S1 e S2 poderia estar relacionado com: espessura do filme, homogeneidade do filme, ou ao material hidrofluorado polimerizado na superfície do filme, que pode alterar a competição entre deposição e corrosão<sup>[25]</sup>.

#### Medidas de ângulo de contato dos filmes ópticos

As medidas de ângulo de contato na superfície dos filmes ópticos de PMMA expostos ao plasma de  $CF_4+H_2$  são mostradas na Figura 4, para as amostras S1 (3,5%) e S2 (6,4%). A presença de átomos de F nos filmes de PMMA após o plasma, aumentam o ângulo de contato, reduzindo sua tensão crítica de molhamento superficial. As medidas dos ângulos foram feitas em condições de não saturação de vapor d'água, assim um erro experimental de aproximadamente  $10^\circ$  foi estimado (ver comentário no fim da sessão). O ângulo de contato dos filmes ópticos de PMMA aumentou após 2 min de plasma e nenhuma diferença significativa foi determinada até 10 min de plasma. Os ângulos de contato medidos nos filmes originais de PMMA foram:  $64,4 \pm 0,5^\circ$  (S1) e  $63,6 \pm 0,5^\circ$  (S2), portanto menores do que  $71,5 \pm 1,3^\circ$  medido para uma amostra volumosa de PMMA (plaqueta). Os ângulos de contato para os filmes expostos a 10 min de plasma foram:  $74,3 \pm 0,6^\circ$  (S1) e  $75,3 \pm 0,9^\circ$  (S2), menores do que  $98,3 \pm 3,5^\circ$  medido para uma amostra volumosa de PTFE (plaqueta). Parece que

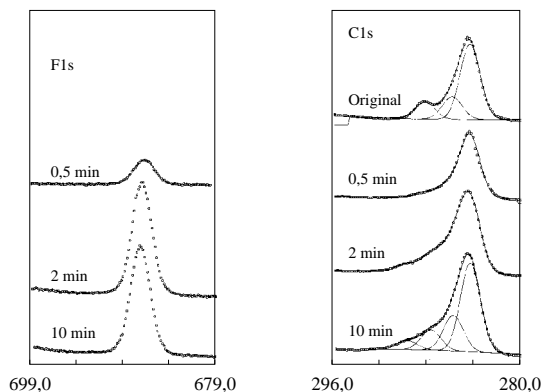


**Figura 4.** Ângulo de contato na superfície dos filmes ópticos poliméricos vs. Tempo em plasma de  $CF_4+H_2$ .

os filmes de PMMA original apresentam alguma descontinuidade superficial, revelando muitas pequenas regiões de Si na superfície (verificadas pelas análises MEV). Os filmes ópticos com 10 min de plasma também apresentam uma superfície polimerizada não-homogênea, composta de um hidroflúorpolímero, PMMA e grupos de nitrogênio (identificados por ESCA). Embora não há uma identificação dos grupos funcionais da superfície, estas medidas são muito sensíveis à química da superfície, microranhuradas, poros e vazios<sup>[20]</sup>.

#### Análises por espectroscopia ESCA dos filmes ópticos fluorados

A alta eletronegatividade do flúor permite obter espectros ESCA de fácil interpretação e informações da estrutura química da superfície (profundidades da ordem de 3 – 5 nm). Os espectros ESCA da Figura 5 mostram a existência de material fluorado na superfície dos filmes ópticos de PMMA (amostras S2), expostos ao plasma de 50% $CF_4$  + 50%  $H_2$ . Os picos de energias a 290,1 eV e 288,0 eV estão relacionados com as ligações C-F e C-CF, respectivamente. Eles são típicos de filmes PPFM, filmes monômeros fluorados polimerizados por plasma, como é mencionado por d'Agostino et al<sup>[20]</sup>. A Figura 6 mostra a relação F/C na fluoração de PMMA, aumentando até 2 min de plasma e então saturando. As análises ESCA mostram também O, Si e N na superfície dos filmes ópticos de PMMA (Figura 6). Oxigênio é principalmente devido aos grupos carbonila do PMMA, Si é do substrato e N poderia ser do ar ou do gás usado para purgar a câmara de plasma. A redução da razão O/C, até 2 min de plasma, é causada pela deposição de filme fluorado polimerizado sobre o filme de PMMA. Entre 2 e 10 min, não há mudanças na intensidade

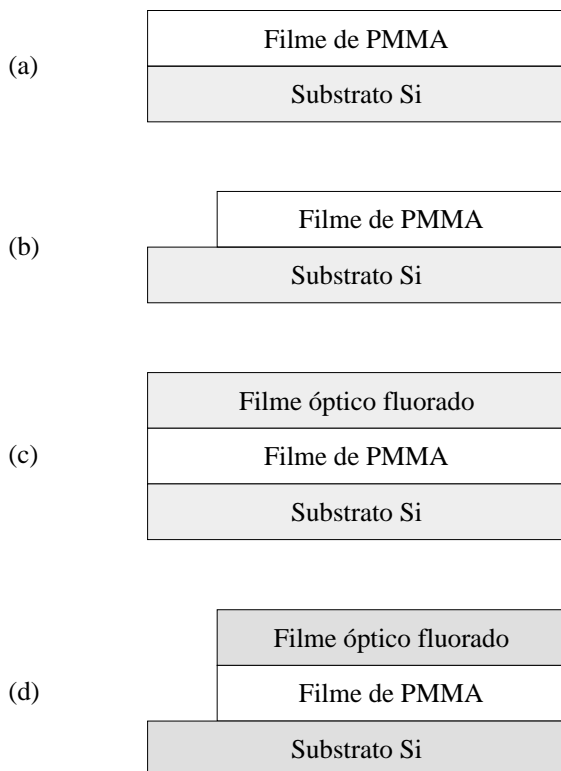


**Figura 5.** Espectros ESCA dos filmes ópticos (amostra S2), energia de ligação (eV) no eixo x.

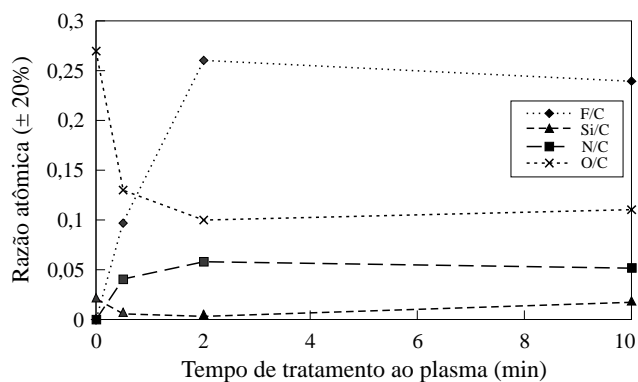
da razão O/C seguindo o mesmo comportamento da razão F/C. A razão atômica F/C de 0,24 ( $\pm 20\%$ ) na superfície dos filmes ópticos de PMMA, após 10 min, indica que pelo menos um átomo de F está ligado na nova estrutura polimerizada por plasma.

#### Medidas de espessura dos filmes ópticos fluorados

A espessura dos filmes ópticos de PMMA original *spin-coated* foram primeiro estimadas através das análises gravimétricas. As espessuras

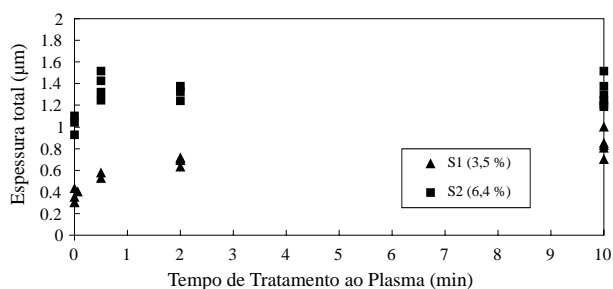


**Figura 7.** (a) Filme óptico de PMMA sobre Si; (b) Degrau após corrosão parcial da amostra (a); (c) Filme óptico dupla camada pós plasma de (a); (d) Degrau após corrosão parcial da amostra (c).



**Figura 6.** Razões atômicas medidas por ESCA vs tempo de plasma  $CF_4+H_2$  dos filmes ópticos (amostras S2).

estimadas dos filmes ópticos são de 0,4 - 0,5  $\mu m$  para as amostras S1 (3,5 %) e 1,4 - 1,9  $\mu m$  para as amostras S2 (6,4 %). As espessuras dos filmes ópticos fluorados, formados após 10 min de plasma, foram também estimadas por gravimetria, sendo 0,1 - 0,2  $\mu m$  (amostras S1) e 0,3 - 0,4  $\mu m$  (amostras S2). Elas foram calculadas a partir das medidas de massa dos filmes e densidades típicas de polímeros fluorados<sup>[26]</sup>. Para medir as diferentes espessuras dos filmes ópticos, antes e depois do plasma, utilizou-se o método de medidas da altura de degrau ou de perfil da superfície (*step height* ou *surface profile method*). As amostras foram submetidas a uma corrosão parcial, neste caso um plasma de  $O_2$  foi usado. A espessura da camada superior fluorada foi determinada pela subtração da espessura do filme inferior de PMMA (Figura 7-b) da espessura total medida (Figura 7-d). Os resultados são mostrados na Figura 8, eles estão de acordo com as estimativas gravimétricas. As medidas de perfil ou degrau dos filmes ópticos, Figura 8, mostram o mesmo comportamento observado nas medidas de ângulo de contato, sem significativas diferenças entre as espessuras dos filmes ópticos após 2 min de plasma. As medidas foram feitas em três ou quatro pontos na superfi-



**Figura 8.** Espessura total dos filmes ópticos de PMMA original ( $t=0$ ) e de PMMA + filme fluorado vs. tempo de tratamento em plasma de  $CF_4+H_2$ .

**Tabela 1.** Espessuras dos filmes ópticos de PMMA original e do filme fluorado com 10' de plasma, (entre parêntesis a técnica usada na medição).

Filmes Ópticos de PMMA Original		
S1 (3,5%)		S2 (6,4 %)
0,4 - 0,5 $\mu\text{m}$	(Gravimetria)	1,4 - 1,9 $\mu\text{m}$
0,39 $\mu\text{m}$	(Perfil ou degrau)	1,02 $\mu\text{m}$
0,57 $\mu\text{m}$	(Elipsometria)	1,12 $\mu\text{m}$

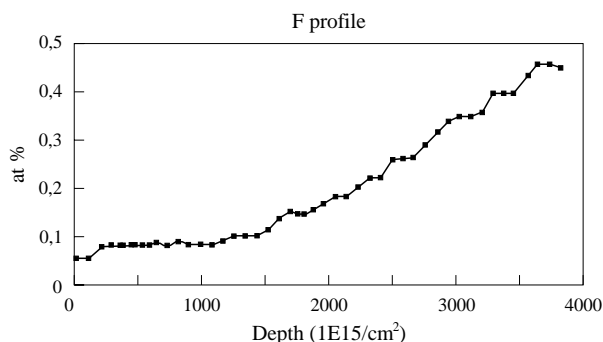
Filmes Ópticos Fluorados, após 10 min de plasma $\text{CF}_4+\text{H}_2$	
0,2 - 0,4 $\mu\text{m}$	(Gravimetria)
0,45 - 0,49 $\mu\text{m}$	(Perfil ou degrau)
0,43 - 0,49 $\mu\text{m}$	(Elipsometria)
0,43 $\mu\text{m}$	(RBS, profundidade de flúor)

cie das amostras. As dispersões dos resultados indicam uma superfície não-regular dos filmes, verificado também nas análises por microscopia eletrônica, podendo ser devido ao processo *spin coating* dos filmes de PMMA originais.

A espessura dos filmes originais de PMMA e dos filmes ópticos fluorados (amostras S1 e S2) foram também medidas por elipsometria, simultaneamente com as medidas de índice de refração. Os resultados, mostrados na Tabela 1, estão muito próximos aos obtidos pelas medidas de perfil ou degrau. A espectroscopia RBS, Rutherford Backscattering Spectroscopy<sup>[23]</sup>, foi também usada para determinar a profundidade dos átomos de flúor, na camada superior do material depositado por plasma da amostra S2. As medidas de RBS indicaram que o flúor foi detectado no filme óptico até a profundidade de aproximadamente 0,4  $\mu\text{m}$ , ver perfil de concentração para o flúor na Figura 9. A espessura encontrada para o filme fluorado concorda, portanto, com as espessuras encontradas para os filmes pelos outros procedimentos: 0,40-0,49  $\mu\text{m}$ , ver Tabela 1. Esta variação gradual da concentração de flúor indica que o índice de refração desta camada fluorada é também gradual, uma vez que a presença de flúor é responsável pela variação do índice de refração do material.

#### Medidas do índice de refração dos filmes ópticos

O índice de refração dos filmes ópticos de PMMA original, medido por refratometria Abbe, foi de 1,491 a  $\lambda=589$  nm. A Elipsometria foi usada para determinar o índice de refração dos filmes ópticos



**Figura 9.** Perfil de profundidade do flúor no filme óptico polimérico após 10' em plasma de  $\text{CF}_4+\text{H}_2$ , medido por espectroscopia RBS (amostra S2).

fluorados, após o tratamento do PMMA com plasma. O elipsometro<sup>[22]</sup> permite a determinação do índice de refração de filmes finos de espessura desconhecida. Os filmes ópticos de PMMA expostos ao plasma foram medidos usando o método de duas camadas no elipsometro. O índice de refração,  $n_2$ , e espessura,  $t_2$ , do filme inferior (PMMA) devem ser conhecidos para encontrar  $n_1$  e  $t_1$  filme fluorado superior (Figura 7-a e 7-c). Em teoria, assumindo que na estrutura do PMMA os grupos  $\text{CH}_2$  fossem convertidos para  $\text{CH-F}$  por um processo de floração, o novo índice de refração seria reduzido de 1,49 para 1,47. Contudo, os filmes ópticos de PMMA apresentaram um significativo aumento de massa na sua superfície que foi identificada, usando ESCA e FTIR, como um polímero hidrofluorado polimerizado por plasma. Ao contrário de uma reação de substituição é evidente que uma polimerização está ocorrendo. Polímeros de floreto de vinila (PVF, PVDF) e polímeros totalmente fluorados (PTFE) têm um índice de refração de 1,42 e 1,36, respectivamente<sup>[26]</sup>. Portanto, esperava-se medir um índice de refração menor do que 1,47. De fato, um índice de refração entre 1,42 e 1,43 foi medido para a superfície do filme fluorado por plasma (amostras S1 e S2) usando a elipsometria ( $\lambda=632,8$  nm), ver Tabela 2. Além disso, como o índice de refração diminui com o aumento do teor de flúor, pode-se dizer que o índice da camada de filme fluorado é

**Tabela 2.** Índice de Refração dos filmes ópticos fluorados por plasma e filmes de PMMA original.

Filmes Fluorados por Plasma	Filmes de PMMA original
1,42 - 1,43 <sup>(1)</sup>	1,486 <sup>(1)</sup>
	1,491 <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Elipsometria, a  $\lambda=632,8$  nm.

<sup>(2)</sup> Refratometria Abbe, a  $\lambda=589$  nm.

gradual e diminui com a profundidade, inferido pelas análises RBS (Figura 9).

## Conclusões

Filmes ópticos de PMMA fluorado com índice de refração gradual foram desenvolvidos utilizando o processo de polimerização por plasma de  $CF_4 + H_2$ . A caracterização por espectroscopia RBS do filme óptico fluorado revelou que a intensidade do sinal de flúor aumenta com a profundidade, sendo responsável pelas alterações relativas do índice de refração. O índice de refração na superfície fluorada dos filmes ópticos ficou entre 1,42 e 1,43, menor do que o índice do PMMA de 1,49. Logo, esta camada fluorada deve apresentar um índice de refração gradual, diminuindo a partir da superfície em função do aumento da concentração de flúor. Os filmes ópticos apresentaram uma camada de polímero fluorado com espessura entre 0,43 e 0,49  $\mu m$ , após 2 min de exposição ao plasma, e foram caracterizados por: espectroscopia FTIR, microscopia eletrônica, espectroscopia ESCA, gravimetria, ângulo de contato, elipsometria e espectroscopia RBS. O índice de refração entre 1,42 - 1,43 e a espessura de cerca 0,4  $\mu m$  encontrados para os filmes ópticos fluorados, na superfície de filmes de PMMA com 0,5 - 1,0  $\mu m$ , atendem as características desejadas para uso como *cladding* de guias de onda e fibras ópticas poliméricas. São assim uma solução inovadora para aplicações como núcleo de guias de ondas com índice gradual, ainda não disponíveis comercialmente.

## Agradecimentos

Aos colegas que gentilmente colaboraram neste trabalho: Dr. Yoshio Kawano (Instituto de Química, USP) pelo uso do equipamento para medir Ângulo de Contato; Dra. Sandra C. De Castro (Instituto de Física, UNICAMP), pelas análises ESCA; Dr. Oswaldo L.B. Martins e Raul Leone Filho (Lab. de Óptica do IPT), pelas medidas de Refratometria Abbe; Dr. Manfredo H. Tabacniks ( Instituto de Física, USP), pelas análises RBS. Agradecimentos, também, às instituições que deram suporte financeiro ao trabalho:

FAPESP (auxílio pesquisador-doutor) e Fundação Banco do Brasil (aquisição de equipamento de plasma).

## Referências bibliográficas

1. Koike, Y. - Status of POF in Japan, in *Proc. of 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Plastic Optical Fibre & Applications*, p.1 (1996).
2. Theis, J. et al, POF, Performance, Achievements & Prospects, *1<sup>st</sup> Conf. Plastic Optical Fibre & Appl.* p.3-9 (1992).
3. Minami, S. - The Development and Applications of POF: Review and Forecast, in *Proc. of 3<sup>rd</sup> Int. Conf. on Plastic Optical Fibre & Applications*, p. 27 (1994).
4. Bartoli, J. R.; Taralli, C.; Gusman, M. A. - Desenvolvimento e Aplicações de Fibras Ópticas Poliméricas: Notas e Perspectivas, *12<sup>o</sup> Cbecimat, Águas de Lindóia*, p.1191 (1996).
5. van der Linden, Next Generation Polymer Waveguide Devices, *7<sup>th</sup> Conf. POF & Appl.*, Berlim, p.310 (1998).
6. Ooba, N. et al., Low Loss 1x8 Digital Optical Switch and Tunable Arrayed Waveguide Grating Multiplexer Using a Silicone Resin Waveguide, *7<sup>th</sup> Int. Conf. on Plastic Optical Fibre & Applications*, p. 303 (1998).
7. Schmieder K. and Patela S. - Board Level Optical Interconnects: Waveguides Structures in Polymeric Materials, *7<sup>th</sup> Int. Conf. on Plastic Optical Fibre & Appl.*, p.268 (1998).
8. Kaino, T. et al. - *Rev. Electrical Communications Lab.*, 32 (3), 478 (1984).
9. Glen, R. M. - *Polymeric Optical Fibre*, Chemtronics, v.1, pp. 98-106 (1986).
10. Ishigure, T. et al., *Optimum refractive-index profile of the graded-index polymer optical fiber, toward gigabit data links*, *Appl. Optics*, v. 35, n.12, pp.2048-2053 (1996).
11. Koike, Y. - Progress of Plastic Optical Fiber Technology, 22nd European Conf. Opt. Comm., p.41 (1996).

12. Koike, Y. et al - High bandwidth and low-loss POF, 1st Int. Conf. Plastic Optical Fibre & Appl., p.15-19 (1992).
13. Schmitt, N. F. et al. - UV Photo Induced Grating Structures on POF, 5th Int Conf.POF & Appl., p.120 (1996).
14. Kaneko A., et al. - Flexible Multimode Polymer Waveguides for Optical Interconnections, 5th Int. Conf. on Plastic Optical Fibre & Applications, p. 113 (1996).
15. Emslie, C. - Review, Polymer Optical Fibres, J. Mat. Science, 23, 2281-93 (1988).
16. Bartoli, J. R.; et al - Study of CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> Plasma Surface Fluorination of PMMA, 7th Int. Conf. Plastic Optical Fibres & Appl., Berlin, p. 59-66 (1998).
17. Bartoli, J. R.; et al - Study of CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> Plasma Surface Modification of PMMA for Plastic Waveguides Processing, Anais em CD-Rom 13°Cbecimat, Curitiba, (1998).
18. Morosoff, N. - in Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers, d'Agostino Ed, Acad.Press, (1990)
19. Yamamoto, R. K., et al. - Caracterização de Filmes de Polímero Formado sobre o Silício Exposto ao Plasma de CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, 9º Cbecimat, Águas de S.Pedro, (1990).
20. d'Agostino, R., et al. - Plasma Polymerization of Fluorocarbons, In: Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers, Ed. R. d'Agostino, Academic Press, San Diego, (1990).
21. Mansano, R.D. - Corrosão de Resistes por Plasma para Aplicação em Litografia de Multicamadas, Dissertação de Mestrado, PMT-EPUSP, S. Paulo (1993).
22. Herman, I. P. - Optical Diagnostics for Thin Film Processing, Academic Press, San Diego (1996).
23. Tabacniks, M. H. - Análise de Filmes Finos por PIXE e RBS, Instituto de Física - USP (1997).
24. Silverstein, R. M. et al. - Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons (1981).
25. Arefi, F. et al. - Plasma polymerization and surface treatment of polymers, Pure & Appl. Chem, v.64, n.5, pp. 715-723, (1992).
26. Federici, C.; Giannotta, G. - Polimeri Termoplastici, Tecniche Nuove, Milano, (1991).
27. Askadskii, A. A. - Prediction of Physical Properties of Polymers, in Polymer Yearbook 4, Ed. R. A. Pethrick, Harwood Ac.Pbl., London, 93-147 (1987).