

**INVESTIGAÇÕES SOBRE O PROCESSO DE
DEPOSIÇÃO DE FILMES EM PLASMAS DE
ORGANOMETÁLICO.**

Nilson Cristino da Cruz

Orientador: Prof. Dr. Mário Antonio Bica de Moraes.

Este exemplar corresponde à versão final da tese de Mestrado defendida pelo Sr. Nilson Cristino da Cruz e aprovada pela banca examinadora.

Campinas, 18 de abril de 1996.

Mário Bica de Moraes

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Ciências.
Campinas, Julho de 1995.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

C889i Cruz, Nilson C. da
Investigações sobre o processo de deposição de filmes em plasmas de organometálico.
-- Campinas, SP : [s.n.], 1995.

Orientador: Mário A. Bica de Moraes.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1.*Actinometria. 2. Espectroscopia de plasma. 3. PECVD. 4. Filmes finos. 5. Polimerização a plasma. 6.*Espectroscopia de ultravioleta visível. 7. Espectroscopia de infravermelho. I. Moraes, Mário A. Bica de. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

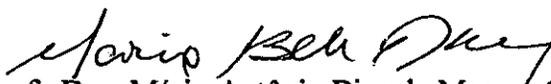
UNIDADE	IF
N.º CHAMADA:	T UNICAMP
	E 889 u
V. E.	
F. Nº	BC/27653
PROC.	667,96
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
Y	<input type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	03/05/96
N.º CPD	C.M.00087844-6 U M

IF/1020

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE
NILSON CRISTINO DA CRUZ

DATA: 21 / 07 / 95

BANCA EXAMINADORA:


- Prof. Dr. Mário Antônio Bica de Moraes (Orientador)


- Prof. Dr. René Robert


- Prof. Dr. Munemasa Machida

A meus pais pela vida,
e à Elidiane por torná-la ainda melhor.

Agradecimentos

Ào Prof. Dr. Mário Antonio Bica de Moraes pela dedicação e competência na orientação deste trabalho.

Ao amigo Dr. Steven F. Durrant pelo acompanhamento, sugestões, discussões e, é claro, pelas inscrições.

Aos Profs. Drs. Ross A. Douglas, David M. Soares e Carlos A. Ferrari pelas valiosas sugestões.

Ao amigo Dr. Rogério P. Mota pelo empurrão inicial e pelo constante incentivo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Ao Prof. Dr. Sérgio Gama e ao Alexandre Urbano (irmão) pelas lamínulas.

A Paulo R. Pedroso e Antonio C. Costa pelo auxílio nas medidas com infravermelho e UV-VIS, respectivamente.

À Prof. Dra. Anette Gorestein, ao Prof. Dr. Jacobus W. Swart, e aos Srs. Roberto Gouveia e Airton Lourenço pelas medidas das espessuras dos filmes.

Aos amigos Nelson B. de Sales, Milton M. Tanabe, Carlos S. Lambert e Erzeli J. de Lima por todos os grandes favores (e por nunca terem cobrado as cervejas prometidas).

À Maria Ignez, à Márcia e ao Armandinho da CPG pela tolerância, amizade e colaboração.

À Claudia da secretaria do grupo de energia pela tamanha disposição em socorrer a todos nós, eternos esquecidos e atrasados.

À Sandra, Jô, Nilton, Emílio e Jane pelo incentivo.

Ao pessoal de Guará/Lorena pela torcida.

A meus pais, Jandyra e José Flávio, a quem por mais que eu agradeça, nunca agradecerei o suficiente.

À Elidiane, minha esposa, por tudo e por todo o amor.

Resumo

Filmes finos foram depositados por *Polimerização a Plasma* a partir de descargas de misturas de tetrametilsilano (TMS), He, Ar e O₂ e TMS, He, Ar e N₂. Foram estudados tanto os filmes quanto as descargas nas quais eles foram depositados. Três sistemas de deposição foram utilizados. No primeiro deles, o plasma era gerado pela aplicação de um campo elétrico contínuo entre dois eletrodos circulares e paralelos montados em uma câmara de vácuo de vidro Pyrex. O segundo reator, empregado apenas nas descargas com oxigênio, era do tipo *magnetron*. Nele, os plasmas também eram mantidos por corrente contínua, entretanto, um campo magnético, resultante de ímãs montados dentro do catodo, era sobreposto ao campo elétrico aplicado. No terceiro reator, o sistema rf, os plasmas eram excitados por campos de radiofrequência (40 MHz) aplicados a dois eletrodos circulares internos a uma câmara de aço inox. Os plasmas foram estudados por *espectroscopia de emissão óptica* empregando-se o *método actinométrico*, com argônio como actinômetro. Foram investigadas as concentrações relativas de várias espécies químicas no plasma em função da proporção de O₂ ou N₂ nas descargas. As principais espécies reativas observadas nas descargas com oxigênio foram CO, CH, OH, H, O e H₂ enquanto que nas descargas com nitrogênio observou-se CN, CH, H e N₂. Empregando-se um *perfilômetro*, determinou-se as taxas de deposição dos filmes para os três sistemas em função da proporção de O₂ e N₂. A estrutura molecular dos filmes depositados em descargas com diferentes proporções de O₂ ou N₂ foi investigada por *espectrofotometria infravermelha de transmissão*. Isto revelou que a introdução de oxigênio e nitrogênio na descarga resulta na incorporação destes elementos no material depositado formando ligações como, por exemplo, C=O, O-H e Si-O-Si e N-H e Si-NH-Si. Além disto, observou-se que a densidade destas ligações nos filmes é dependente da proporção de oxigênio ou nitrogênio na alimentação. Através de *espectros de transmissão UV-VISÍVEL* foram determinados o índice de refração e o coeficiente de extinção dos filmes. Com isto observou-se, por exemplo, que, no

sistema rf, quanto maior a proporção de oxigênio na alimentação, menor é o coeficiente de extinção dos filmes depositados. Além disto, constatou-se que os índices de refração destes filmes decrescem de 1,63 até 1,54 quando a proporção de oxigênio na alimentação aumenta de 0 a 25%.

Abstract

Thin films were deposited by *plasma polymerization* from plasmas of mixtures of tetramethylsilane (TMS), He and Ar with oxygen and with nitrogen. Both the discharges and the films were studied. Three deposition systems were used. In the first, a direct current plasma was maintained between circular parallel-plate electrodes mounted in a *Pyrex* reactor. In the second, used only for the discharges containing oxygen, permanent magnets mounted within the cathode were also used to intensify the discharge in a so-called *magnetron* system. In the third, a radiofrequency (RF) system, the plasmas were excited by RF fields (40 MHz) applied to two internal circular electrodes within a stainless-steel chamber. The plasmas were studied by *optical emission spectroscopy* using the actinometric method, with argon employed as the actinometer. The relative concentrations of various chemical species in the plasma were studied as a function of the proportion of oxygen or nitrogen in the feed. The principal reactive species observed in the plasmas fed with oxygen were CO, CH, OH, H, O and H₂, while in the plasmas fed nitrogen, CN, CH, H and N₂ were observed. Using a *profilometer*, the deposition rates of the films produced in the three systems were determined as a function of the proportion of oxygen or nitrogen in the feed. Transmission *infrared spectrophotometry* was used to investigate the molecular structure of films deposited in plasmas fed different proportions of oxygen or nitrogen. This revealed that the introduction of oxygen or nitrogen into the plasma results in the incorporation of these elements into the deposited material, forming groups such as C=O, O-H and Si-O-Si, and N-H and Si-NH-Si. In addition, it was observed that the density of these groups in the films depends on the proportion of oxygen or nitrogen in the feed. From transmission *ultraviolet-visible* spectra the *refractive index* and *extinction coefficient* of the films were determined. Thus it was observed that, for example, for the RF system, as the proportion of oxygen in the feed was increased the extinction coefficient was reduced. In addition, the refractive index

of these films fell from 1.63 to 1.54 as the proportion of oxygen in the feed was increased from 0 to 25%.

ÍNDICE

Introdução	01
Capítulo 1 - <i>Polimerização a Plasma.</i>	
1.1- O Polímero a Plasma.....	03
1.2- Mecanismos de Formação dos Polímeros.....	05
Capítulo 2 - <i>Técnicas de Caracterização.</i>	
2.1- Caracterização das Descargas.....	08
2.1.1- Espectroscopia Óptica de Emissão.....	08
2.1.2- Actinometria.....	10
2.2- Caracterização dos Filmes.....	12
2.2.1- Espectrofotometria Infravermelha.....	13
2.2.2- Espectrofotometria Ultravioleta-Visível.....	14
Capítulo 3 - <i>Procedimento Experimental.</i>	
3.1- Sistemas de Deposição.....	17
3.2- Preparação dos Substratos.....	21
3.3- Deposições.....	22
3.4- Monômero e Gases Empregados.....	23
3.5- Parâmetro das Descargas nas Deposições e Actinometrias.....	23
3.6- Caracterização das Descargas.....	24
3.7- Caracterização dos Filmes.....	24
Capítulo 4 - <i>Estudo das Descargas.</i>	
- Plasmas de Misturas de TMS, O ₂ , He e Ar	
Sistema RF.....	26
Sistema DC.....	31

Sistema Magnetron.....	34
- Plasmas de Misturas de TMS, N ₂ , He e Ar	
Sistema RF.....	37
Sistema DC.....	39
Capítulo 5 - Estudo dos Filmes.	
- Plasmas de Misturas de TMS, O ₂ , He e Ar	
Sistema RF	
Taxa de Deposição.....	43
Estrutura dos Filmes.....	45
Propriedades Ópticas.....	49
Sistema DC	
Taxa de Deposição.....	53
Estrutura dos Filmes.....	54
Sistema Magnetron	
Taxa de Deposição.....	56
Estrutura dos Filmes.....	59
Propriedades Ópticas.....	61
- Plasmas de Misturas de TMS, N ₂ , He e Ar	
Sistema DC	
Taxa de Deposição.....	63
Estrutura dos Filmes.....	64
Sistema RF	
Taxa de Deposição.....	65
Estrutura dos Filmes.....	66
Conclusões.....	68

Introdução

A produção de filmes finos a partir de compostos orgânicos e organometálicos tem recebido considerável atenção nos últimos anos. Dentre as diversas técnicas empregadas para este fim, a *polimerização a plasma* é uma das mais utilizadas por ser relativamente barata, experimentalmente simples e, mais importante que isto, por resultar na formação de filmes com estrutura e propriedades ímpares: os filmes obtidos têm espessura e composição uniformes, não apresentam defeitos tipo *pinholes*, têm boa aderência a uma grande variedade de substratos e, geralmente, apresentam propriedades físicas e físico-químicas adequadas a diversas aplicações tecnológicas [1]. Além disto, o polímero a plasma pode ser obtido a partir de praticamente qualquer composto orgânico (o *monômero*) enquanto que, nas técnicas convencionais de polimerização, apenas compostos que apresentam anéis, ligações insaturadas ou certos grupos funcionais podem ser empregados como monômero.

Entre os diversos tipos de polímeros a plasma, aqueles depositados em descargas com organossilicones têm despertado grande interesse devido às suas crescentes aplicações tecnológicas nas mais diversas áreas. Estes polímeros têm sido aplicados como, por exemplo, em guias de onda [2], materiais fotoluminescentes [3], revestimentos protetivos e anti-reflectivos para sistemas ópticos [4], sensores eletrônicos [5], revestimento de eletrodos para fins biomédicos [6], membranas permeáveis [7] e dielétricos e encapsulantes para microeletrônica [8,9]. Entretanto, devido à complexidade dos mecanismos envolvidos no processo de formação dos polímeros a plasma, existe pouca informação sobre as relações entre as condições de deposição, a composição dos plasmas, as propriedades físicas e estrutura molecular dos filmes.

Este trabalho tem como objetivo a investigação do processo de deposição em plasmas de misturas de um organossilicone, o tetrametilsilano (TMS), com o hélio, argônio e oxigênio e também com hélio, argônio e nitrogênio. Espectroscopia de emissão óptica foi empregada para identificar as espécies reativas no plasma e

investigar a interdependência destas espécies e a variação de suas concentrações relativas em função da proporção de oxigênio ou nitrogênio no fluxo dos gases de alimentação da descarga. A taxa de deposição dos filmes e as suas propriedades ópticas e estruturais foram investigadas, respectivamente, por perfilometria de alta resolução e pelas espectroscopias ultravioleta-visível e infravermelhas. Finalmente buscou-se correlacionar as propriedades dos filmes com a composição dos plasmas e a proporção de oxigênio ou nitrogênio na alimentação dos gases.

Capítulo 1

Polimerização a Plasma.

1.1 - O Polímero a Plasma.

Filmes sólidos podem ser formados a partir de plasmas de descargas luminescentes de praticamente qualquer composto orgânico (o *monômero*). São estes os materiais aos quais nos referimos como *polímero a plasma*. Filmes polimerizados a plasma apresentam estruturas moleculares diferentes das observadas nos polímeros obtidos por métodos químicos convencionais (sem a utilização de um plasma). A diferença mais significativa é que os polímeros a plasma apresentam estruturas muito entrelaçadas e ramificadas. O grau de entrelaçamento e ramificação influencia notavelmente as propriedades dos filmes. Ele depende, além do tipo de monômero utilizado, das condições de preparação [10] como por exemplo, da geometria do sistema de deposição, da potência aplicada ao plasma, da presença de outros gases além do monômero - os chamados *comonômeros* ou *gases coadjuvantes* - e da proporção destes últimos na descarga. Assim, o controle dos parâmetros da deposição possibilita a obtenção de filmes com propriedades físicas e químicas adequadas a um dado fim. Polímeros a plasma podem ser facilmente depositados com espessuras que variam de centenas de nanômetros a alguns microns, têm boa aderência a uma grande variedade de substratos incluindo vidro, superfícies metálicas e outros tipos de polímeros. São resistentes ao ataque químico de solventes, ácidos e bases fortes e geralmente não apresentam defeitos, tais como "*pinholes*" [11].

A Fig. 1.1 mostra a geometria básica de um reator do tipo *diodo*, usado para a obtenção de filmes poliméricos. O monômero e os demais gases participantes do processo fluem constantemente para dentro da câmara durante a descarga. Através de um sistema de vácuo, moléculas do monômero não consumidas e sub-produtos gasosos são continuamente bombeados para fora do sistema, mantendo assim a pressão no interior do reator constante e nos níveis desejados. Os plasmas usados nas deposições são gerados pela aplicação de tensão elétrica aos eletrodos. Estas tensões podem ser contínuas ou alternadas. Embora os sistemas de deposição com corrente contínua sejam experimentalmente mais simples de serem construídos, aumentos significativos nas taxas de deposição são obtidos com a aplicação de rádio-freqüência ou microondas ou então, com reatores de corrente contínua assistida por campo magnético, como os reatores tipo *magnetron*.

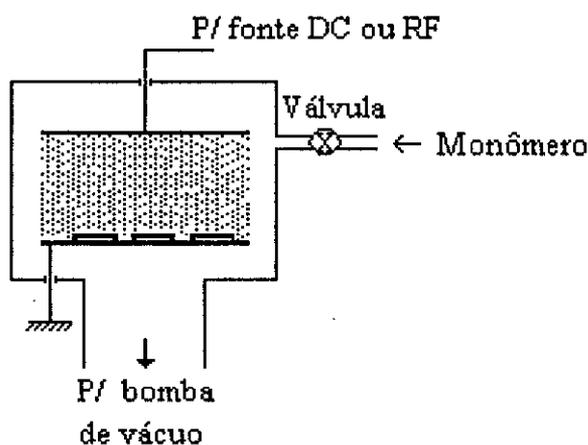


Fig. 1.1 - Geometria básica de um sistema tipo diodo para deposição a plasma.

No plasma que se forma entre os eletrodos, os elétrons livres acelerados pelo campo elétrico aplicado, colidem com moléculas dos gases produzindo uma série de fragmentos reativos: íons, radicais livres, átomos e moléculas em estados excitados. A recombinação destas espécies resulta na formação do polímero, que se deposita nas superfícies internas do reator situadas na região do plasma ou próximas dele.

Os elétrons da descarga luminescente, com energias médias tipicamente entre 1 e 3 eV, as quais equivalerem a temperaturas de 11600 K e 34800 K, não entram em equilíbrio termodinâmico com os íons e as moléculas dos gases. Estas últimas

permanecem a temperaturas próximas à temperatura ambiente. Com isto, a polimerização se dá geralmente sem a deterioração térmica dos reagentes e dos produtos.

1.2 - Mecanismos de Formação dos Polímeros.

Os processos que ocorrem no plasma em um reator durante a polimerização, embora muito estudados, são pouco compreendidos devido à grande complexidade das reações envolvidas. Mesmo assim, três mecanismos podem ser destacados como os mais relevantes para a formação do polímero: *Polimerização Induzida por Plasma*, *Polimerização no Regime de Plasma* e *Ablação*, representados esquematicamente na Fig. 1.2. Estes três mecanismos podem ocorrer simultaneamente e a efetiva contribuição de cada um deles para o crescimento do filme é ditada pelas condições da deposição.

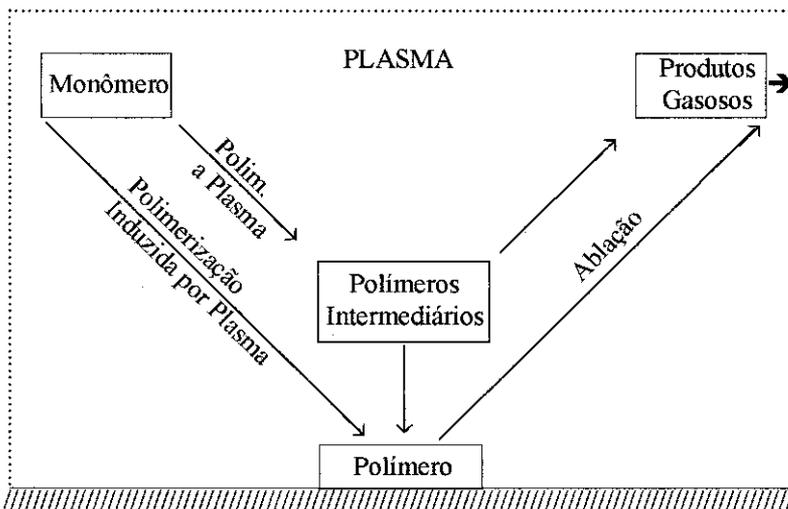


Fig. 1.2 - Principais mecanismos envolvidos na polimerização a plasma. Adaptado de Yasuda [12].

Na Polimerização Induzida por Plasma, também chamada de *Polimerização Molecular*, a formação de cadeias poliméricas se dá pela simples união de unidades moleculares formadas a partir do monômero. Ou seja, pela união de moléculas contendo ligações carbono-carbono insaturadas, de maneira muito semelhante ao que

ocorre na polimerização convencional. O que acontece é essencialmente uma transformação da fase gasosa (monômero) para o estado sólido (polímero). Com isto, a estrutura do polímero obtido numa deposição em que a Polimerização Induzida por Plasma é o mecanismo dominante, é muito semelhante à estrutura do monômero.

Na Polimerização no Regime de Plasma, usualmente chamada *Polimerização a Plasma*, as moléculas do monômero e de outros gases eventualmente presentes são fragmentadas, principalmente por colisões com elétrons do plasma, em átomos, íons, moléculas excitadas e radicais livres. A recombinação destas espécies dá origem a novas moléculas ou aos chamados *polímeros intermediários*. Estas novas espécies, sujeitas a ação do plasma, podem ser novamente fragmentadas ou se depositar nas superfícies internas ao reator. Devido ao alto grau de fragmentação molecular, os polímeros obtidos em condições onde a polimerização a plasma é predominante, possuem estrutura desordenada e geralmente apresentam grupos funcionais distintos daqueles presentes no monômero. Além disto, neste regime tem-se a formação de sub-produtos gasosos (hidrogênio, por exemplo, em plasmas com hidrocarbonetos). Estes sub-produtos podem ser retirados do reator pelo sistema de vácuo ou ainda podem ser incorporados ao polímero.

O filme de polímero é formado tanto pela *polimerização na fase gasosa* quanto pela *polimerização no próprio substrato*. A polimerização na fase gasosa é essencialmente a formação de moléculas com pesos moleculares elevados demais para permanecerem em suspensão no plasma. Formam-se aglomerados moleculares que vão se depositando no substrato. Por outro lado, a polimerização no substrato se dá pela adesão e posterior reação de espécies químicas oriundas da descarga, na superfície do substrato. A maior ou menor contribuição de cada uma destas formas é determinada pelas condições da deposição. Quando a polimerização na fase gasosa é predominante, devido aos grandes aglomerados moleculares que são formados (em geral, com dimensões da ordem de alguns milhares de angstroms), a superfície do polímero é altamente irregular. Conseqüentemente, os filmes apresentam aspecto

fosco e baixa aderência ao substrato. Com isto, para aplicações nas quais filmes com espessuras uniformes e com boa aderência são desejados, deve-se buscar parâmetros de deposição que façam com que a polimerização se dê majoritariamente, ou se possível, exclusivamente, no substrato.

Durante a polimerização, o filme já depositado pode ser corroído pelo próprio plasma em um processo denominado *ablação*. Esta corrosão é particularmente intensa quando flúor ou oxigênio atômicos, que são altamente reativos, estão presentes na descarga. Dois mecanismos são os responsáveis pela ablação: *etching* e *sputtering*.

O processo de *etching* envolve reações químicas entre espécies do plasma e espécies presentes na superfície do polímero resultando na formação de produtos gasosos que são retirados do reator pelo sistema de vácuo. Um exemplo típico de *etching* ocorre em plasmas de hidrocarbonetos com oxigênio. O oxigênio atômico obtido da fragmentação do oxigênio molecular se combina com átomos de carbono já depositados formando CO e CO₂, por exemplo.

O processo de *sputtering* consiste na transferência de momento, por colisões inelásticas de espécies energéticas do plasma, para átomos da superfície do polímero, resultando na ejeção de átomos ou fragmentos moleculares do filme para a fase gasosa. Como colisões estão envolvidas neste mecanismo, o processo de *sputtering* é tão mais significativo quanto maior forem as massas das partículas energéticas que colidem com a superfície do polímero.

Se adequadamente controlada, a ablação é mais uma poderosa ferramenta dos processos de plasma. Ela pode ser usada para a remoção de filmes ou camadas de polímeros [13], gravações de circuitos integrados [14] e até mesmo para limpeza de superfícies [15].

Capítulo 2

Técnicas de Caracterização.

2.1 - Caracterização das descargas.

2.1.1- Espectroscopia Óptica de Emissão.

A espectroscopia óptica de emissão (EOE) é o estudo da luz emitida por átomos ou moléculas. Ela é uma técnica especialmente importante em processos de plasma (polimerização, etching, sputtering) porque possibilita o monitoramento da composição da descarga em tempo real, sem perturbar ou interferir no processo.

As emissões de luz são determinadas pelos níveis de energia. Em átomos, estes dependem da configuração dos elétrons ao redor do núcleo. Nas moléculas, além disto, os níveis de energia são também função da separação entre os núcleos e de rotações moleculares. Para uma mesma configuração eletrônica existe um conjunto de separações internucleares permitidas. Cada uma destas separações recebe o nome de *nível vibracional*. Para cada nível vibracional, existe um conjunto de diferentes rotações permitidas à molécula, os chamados *níveis rotacionais*.

Átomos e moléculas em estados excitados podem relaxar para um estado de menor energia emitindo um fóton cuja energia é exatamente igual à diferença entre as energias dos estados inicial e final. Em plasmas, o impacto de elétrons com moléculas, átomos, íons e radicais livres é o principal processo de geração de espécies excitadas que eventualmente poderão emitir luz.

Diferente dos átomos, para os quais um estado eletrônico tem uma única energia associada, as moléculas, devido a vibrações e rotações, têm um conjunto de energias para cada estado eletrônico. Assim, enquanto as emissões ópticas atômicas são constituídas de fótons com energias bem distintas, as emissões moleculares são formadas por um grande número de fótons com energias muito próximas, resultantes de transições entre os vários níveis vibracionais e rotacionais envolvidos. Com isto, os espectros de emissão de átomos são compostos por linhas de emissão enquanto os espectros moleculares são caracterizados pela presença de bandas.

A *espectroscopia de emissão óptica de plasmas* é feita empregando-se um sistema basicamente como o visto na Fig. 2.1. Através de um espectrômetro monocromador, são separados os fótons que compõem a luz do plasma em função das suas diversas frequências. Acoplado a um sistema de varredura, um detector óptico (e.g. uma válvula fotomultiplicadora) mede a intensidade da luz emitida nas diferentes frequências, gerando assim o espectro de emissão óptica do plasma.

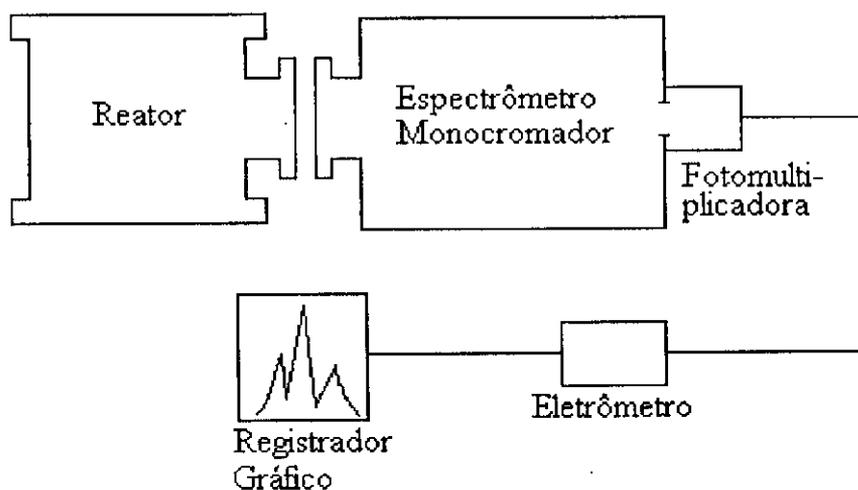


Fig. 2.1 - Montagem experimental básica para espectroscopia óptica de emissão.

A EOE de plasmas pode ser usada para diversos fins como, por exemplo, *diagnóstico de sputtering* [16], "*end point detection*" [17] e *análise de impurezas* [18]. Além disto, com ela é possível obter-se informações sobre as concentrações de espécies químicas do plasma. Isto é feito com um procedimento desenvolvido por *Coburn e Chen* [19], chamado *método actinométrico* ou *actinometria*. Como a

espectroscopia óptica de emissão foi empregada em nossos estudos apenas para esta última finalidade, somente a actinometria receberá aqui maior atenção.

2.1.2 - Actinometria.

Como discutido anteriormente, a colisão com elétrons é a principal forma de excitação das espécies do plasma. Então, a concentração de espécies em estados opticamente emissores é determinada pela função distribuição de energia dos elétrons do plasma. Conseqüentemente, a intensidade de emissão óptica de uma dada espécie depende, além da concentração desta espécie no estado fundamental no plasma, n_0 , da função distribuição dos elétrons. Como variações na maioria dos parâmetros do plasma influenciam tanto esta função distribuição quanto a concentração das espécies no estado fundamental, não se pode simplesmente empregar variações na intensidade de emissão de uma dada espécie como indicativo de variações de n_0 .

A actinometria usa as emissões ópticas de um gás inerte, o *actinômetro*, como uma sonda para medir variações nas concentrações relativas das espécies da descarga. Isto é feito adicionando-se uma pequena quantidade do actinômetro (*e.g.* argônio) ao plasma e monitorando-se as emissões deste gás juntamente com as emissões da espécie de interesse.

A intensidade de emissão óptica de uma espécie X , I_x , é derivada unicamente da concentração desta espécie em um estado excitado, $[X^*]$, ou seja,

$$I_x = \alpha_x [X^*] \quad (2.1)$$

onde α_x é uma constante. A concentração de átomos X excitados se relaciona com a concentração destes átomos no estado fundamental, $[X]$, através da relação [20].

$$[X^*] = \eta_x [X] \quad (2.2)$$

onde η_x é a eficiência de excitação do plasma. Portanto,

$$I_x = \alpha_x \eta_x [X] \quad (2.3)$$

Assim, para uma concentração constante do actinômetro, a intensidade de emissão deste em função da variação de algum parâmetro do plasma, indica a forma funcional da eficiência de excitação. Esta eficiência é dada pela expressão [21]:

$$\eta_x = \int_0^{\infty} \sigma_x(E) N_e(E) dE \quad (2.4)$$

onde $N_e(E)dE = E^{1/2} F(E)dE$ é a densidade média de elétrons com energia no intervalo entre E e $E + dE$, $F(E)dE$ é a função distribuição de energia dos elétrons e $\sigma_x(E)$ é a *seção de choque de excitação*, pela colisão com um elétron de energia E , da espécie X para o estado responsável pela emissão.

Variações na eficiência de excitação estão relacionadas a variações na densidade eletrônica média ou na energia média dos elétrons (ou ainda, em ambas). Por isto, é conveniente a utilização de um parâmetro A , a atividade do plasma, definida [22] como:

$$A = \bar{\rho} \bar{E} \quad (2.5)$$

onde $\bar{\rho}$ é a densidade eletrônica média e \bar{E} é a energia média dos elétrons.

De acordo com as expressões (2.3) e (2.4), as intensidades de emissão óptica de uma espécie X , I_x , e de um actinômetro A , com concentração constante $[A]$, I_A , são:

$$I_X = \alpha_X [X] \int_0^{\infty} \sigma_X(E) N_e(E) dE \quad (2.6)$$

$$I_A = \alpha_A [A] \int_0^{\infty} \sigma_A(E) N_e(E) dE \quad (2.7)$$

Se as seções de choque para a excitação da espécie e do actinômetro, $\sigma_X(E)$ e $\sigma_A(E)$ respectivamente, têm limiares (energia para a qual a seção de choque deixa de ser igual a zero, também chamada "*threshold*") iguais, ou muito aproximadamente iguais e, se as formas destas seções de choque forem proporcionais, ou seja, se existir uma constante β tal que $\sigma_X(E) = \beta\sigma_A(E)$, as eficiências de excitação para a espécie e para o actinômetro serão proporcionais e com isto, a razão entre as Eqs. (2.6) e (2.7) pode ser escrita como:

$$[X] = K \frac{I_X}{I_A} \quad (2.8)$$

onde $K = \frac{[A]\alpha_A}{\beta\alpha_X}$, é uma constante.

Com isto, medindo-se I_X e I_A , as variações relativas da concentração da espécie X no estado fundamental no plasma podem ser facilmente obtidas.

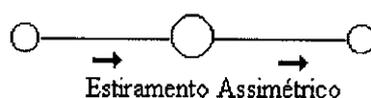
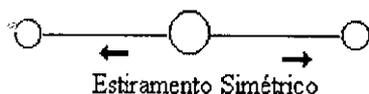
2.2 - Caracterização dos Filmes.

Várias técnicas de caracterização podem ser empregadas em filmes finos. Entre elas podemos citar *Espectroscopia Eletrônica para Análise Química* (ESCA) [23], *Ressonância Magnética Nuclear* (NMR) [24], *Difração de Raios-X* (XRD) [25], *Espectrofotometria Infravermelha* (IRS) [26] e *Espectrofotometria Ultra Violeta-Visível* (UV-VIS) [27]. Apenas estas duas últimas técnicas serão aqui discutidas por terem sido as empregadas em nossos estudos.

2.2.1 - Espectrofotometria Infravermelha.

À temperatura ambiente, a maioria das moléculas estão em seus estados vibracionais fundamentais. A Fig. 2.2 ilustra os dois tipos fundamentais de vibrações moleculares: *vibrações de deformação axial ("stretching")* e *de deformação angular ("bending")*. Deformações axiais, são oscilações radiais das distâncias entre os átomos enquanto que as deformações angulares envolvem variações de ângulos entre as ligações interatômicas e, em alguns casos, variações no ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência, como acontece, por exemplo, no chamado modo *"twist"*. Quando estas vibrações resultam em mudanças no momento de dipolo molecular, como consequência de variações na distribuição eletrônica ao redor das ligações, é possível estimular-se transições para níveis vibracionais excitados com a aplicação de radiação eletromagnética de frequência adequada: Quando o dipolo oscilante está em fase com o vetor campo elétrico da radiação incidente, há a transferência de energia da radiação para a molécula, o que resulta no aumento da amplitude das vibrações. É na detecção desta absorção de energia que se baseia a IRS. Na prática, isto é feito varrendo-se continuamente uma faixa de frequências, em geral, de 400 a 5000 cm^{-1} , e monitorando-se a intensidade da luz transmitida pelo material analisado em cada frequência da radiação incidente. Como as frequências das vibrações são características para os diferentes grupos funcionais presentes nas moléculas, identificando-se as frequências onde ocorrem as absorções, pode-se identificar quais as ligações químicas estão presentes.

Deformações Axiais



Deformações Angulares

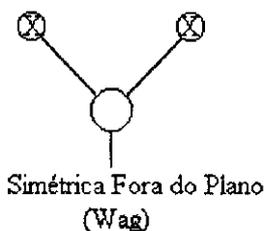
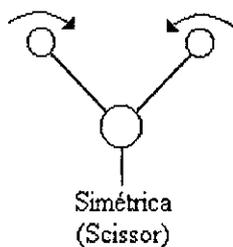
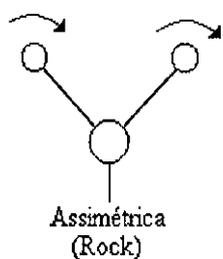


Fig. 2.2 - Tipos fundamentais de vibrações moleculares. Os sinais \otimes e \odot indicam movimentos para dentro e para fora do plano da página, respectivamente.

2.2.2 - Espectrofotometria Ultravioleta-Visível.

Como visto anteriormente, a interação de moléculas com radiação eletromagnética na faixa do infravermelho excita as transições entre níveis vibracionais e rotacionais. Da mesma maneira, pode-se estimular transições entre níveis eletrônicos. Todavia, como as energias envolvidas nestas transições são maiores que nas anteriores, conforme pode ser verificado na tabela 2.1, são necessárias radiações mais energéticas. Isto é conseguido empregando-se radiações na região ultravioleta-visível. O espectro de transmissão UV-VIS é obtido de maneira muito semelhante à empregada na obtenção do espectro infravermelho. Uma vez que os níveis de energia envolvidos nas excitações eletrônicas dependem das ligações químicas presentes, eles também podem ser empregados na obtenção de informações sobre a estrutura química do material em análise [28]. Além disto, estes espectros fornecem informações valiosas a respeito das propriedades ópticas do material e é para a obtenção destas propriedades que iremos empregá-los.

Tab. 2.1 - Separações típicas entre os diferentes níveis de energia em moléculas.

Tipo do Nível	Espaçamento (cm ⁻¹)	Espaçamento (eV)
Rotacional	0,1 a 5	0,00001 a 0,0006
Vibracional	150 a 5000	0,02 a 0,6
Eletrônico	7000 a 150000	0,8 a 18

Os espectros de transmissão UV-VIS de filmes costumam apresentar várias ondulações na região de maior transparência. Elas são resultantes do processo de interferência óptica sofrida pela radiação ao atravessar o filme. Com estas franjas de interferência pode-se determinar a *espessura*, h , e o *índice de refração*, n , do filme. Além disto, o espectro como um todo pode fornecer outros parâmetros ópticos como, por exemplo, o *coeficiente de extinção*, k , e o *coeficiente de absorção*, α .

No nosso caso, a determinação das constantes ópticas dos filmes foi feita através da relação [29]

$$T = \frac{A \exp(\alpha h)}{B \exp(2\alpha h) + C \exp(\alpha h) + D} \quad (2.9)$$

que fornece a transmissão T da luz incidindo normalmente em um sistema formado por um filme fino depositado sobre um substrato espesso não absorvedor. Nesta equação, α é o coeficiente de absorção do filme e A , B , C e D são funções dos parâmetros ópticos do filme e do substrato, iguais às definidas por outros autores [30].

Na região de alta transparência, os extremos da transmissão (máximo ou mínimo) são localizados nos comprimentos de onda λ_m dados por

$$m\lambda_m = 4nh \quad (2.10)$$

onde m é um número inteiro, a ordem de interferência, facilmente determinado [31].

Assim, fazendo-se $\alpha = 0$ em (2.9) e combinando-se esta equação com (2.10) se obtém, quando n é maior que n_s , o índice de refração do substrato, a transmitância em um mínimo T_{min} :

$$T_{min} = \frac{4n_s n^2}{(n_s^2 + n^2)(1 + n^2)} \quad (2.11)$$

Portanto, as Eqs. (2.10) e (2.11) permitem que n e h sejam determinados.

Para que α seja calculado, a Eq. (2.9) é rescrita como

$$\exp(\alpha h) = \frac{(A/T - C) + \sqrt{(A/T - B)^2 - 4BD}}{2B} \quad (2.12)$$

e, como A , B , C e D dependem apenas fracamente de α [32], o coeficiente de absorção pode ser obtido por um processo iterativo que converge rapidamente.

Nos nossos estudos, todos estes cálculos envolvidos na determinação das constantes ópticas foram executados com o auxílio de um programa de computador desenvolvido por *J.I. Cisneros et al* [33]. Além disto, este programa também calcula o coeficiente de extinção, definido pela relação

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

e que foi também efetivamente empregado nas nossas análises.

Capítulo 3

Procedimento Experimental.

3.1 - Sistemas de Deposição.

Os três tipos de reatores empregados neste trabalho para a produção de filmes e estudo das descargas são mostrados nas Figs. 3.1, 3.4 e 3.6.

O primeiro deles, o sistema DC, montado na etapa inicial do trabalho, consistia de uma câmara de vidro Pyrex com 30 cm de diâmetro e 35 cm de altura. O catodo, mostrado detalhadamente na Fig. 3.2, era constituído essencialmente por um disco de alumínio com 19 cm de diâmetro. Este disco era envolvido por uma blindagem, também de alumínio, para evitar descargas elétricas entre ele e seu suporte. O anodo, também um disco de alumínio, com 20,5 cm de diâmetro foi usado como porta-substratos. A separação entre o catodo e o anodo era de 8,5 cm. A admissão de hélio, argônio, oxigênio e nitrogênio na câmara era feita através de tubos de cobre e seus fluxos eram ajustados e medidos por fluxômetros eletrônicos (*Datametrics 1605*). O tetrametilsilano (TMS), por ser líquido, era colocado em um tubo de vidro com 1,5 cm de diâmetro e 15 cm de comprimento, conforme pode ser visto na Fig. 3.3 e seu fluxo era controlado por uma válvula agulha. O reator era evacuado por dois sistemas de bombeamento. O primeiro, empregado apenas durante as descargas para manter a pressão no reator constante, era constituído por uma bomba rotativa de palhetas com velocidade de bombeamento de 12 m³/h. O segundo, destinado a produzir alto vácuo para a limpeza da câmara, era composto por uma bomba difusora com velocidade de bombeamento de 150 l/s ligada a uma bomba

rotativa de $8 \text{ m}^3/\text{h}$. A pressão no interior do reator era medida por três tipos de medidores. Para os ajustes dos fluxos dos gases empregou-se um medidor de membrana capacitiva (*Datametrics 1500*), o que garantia uma maior precisão na medida da pressão parcial de TMS.

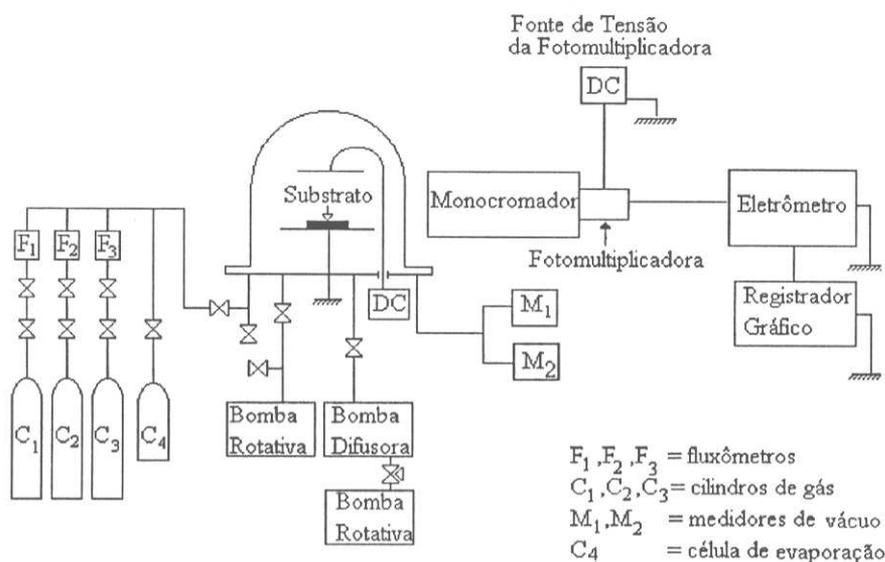


Fig. 3.1 - Sistema DC e equipamentos para espectroscopia óptica dos plasmas.

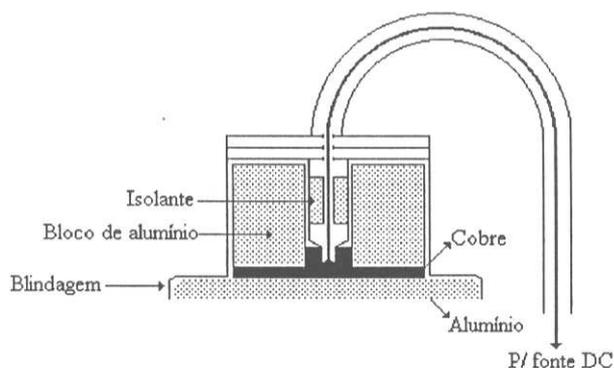


Fig. 3.2 - Cátodo do sistema DC.

Durante a polimerização era usado um medidor tipo Pirani (*Leybold-Heraeus*), e as pressões mais baixas, usadas para a limpeza do reator eram medidas por um medidor tipo Penning (*Edwards CP 25-S*). Para a espectroscopia óptica empregou-se um espectrômetro monocromador (*Spex*) com 0,80 m de distância focal, equipado com uma grade de difração de 1200 linhas/mm com blaze em 500 nm, acoplado a uma fotomultiplicadora (*Oriel*, mod. 77341).

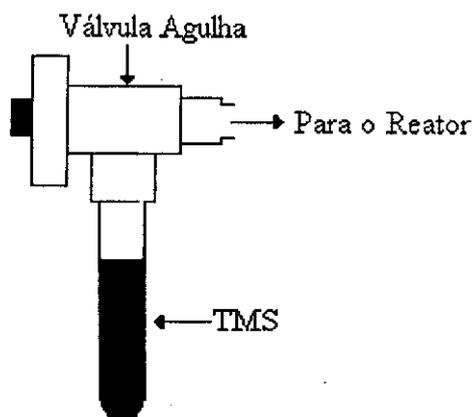


Fig. 3.3 - Célula de evaporação usada para a admissão de TMS.

O sistema magnetron, que pode ser visto na Fig. 3.4, foi montado utilizando os sistemas de bombeamento e admissão dos gases e também os equipamentos necessários para o estudo das descargas empregados no sistema DC descrito acima.

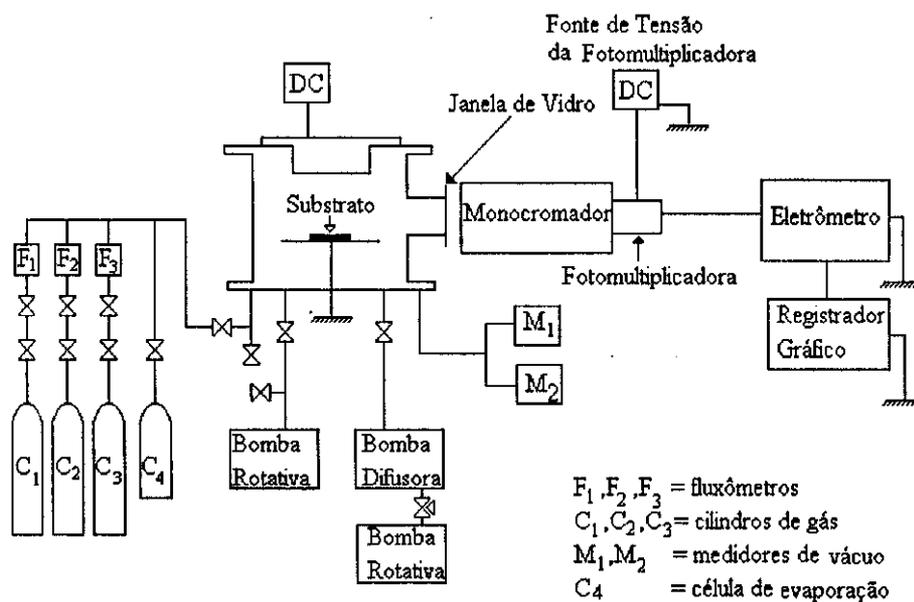


Fig. 3.4 - Sistema Magnetron e equipamentos para espectroscopia óptica de emissão.

A câmara de vidro foi substituída por uma câmara cilíndrica de aço inox com 31,5 cm de diâmetro e 23,5 cm de altura, equipada com uma janela de vidro, para os estudos espectroscópicos. A Fig. 3.5 mostra a geometria do catodo, que tem 13 cm de diâmetro e 11 cm de altura. Ímãs cilíndricos e circulares foram empregados na sua construção. O anodo consiste de um disco de cobre com 20 cm diâmetro e, assim como o catodo, é refrigerado a água. A separação entre os eletrodos é de 6,2 cm.

Neste sistema, assim como no sistema DC, o plasma é produzido com o auxílio de uma fonte de tensão contínua ajustável.

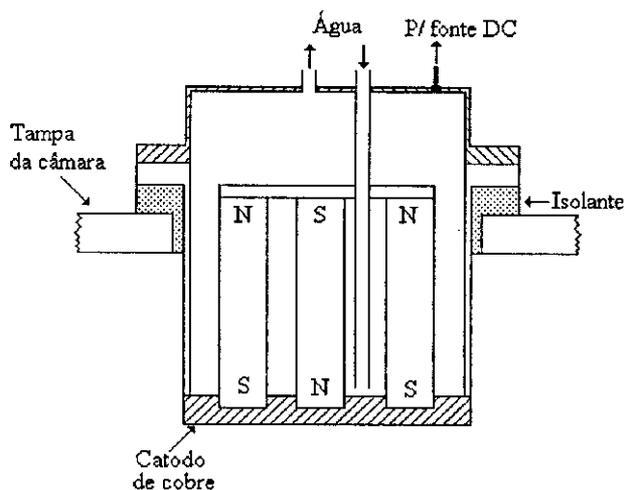


Fig. 3.5 - Representação esquemática do catodo do sistema magnetron.

O sistema RF, Fig. 3.6, é formado por uma câmara de inox com 36 cm de diâmetro e 30 cm de altura. Esta câmara possui uma janela de quartzo destinada às medidas espectroscópicas, que neste sistema são feitas com um monocromador (*Spex*) de 1,0 m de distância focal, também com uma grade de difração de 1200 linhas/mm com blaze em 500 nm, ligado a uma fotomultiplicadora (*Burle*, 1P28A). A admissão dos gases, as medidas de pressão e o bombeamento da câmara são efetuados por equipamentos idênticos aos usados nos dois sistemas discutidos anteriormente. O plasma é gerado por uma fonte de radiofrequência de 40 MHz com 100 W de potência máxima (*Laakmann Electro-Optics*). Um acoplador de impedância desenvolvido no próprio laboratório foi empregado para maximizar-se a potência transmitida ao plasma. Potência esta que era medida por um wattímetro *through-line* (*Linear Equipamentos Eletrônicos* mod. WL 2300). Tanto anodo quanto o catodo são refrigerados a água. A Fig. 3.7 mostra com detalhes o catodo. Ele tem 12 cm de diâmetro e está a uma distância de 4,2 cm do anodo, que é um disco de cobre com 15,5 cm de diâmetro.

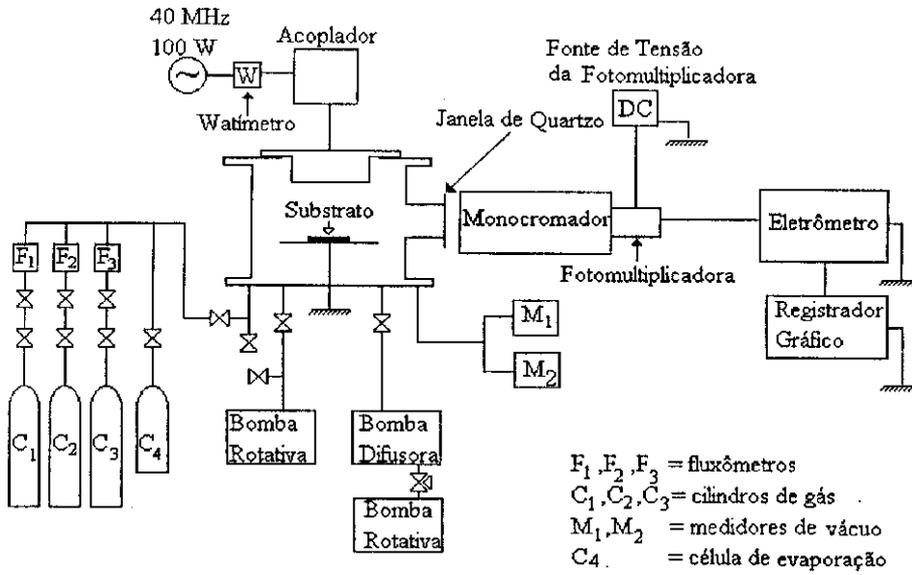


Fig. 3.6 - Sistema RF e instrumentos para a espectroscopia óptica do plasma.

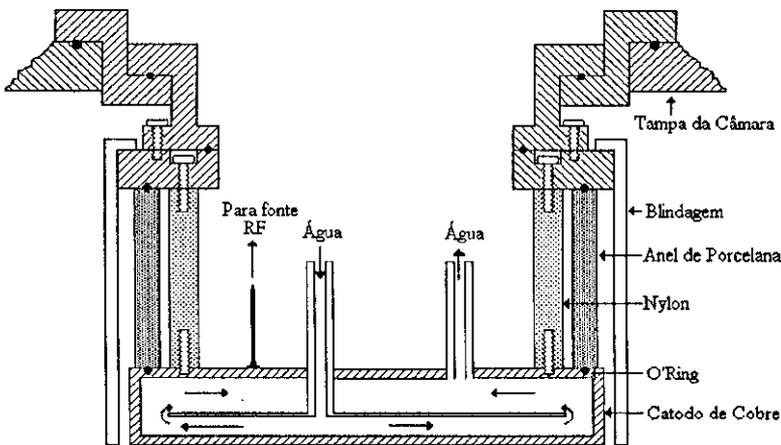


Fig. 3.7 - Catodo do sistema RF.

3.2 - Preparação dos Substratos.

Foram utilizados quatro diferentes tipos de substrato, todos com aproximadamente 1 cm^2 de área. Para as medidas de espessura usou-se lâminas planas de vidro. Para as análises por espectroscopia ultravioleta-visível foram empregados substratos de quartzo e para a espectroscopia no infravermelho os filmes foram depositados sobre cristais de KBr ou sobre filmes de alumínio previamente depositados em lâminas de vidro.

Os substratos de quartzo e vidro eram limpos por uma solução de água e detergente em uma cuba ultra-sônica por aproximadamente 30 minutos sendo a seguir enxaguados em água. Logo após eram mergulhados em álcool isopropílico onde permaneciam até o momento de serem utilizados, quando eram secados por um soprador de ar quente. Os substratos espelhados não recebiam nenhum tratamento após a deposição do alumínio e os cristais de KBr apenas eram polidos com um pano de polimento até que apresentassem superfícies brilhantes.

3.3 - *Deposições.*

Os procedimentos adotados foram muito semelhantes para as deposições realizadas nos três sistemas empregados: Após a colocação dos substratos, a câmara era evacuada até pressões da ordem de 10^{-5} Torr. A válvula conectando as linhas de gás à câmara era mantida aberta para que este bombeamento também fosse nos tubos condutores dos gases. Isto garantia que contaminantes, como por exemplo vapor d'água, nitrogênio e oxigênio atmosféricos, não estariam presentes em quantidades significativas. A purga da célula contendo TMS era feita abrindo-se completamente a válvula agulha e esperando-se que aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3$ do líquido evaporasse. O fluxo de TMS era determinado ajustando-se os fluxos de He, Ar e O_2 (ou N_2) e a seguir a válvula agulha que controlava a entrada de TMS era aberta até que a pressão no reator atingisse o valor desejado. Após um período de tempo, para que os fluxos dos gases se estabilizassem, o plasma era ligado. Transcorridos os períodos pré-estabelecidos para as deposições, permitia-se a entrada de ar na câmara até que esta se encontrasse à pressão atmosférica. Feito isto, os substratos depositados eram substituídos por outros e repetia-se todo o procedimento.

Dois aspectos diferenciaram as deposições nos diferentes sistemas. Enquanto no sistema RF a potência aplicada ao plasma se mantinha muito aproximadamente constante durante toda a deposição, nos sistemas magnetron e DC eram necessários constantes ajustes na tensão aplicada para que a corrente no plasma se mantivesse

constante. Além disto, nos sistemas DC e RF os substratos de quartzo, vidro e KBr (ou espelho) eram colocados lado a lado e eram depositados todos ao mesmo tempo, ao passo que no magnetron, como as descargas são resumidas a uma região muito pequena, cada uma destas deposições tinha que ser feita separadamente.

3.4 - Monômero e Gases Empregados.

Abaixo são mostrados os fornecedores e as purezas dos gases e do TMS empregados.

Tab. 3.1 - Purezas e fornecedores das substâncias químicas empregadas.

Substância	Pureza (%)	Fornecedor
nitrogênio	99,995	White Martins
argônio	99,998	White Martins
hélio	99,995	White Martins
oxigênio	99,8	White Martins
TMS	99,9	Johnson Matthey

3.5 - Parâmetros das Descargas nas Deposições e Actinometrias.

Os parâmetros empregados nas deposições e nos estudos espectroscópicos são fornecidos na tabela abaixo. Os valores entre parênteses se referem às descargas com nitrogênio.

Tab. 3.2 - Parâmetros das descargas.

Parâmetro	Sistema DC	Sistema RF	Magnetron
Pressão parcial de TMS (mbar)	0,075 (0,075)	0,008 (0,021)	0,008
Pressão Total (mbar)	0,13 (0,13)	0,1 (0,12)	0,1
Fluxo de argônio (sccm)	0,8 (0,8)	1,0 (1,0)	1,0
Fluxo de He + O ₂ (sccm)	6,5	6,7	6,7
Fluxo de He + N ₂ (sccm)	6,5	6,7	—
Corrente (mA)	20 (20)	—	150
Potência (W)	10 - 40 (10 - 30)	60 (80)	60 - 160
Tempo das Deposições (min.)	40 (40)	20 (20)	15

3.6 - Caracterização das Descargas.

Para os estudos espectroscópicos também era feito vácuo para a limpeza do reator e das linhas dos gases. Entretanto, como a câmara não era repetidamente exposta à atmosfera do laboratório, isto era feito apenas no início dos trabalhos. Após os fluxos dos gases terem sido ajustados e a pressão na câmara ter-se estabilizado, gerava-se o plasma, eram feitas as medidas desejadas e desligava-se a descarga para o ajuste dos novos fluxos. Aqui, como nas deposições, quando o fluxo de O₂ (ou N₂) era aumentado, o fluxo de hélio era diminuído, para que a pressão na câmara se mantivesse constante.

3.7 - Caracterização dos Filmes.

Antes de serem levados ao reator para a deposição, os substratos de vidro destinados às medidas de espessura recebiam uma marca feita com caneta de retroprojeter. Após a deposição, esta marca era retirada com acetona formando assim

um degrau no filme. As alturas dos degraus, que são as próprias espessuras dos filmes, eram medidas por um perfilômetro *Tencor Alphastep*. Os espectros UV-VIS foram obtidos com um espectrofotômetro *Perkin Elmer*, mod. LAMBDA 9 e as investigações no infravermelho foram feitas com o auxílio de um espectrofotômetro *Perkin Elmer*, mod. PC16.

Capítulo 4

Estudo das Descargas.

Plasmas de Misturas de TMS, O₂, He e Ar.

Sistema RF.

As várias espécies detectadas espectroscopicamente nas descargas (tanto no sistema RF quanto nos outros dois sistemas empregados) e seus comprimentos de onda, λ , são listados abaixo.

Tab. 4.1 - Espécies químicas detectadas nos plasmas contendo oxigênio.

Espécie	$\lambda(\text{nm})$	Transição
CH	431,4	$A^2\Delta - X^2\Pi$
CO	519,8	$B^1\Sigma - A^1\Pi$
OH	472,9	$B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$
Ar	505,1	$4p[1/2] - 8s[1\ 1/2]$
H ₂	485,6	—
H	486,1	H β
O	533,0	$3p\ ^5P - 5d\ ^5D^0$

A curva da Intensidade de emissão do argônio, I_{Ar} , em função da proporção de oxigênio na alimentação, R_{O_2} , é mostrada na Fig. 4.1. (Este e todos os outros resultados aqui apresentados foram obtidos nas condições descritas na seção 3.5.). Como a concentração do argônio na descarga é mantida constante, a relação entre

intensidade de emissão do actinômetro e a eficiência de excitação, Eq. 2.7, assegura que as variações observadas em I_{α} são as variações ocorridas na eficiência de excitação do plasma. Como a seção de choque $\sigma_{\alpha}(E)$ depende muito fracamente da energia, a partir de um valor de E ligeiramente maior que a energia de threshold [34], as variações observadas na eficiência de excitação são devidas a variações na densidade média dos elétrons do plasma e/ou na energia média destes elétrons. Com isto, o decréscimo observado em I_{α} quando R_{O_2} é aumentado mostra que a adição de oxigênio à descarga causa a diminuição da atividade do plasma.

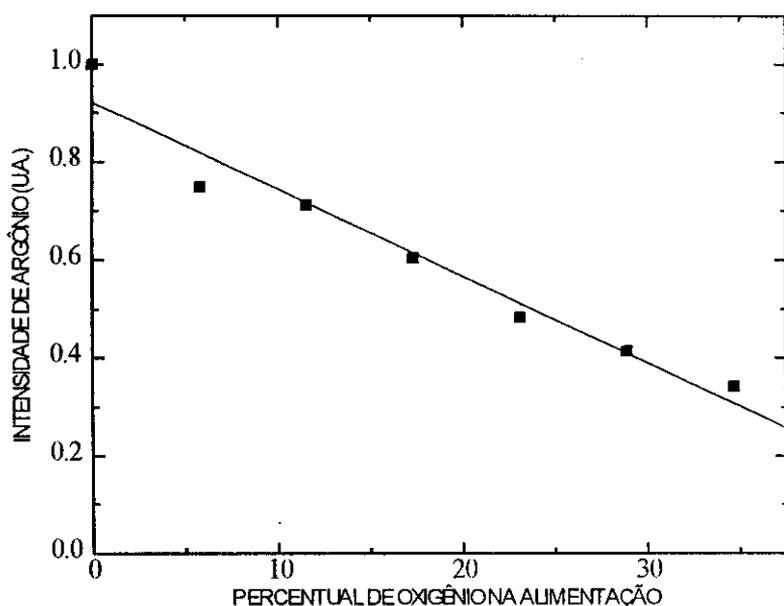


Fig. 4.1 - Intensidade de emissão óptica de argônio em função do percentual de oxigênio na alimentação, R_{O_2} .

A intensidade de emissão do argônio também foi empregada para se verificar as mudanças nas concentrações relativas, que serão representadas por colchetes, das várias espécies estudadas (CH, H₂, H, CO, OH e O).

A Fig. 4.2 mostra o comportamento das concentrações relativas das espécies O e OH, [O] e [OH], respectivamente, na descarga em função de R_{O_2} . Enquanto a espécie O observada na descarga é derivada majoritariamente da fragmentação das moléculas de O₂ fornecidas na alimentação, o surgimento de OH é devido à ocorrência de reações químicas envolvendo oxigênio e hidrogênio (ou espécies

contendo hidrogênio). O forte aumento das concentrações destas espécies com o aumento de R_{O_2} pode ser facilmente compreendido. Com o aumento no fornecimento de oxigênio, mais moléculas de O_2 serão fragmentadas e, conseqüentemente, maior será a probabilidade de ocorrer a combinação de oxigênio com hidrogênio.

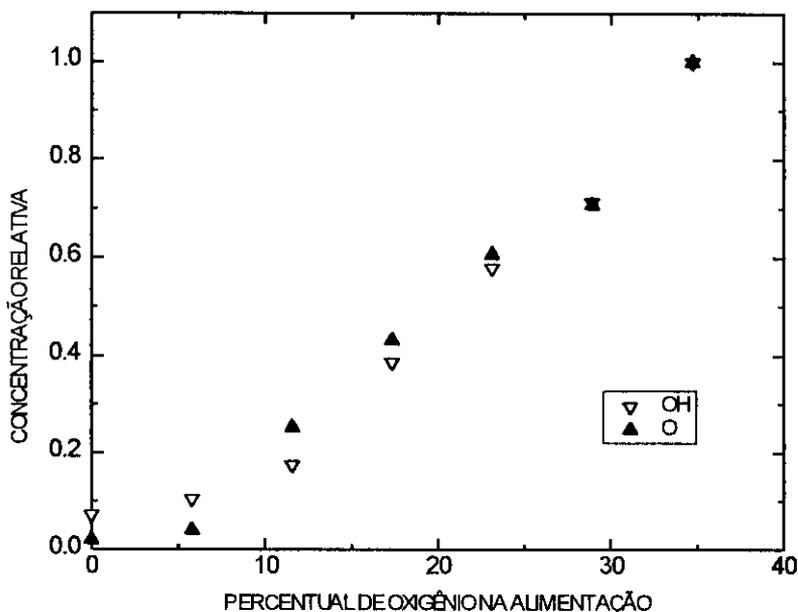


Fig. 4.2 - Concentrações relativas das espécies O e OH na descarga em função de R_{O_2} .

As variações de $[CH]$ e $[CO]$ com o aumento de R_{O_2} podem ser vistas na Fig. 4.3. Esta figura mostra que tanto $[CH]$ quanto $[CO]$ aumentam com o aumento de R_{O_2} . A presença da espécie CO na descarga é devida a reações químicas entre oxigênio e espécies contendo carbono. Com o aumento da abundância de oxigênio na descarga, como pode ser verificado na Fig. 4.2, com maior probabilidade estas reações devem ocorrer, explicando assim o aumento observado em $[CO]$. Por outro lado, existem dois possíveis mecanismos envolvidos no surgimento da espécie CH na descarga. Um deles é a fragmentação das moléculas do monômero por impacto com elétrons, resultando, entre outras espécies, em CH. Além disto, esta espécie pode também resultar de reações químicas.

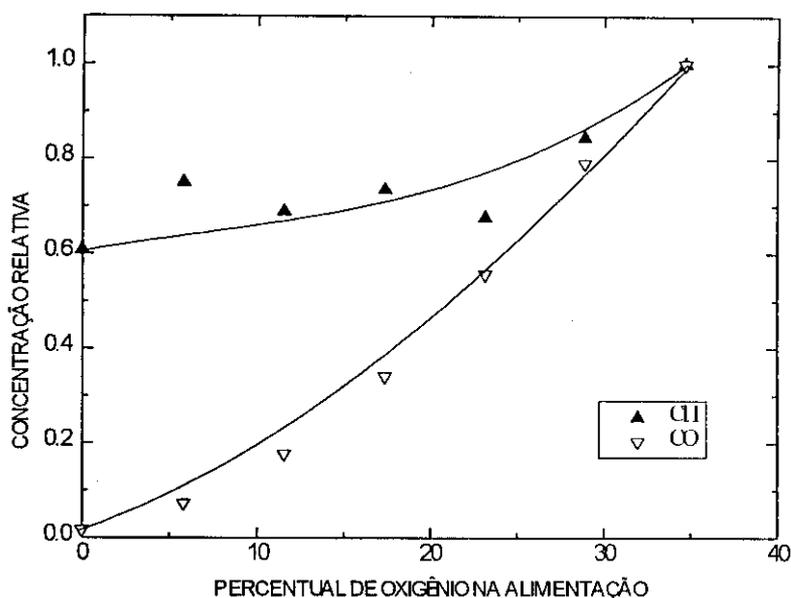


Fig. 4.3 - Concentração relativa das espécies CH e CO na descarga em função de R_{O_2} .

Como o aumento de R_{O_2} causa a diminuição da atividade do plasma e, conseqüentemente, a diminuição da fragmentação das moléculas do monômero por impacto de elétrons, o primeiro destes mecanismos não é suficiente para explicar o crescimento observado em [CH]. Assim, a espécie em questão tem sua origem principalmente em reações químicas que ocorrem durante a descarga. Com isto, o aumento de [CH] pode ser atribuído ao aumento nas taxas destas reações, aumento este causado pela maior proporção de oxigênio presente.

Durrant et al [35], utilizando o mesmo sistema RF empregado neste trabalho, demonstraram que o surgimento da espécie CH em plasmas de misturas de C_2H_2 e oxigênio se deve essencialmente a reações envolvendo oxigênio e espécies contendo carbono. Além disto, estes e outros investigadores [36] mostraram que reações entre espécies do plasma e a superfície de polímeros depositados nas paredes internas ao reator desempenham um importante papel no surgimento de espécies na descarga. Eles demonstraram, que mesmo quando o fluxo do monômero era interrompido, espécies como CH, OH, CO e H continuavam presentes na descarga, com concentrações significativas se comparadas àquelas observadas na presença do monômero.

As concentrações relativas das espécies H e H₂ em função de R_{O2} podem ser vistas na Fig. 4.4. A origem destas espécies envolve mecanismos similares aos discutidos acima, para a espécie CH. O crescimento observado tanto em [H] quanto em [H₂] não pode ser explicado apenas em termos da fragmentação de moléculas de TMS. Conseqüentemente, mais uma vez deve-se recorrer às reações na fase gasosa e às interações plasma-superfície.

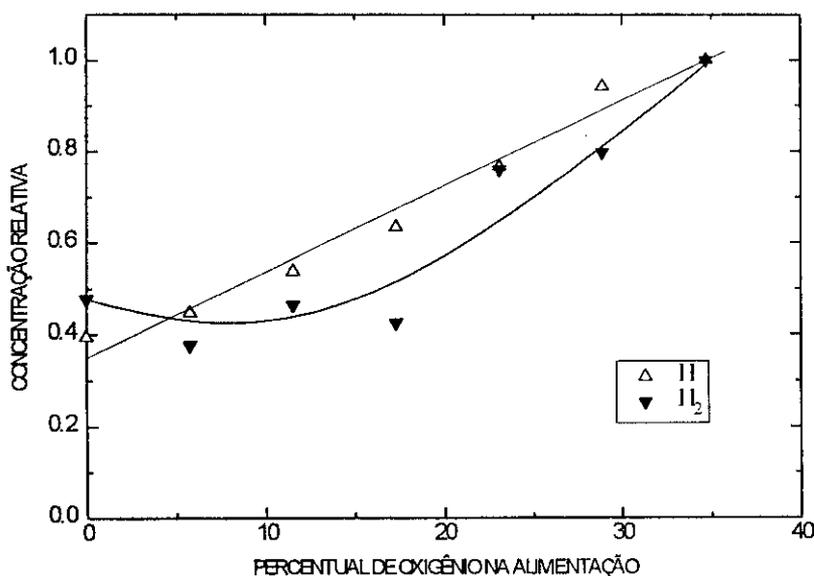


Fig. 4.4 - Concentração relativa das espécies H e H₂ na descarga em função da proporção de oxigênio na alimentação.

Um exemplo da importância destas interações plasma-superfície pode ser verificado com o auxílio da Fig. 4.5, que mostra o crescimento de [H] como uma consequência do aumento do fluxo de argônio em plasmas de misturas de hélio e argônio. Esta curva foi obtida com o seguinte procedimento: Inicialmente um plasma com TMS, O₂, He e Ar foi mantido por alguns minutos. Com isto, as superfícies internas do reator (paredes e superfícies dos eletrodos) foram recobertas com um filme de polímero. A seguir, foram estabelecidos os plasmas apenas com gases nobres. O bombardeamento de partículas energéticas do plasma (elétrons, átomos de hélio em estados metaestáveis e íons de argônio), faz com que espécies presentes na superfície do polímero depositado sejam ejetadas para a fase gasosa. Com o aumento

do fluxo de argônio, que foi feito sem a diminuição no fluxo de He, tem-se o aumento da densidade de íons na descarga. Isto implica em um aumento da taxa de sputtering do filme, explicando, com isto, o aumento observado na concentração de hidrogênio na descarga.

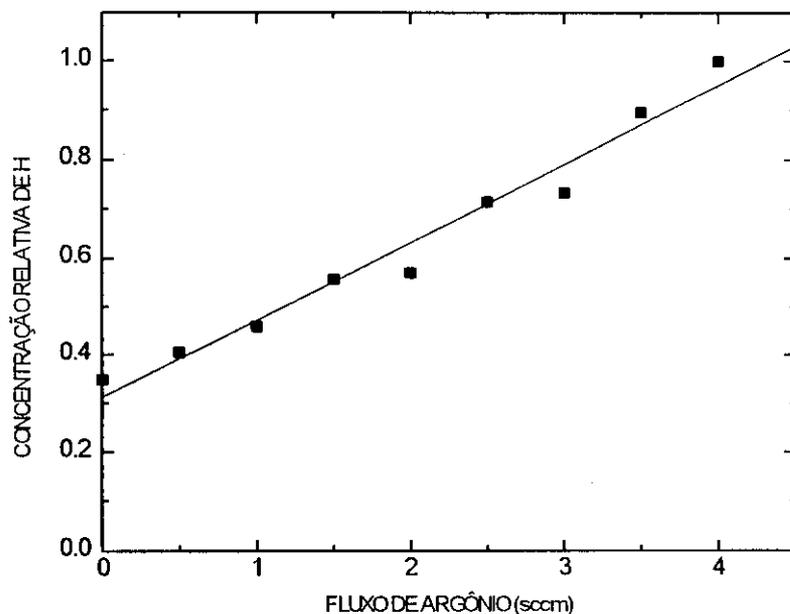


Fig. 4.5 - Concentração relativa da espécie H na descarga em função do aumento do fluxo de argônio em um plasma de mistura de He e Ar, após as superfícies internas ao reator terem sido recobertas por um polímero depositado em um plasma de TMS, He, Ar e O₂. Fluxo de He = 4,0 sccm. Potência = 60 W. Pressão total variável.

Sistema DC.

O comportamento da atividade do plasma, obtida através da intensidade de emissão do argônio, em função da proporção de oxigênio na descarga, é mostrada na Fig 4.6. De acordo com o que foi discutido anteriormente, o aumento observado na atividade quando R_{O_2} aumenta, se deve ao aumento da densidade e/ou da energia média dos elétrons do plasma. Tendo em vista o caráter eletronegativo do oxigênio, o mais provável é que a adição deste ao plasma aumente a energia média dos elétrons e não a densidade destes.

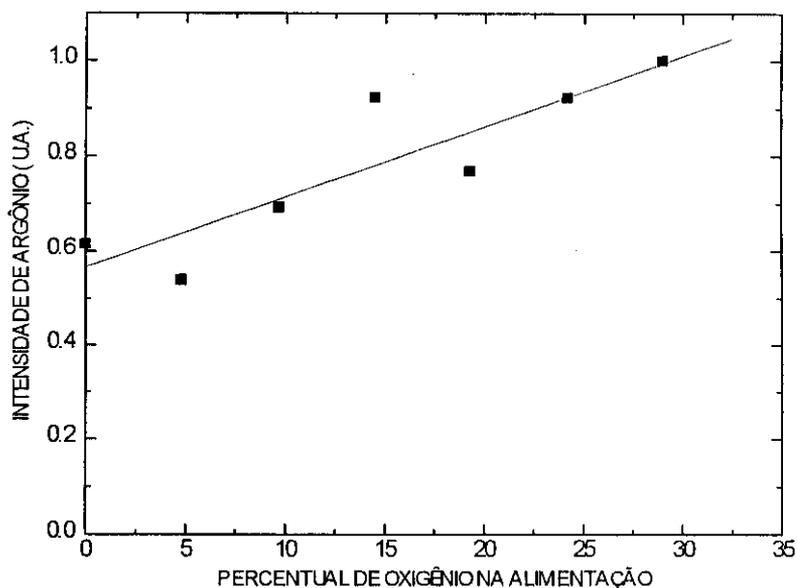


Fig. 4.6 - Intensidade de emissão de argônio em função de R_{O_2} no sistema DC.

Com a Fig. 4.7, pode-se verificar a tendência das concentrações relativas das espécies O e H com o aumento de R_{O_2} . O aumento de [O] é causado por dois fatores: o aumento da proporção de oxigênio na alimentação e o aumento da atividade do plasma, o que favorece a dissociação das moléculas de O_2 .

É interessante notar que quando R_{O_2} é igual a zero, a concentração relativa da espécie O é 0,45. Esta "quantidade residual" se deve possivelmente à liberação de oxigênio por vapor d'água adsorvido nas superfícies da câmara ou por polímeros anteriormente depositados nos eletrodos e nas paredes do reator.

Por outro lado, o decréscimo observado em [H] é um tanto inusitado pois, com o aumento da atividade do plasma, tem-se uma maior fragmentação das moléculas de TMS e isto, de acordo com o discutido no Cap. 1, deveria levar a um aumento na liberação de hidrogênio, um subproduto gasoso. Todavia, deve-se considerar que o hidrogênio assim liberado pode ser consumido em reações como $O + H \rightarrow OH$, por exemplo. Assim, a maior quantidade de oxigênio disponível com o aumento de R_{O_2} contribuiria para o aumento no consumo de hidrogênio.

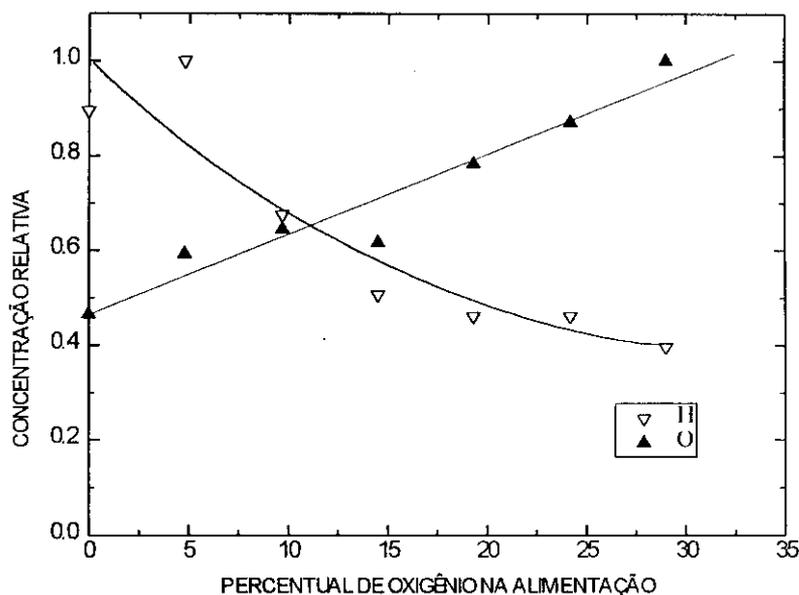


Fig. 4.7 - Concentração relativa das espécies H e O na descarga em função de R_{O_2} .

A Fig. 4.8 mostra a variação das concentrações das espécies CO e CH em função de R_{O_2} . Mais uma vez, a suposição que a espécie CH seja derivada unicamente da fragmentação do TMS por colisões com elétrons do plasma mostra-se insatisfatória. Caso contrário, com a atividade do plasma aumentando com o aumento de R_{O_2} , deveria-se ter um acréscimo na quantidade desta espécie em consequência da maior fragmentação do monômero. Como comentado anteriormente, a espécie CO é resultante de reações químicas envolvendo oxigênio e espécies contendo carbono. Com isto, o decréscimo de [CH] aliado ao aumento de [CO] sugerem que o oxigênio consome a espécie CH resultando, eventualmente, na formação de CO.

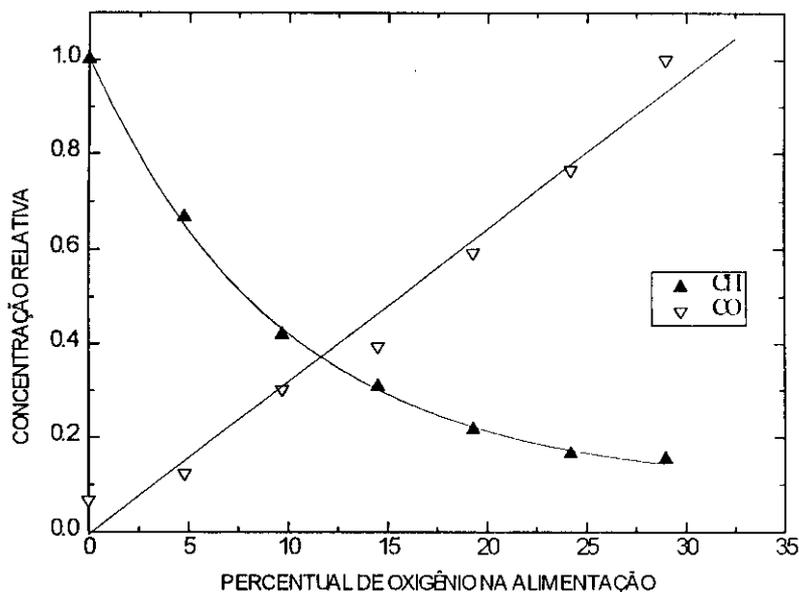


Fig. 4.8 - Concentração relativa das espécies CH e CO na descarga em função de R_{O_2} .

É interessante observar que, enquanto [CH] é reduzida de aproximadamente uma ordem de grandeza quando R_{O_2} varia de 0 a 29%, no mesmo intervalo [H] sofre apenas uma redução de aproximadamente 60%. Pode-se atribuir duas possíveis explicações para este fato: a) as taxas de reação envolvendo o consumo de hidrogênio são menores que aquelas envolvendo o consumo de CH e b) polímeros anteriormente depositado nas superfícies do reator, cuja influência na composição do plasma pode ser verificada através da Fig. 4.5, e até mesmo o óleo das bombas de vácuo, podem atuar como uma fonte de hidrogênio para a descarga.

Sistema Magnetron.

A Fig. 4.9 mostra o comportamento da intensidade de emissão do argônio com o aumento de R_{O_2} . A exemplo do observado com o sistema DC, a adição de oxigênio provoca o aumento da atividade do plasma. Entretanto, neste caso o aumento é mais significativo que na experiência similar feita no sistema DC.

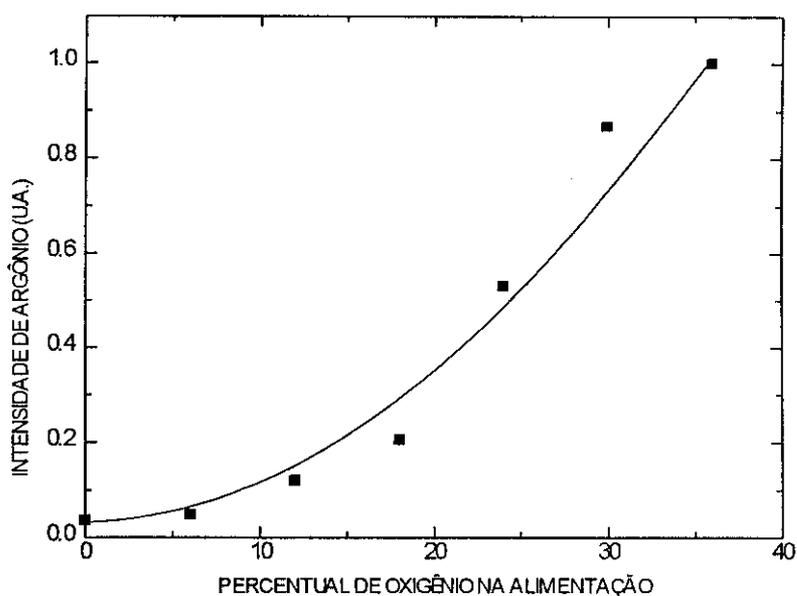


Fig. 4.9 - Intensidade de emissão de argônio em função de R_{O_2} .

Na Fig. 4.10 podem ser vistas as variações de [O] e [CO]. Novamente, o comportamento destas espécies pode ser facilmente explicado. Como a espécie O é formada pela dissociação de O_2 , quanto maior for R_{O_2} maior será a probabilidade da ocorrência desta dissociação. E, como o surgimento da espécie CO envolve a recombinação do oxigênio com espécies portadoras de carbono, quanto mais oxigênio estiver disponível, mais facilmente esta recombinação irá ocorrer.

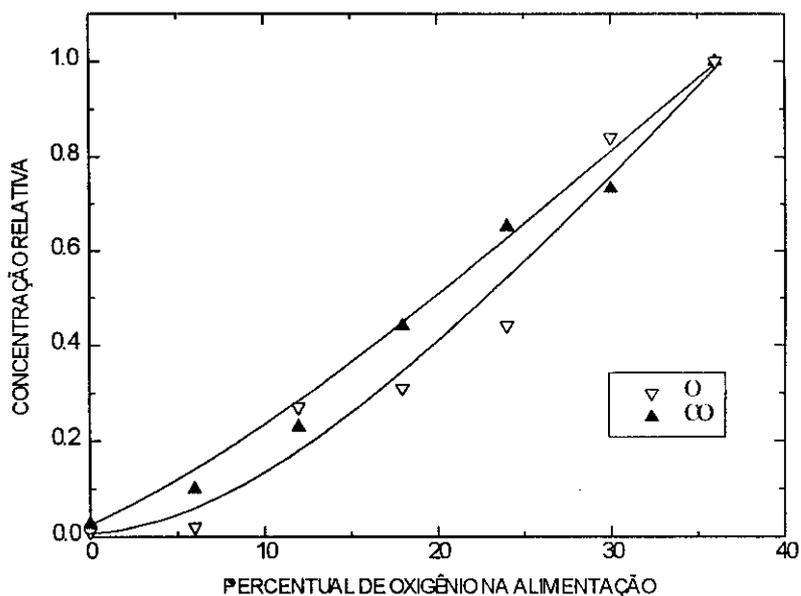


Fig. 4.10 - Concentração relativa das espécies O e CO na descarga em função R_{O_2} .

Convém salientar que diferente do observado com o sistema DC, aqui [O] é muito aproximadamente nula quando R_{O_2} é zero. Isto ilustra uma característica notável dos reatores tipo magnetron. Como as descargas são intensas apenas em uma pequena região no centro dos eletrodos, polímeros e contaminantes eventualmente presentes nas superfícies da câmara têm pouca influência sobre a composição da descarga.

A tendência das concentrações das espécies H_2 , H e CH com o aumento de R_{O_2} é mostrada na Fig. 4.11. Outra vez, os decréscimos observados não eram previstos. Como acreditava-se que a geração destas espécies estivesse relacionada com a fragmentação do monômero, esperava-se que o aumento da atividade provocasse o aumento de suas concentrações. Entretanto, novamente as reações químicas desempenham um papel crucial no surgimento destas espécies na descarga. Assim, podemos dizer que o oxigênio é o fator determinante das reações que ocorrem na descarga. Quanto maior a proporção de oxigênio, maiores são as taxas de reações envolvendo o consumo destas espécies.

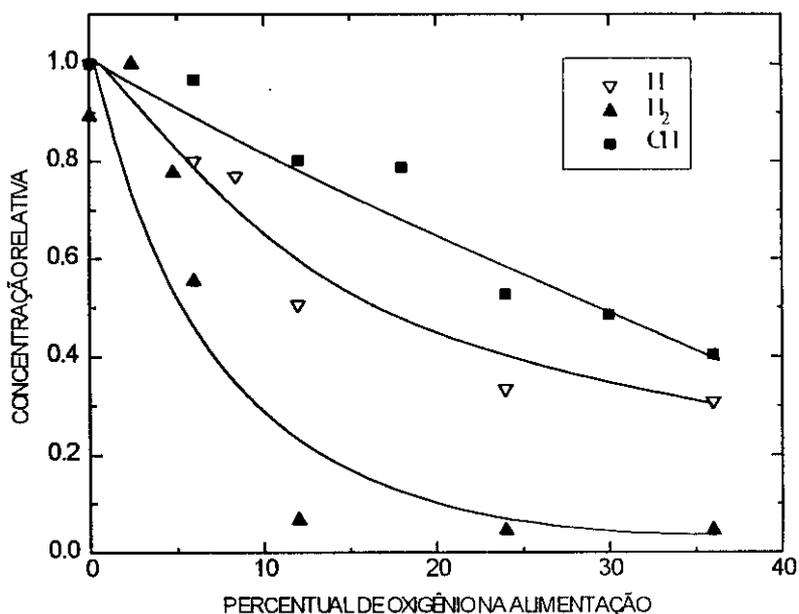


Fig. 4.11 - Concentração relativa das espécies CH, H e H_2 na descarga em função de R_{O_2} .

Plasmas de Misturas de TMS, N₂, He e Ar.

Sistema RF.

A intensidade de emissão do argônio em função da proporção de nitrogênio na alimentação, R_{N_2} , é mostrada na Fig. 4.12. Com isto, pode-se verificar que a adição de nitrogênio à descarga provoca o decréscimo da densidade e/ou da temperatura média dos elétrons do plasma.

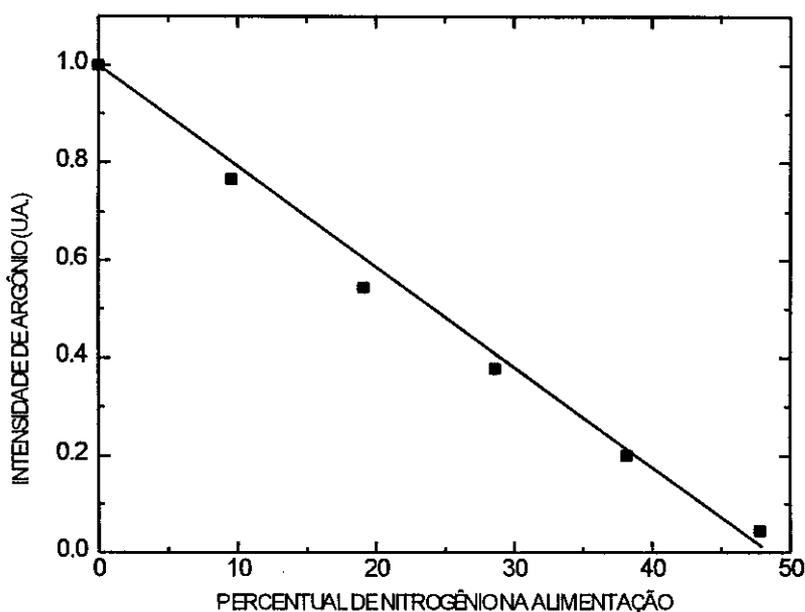


Fig. 4.12 - Intensidade de emissão de argônio em função da proporção de nitrogênio na alimentação, R_{N_2} .

Na Fig. 4.13 podem ser vistas as variações das concentrações relativas das espécies N₂ (obtida através da emissão óptica em 337,1 nm) e H no plasma em função de R_{N_2} . O aumento observado em [N₂] é simplesmente uma consequência do aumento da pressão parcial de nitrogênio na alimentação. Mas, por outro lado, como hidrogênio é geralmente considerado um subproduto gasoso, resultante da fragmentação das moléculas do monômero, o aumento de [H] enquanto a atividade do plasma diminui (o que significa uma menor fragmentação das moléculas de TMS) é um tanto surpreendente. Todavia, este crescimento indica que, além da fragmentação

do TMS por impacto com elétrons, reações químicas envolvendo TMS e nitrogênio contribuem significativamente para a geração da espécie H na descarga.

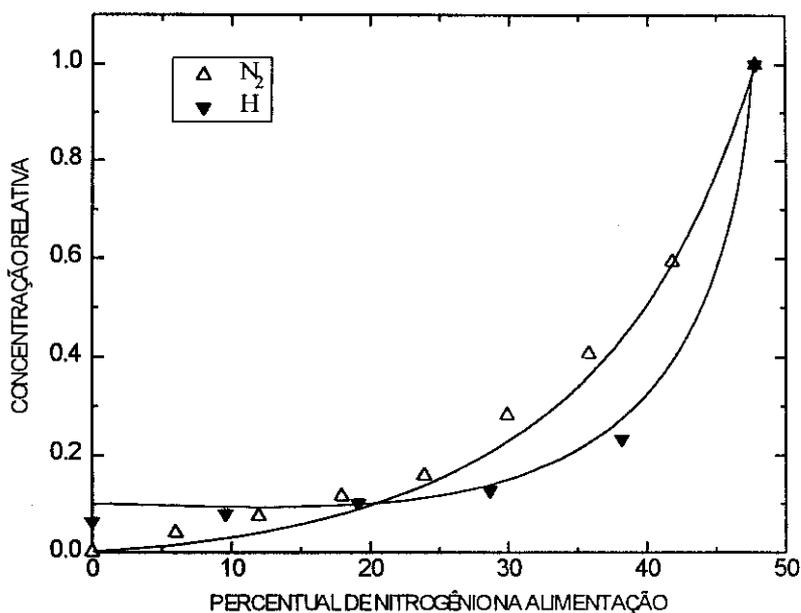


Fig. 4.13 - Concentração relativa das espécies N_2 e H na descarga em função R_{N_2} .

As variações das concentrações relativas das espécies CH e CN (medida com a emissão em 385.4 nm) na descarga em função do aumento de R_{N_2} são mostradas na Fig. 4.14. As concentrações destas duas espécies aumentam com o aumento de R_{N_2} . Novamente, como a atividade do plasma diminui com o aumento da proporção de nitrogênio na alimentação, o crescimento de [CH] demonstra que a fragmentação do TMS não é o único mecanismo envolvido na geração desta espécie no plasma. Portanto, reações envolvendo nitrogênio também exercem um papel importante na formação da espécie CH na descarga.

O aumento de [CN] quando R_{N_2} é aumentado, é uma consequência do fato que a espécie CN resulta de reações envolvendo nitrogênio e espécies contendo carbono. Com isto, pode-se concluir que o aumento da proporção de nitrogênio na alimentação acarreta no aumento da taxas destas reações.

É interessante notar que não só reações na fase gasosa são responsáveis pelo aparecimento de CN no plasma. Tem sido demonstrado [37,38] que interações entre

espécies do plasma e espécies na superfície de polímeros já depositados têm grande influência na geração desta espécie na descarga.

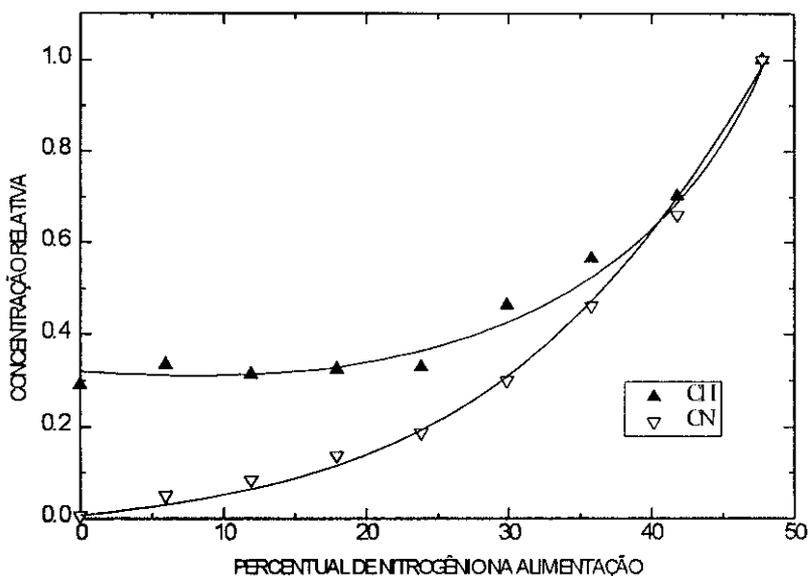


Fig. 4.14 - Concentração relativa das espécies CH e CN na descarga em função de R_{N_2} .

Sistema DC.

O comportamento da atividade do plasma, observado através da variação da intensidade de argônio, em função do percentual de nitrogênio na alimentação é mostrado na Fig. 4.15. Esta figura mostra que a atividade do plasma aumenta quando a pressão parcial de N_2 na alimentação é aumentada.

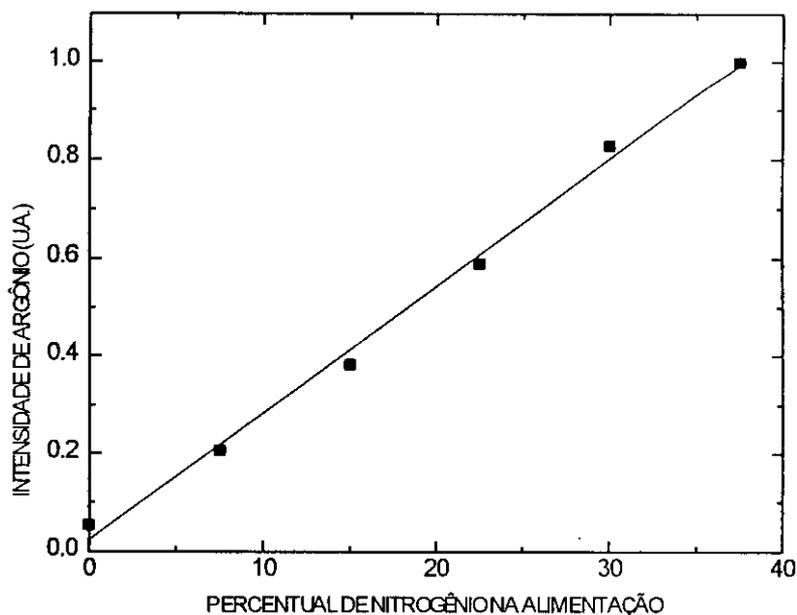


Fig. 4.15 - Intensidade de emissão de argônio em função de R_{N_2} .

A Fig. 4.16 mostra a variação das concentrações relativas das espécies N_2 e H no plasma em função do aumento de R_{N_2} . O aumento de $[N_2]$ na descarga simplesmente reflete o aumento do fornecimento de nitrogênio na alimentação. Entretanto, com o aumento da atividade do plasma quando R_{N_2} é aumentado, esperava-se um aumento em $[H]$ como consequência da maior fragmentação das moléculas do TMS. Todavia, deve-se lembrar que o hidrogênio também pode ser consumido em reações químicas e, possivelmente, o aumento da proporção de nitrogênio provoca o aumento nas taxas destas reações, o que significa um aumento no consumo de H.

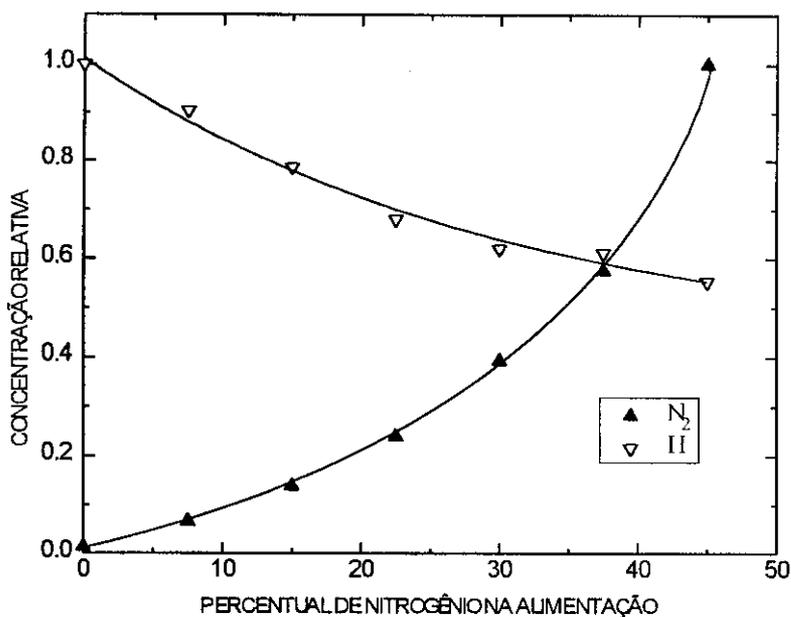


Fig. 4.16 - Concentração relativa das espécies H e N₂ na descarga em função de R_{N_2} .

A variação das concentrações relativas das espécies CN e CH em função de R_{N_2} é mostrada na Fig. 4.17. Como o fluxo de TMS é mantido constante, quando R_{N_2} é aumentado, o aumento observado em [CN] pode ser imediatamente interpretado como uma consequência do aumento da concentração de nitrogênio, disponível no plasma, para reagir com espécies contendo carbono levando à formação da espécie CN.

Enquanto [CN] aumenta com o aumento de R_{N_2} , a concentração relativa de CH no plasma decresce rapidamente. Como o surgimento da espécie CH na descarga era inicialmente atribuído à fragmentação das moléculas do TMS, esperava-se que a taxa de formação desta espécie aumentasse com o aumento da atividade do plasma. Entretanto, a concentração de CH para um dado R_{N_2} depende não só de sua taxa de formação mas também de sua taxa de consumo devido a reações químicas, envolvendo entre outras, as espécies N e N₂. Assim, o decréscimo de [CH] com o aumento de R_{N_2} pode ser explicado por um aumento da taxa de consumo mais rápido do que o aumento da taxa de formação desta espécie.

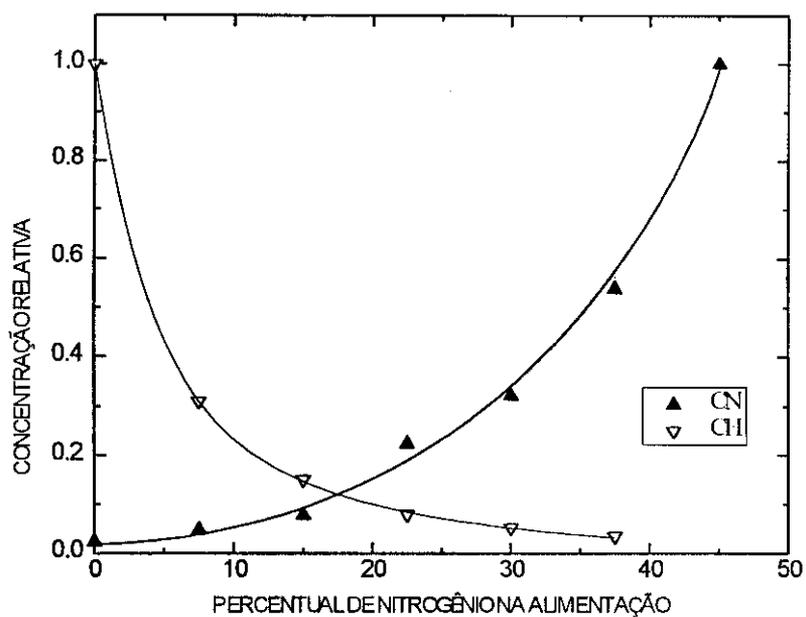


Fig. 4.17 - Concentração relativa das espécies CN e CH na descarga em função de R_{N_2} .

Capítulo 5

Estudo dos Filmes.

Plasmas de Misturas de TMS, O₂, He e Ar.

Sistema RF.

Taxa de Deposição.

A taxa de deposição dos filmes, T_{DEP} , em função da proporção de oxigênio na alimentação pode ser vista na Fig. 5.1. Observa-se que a introdução de pequenas proporções de oxigênio praticamente duplica a taxa de deposição. Entretanto, T_{DEP} começa a decrescer quando R_{O_2} se torna maior que aproximadamente 10%. Atribuímos este comportamento a dois motivos:

a) Com a introdução de oxigênio, que implica na redução da proporção de hélio na descarga, tem-se o aumento da proporção de espécies possíveis de serem incorporadas ao polímero, o “material polimerizável”, no plasma. Isto afeta a taxa de deposição porque enquanto em descargas onde $R_{O_2} = 0$ somente espécies derivadas da fragmentação de TMS podem polimerizar-se, nos plasmas contendo oxigênio, além destes fragmentos, também produtos de reações envolvendo oxigênio podem ser incorporados ao polímero. Isto será verificado mais adiante com os espectros infravermelhos destes filmes, onde pode-se claramente notar a incorporação de oxigênio aos filmes.

b) Por outro lado, a presença de oxigênio também provoca o aumento da ablação do filme sendo depositado. Assim, com a adição de oxigênio em proporções elevadas (acima de 15%), o efeito da ablação se torna superior ao efeito do aumento de espécies incorporáveis.

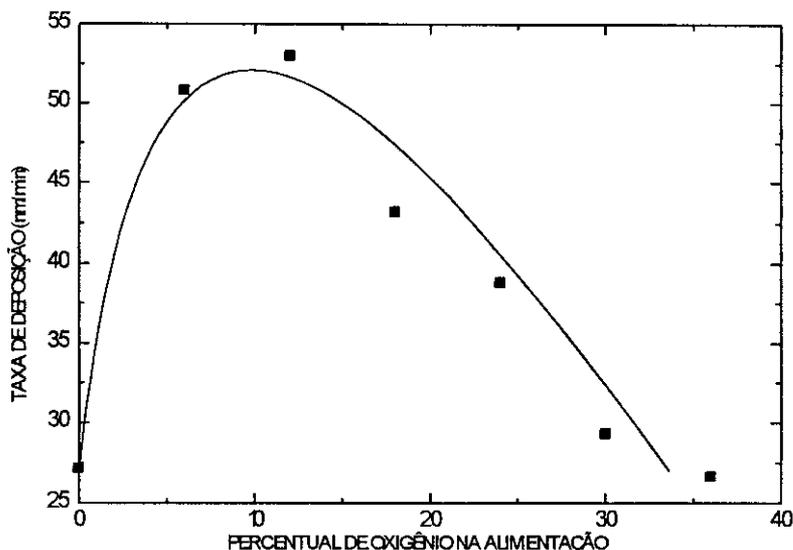


Fig 5.1 - Taxa de deposição dos filmes em função de R_{O_2} para o sistema RF.

Vinogradov et al. [39] propuseram um modelo para o crescimento de filmes em plasmas de CH_4 . Segundo estes autores, o impacto de espécies energéticas do plasma com a superfície do filme se depositando cria um grande número de ligações pendentes no polímero, os chamados *sítios ativados*. Estes sítios atuam como centros de crescimento, fazendo com que espécies do plasma, principalmente o radical CH que é considerado um importante precursor de formação, sejam incorporadas ao polímero. Assumindo que a produção de sítios ativados também ocorra no nosso caso, o crescimento inicial da taxa de deposição pode ser atribuído também ao aumento observado em $[CH]$ na descarga e o posterior decréscimo de T_{DEP} seria devido, em parte, à diminuição da densidade dos sítios ativados, como uma consequência da diminuição da densidade média e/ou da energia média das partículas do plasma com o aumento de R_{O_2} , conforme pode ser observado na Fig. 4.1.

Estrutura dos Filmes.

Na Fig. 5.2, pode-se ver um espectro de absorção no infravermelho obtido a partir do tetrametilsilano na fase líquida, (A), e também o espectro obtido de um filme depositado em um plasma sem a presença de oxigênio, (B). As principais absorções observadas estão listadas na Tab. 5.1. Analisando-se estes espectros percebe-se que, excetuando-se a absorção no intervalo $690-680\text{ cm}^{-1}$, todas as absorções presentes no espectro do monômero são encontradas no espectro do filme. Entretanto, mais interessante que isto é notar o surgimento de ligações Si-H no polímero, verificada pela absorção em 2100 cm^{-1} . Além disto, podem ser observadas no espectro do filme absorções em $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ e em 1030 cm^{-1} devidas, respectivamente, ao estiramento de ligações O-H e à deformação angular simétrica fora do plano (*wag*) de grupos CH_2 em $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$. Esta última possivelmente sobreposta a absorções devidas ao estiramento de ligações Si-O em grupos Si-O-Si e Si-O-C, no intervalo $1100-1000\text{ cm}^{-1}$. Assim, embora o polímero preserve em parte a estrutura do monômero, novas ligações são formadas. Isto é uma consequência das fragmentações e recombinações ocorridas durante a polimerização.

A presença de oxigênio em filmes depositados em descargas sem a adição de oxigênio é comumente observada [40-42]. Além da possibilidade que oxigênio seja liberado por polímeros anteriormente depositado nas superfícies internas do reator, a presença de oxigênio pode ser atribuída a outros dois fatores:

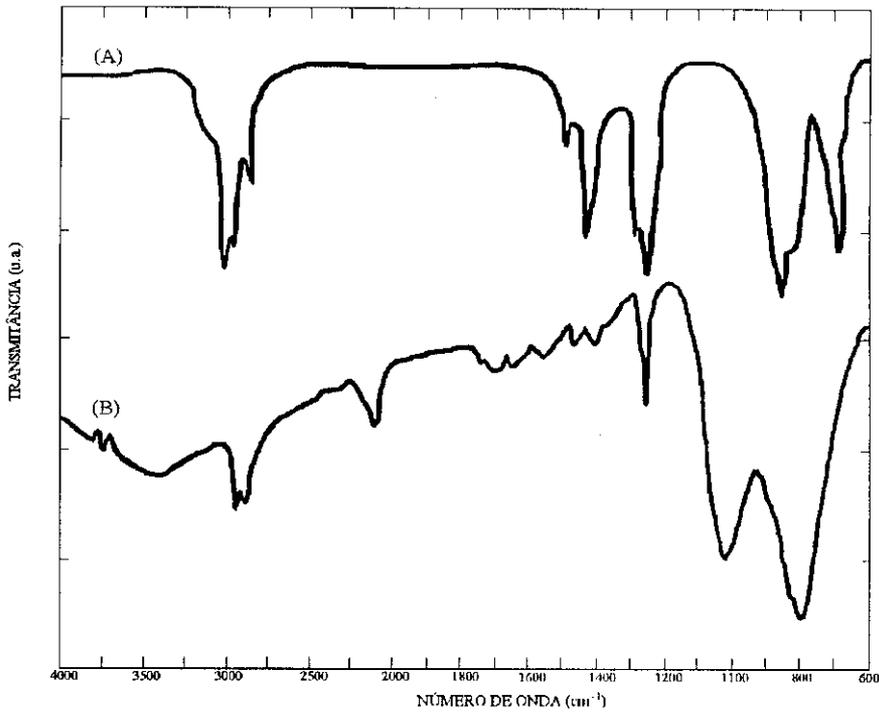


Fig. 5.2 - Espectros de absorção infravermelha. (A) TMS líquido, adaptado de *A. M. Wróbel* [43]. (B) Filme depositado em plasma de mistura de TMS, He e Ar, nas condições dadas na seção 3.5.

a) Muito embora antes de se iniciar as deposições a câmara seja evacuada a pressões da ordem de 10^{-5} Torr durante alguns minutos, nem sempre isto é suficiente para que seja bombeado todo o vapor d'água que se adsorveu nas superfícies do reator quando este foi exposto à atmosfera. Assim, este vapor residual atua como uma fonte em potencial de oxigênio para a descarga. No nosso caso, a presença de água adsorvida nas paredes e eletrodos pode ser confirmada com o auxílio da Fig. 4.2, que mostra que, embora pequena, a concentração relativa da espécie OH no plasma não é nula quando $R_{O_2} = 0$.

b) Durante o processo de polimerização, o filme já formado no substrato é continuamente bombardeado por espécies energéticas do plasma. Isto contribui para que um filme recém-depositado possa conter uma alta densidade de radicais livres [44]. Além disto, é possível também, que radicais livres da descarga sejam incorporados no polímero permanecendo como tais durante o crescimento do filme. Quando um filme contendo estes radicais livres é exposto à atmosfera, às vezes

mesmo que por alguns instantes [45], a reação destes radicais com vapor d'água e oxigênio atmosféricos pode resultar na incorporação de oxigênio à estrutura do filme formando ligações C-O e O-H, por exemplo.

Tab. 5.1 - Principais absorções observadas por espectrofotometria infravermelha.

Absorção (cm^{-1})	Modo de Vibração
3600-3200	Estiramento de O-H
2960	Estiramento de C-H em CH_3
2900	Estiramento de C-H em CH_2
2250-2100	Estiramento de Si-H
1700-1600	Estiramento de C=O
1420-1410	Def. Ang. Assim. de CH_3 em $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$
1280-1250	Def. Ang. Sim. de CH_3 em $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$
1250-1230	Estiramento de C-O
1100-1000	Estiramento de Si-O em Si-O-Si e Si-O-C
1030	Def. Ang. (wag) de CH_2 em Si- CH_2 -Si
860-820	Estiramento de Si- CH_3 em $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
795	Def. Ang. (wag) de CH_2 em Si- CH_2 - CH_2 -Si
690-680	Estiramento de Si-C

Os espectros dos filmes depositados com várias proporções de oxigênio na alimentação são mostrados na Fig. 5.3. Os tipos de vibração e as ligações envolvidas nas principais absorções observadas nestes e nos outros espectros discutidos acima são identificadas na Tab. 5.1.

Quando oxigênio é introduzido na descarga, de imediato observa-se que a absorção devida à deformação angular em CH_2 , em 795 cm^{-1} , é fortemente reduzida. Isto, aliado ao decréscimo observado nas absorções devidas ao estiramento em grupos CH_3 e CH_2 (2960 e 2900 cm^{-1} , respectivamente) quando R_{O_2} é aumentada, sugere que um dos efeitos da presença do oxigênio na descarga é o consumo de ligações C-H.

Isto está de acordo com outros investigadores [46] que sugerem que a estrutura entrelaçada de polímeros de TMS é construída a partir da ruptura de ligações C-H em grupos CH_2 e CH_3 .

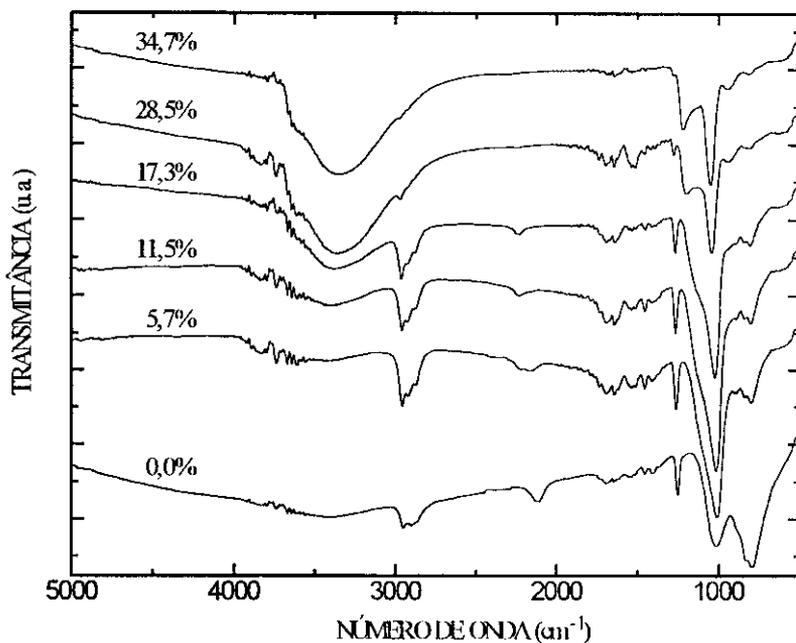


Fig. 5.3 - Espectros de absorção infravermelha de filmes depositados em plasmas de TMS, He, Ar e O_2 em diferentes R_{O_2} .

Também é interessante notar que, quando R_{O_2} é aumentada, a absorção no intervalo $1280\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ (CH_3) diminui enquanto que a absorção devida ao estiramento de C-O aumenta. Estes resultados, somados à diminuição da absorção provocada por estiramento de Si-H, quando R_{O_2} aumenta, parecem sugerir que ligações contendo oxigênio são preferencialmente formadas ao invés de outras envolvendo apenas C, Si e H. Na verdade, as energias das ligações envolvendo oxigênio são, em geral, consideravelmente maiores que as energias das outras ligações possíveis de serem formadas a partir da fragmentação do TMS, conforme pode ser visto na Tab. 5.2. Como nas descargas luminescentes a energia média dos elétrons do plasma se encontra no intervalo 2-5 eV, uma vez formadas ligações com alta energia (Si-O e O-H, por exemplo), a probabilidade de que elas sejam rompidas,

por colisões com espécies do plasma, é muito menor que a probabilidade do rompimento de ligações mais fracas (C-H e Si-H, por exemplo).

Tab. 5.2 - Energias de algumas ligações envolvendo C, Si, H e O.

Ligação	Energia de Ligação (eV)
Si-O	8,40
C=O	7,78
O-H	4,83
C-H	4,30
Si-H	3,80
Si-C	3,70
C-O	3,74
C-C	3,61

O aumento da absorção em $3600-3200\text{ cm}^{-1}$, além do aumento em outras absorções devidas a ligações envolvendo oxigênio, é mais um forte indicativo da maior incorporação de oxigênio nos filmes quando R_{O_2} é aumentada. Esta maior incorporação de oxigênio faz com que a estrutura do material depositado varie consideravelmente. O filme depositado com $R_{O_2} = 0$, é constituído predominantemente por ligações Si-H, C-H e Si-C. Ou seja, é essencialmente um polímero. Por outro lado, a introdução de oxigênio em grandes quantidades na descarga faz com ligações C-H praticamente desapareçam no filme. Conclui-se com isto que os filmes obtidos em altos valores de R_{O_2} são sólidos quase que completamente inorgânicos, formados, em grande parte, por ligações Si-O e O-H.

Propriedades Ópticas.

Na Fig. 5.4 estão mostrados os espectros UV-VIS de um substrato de quartzo sem nenhum polímero depositado sobre ele, três espectros de filmes depositados em plasmas de misturas de TMS, He, Ar e O_2 com diferentes R_{O_2} e também o espectro de

um filme depositado em um plasma de acetileno (C_2H_2), He e N_2 [47]. Com esta figura, pode-se observar que o espectro do filme depositado na descarga com a maior R_{O_2} é muito semelhante ao espectro do quartzo. A medida que a proporção de oxigênio na alimentação é diminuída observa-se a diminuição da transmitância do filme na região do ultravioleta. Além disto, observa-se o aparecimento de franjas de interferência, o que indica uma maior diferença entre os índices de refração do filme e do substrato.

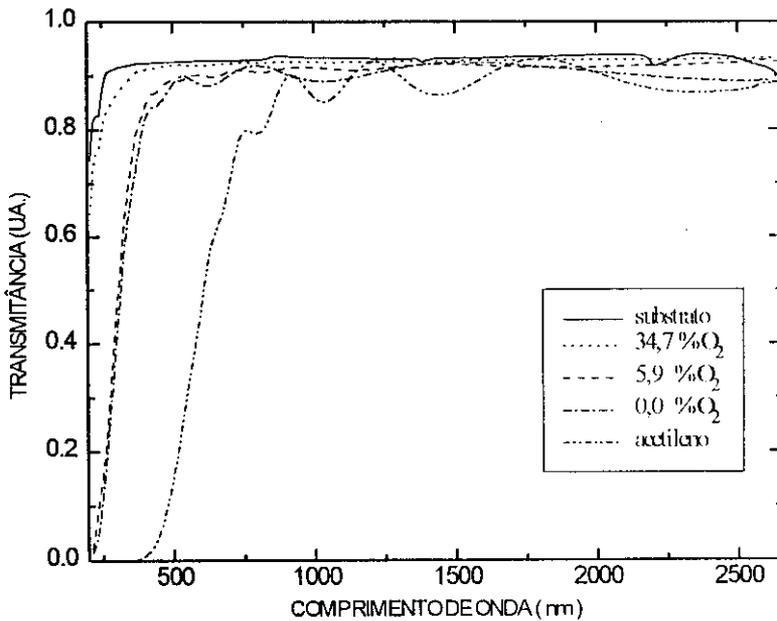


Fig. 5.4- Espectros de transmissão ultravioleta-visível de um substrato de quartzo, de três filmes depositados em plasmas de misturas de TMS, He, Ar e O_2 com diferentes R_{O_2} e de um filme depositado em um plasma de acetileno, He e N_2 .

Comparando-se os espectros obtidos a partir dos filmes depositados em descargas com TMS com aquele obtido da descarga com C_2H_2 , confirma-se o observado por outros autores [48] que, de maneira geral, os filmes depositados em plasmas com organossilicones são mais transparentes que os filmes depositados em descargas com hidrocarbonetos.

A variação da transparência dos filmes com o aumento de R_{O_2} pode ser mais rigorosamente observada com o auxílio da Fig. 5.5, onde está plotado o coeficiente de extinção, k , dos filmes depositados em diferentes R_{O_2} em função da energia da

radiação luminosa incidente. Com esta figura verifica-se que, desconsiderando o comportamento não muito bem definido de k para energias abaixo de 3 eV (comportamento este possivelmente devido a problemas no programa empregado nos cálculos), à medida que R_{O_2} é aumentada, observa-se, para os mesmos valores da energia, a diminuição do coeficiente de extinção dos filmes. Isto significa que com o aumento da proporção de oxigênio na alimentação tem-se o aumento da transparência dos filmes depositados.

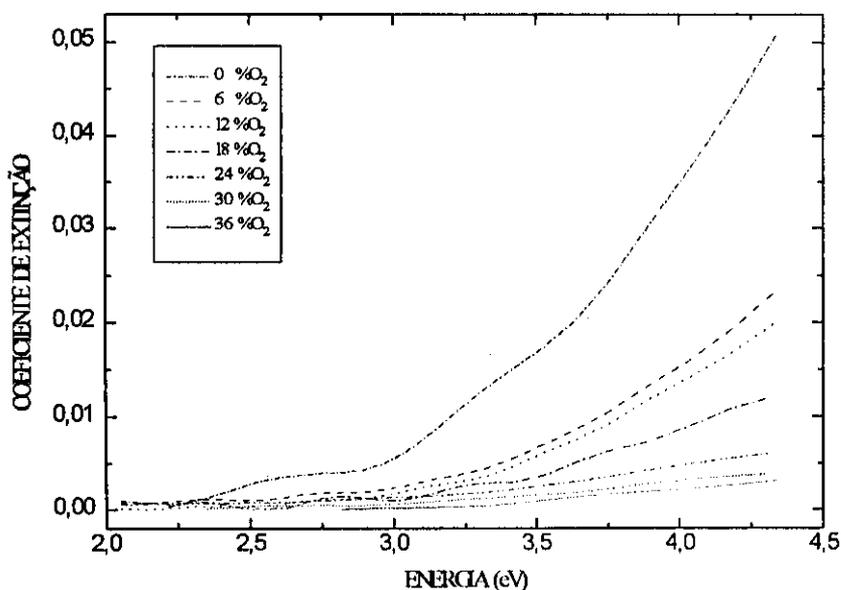


Fig. 5.5 - Coeficiente de extinção em função da energia da radiação incidente para filmes depositados em plasmas de TMS, He, Ar e O₂ com diferentes R_{O_2} .

Na Fig. 5.6 está mostrada a variação de k para a radiação com energia 3,5 eV em função de R_{O_2} . Esta curva torna ainda mais evidente o aumento da transmitância dos filmes com o aumento da proporção de oxigênio na alimentação.

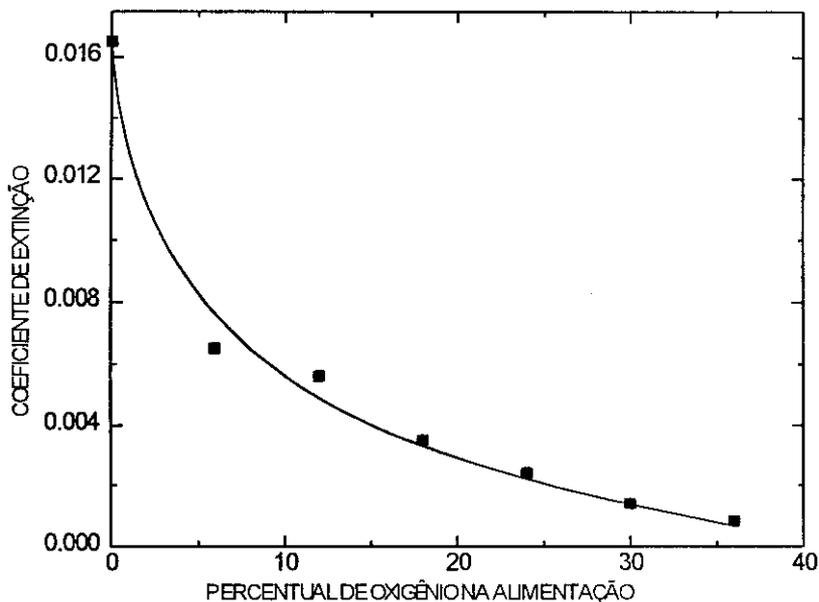


Fig. 5.6 - Coeficiente de extinção para a radiação com energia 3,5 eV para os filmes depositados em plasmas de TMS, He, Ar e O₂ em diferentes R_{O_2} .

O comportamento do índice de refração, n , dos filmes, para radiação com energia igual a 1,2 eV, em função de R_{O_2} é mostrado na Fig. 5.7. Observa-se que a presença de oxigênio na descarga causa uma acentuada queda em n . Comportamento semelhante a este foi observado [49] quando filmes depositados em plasmas apenas com TMS foram submetidos a tratamentos térmicos em atmosferas de oxigênio. O principal efeito destes tratamentos na estrutura dos filmes foi o aumento na densidade de ligações Si-O. Indicando com isto que quanto maior for a densidade destas ligações, menor será o índice de refração do filme.

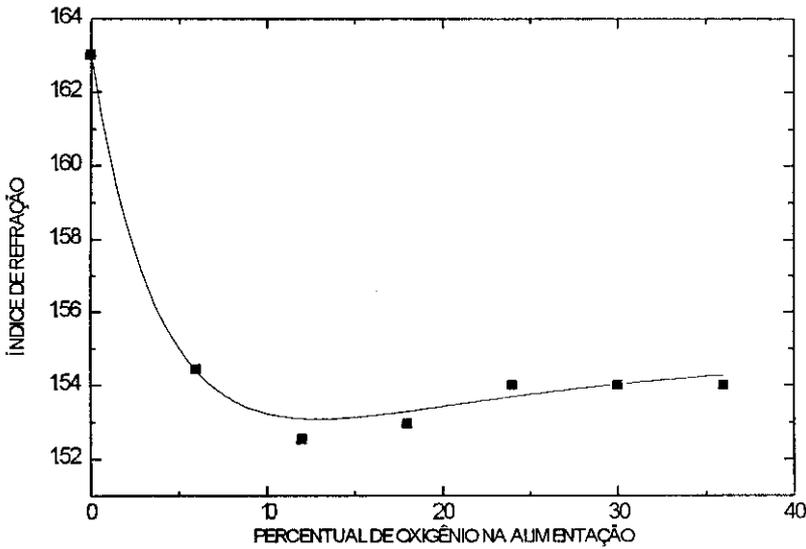


Fig. 5.7 - Índice de refração em função de R_{O_2} para filmes depositados em plasmas de TMs, He, Ar e O_2 .

É interessante notar que o comportamento observado do índice de refração reforça a suposição da variação na natureza dos filmes discutida anteriormente. À medida que R_{O_2} é aumentada, observa-se que n se torna cada vez mais próximo a 1,54, que é o índice de refração do quartzo (SiO_2). Ou seja, quanto maior for a proporção de oxigênio na alimentação, mais a estrutura do filme se assemelhará à do quartzo.

Sistema DC.

Taxa de Deposição.

O comportamento da taxa de deposição, em função da variação da proporção de oxigênio na alimentação, pode ser visto na Fig. 5.8. Observa-se que a introdução de oxigênio causa um pequeno decréscimo em T_{DEP} . Como discutido anteriormente, este comportamento se deve ao aumento da ablação causado pela maior quantidade de oxigênio na descarga. Muito embora a atividade do plasma aumente com o aumento de R_{O_2} , o que significa um maior grau de fragmentação das moléculas e,

conseqüentemente, uma maior taxa de polimerização, o efeito do aumento da ablação prevalece, resultando, assim, em uma taxa de deposição decrescente.

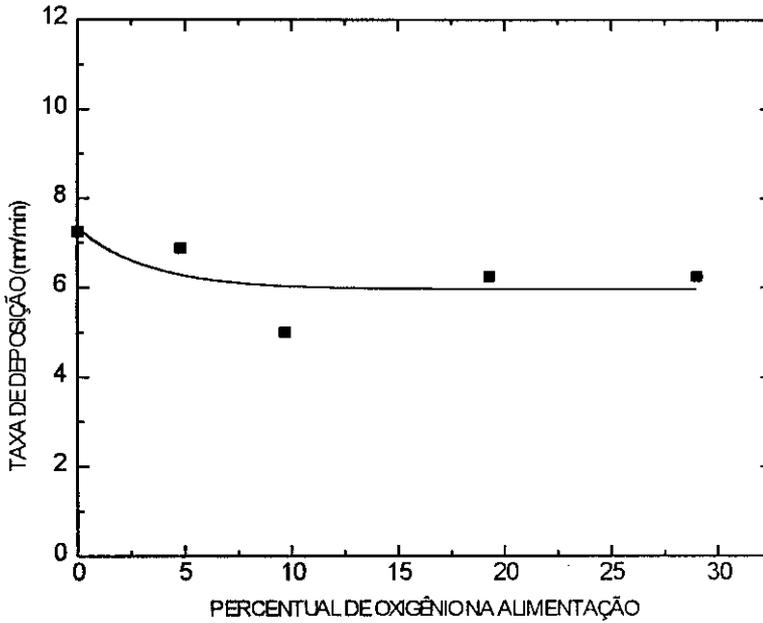


Fig. 5.8 - Taxa de deposição em função de R_{O_2} para filmes depositados em plasmas de TMS, He, Ar e O_2 no sistema DC.

Estrutura dos Filmes.

Na Fig. 5.9, podem ser vistos os espectros de absorção infravermelha dos filmes depositados com diferentes R_{O_2} . As principais absorções observadas são as mesmas observadas nos filmes depositados no sistema RF, listadas na Tab. 5.1.

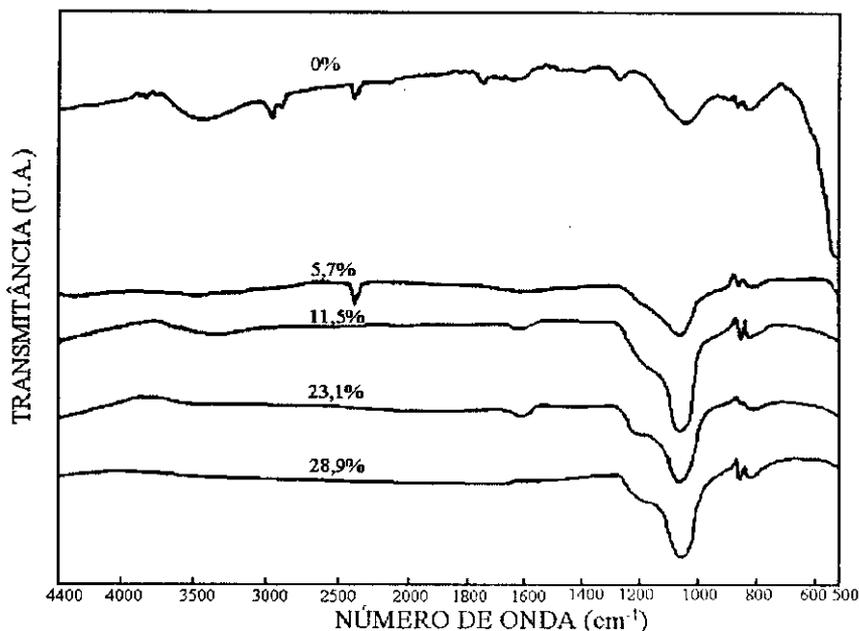


Fig. 5.9 - Espectros de absorção infravermelha de filmes depositados no sistema DC com diferentes R_{O_2} .

A presença do oxigênio no filme depositado quando $R_{O_2} = 0$, verificada principalmente pela absorção em $3600-3200\text{ cm}^{-1}$, é consistente com a concentração não nula de oxigênio na descarga, conforme observado anteriormente com a actinometria deste sistema. Além disto, existe também a possibilidade de que a incorporação de oxigênio tenha se dado pela reação de radicais livres, presentes no filme após a deposição, com vapor d'água atmosférico (as reações *post-plasma*), conforme discutido anteriormente.

Tem sido demonstrado [50] que a presença de oxigênio na descarga reduz consideravelmente a densidade de radicais livres no filme depositado. Com isto, o súbito desaparecimento da banda O-H no filme quando oxigênio é introduzido na descarga, talvez seja um indício de que as ligações O-H no filme não sejam formadas durante a polimerização mas, ao contrário, sejam resultado das reações *post-plasma*.

A introdução de oxigênio no plasma provoca, também, a diminuição das absorções devidas a ligações C-H. Isto, aliado ao decréscimo observado na taxa de deposição parecem sugerir uma forte correlação entre a concentração da espécie CH na descarga, que também decresce rapidamente com o aumento de R_{O_2} , e a taxa de

deposição. Evidenciando, assim, que a espécie CH é um provável precursor de formação dos filmes.

É interessante notar o deslocamento para maiores frequências (número de onda) do máximo de absorção da banda em $1200-1100\text{ cm}^{-1}$. Isto se deve ao aumento da densidade das ligações Si-O cujas absorções se dão em frequências maiores que as absorções devidas à deformação angular de CH_2 em Si- CH_2 -Si. Além disto, o espectro do filme depositado na descarga com 28,9% de oxigênio na alimentação indica que este filme é formado essencialmente por ligações Si-O e, em menor quantidade, por ligações C-O.

Sistema Magnetron.

Taxa de Deposição.

A Fig. 5.10 mostra a taxa de deposição em função de R_{O_2} , em duas posições diferentes no porta substratos. Em uma delas, identificada como *centro*, os substratos eram colocados na região central do eletrodo, sob a região intensa da descarga. Na outra posição, identificada como *deslocado*, os substratos eram colocados a uma distância de 1,9 cm do substrato central. Na figura, observa-se um grande espalhamento dos pontos que representam as espessuras tanto dos filmes depositados no centro quanto dos filmes deslocados. Entretanto, como esperado, os filmes depositados no centro são mais espessos, com espessuras em média três vezes maiores, que os filmes deslocados.

Foram feitas outras duas medidas da taxa de deposição e, embora os pontos tenham se distribuído de maneira bastante diferente, em todas as medidas realizadas foram encontrados aproximadamente os mesmos valores médios das taxas de deposição para as posições *centro* e *deslocado*, 89 nm/min e 31 nm/min, respectivamente.

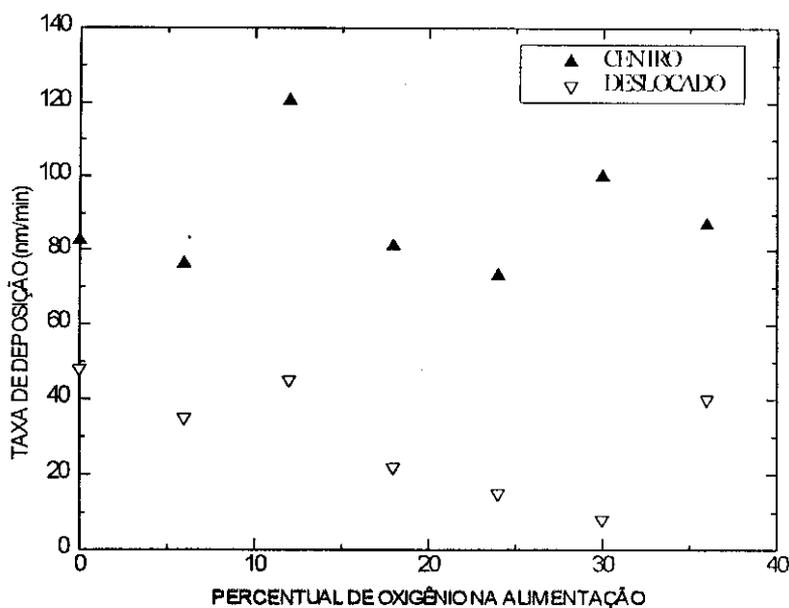


Fig. 5.10 - Taxa de deposição em função de R_{O_2} para substratos colocados em duas posições no magnetron.

Atribuímos a dispersão observada nos pontos da figura acima a dois fatores:

a) Conforme discutido anteriormente, durante o processo de polimerização ocorre a deposição de filme em todas as superfícies internas ao reator. Isto resulta na formação de camadas isolantes sobre os eletrodos. Conseqüentemente, são necessários constantes ajustes na tensão aplicada aos eletrodos para que a corrente no plasma se mantenha constante.

Na Fig. 5.11, pode-se ver a queda da potência aplicada ao plasma em função do tempo de exposição dos eletrodos a plasmas de misturas de TMS, He, Ar e O_2 com diferentes proporções de oxigênio na alimentação. Estas curvas foram obtidas aplicando-se inicialmente, com os eletrodos limpos, uma corrente de 150 mA ao plasma e medindo-se a queda desta corrente em função do tempo, mantendo-se fixa a tensão inicialmente aplicada.

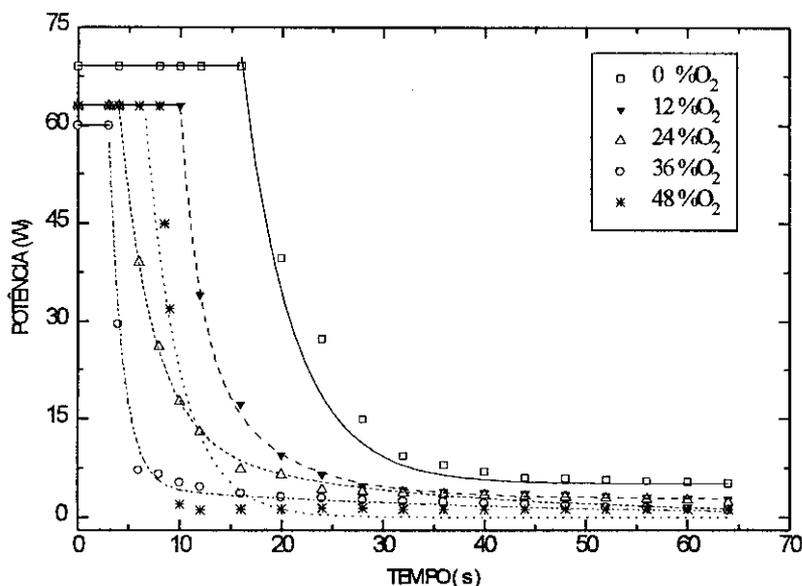


Fig. 5.11 - Decaimento da potência aplicada ao plasma em função do tempo de exposição dos eletrodos a plasmas de TMS, He, Ar e O₂ com diferentes R_{O_2} .

As diferenças nos valores iniciais ($t = 0$) da potência para as diversas curvas são devidas a diferenças nas impedâncias dos plasmas resultantes das diferentes proporções dos gases na alimentação. Estas diferentes impedâncias faziam com que fossem diferentes as tensões necessárias para que a corrente inicial fosse estabelecida.

É interessante notar que, quanto maior a proporção de oxigênio na alimentação, mais abruptamente a potência cai. Isto se deve ao fato de que, quanto mais oxigênio é incorporado ao filme, mais isolante ele se torna [51]. Além disto, observa-se que a potência se mantém constante e após algum tempo, que varia de 2 a 20 segundos dependendo da potência inicial e da proporção de oxigênio, ela cai rapidamente. Este período de potência constante é surpreendente, pois esperava-se que a contaminação dos eletrodos se iniciasse imediatamente após o estabelecimento do plasma. Entretanto, este resultado, que ainda não foi satisfatoriamente compreendido, parece sugerir um *tempo de indução*, necessário para que as reações que resultam na formação do polímero atinjam uma taxa significativa.

Tendo em vista as curvas da Fig. 5.11, pode-se perceber que a potência aplicada varia consideravelmente durante a deposição e que esta variação não ocorre

de maneira semelhante nas diferentes descargas. Com isto, a contaminação dos eletrodos influencia de maneira diferente as taxas de deposição para diferentes R_{O_2} .

b) Como a região onde a descarga é intensa é muito localizada, praticamente se resumindo a um cilindro de 2 ou 3 cm de diâmetro, a presença dos substratos, cujo material é isolante, afeta consideravelmente a distribuição do potencial elétrico na região onde eles se encontram.

Muitas vezes, foi observado um deslocamento lateral da região central da descarga quando era colocado um substrato. Com este deslocamento, parte do substrato permanecia fora da região intensa da descarga e, caso este substrato fosse deslocado na tentativa de coloca-lo completamente sob a região intensa, observava-se um novo deslocamento desta região. Com isto, devido à dificuldade na distribuição das cargas elétricas, resultantes do bombardeamento de íons e elétrons do plasma, na superfície do substrato e a irregularidades nas bordas destes, formavam-se regiões com diferentes densidades de cargas. Com isto, formavam-se pontos preferenciais no substrato para o bombardeamento por espécies do plasma. O resultado disto, era a criação de regiões, que muitas vezes incluía também o substrato deslocado, nas quais a descarga se tornava muito instável, produzindo faíscas e regiões nas bordas dos substratos onde o plasma apresentava um aspecto completamente diferente do restante da descarga, parecendo tratar-se até mesmo de um outro plasma.

Esta instabilidade parece ser o principal fator responsável pelo comportamento observado na taxa de deposição pois, além da composição, ela se mostrou dependente também da geometria do substrato empregado.

Estrutura dos Filmes.

Na Fig. 5.12 estão mostrados os espectros de absorção infravermelha obtidos a partir dos filmes depositados na posição *deslocado*, em descargas com diferentes proporções de oxigênio na alimentação. As principais absorções presentes são iguais àquelas listadas na Tab. 5.1. Entretanto, possivelmente pelos mesmos motivos que

levaram ao comportamento observado na taxa de deposição deste sistema, aqui, diferente dos sistemas RF e DC, é mais difícil correlacionar a estrutura dos filmes com a proporção de oxigênio na alimentação.

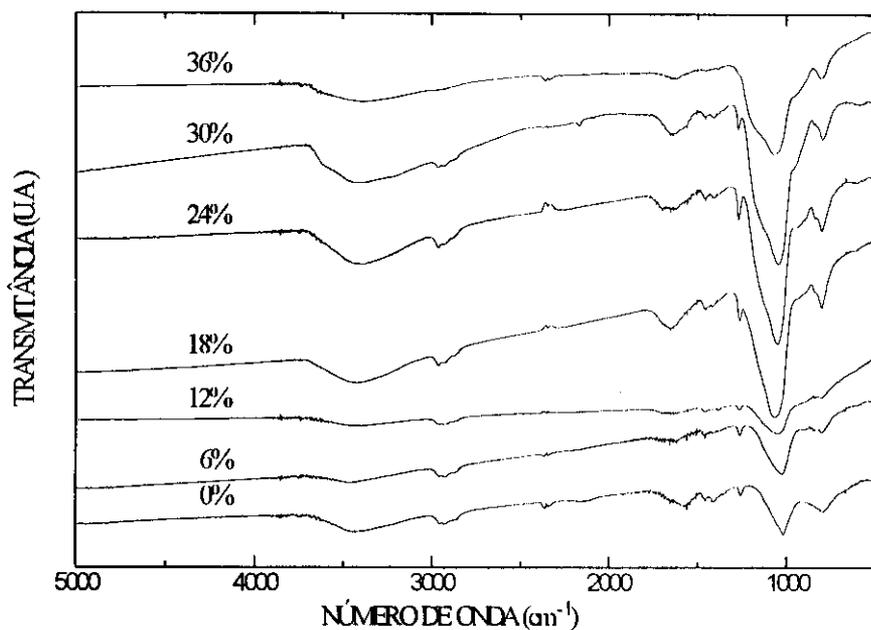


Fig. 5.12 - Espectros de absorção infravermelha de filmes depositados na posição deslocada com diferentes R_{O_2} .

Todavia, tendo como referência a intensidade da absorção em $\approx 1050 \text{ cm}^{-1}$, percebe-se que as densidades das ligações O-H e C-H no filme apresentam comportamento semelhante ao observado no sistema RF, quando R_{O_2} é aumentado.

Os espectros infravermelho dos filmes depositados na posição central, em diferentes R_{O_2} , são mostrados na Fig. 5.13. Como nesta posição as instabilidades discutidas anteriormente são muito mais intensas, nestes espectros, embora seja observada a mesma estrutura básica dos outros espectros estudados anteriormente, é praticamente impossível se encontrar correlações entre a estrutura dos filmes e a proporção de oxigênio na alimentação. Para se perceber isto, basta observar, por exemplo, que enquanto a absorção devida ao estiramento de O-H é muito intensa no filme depositado na descarga com 6% de oxigênio na alimentação, ela praticamente

não aparece no filme depositado na descarga com 30% e volta a reaparecer no filme depositado com $R_{O_2} = 36\%$.

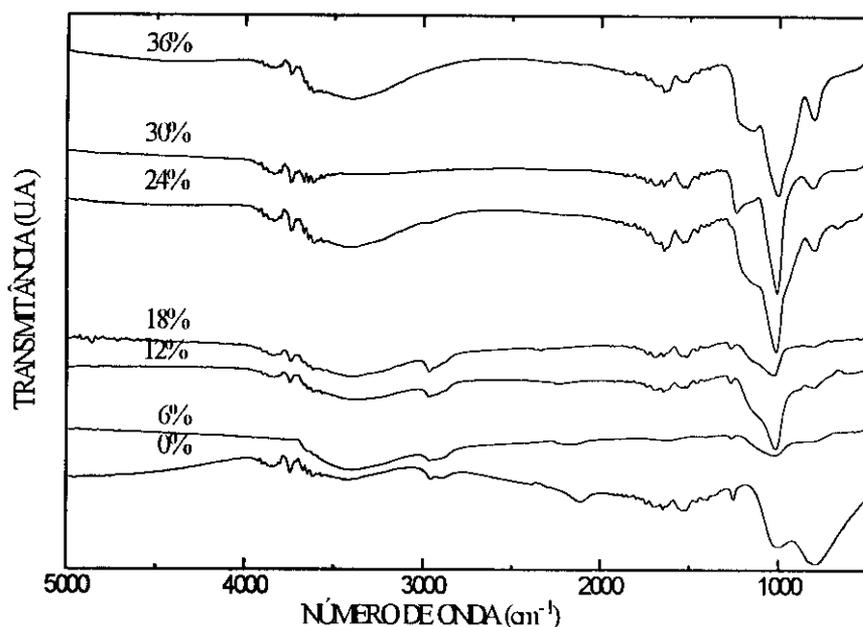


Fig. 5.13 - Espectros de absorção infravermelha de filmes depositados no centro do magnetron com diferentes R_{O_2} .

Propriedades Ópticas.

Com a Fig. 5.14 pode-se verificar o comportamento do coeficiente de extinção, para a radiação com energia 3,5 eV, dos filmes depositados nas posições central e deslocada, em função da proporção de oxigênio na alimentação. Muito embora os pontos apresentem um certo espalhamento, podemos observar que os filmes depositados em descargas com proporções mais elevadas de oxigênio são consideravelmente mais transparentes que os filmes depositados em descargas sem oxigênio.

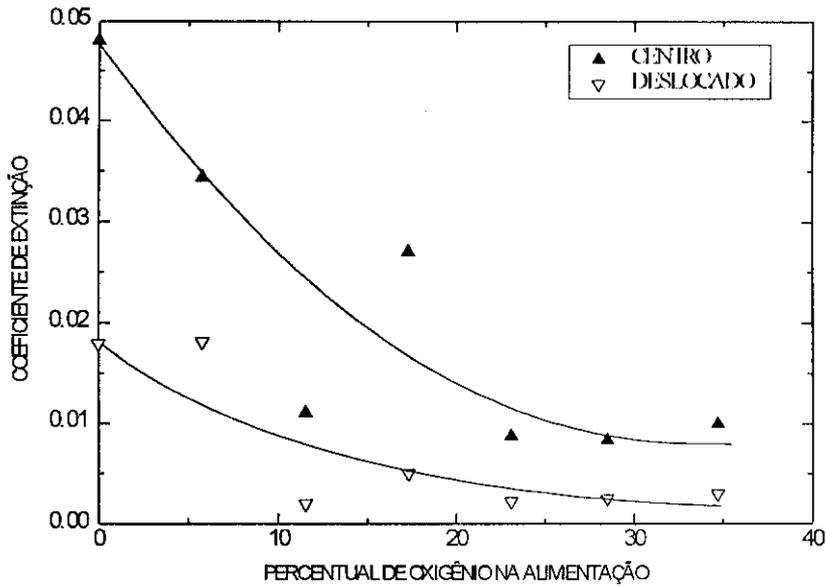


Fig. 5.14 - Coeficiente de extinção, para a radiação com energia 3,5 eV, em função de R_{O_2} , dos filmes depositados nas duas posições do magnetron.

Além disto, é interessante notar que os filmes depositados na posição deslocada são mais transparentes que aqueles depositados no centro. Isto se deve, possivelmente, a uma menor quantidade de carbono nos filmes depositados deslocados. Este menor teor de carbono pode ser atribuído ao seguinte fator: Conforme discutido anteriormente, durante a polimerização tem-se a deposição de filme também nos eletrodos. Como a descarga na região central é muito mais intensa do que fora dela, tem-se uma maior formação de polímero no centro do catodo. O processo de sputtering faz com que o filme formado no catodo seja uma possível fonte de carbono para a descarga e, conseqüentemente, para o filme sendo depositado. Como, além do fato da taxa de formação do polímero nos eletrodos ser maior, o sputtering do catodo também é mais intenso no centro, é aceitável uma maior contribuição deste mecanismo de incorporação de carbono para os filmes depositados no centro do que fora dele.

Plasmas de Misturas de TMS, N_2 , He e Ar.

Sistema DC.

Taxa de Deposição.

A taxa de deposição dos filmes em função da proporção de nitrogênio na alimentação, R_{N_2} , está mostrada na Fig. 5.15. Esta figura mostra que a adição de nitrogênio à descarga aumenta significativamente a taxa de deposição dos filmes. Quando R_{N_2} varia de 0 a 45%, a taxa de deposição é aumentada por um fator maior que 2. Este aumento, que é um resultado muito comum em descargas contendo nitrogênio [52], se deve à incorporação do nitrogênio ao filme. E, conforme será ser observado com os espectros infravermelhos de alguns filmes, quanto maior for R_{N_2} , maior será a quantidade de nitrogênio incorporada ao filme. Além disto, o aumento da atividade do plasma com o aumento de R_{N_2} é mais um fator que contribui para o aumento da taxa de deposição.

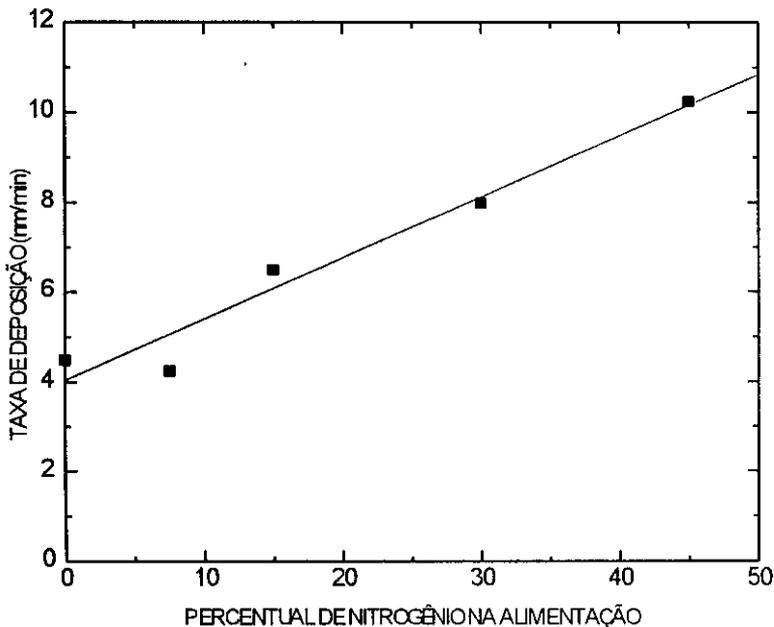


Fig. 5.15 - Taxa de deposição em função da proporção de nitrogênio na alimentação para os filmes depositados no sistema DC.

Estrutura dos Filmes.

Os espectros infravermelho de filmes depositados em plasmas com várias proporções de nitrogênio na alimentação são mostrados na Fig. 5.16. A incorporação de nitrogênio à estrutura dos polímeros é revelada pelas absorções devidas a ligações N-H em 3350 cm^{-1} (estiramento em amins primárias e secundárias) e em 1650 cm^{-1} (deformação angular em amina secundária). As outras absorções observadas são devidas ao estiramento de C-H em 2930 cm^{-1} , à deformação angular de CH_3 em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ em 1250 cm^{-1} e à deformação angular de CH_2 em $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$, em 1040 cm^{-1} . Os espectros claramente indicam que a densidade de ligações N-H no filme aumenta com o aumento da proporção de nitrogênio na alimentação. Isto reforça a suposição feita anteriormente de que o aumento da taxa de deposição quando R_{N_2} é aumentado se deve ao aumento da incorporação de nitrogênio ao filme.

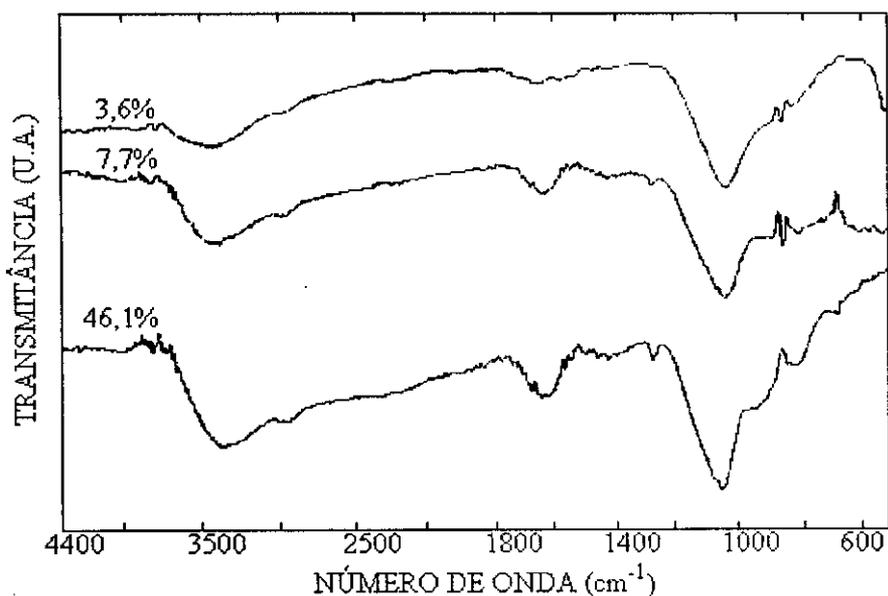


Fig. 5.16 - Espectros de absorção infravermelha em função de R_{N_2} dos filmes depositados no sistema DC.

Sistema RF.

Taxa de Deposição.

A taxa de deposição dos filmes em função de R_{N_2} é mostrada na Fig. 5.17. Como afirmado anteriormente, um resultado comum é o aumento da taxa de deposição com o aumento da proporção de nitrogênio na alimentação. Outro resultado bem conhecido é o aumento da taxa de deposição com o aumento da atividade do plasma.

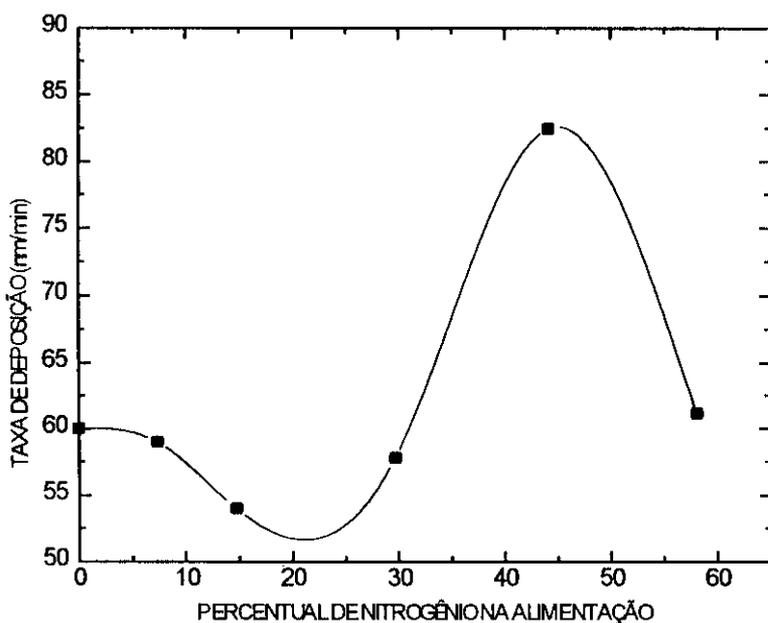


Fig. 5.17 - Taxa de deposição em função de R_{N_2} para o sistema RF.

Como, no nosso caso, a atividade do plasma decresce com o aumento de R_{N_2} , a taxa de deposição é o resultado da competição entre os efeitos do decréscimo da atividade do plasma e do aumento da proporção de nitrogênio na descarga. Com isto, o decréscimo na atividade do plasma para pequenos valores de R_{N_2} não é compensado pelo aumento da proporção de nitrogênio na descarga e, conseqüentemente, a taxa de deposição decresce. Para valores de R_{N_2} entre aproximadamente 30 e 50%, o efeito do aumento da proporção de nitrogênio se torna mais significativo que o decréscimo da atividade e a taxa de deposição aumenta passando por um máximo. A atividade do

plasma muito pequena para grandes proporções de nitrogênio é a responsável pela taxa de deposição relativamente pequena para grandes valores de R_{N_2} .

Estrutura dos Filmes.

Os espectros de absorção infravermelha dos filmes depositados com diferentes R_{N_2} estão mostrados na Fig. 5.18. As mais intensas absorções são identificadas na Tab. 5.3. Estes espectros revelam que a estrutura dos filmes é idêntica à de um polímero, exibindo vários grupos funcionais em comum com o monômero, conforme pode ser verificado pelo espectro do TMS líquido, na Fig. 5.2. A incorporação de nitrogênio ao polímero é verificada pelas absorções devidas a ligações N-H e C-N. Quando R_{N_2} é aumentado, além do aumento das absorções devidas a N-H, o que indica uma maior incorporação de nitrogênio ao filme depositado, observa-se também o aumento da densidade de ligações C-H no filme. Este aumento pode ser correlacionado com o aumento de [CH] na descarga, observado anteriormente. Este resultado é um indicativo de que a espécie CH seja um dos precursores de formação do filme.

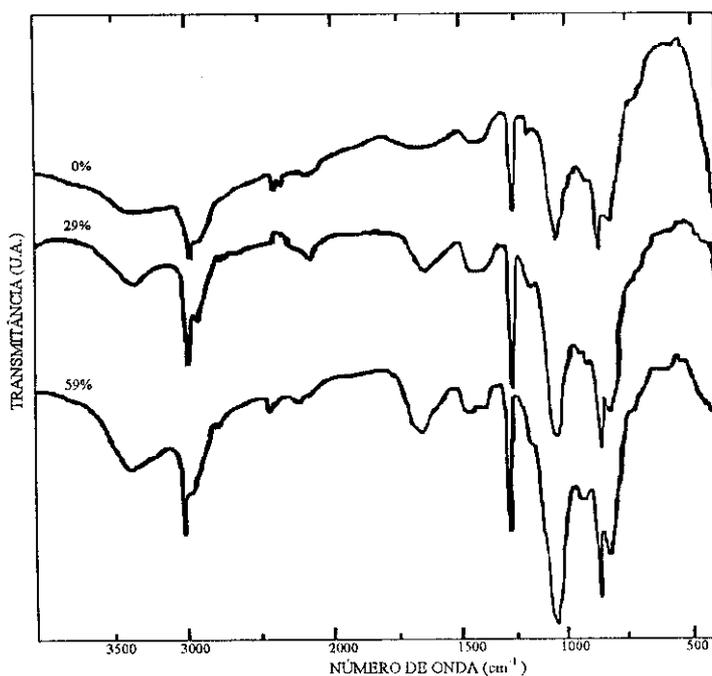


Fig. 5.18 - Espectros de absorção infravermelha de alguns filmes depositados no sistema RF com diferentes R_{N_2} .

Tab. 5.3 - Principais absorções observadas nos espectros IR.

Absorção (cm^{-1})	Modo de Vibração
3390	Estiramento de N-H
2960	Estiramento de C-H em CH_3
2920	Estiramento de C-H em CH_2
2150	Estiramento de $-\text{C}\equiv\text{N}$
2110	Estiramento de Si-H em SiH_x
1660	Def. Ang. de N-H
1480	Def. Ang. de CH_2
1420-1410	Def. Ang. Assim de CH_3 em $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$
1250	Def. Ang. Sim de CH_3 em $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$
1040	Def. Ang. (wag) de CH_2 em $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$
840	Estiramento de Si-CH em $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$
790	Def. Ang. (wag) de CH_2 em $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$

Conclusões

Quanto à composição das descargas:

- As concentrações relativas das espécies H e CH na descarga se comportam de maneira semelhante (ambas aumentam com o aumento da proporção de oxigênio na alimentação) nos sistemas de corrente contínua (DC e magnetron). Este comportamento é contrário ao observado no sistema RF, onde se observa a queda das concentrações destas espécies com o aumento de R_{O_2} . Isto pode ser interpretado como um indício da influência da frequência do campo elétrico aplicado para a excitação dos plasmas na composição das descargas. Quando o oxigênio foi substituído pelo nitrogênio, as variações de [H] e [CH] em função do aumento da proporção de nitrogênio na alimentação nos sistemas DC e RF foram idênticas às variações observadas nestes sistemas nas descargas com oxigênio.

- O aumento da proporção de oxigênio na alimentação provoca o aumento da atividade do plasma nos sistemas de tensão contínua e o decréscimo da mesma no sistema RF. Este mesmo comportamento é observado também com o aumento da proporção de nitrogênio na alimentação.

- Em todos os casos estudados, o comportamento de [H] e [CH] é sempre contrário ao da atividade do plasma. Isto indica que reações químicas que ocorrem durante a polimerização representam um papel muito mais importante na geração dessas espécies que a própria fragmentação do monômero por partículas energéticas do plasma.

- O aparecimento da espécie CN em plasmas de misturas de TMS, He, Ar e N_2 se deve, em primeira aproximação, a reações entre nitrogênio e espécies contendo

carbono. Entretanto ficou evidente que interações plasma-superfície também contribuem para a formação da espécie CN.

Quanto à taxa de deposição:

- Observou-se que a taxa de deposição do sistema RF, em média 30 nm/min, é bem maior que do sistema DC (em torno de 7 nm/min). Embora o magnetron tenha apresentado a maior das taxas de deposição (em torno de 90 nm/min), nele o controle do processo de deposição mostrou-se muito difícil. Além disto, o efeito da contaminação dos filmes por carbono proveniente dos eletrodos é muito menos significativa no sistema RF que nos outros dois sistemas e, como as descargas RF são as mais estáveis, neste sistema é possível um bom controle da espessura dos filmes, pelo controle do tempo de deposição.

Quanto à estrutura dos filmes:

- Tornou-se evidente que a adição de oxigênio e nitrogênio ao plasma resulta na incorporação destes elementos aos filmes depositados. Esta constatação resulta do surgimento de bandas de absorção, devidas às ligações O-H, C=O e N-H, cujas intensidades crescem com o aumento das proporções de oxigênio ou nitrogênio na alimentação do plasma. O crescimento destas absorções ocorre concomitantemente com a diminuição das absorções devidas a C-H. Este comportamento é facilmente interpretado considerando-se que os átomos de oxigênio e nitrogênio no filme também formam ligações com hidrogênio, diminuindo conseqüentemente a concentração de ligações C-H.

- Os espectros infravermelhos dos filmes depositados nos plasmas dos dois tipos de misturas em geral exibem um grande número de absorções em comum com

as do monômero. Isto mostra que a estrutura do monômero é em parte preservada no processo de polimerização.

Quanto às propriedades ópticas dos filmes:

- Observou-se que o aumento da proporção de oxigênio nos filmes produz a diminuição de suas constantes ópticas (n e k). No sistema RF, quando a proporção de oxigênio na alimentação aumenta de 0 para 25%, os valores de k e n (para energia do fóton de 3.5 eV e 1,2 eV, respectivamente) são reduzidos, respectivamente, de 0,016 para 0,003 e de 1,63 para 1,54. Este último valor coincide com o do índice de refração do quartzo na mesma energia, o que é uma forte indicação de que os filmes produzidos em percentagens de oxigênio na alimentação de 25% ou maiores, tem estrutura e composição similar à do quartzo.

Referências

1. M. Millard em *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*, editado por J. R. Hollahan e A. T. Bell (Willey - Interscience, New York, 1974).
2. P. K. Tien, G. Smolinsky e R. J. Martin; *Appl. Opt.* **11**, 637 (1972).
3. H. Munekata, S. Murasato e H. Kukimoto; *Appl. Phys. Lett.* **37**, 536 (1980).
4. S. Morita e S. Hattori em *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, editado por R. D'Agostino (Academic Press, 1990).
5. N. Inagaki, K. Suzuki e N. Ejigaki; *J. Polym. Sci., Polym. Lett. ed.* **21**, 353 (1983).
6. B. D. Ratner, W. J. James, H. K. Yasuda, A. K. Sharma, M. F. Nichols e A., W. Hahn; *Biomaterials*, **2**, 239 (1981).
7. J. Sakata e M. Yamamoto; *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* **42**, 339 (1988).
8. A. M. Mearns; *Thin Solid Films*, **3**, 201 (1969).
9. Y. Segui e A. Bui; *J. Appl. Polym. Sci.* **20**, 1611 (1976).
10. H. Yasuda; *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **16**, 199 (1981).
11. Nicolas Morosoff em *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, editado por R. D'Agostino (Academic Press, 1990).
12. H. Yasuda; *Plasma Polymerization* (Academic Press, 1985).
13. R. D'Agostino, F. Cramarossa e F. Illuzzi; *J. Appl. Phys.* **61**(8), 2754 (1987).
14. J. E. Griffiths e E. O. Degenkolb; *Applied Spectroscopy*, **31**(2), 134 (1977).
15. B. R. Soller, R. F. Shumam e R. R. Ross; *J. Electrochem. Soc.* **131**, 1353 (1984).
16. J. E. Greene; *J. Vac. Sci. Technol.* **15**(5), 1718 (1978).
17. B. J. Curtis e H. Brunner; *J. Electrochem. Soc.* **131**, 1353 (1984).

18. G. S. Selwyn; *Optical Diagnostic Techniques for Plasma Processing* (publicação interna IBM Yorktown, New York, 1993).
19. J. W. Coburn e M. Chen; *J. Appl. Phys.* **51**(6), 3134 (1980).
20. G. S. Selwyn; *Optical Diagnostic Techniques for Plasma Processing* (publicação interna IBM Yorktown, New York, 1993).
21. R. A. Gottscho e T. A. Miller; *Pure & Appl. Chem.* **56**(2), 189 (1984).
22. S. F. Durrant, R. P. Mota e M. A. Bica de Moraes; *Thin Solid Films*, **220**, 295 (1992).
23. J. P. Lu e R. Raj; *J. Mater. Res.* **6**(9), 1913 (1991).
24. I. Tajima e M. Yamamoto; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. ed.* **25**, 1737 (1987).
25. S. W. Ing e W. Davern; *J. Electrochem. Soc.* **112**, 284 (1965).
26. A. M. Wróbel e M. R. Wertheimer em *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, editado por R. D'Agostino (Academic Press, 1990).
27. S. F. Durrant, R. P. Mota e M. A. Bica de Moraes; *J. Appl. Phys.* **71**(1), 448 (1992).
28. H. -H. Perkampus em *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications* (Springer - Verlag, Berlin, 1992).
29. Z. Knittl; *Optics of Thin Films* (Willey, New York, 1976).
30. ver, por exemplo, S. F. Durrant, R. P. Mota e M. A. Bica de Moraes; *J. Appl. Phys.* **71**(1), 448 (1992).
31. Rogério P. Mota (Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, 1992).
32. J. I. Cisneros, G. B. Rego, M. Tomyiama, S. Bilac, J. M. Gonçalves, A. E. Rodrigues, e Z. P. Arguello; *Thin Solid Films*, **100**, 155 (1983).
33. idem, ibidem.

34. R. A. Gottscho e T. A. Miller; *Pure & Appl. Chem.* **56**(2), 189 (1984).
35. S. F. Durrant e M. A. Bica de Moraes; submetido para publicação no *J. Vac. Sci. Technol.* (maio/1995).
36. S. F. Durrant, E. C. Rangel e M. A. Bica de Moraes; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**(4), (1995).
37. Elidiane C. Rangel (Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP, 1995).
38. N. C. Cruz, E. C. Rangel, S. F. Durrant e M. A. Bica de Moraes; trabalho apresentado no *1º Encontro Brasil-Alemanha de Aplicações de Física de Superfícies*, Mangaratiba - RJ (abril/1995).
39. G. K. Vinogradov, Y. A. Ivanov e L. S. Polak; *High Energy Chem.* **15**, 120 (1981).
40. Y. Catherine e A. Zamouche; *Plasma Chem. Plasma Process.* **5**(4), 353 (1985).
41. Y. Hetzler e E. Kay; *J. Appl. Phys.* **49**, 5617 (1978).
42. M. J. Vasile e G. Smolinsky; *J. Electrochem. Soc.* **119**, 451 (1972).
43. A. M. Wróbel, G. Czeremuszkina, H. Szymanowski e J. Kowalski; *Plasma Chem. Plasma Process.* **10**(2), 277 (1990).
44. S. Morita, T. Mizutani e M. Ieda; *Japan. J. Appl. Phys.* **10**, 1275 (1971).
45. A. M. Wróbel, G. Czeremuszkina, H. Szymanowski e J. Kowalski; *Plasma Chem. Plasma Process.* **10**(2), 277 (1990).
46. I. Tajima e M. Yamamoto; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. ed.* **25**, 1737 (1987).
47. E. C. Rangel *et al*, a ser publicado.
48. P. K. Tien, G. Smolinsky e R. J. Martin; *Appl. Opt.* **11**, 637 (1972).
49. R. Szeto e D. W. Hess; *J. Appl. Phys.* **52**(2), 903 (1981).
50. H. Yasuda e T. Hirotsu; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. ed.* **16**, 229 (1988).

51. S. F. Durrant, N. Marçal, S. G. Castro, R. C. G. Vinhas, M. A. Bica de Moraes e J. H. Nicola; *Thin Solid Films*, **259**, 139 (1995).
52. S. F. Durrant, R. P. Mota e M. A. Bica de Moraes; *J. Appl. Phys.* **71**(1), 448 (1992).