

Estudo do Processo de Deposição e das Propriedades
Estruturais e Ópticas de Filmes Poliméricos Preparados em
Plasmas de C_2H_2 , $C_2H_2-SF_6$ e Hexametildisiloxano

Rogério Pinto Mota

Orientador: Dr. Mario Antonio Bica de Moraes

*Este exemplar corresponde à versão final
da tese de doutorado defendida pelo Dr.
Rogério Pinto Mota e aprovada pela Comissão
Examinadora.*

Campinas, 27 de julho de 1992.

Mario 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 Doutor em Ciências
- Fevereiro de 1992

Aos meus sobrinhos e afilhados, pela ausência sempre presente, e à Miriam com muito amor.

Agradecimentos

Ao Prof. Mario Antônio Bica de Moraes pelo apoio, confiança, paciência e eficiência na orientação deste trabalho.

Ao Prof. Jorge Ivan Cisneros, José Humberto e Maurício, pelo uso do laboratório para as caracterizações infravermelho e UV, e valiosas discussões.

Ao Profs. Bernardo Laks e Douglas Galvão, ao Sócrates e Chico Lavarda pelas discussões.

Aos colegas Steven Durrant, Tadashi Shiozawa, Angel, Rosane, Carlos Salles e Tony China pelo acompanhamento, discussões, incentivo e "mão na massa".

A Sandra, Pedro e Rita pelas caracterizações ESCA.

Ao Luiz Bonougli pela construção e força nas montagens experimentais.

A Suzelein, Bete, Claudia, Hercília, Lúcia e Flávia pela presteza nas secretarias.

Ao pessoal da Biblioteca do IFGW, pela tolerância e amizade.

Ao Prof. Marco Aurélio de Paoli e equipe, pelo uso do laboratório.

À Carmen Fazan e à Cida pela força nos desenhos.

A Carmem Beatriz, Momotaro e Zacha pelo incentivo.

A Terezinha, Rosí, Maria e Carmen, Aluísio e Regina, Renata e Pedro, Andréa e Luizinho, Angelo, Hiléia e Luca, Sieghard e Rogerinho, pelos momentos de descontração.

Ao Luizinho, por propiciar um agradável convívio.

Ao Paulinho e Sieghard, pelo cansativo trabalho de computador.

Ao Paulinho, Rosecléa e Vitor pela presteza a toda hora.

Ao Departamento de Física e Química da FEG-UNESP pelos afastamentos concedidos e incentivo do pessoal.

Ao CNPq e FINEP pelo apoio financeiro.

Às minhas duas famílias, em Vila Velha (ES) e Belo Horizonte (MG), pelo incentivo e pela torcida.

À Míriam, por tudo.

Resumo

Filmes finos orgânicos foram depositados por polimerização a plasma a partir de descargas C_2H_2 , $C_2H_2 - SF_6$, $C_2H_2 - Ar$, e hexametildisiloxano (HMDS). Ambas, descarga e filmes foram estudados. Dois sistemas de vácuo foram usados para as deposições. Num dos sistemas, uma descarga de corrente contínua d.c. foi sustentada entre dois eletrodos circulares e paralelos montados dentro de uma câmara de vácuo de inox. No outro, a descarga foi excitada por campos de rádio-freqüência r.f. (120 MHz) na parte superior de um reator com formato de garrafa. Diagnósticos do plasma foram feitos no sistema r.f. por *espectroscopia óptica de emissão-actinometria* (EOEA), usando He , N_2 e Ar como actinômetros. Uma intensa fragmentação molecular foi detectada nos plasmas de r.f., e EOEA permitiu medidas relativas da densidade de várias espécies reativas em função dos parâmetros da descarga (composição dos gases, pressão e potência aplicada de r.f.). As espécies medidas foram: CH para C_2H_2 ; H , F , CH , CF e CF_2 para $C_2H_2 - SF_6$; e SiH , CO , H e CH para HMDS. A estrutura molecular dos filmes foi estudada por *espectroscopia infravermelha de transmissão*. Densidades relativas de ligações foram determinadas a partir do cálculo da absorção integrada sobre bandas de absorção no infravermelho. Para alguns dos filmes, as densidades relativas de ligações $C - H$ e $C - F$ indicaram as quantidades relativas de H e F , respectivamente. Várias correlações entre a composição e es-

estrutura dos filmes e os parâmetros do plasma foram encontradas. Como exemplos: (1) a densidade de F nas amostras preparadas em descargas de $C_2H_2-SF_6$ aumenta ao se aumentar a concentração de espécies CF e CF_2 na descarga; (2) na descarga d.c. em C_2H_2-Ar , um filme polimérico com estrutura altamente hidrogenada muda gradativamente para uma estrutura gráfitica quando a tensão entre os eletrodos é aumentada. Também os parâmetros do plasma correlacionam-se com a taxa de deposição dos filmes, e os dados indicam que as concentrações das espécies reativas e o bombardeamento da superfície do filme por partículas carregadas da descarga contribuem para o crescimento do filme. Através dos espectros de *transmissão uv-visível*, foram determinados o índice de refração, n , o coeficiente de absorção, α , e o *gap* óptico, E_{04} , tanto para os filmes preparados por d.c. quando por r.f. Foi examinada a dependência entre n e α em função da energia do fóton e a composição das descargas, tensão de catodo e potência de r.f. Para os filmes preparados em plasmas de C_2H_2 e C_2H_2-Ar , foi verificado que E_{04} aumentava fortemente com o acréscimo das densidades de ligações $C-H$, nH . A dependência de E_{04} com a densidade de ligações $C-H$ é similar àquela observada em outros materiais amorfos como silício hidrogenado: E_{04} aumenta fortemente com o aumento de nH .

Abstract

Plasma polymerization amorphous thin films were deposited in glow discharge plasmas of C_2H_2 , $C_2H_2 - SF_6$, $C_2H_2 - Ar$, and hexamethyldisiloxane (HMDS). Both the discharges and films were studied. Two vacuum systems have been used for the depositions. In one of the systems, d.c. discharge was sustained between two circular parallel plate electrodes, inside a stainless steel vacuum chamber. In the other, the discharge was excited by r.f. fields (120 MHz) in a Pyrex barrel reactor. Plasma diagnosis were performed in the r.f. system by *actinometric optical emission spectroscopy* (AOES) using *He*, *N₂* and *Ar* as *actinometers*. An intense molecular fragmentation was detected in the r.f. plasmas and AOES allowed relative measurements of the density of reactive species as a function of the discharge parameters (gas composition and pressure and pressure and applied r.f. power). The reactive species measured were: *CH* for C_2H_2 ; *H*, *F*, *CH*, *CF* and *CF₂* from $C_2H_2 - SF_6$; and *SiH*, *CO*, *H* and *CH* from HMDS. The molecular structure of the films was studied by *infrared transmission spectroscopy*. Upon integration of the infrared bands, relative bond densities could be determined. For some of the films, the relative densities of the *C - H* and *C - F* bonds were taken as the relative densities of *H* and *F*, respectively. Several interesting correlations were found to exist between the composition and structure of the films and the plasma parameters. As examples: (1) the *F* density of sam-

ples prepared in $C_2H_2 - SF_6$ discharges increases with increasing plasma concentration of CF and CF_2 species; (2) in the $C_2H_2 - Ar$ d.c. discharges, a polymeric highly hydrogenated film structure gradually turns to a graphytic structure as the voltage between the electrodes in the chamber is raised. Also, the plasma parameters correlate well with the rate of film deposition and the data indicate that both the concentration of reactive species in the plasma and the bombardment of the film surface by charged particles from the discharge contribute to film growth. From *uv-visible transmission* spectra of both d.c. and r.f. films, the index of refraction, n , the absorption coefficient, α , and the optical gap E_{04} , could be determined. The dependence of n and α on the photon energy, discharge composition, applied voltage of r.f. power, was examined. For the films prepared in C_2H_2 and $C_2H_2 - Ar$ plasmas, E_{04} is found to increase strongly with increasing $C - H$ bond density, nH . The dependence of E_{04} on the $C - H$ bond density is similar to the observed in the other amorphous materials like hydrogenated amorphous silicon: E_{04} increases strongly with increasing nH .

Conteúdo

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	vi
Conteúdo	ix
Lista de Figuras	xvi
Introdução	1
1 Aspectos da polimerização a plasma	4
1.1 O polímero a plasma	4
1.2 Mecanismo de polimerização	5
1.3 Fatores operacionais do processo de polimerização	8
2 Espectroscopia óptica de emissão - Método actinométrico	10
3 Definição de parâmetros estruturais e ópticos	15
3.1 Estrutura molecular e densidade de ligações	15

3.2	Definição dos parâmetros ópticos	19
4	Procedimento experimental	25
4.1	Sistemas utilizados na deposição dos filmes	25
4.1.1	Sistema de corrente contínua - d.c.	25
4.1.2	Sistema de rádio-frequência - r.f.	29
4.2	Tipos de substratos usados na deposição dos polímeros	31
4.3	Equipamentos usados nas caracterizações dos filmes poliméricos	32
4.4	Gases e materiais precursores dos polímeros	33
4.5	Parâmetros gerais de preparação dos filmes	34
5	Acompanhamento das descargas - Actinometria	35
5.1	Descargas de $C_2H_2-SF_6$ e C_2H_2	35
5.1.1	Descarga de $C_2H_2-SF_6$	36
5.1.2	Descargas de C_2H_2	44
5.2	Descargas de HMDS	50
6	Composição e estrutura molecular	57
6.1	Estrutura molecular dos polímeros obtidos em plasmas r.f. em C_2H_2 e $C_2H_2-SF_6$	57
6.2	Composição elemental dos polímeros fluorados	65
6.3	Composição dos polímeros preparados por descargas de corrente con- tínua em C_2H_2 e C_2H_2-Ar	68
6.4	Estrutura molecular do HMDS polimerizado	75

7	Correlação entre espécies presentes nas descargas, estrutura molecular e taxa de deposição dos filmes	82
7.1	Filmes preparados na descarga de $C_2H_2-SF_6$	82
7.2	Filmes preparados na descarga de C_2H_2	86
7.3	Filmes preparados na descarga de HMDS	89
8	Propriedades Ópticas	91
8.1	Índice de refração	94
8.1.1	Índice de refração nos filmes preparados em r.f.	94
8.1.2	Índice de refração dos polímeros preparados em d.c.	101
8.2	Absorção óptica na região ultravioleta-visível	103
8.2.1	Coefficiente de absorção	103
8.2.2	Função dielétrica e determinação do gap óptico	109
	Conclusões	125
	Bibliografia	129

Lista de Figuras

1.1	Mecanismos envolvidos na polimerização (Adaptada de Yasuda) [37] .	6
3.1	Representação dos parâmetros para o cálculo aproximado da absorção integrada.	18
3.2	Transmitância em função do número de onda. (Reportado do trabalho de Dias da Silva [58]).	20
4.1	Sistema d.c. utilizado para a deposição de filmes poliméricos.	26
4.2	Detalhes do conjunto de eletrodos d.c..	28
4.3	Sistema de r.f. para deposição dos polímeros e investigação óptica das descargas.	30
4.4	Camada de alumínio sobre o conjunto filme-substrato.	33
5.1	Intensidade relativa dos actinômetros (N_2 , Ar e He a 5% da pressão total) em função da proporção de SF_6 na alimentação dos gases. Pressão total de 0,2 mbar. Potência r.f. de 12 W. As curvas são normalizadas à unidade em seus máximos comuns em torno de 9% de SF_6	37

5.2	Concentração relativa (normalizada à unidade) em função da proporção de SF_6 na alimentação, para as espécies CH , CF e CF_2 . Pressão total de 0,2 mbar. Potência r.f. de 12 W.	41
5.3	Concentração relativa (normalizada à unidade) em função da proporção de SF_6 na alimentação para as espécies H e F . Pressão total de 0,2 mbar. Potência r.f. de 12 W. Ar a 5% da pressão total.	42
5.4	Intensidade relativa do actinômetro N_2 em função da pressão de C_2H_2 . Potência r.f. de 12 W.	45
5.5	Intensidade relativa do actinômetro N_2 em função da potência r.f. Pressão constante de C_2H_2 igual a 0,2 mbar.	46
5.6	Concentração relativa da espécie CH (normalizada à unidade) em função da pressão de C_2H_2 . Potência r.f. de 12 W.	48
5.7	Concentração relativa da espécie CH (normalizada à unidade) em função da potência r.f. Pressão constante de $C_2H_2 = 0,2$ mbar.	49
5.8	Intensidade de emissão relativa de N_2 (normalizada à unidade) função da potência r.f. Pressão total de HMDF = 0,15 mbar.	51
5.9	Concentração relativa (normalizada à unidade) da espécie CH em função da potência r.f. Pressão de HMDS = 0,15 mbar.	52
5.10	Concentração relativa (normalizada à unidade) da espécie CO em função da potência r.f. Pressão de HMDS = 0,15 mbar.	53
5.11	Concentração relativa (normalizada à unidade) das espécies SiH e H em função da potência r.f. Pressão de HMDS = 0,15 mbar.	54

- 6.1 Espectros infravermelhos de polímeros crescidos nas concentrações de (a) 0%; (b) 10%; (c) 20%; (d) 30% e (e) 40% de SF_6 na alimentação da mistura $C_2H_2 - SF_6$. Pressão total de 0,2 mbar e potência r.f. de 12 W. 58
- 6.2 Densidades de ligações $C - F$ e $C - H$ (normalizadas à unidade) em função da proporção de alimentação de SF_6 na preparação dos filmes. Potência r.f. de 12 W. 61
- 6.3 Densidade de ligações $C - H$ (normalizadas à unidade) em função da pressão de C_2H_2 . Potência r.f. de 12 W. 62
- 6.4 Densidade de ligações $C - H$ (normalizadas à unidade) em função da potência r.f. Pressão de C_2H_2 de 0,2 mbar. 64
- 6.5 Espectro ESCA para o filme de polímero preparado nas seguintes condições: potência r.f. de 12 W e pressão dos gases de 0,2 mbar. Pressões de C_2H_2 e $SF_6 = 0,18$ e $0,02$ mbar, respectivamente. 66
- 6.6 Espectros infravermelhos de polímeros AD e AAD. Condições de preparação: (A) Filme AD, $V_c = 700$ V, $P = 0,13$ mbar; (B) AD, $V_c = 3100$ V, $P = 0,13$ mbar; (C) AAD, $V_c = 700$ V, $P_{C_2H_2} = 0,01$ mbar, $P_{Ar} = 0,08$ mbar; e (D) AAD, $V_c = 3100$ V, $P_{C_2H_2} = 0,01$ mbar, $P_{Ar} = 0,08$ mbar. 69
- 6.7 Quantidade de hidrogênio (unidades arbitrárias) em função da tensão de catodo. Pressão de preparação dos filmes: Filme AD, $P_{C_2H_2} = 0,13$ mbar; Filme AAD, $P_{C_2H_2+Ar} = 0,09$ mbar ($C_2H_2 = 0,01$ mbar e $Ar = 0,08$ mbar). 72

6.8	Espectro infravermelho típico de amostras polimerizadas no plasma de HMDS. Pressão de 0,15 mbar e potência r.f. de 22 W.	76
6.9	Espectro infravermelho do HMDS na forma líquida [82].	77
6.10	Densidade de ligações $Si-O-Si$ e $Si-O-C$ (normalizadas à unidade) em função da potência r.f. de deposição. Pressão de HMDS de 0,15 mbar.	79
6.11	Densidade de ligações $Si-H$ e $C-H$ (normalizadas à unidade) em função da potência r.f. de deposição. Pressão de HMDS de 0,15 mbar.	80
6.12	Densidade de ligações $C-H$ associadas a grupos CH_3 e CH_2 (normalizadas à unidade) em função da potência r.f. Pressão de HMDS de 0,15 mbar.	81
7.1	Taxa de deposição em função da proporção de SF_6 na limentação. Filmes depositados na pressão total de 0,2 mbar e potência r.f. de 12 W.	84
7.2	Taxa de deposição em função da pressão de C_2H_2 . Filmes preparados na potência r.f. de 12 W.	87
7.3	Taxa de deposição em função da potência r.f. aplicada. Filmes preparados na pressão de 0,2 mbar.	88
7.4	Taxa de deposição do HMDS polimerizado em função da potência r.f. Filmes depositados na pressão de HMDS de 0,15 mbar.	90

8.1	Espectros de transmissão de filmes poliméricos preparados por r.f. HMDS (pressão de 0,15 mbar, potência r.f. de 22 W); $C_2H_2 - SF_6$ (pressão de C_2H_2 de 0,14 mbar e pressão de SF_6 de 0,06 mbar, potência r.f. de 12 W); C_2H_2 (pressão de 0,2 mbar, potência r.f. de 12 W).	92
8.2	Espectros de transmissão de filmes poliméricos preparados por d.c. C_2H_2 ($V_c = 1000$ V, $P = 0,13$ mbar); $C_2H_2 - Ar$ ($V_c = 2500$ V, $P_{C_2H_2} = 0,01$ mbar, $P_{Ar} = 0,08$ mbar).	93
8.3	Índice de refração em função da energia do fóton para uma amostra preparada a 20% de SF_6 na mistura $C_2H_2 - SF_6$. Potência r.f. de 12 W e pressão total de 0,2 mbar.	95
8.4	Índice de refração dos filmes depositados em função da proporção de SF_6 na alimentação de $C_2H_2 - SF_6$, onde n foi tomado em $\lambda = 1 \mu m$	96
8.5	Índice de refração em função da energia do fóton para uma amostra preparada no plasma de C_2H_2 , depositada na potência r.f. de 12 W e pressão de 0,2 mbar.	97
8.6	Índice de refração em função da pressão de C_2H_2 . Potência r.f. de 12 W, onde n foi tomado em $\lambda = 1 \mu m$	98
8.7	Índice de refração em função da potência r.f. de alimentação, para filmes depositados no plasma de C_2H_2 na pressão de 0,2 bar, onde n foi tomado em $\lambda = 1 \mu m$	99

8.8	Índice de refração em função da potência r.f. para os filmes de HMDS polimerizados na pressão de 0,15 mbar, onde n foi tomado em $\lambda = 1 \mu\text{m}$	100
8.9	Índice de refração em função da tensão de catodo. Filmes AD, $P_{C_2H_2} = 0,13$ mbar, Filmes AAD, $P_{C_2H_2+Ar} = 0,09$ mbar ($P_{C_2H_2} = 0,01$ mbar e $P_{Ar} = 0,08$ mbar), onde n foi tomado em $\lambda = 1 \mu\text{m}$	102
8.10	Coefficiente de absorção em função da energia do fóton, para amostras preparadas no plasma de $C_2H_2-SF_6$. Potência r.f. de 12 W.	104
8.11	Coefficiente de absorção em função da energia do fóton, para amostras preparadas no plasma de C_2H_2 . Potência r.f. de 12 W.	105
8.12	Coefficiente de absorção em função da energia do fóton, para amostras preparadas na pressão de 0,15 mbar de C_2H_2 e em diferentes potências r.f.	106
8.13	Coefficiente de absorção em função da energia do fóton. Filmes AD, pressão de $C_2H_2 = 0,13$ mbar.	107
8.14	Coefficiente de absorção em função da energia do fóton. Filmes AAD, pressão de $C_2H_2 = 0,01$ mbar, pressão de $Ar = 0,08$ mbar.	108
8.15	$E \sqrt{\epsilon_2}$ em função da energia do fóton, para amostras preparadas na mistura $C_2H_2-SF_6$. Pressão total de 0,2 mbar e potência r.f. de 12 W	111
8.16	$E \sqrt{\epsilon_2}$ em função da energia do fóton, para amostras preparadas na descarga de C_2H_2 . Potência r.f. de 12 W.	112

8.17	$E \sqrt{\varepsilon_2}$ em função da energia do fóton, para amostras preparadas na pressão de 0,15 mbar de HMDS, excitado por r.f.	113
8.18	$E \sqrt{\varepsilon_2}$ em função da energia do fóton, para amostras AD preparadas na pressão de mbar de C_2H_2 , excitado por d.c., nas tensões de 700 a 3100 V.	114
8.19	$E \sqrt{\varepsilon_2}$ em função da energia do fóton, para amostras AAD preparadas nas pressões parciais de mbar para C_2H_2 e mbar para o Ar, perfazendo uma pressão total de mbar, excitado por d.c., nas tensões de 700 a 3100 V.	115
8.20	Gap óptico, E_{04} , em função da pressão de C_2H_2 na descarga r.f. Obtido das curvas de α dadas na Fig. 8.11.	117
8.21	Gap óptico, E_{04} , em função da tensão de catodo para as amostras AD (descarga C_2H_2) e para amostras AAD (descarga $C_2H_2 - Ar$). Obtido das curvas de α dadas nas Figs. 8.13 e 8.14, respectivamente.	119
8.22	Gap óptico, E_{04} em função da proporção de SF_6 na alimetação dos gases. Obtido das curvas de α dadas na Fig. 8.10.	122
8.23	Gap óptico, E_{04} em função da potência r.f. na descarga de HMDS. Obtido das curvas de α dadas na Fig. 8.12.	124

Introdução

Polimerização a plasma é presentemente um processo bem estabelecido para produção de filmes orgânicos [1]. Estes filmes apresentam propriedades físicas e químicas notáveis, possibilitando aplicações de grande interesse tecnológico, entre elas: membranas permo-seletivas [2, 3, 4, 5, 6], superfícies anti-corrosivas [7, 8, 9], sensores de umidade [10], sensores de temperatura [11], eletrodos para vidicons [12], resistores elétricos [13], litografia de circuitos integrados [14, 15, 16], dispositivos para óptica integrada [17], janelas e filtros ópticos [18], etc..

O processo de polimerização a plasma apesar de ser bastante divulgado, é pouco compreendido, em virtude do plasma ser muito reativo, gerando um grande número de espécies químicas que reagem entre si, formando o filme através de reações químicas cuja cinética é bastante complexa. Exemplos disto podem ser vistos em descargas de gases orgânicos constituídos por moléculas tão simples como CH_4 [19]. Os elétrons livres do plasma fragmentam a molécula de CH_4 gerando um grande número de espécies reativas (CH_3 , CH , C , etc) que por sua vez se recombinaem, gerando outras espécies químicas que mais uma vez reagem vindo a formar o filme e também em descargas carbono-fluoradas envolvendo os gases $C_2F_6 - H_2$, $C_3F_8 - H_2$, $CF_4 - H_2$, $C_2F_6 - O_2$ e CF_4 [20, 21, 22].

Por outro lado, apesar do avanço nas aplicações tecnológicas destes polímeros, pouco se conhece de suas propriedades mecânicas, como tensão mecânica [23, 24], elétricas [25, 26, 27] e ópticas [25, 28] e sua estrutura eletrônica de bandas [29, 30].

Assim, a procura do entendimento da natureza dos plasmas de polimerização, dos mecanismos de formação do polímero bem como de suas propriedades físicas e químicas, têm despertado atualmente grande interesse neste vasto campo de pesquisa.

Considerando a importância deste ramo de pesquisa, esta tese visou os seguintes objetivos:

- Projetar e construir sistemas experimentais que permitissem a deposição de polímeros. Num deles foi acoplado um espectrômetro monocromador para observações ópticas do plasma;
- Reconhecer o comportamento da concentração das diversas espécies presentes no plasma de polimerização, em função dos parâmetros de deposição do polímero;
- Estudar a estrutura e composição dos filmes poliméricos, procurando correlacioná-las com as espécies presentes na descarga;
- Investigar os parâmetros ópticos como o índice de refração, coeficiente de absorção, função dielétrica e gap óptico, relacionando-os com a estrutura e composição dos filmes.

Os filmes foram preparados em quatro tipos distintos de descargas, são elas: C_2H_2 , $C_2H_2-SF_6$, hexametildisiloxano (HMDS) e C_2H_2-Ar . As três primeiras foram exci-

tadas por rádio-frequência e a última por corrente contínua. Utilizamos o C_2H_2 por se tratar de um gás orgânico com alta taxa de polimerização [31], o SF_6 , que sozinho não polimeriza, mas combinado com o C_2H_2 pode propiciar um polímero fluorado [32] e por último, o HMDS, que também apresenta elevadas taxas de polimerização e grande transparência à radiação visível, além de apresentar excelente aderência a substratos de vidro [33].

Capítulo 1

Aspectos da polimerização a plasma

1.1 O polímero a plasma

Os polímeros são obtidos a partir de compostos químicos (chamados monômeros) e suas propriedades físicas e químicas dependem do processo pelo qual eles são formados [34, 35]. A obtenção de um polímero se dá tanto por reações químicas convencionais [36], quanto por descargas elétricas aplicadas a vapores orgânicos à baixa pressão. Este último processo é convencionalmente chamado de polimerização a plasma [37].

O processo de polimerização a plasma passou a despertar interesse acadêmico e tecnológico a partir de algumas experiências desenvolvidas no início da década de 60 por Goodman [38] que sintetizou compostos sólidos dielétricos através de descargas luminescentes em gases orgânicos. Na atualidade, este tipo de processo é de grande interesse por propiciar a síntese de novos materiais [39], particularmente na forma de filmes finos, com características notáveis, tais como alta uniformidade e boa adesão a substratos diversos, ausência de *pinholes*, além de apresentar propriedades ópticas, elétricas e mecânicas singulares propiciando promissoras aplicações, como as citadas na introdução.

1.2 Mecanismo de polimerização

Conforme mencionado antes, os mecanismos envolvidos na polimerização a plasma são complexos e inúmeras reações podem ocorrer no ambiente onde é gerada a descarga [37].

Tipicamente, os elétrons do plasma, oriundos do processo da descarga elétrica no vapor orgânico, possuem uma energia cinética média em torno de 2 a 4 eV o que corresponde a um plasma de baixa temperatura [40]. Os elétrons provocam processos de excitação, ionização e de ruptura nas ligações químicas do material orgânico gerando espécies ativas tais como íons, átomos e moléculas excitados, radicais livres. Este conjunto de espécies, subsequentemente, desencadearão reações químicas no plasma envolvendo principalmente radicais livres cuja a concentração no plasma é aproximadamente seis ordens de grandeza maior que a de íons, conforme foi verificado por Bell [41]. O polímero resulta então destas reações que podem ocorrer tanto na fase gasosa quanto na superfície do substrato.

Enquanto se mantém a descarga, três mecanismos coexistem durante o processo de polimerização. São eles: *polimerização induzida pelo plasma*, *polimerização a plasma* e *ablação*, que estão representados esquematicamente na Fig. 1.1.

A polimerização induzida pelo plasma é essencialmente a polimerização convencional, tamb'ém conhecida por polimerização molecular, onde o polímero é formado a partir da união das unidades moleculares.

Na polimerização a plasma, ao se estabelecer a descarga, espécies ionizadas, excitadas neutras e radicais livres são gerados. Estas espécies presentes na fase gasosa se

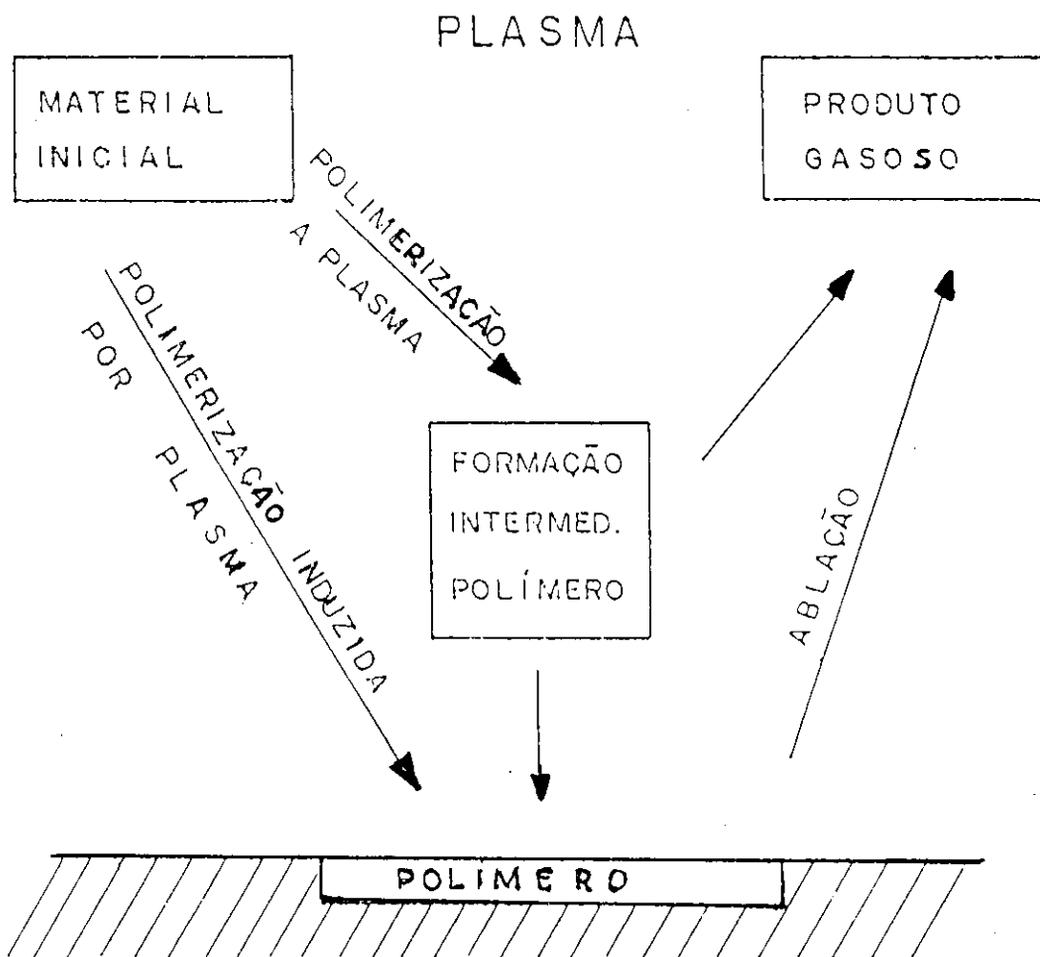


Fig. 1.1: Mecanismos envolvidos na polimerização (Adaptada de Yasuda) [37]

recombinam resultando na formação do polímero. Neste caso, a estrutura molecular do monômero não é mantida e o polímero resultante apresenta características muito diferentes daquelas apresentadas pelos polímeros convencionais.

Os dois mecanismos acima apresentam uma diferença significativa entre eles: há liberação de gases como sub-produto da descarga durante a polimerização a plasma o que não ocorre durante a polimerização induzida pelo plasma.

O terceiro mecanismo provocado pelo plasma, chamado ablação, é responsável por um efeito corrosivo no crescimento do polímero. O efeito de ablação é mais proeminente quando se trata de polímeros provenientes de espécies orgânicas contendo elementos reativos como flúor, cloro e oxigênio na estrutura molecular do monômero orgânico ou quando esses elementos são introduzidos junto com gás orgânico no meio da polimerização.

A ablação pode ocorrer tanto por sputtering quanto por etching do polímero. A ablação por sputtering é causada pelo impacto dos íons mais pesados do plasma com a superfície do polímero, acarretando ejeção de material na forma de espécies atômicas ou fragmentos moleculares. Na ablação por etching, há reação química entre as espécies reativas e o polímero, formando espécies voláteis que desorvem do filme polimérico. Ablação e polimerização ocorrem simultaneamente durante a síntese do filme de polímero. A taxa de deposição do filme é então a diferença entre a taxa de polimerização e a taxa de ablação.

1.3 Fatores operacionais do processo de polimerização

Podemos afirmar que a taxa de deposição de um filme de polímero depende, num mesmo reator, dos seguintes fatores: natureza do gás de polimerização (monômero), pressão P , fluxo de gás F e potência aplicada à descarga W . Entretanto deve ser lembrado que os parâmetros geométricos (forma do reator e dos eletrodos) desempenham um papel muito importante na taxa de deposição do filme polimérico, R , sendo que diferentes reatores normalmente apresentam diferentes valores de R para um mesmo monômero mesmo se os valores de P , F e W forem os mesmos. A dependência entre R e P , F e W é extensivamente discutida por Yasuda [31].

O plasma de polimerização pode ser sustentado por campos elétricos contínuos ou alternados de baixa e alta frequência. Descargas assistidas por campos magnéticos também são empregadas. Uma configuração muito comum de eletrodos para a produção do plasma é a configuração de eletrodos circulares e paralelos, internos à câmara ou reator. Quando rádio-frequência (r.f.) é empregada na geração do plasma, anéis ou bobinas externas a um reator também podem ser usados. Sistemas de polimerização mistos, combinando diversos modos corrente contínua, r.f. e campos magnéticos também têm sido empregados.

Tipicamente as taxas de deposição de polímeros são maiores em sistemas r.f. do que em sistemas de corrente contínua. A taxa de deposição em função da frequência aplicada tem motivado alguns estudos [37, 42] e observa-se que não aumenta monotonicamente com a frequência (para uma mesma potência aplicada). Entretanto, o

uso de frequências na faixa de microondas produz em geral taxas de polimerização muitas vezes maior que por r.f. [42].

Quanto à pressão, antes do início do processo de polimerização, o monômero é introduzido no reator e mantido numa pressão inicial (P_i). Em geral, ao se iniciar a descarga, o sistema passa de uma pressão P_i para uma pressão de operação P_o menor que a pressão antes da descarga ser acionada. P_o é tanto menor que P_i quanto mais rápida for a polimerização, a qual depende do tipo de monômero a ser polimerizado. A pressão do sistema diminui em consequência de parte do material (gás ou vapor orgânico) se transformar em polímero no reator e sobrar menos gás para ser bombeado. Tem sido observado por Yasuda [1] que os gases com moléculas com estruturas aromáticas e com triplas ligações polimerizam com mais facilidade que os monômeros de estrutura química formados por ligações duplas e simples.

É importante mencionar que pressão, fluxo e potência são parâmetros dependentes entre si e em conjunto, influenciam a taxa de deposição do polímero.

Capítulo 2

Espectroscopia óptica de emissão - Método actinométrico

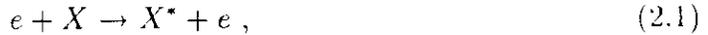
A determinação da composição química de uma descarga reativa é relativamente difícil de ser feita. Nesta descarga, a energia se distribui entre as espécies constituintes do plasma, isto é, partículas neutras estáveis e excitadas, íons positivos e negativos, fragmentos moleculares incluindo radicais livres e elétrons. Dentre estas espécies, os elétrons, devido à sua maior mobilidade, são a maior contribuição para a condutividade elétrica do plasma e são responsáveis pelo processo de formação de radicais [41].

Apesar das determinações das concentrações absolutas das diferentes espécies presentes no plasma serem relativamente difíceis, normalmente, procuram-se identificar as espécies mais relevantes através de técnicas como: espectrometria de massa [43], fluorescência de laser [44] e espectroscopia óptica de emissão-actinométrica [45, 46, 47, 48] e etc.

A espectroscopia óptica de emissão - EOE - é de grande utilidade na investigação de plasmas de polimerização, principalmente por ser uma técnica não intrusiva, isto

é, por não interferir no objeto de medida. A EOE permite identificar e, em alguns casos, quantificar as espécies químicas presentes no plasma a partir da análise de suas linhas de emissão óptica.

Nos plasmas reativos, a excitação eletrônica se dá de várias formas [49], dentre elas, por impacto direto de elétrons. Neste caso, o processo é governado pela expressão



onde X é a espécie de interesse que se encontra no estado fundamental, X^* é a mesma espécie de interesse no estado excitado e e é o elétron.

A espécie excitada retorna ao estado fundamental através da emissão de um fóton de energia $h\nu$ segundo a reação:



onde h é constante de Planck e ν a frequência do fóton

Para uma espécie X , que é excitada de acordo com a expressão 2.1 [50], sua intensidade de emissão observada por EOE é dada por:

$$I_x = KN_x\eta_x = N_x K' \int_0^\infty Q(P, N_e)\sigma(E)N_e(E)dE , \quad (2.3)$$

onde

N_x = concentração da espécie X no estado fundamental.

η_x = eficiência de excitação da descarga para levar a espécie X do estado fundamental ao estado eletronicamente excitado responsável pela emissão.

K e K' = constantes de proporcionalidade.

$N_e dE = E^{1/2} F_e(E) dE$, representa o número de elétrons por unidade de volume do plasma na variação de energia dE .

$F_e(E)$ = função distribuição de energia dos elétrons (FDE).

$\sigma(E)$ = seção de choque de excitação para o estado responsável pela emissão.

$Q(P, N_e) = Quantum Yield$; à baixas pressões no plasma frio, é essencialmente igual à unidade.

A utilização da espectroscopia de emissão é uma ferramenta qualitativa para investigar os complexos mecanismos presentes no plasma. Contudo, qualquer variação em algum dos parâmetros da descarga (como por exemplo pressão, potência e etc.) poderá modificar a função distribuição dos elétrons. Logo, a intensidade de emissão, se tomada isoladamente não é uma boa indicação da concentração de uma determinada espécie [51, 52].

Coburn e Chen [53] desenvolveram um método chamado *método actinométrico* que permite determinar a variação nas concentrações das espécies reativas em função dos parâmetros do plasma (pressão, potência aplicada, etc).

O método consiste em se adicionar ao plasma em estudo uma pequena quantidade de um gás não reativo como hélio, argônio ou mesmo nitrogênio (chamados de actinômetros) em proporções que não modifiquem as características da descarga. Em seguida se faz um monitoramento das emissões do actinômetro concomitantemente com áquelas das espécies que se desejam analisar.

No método actinométrico a concentração da espécie de interesse se relaciona à concentração do actinômetro, desde que se satisfaça o seguinte:

O estado excitado responsável por uma emissão óptica do actinômetro apresente um limiar de energia próximo ao limiar do nível responsável pela linha de emissão da espécie a ser analisada. Isto implica que o mesmo grupo de elétrons será responsável pela excitação de ambos os níveis, isto é, as seções de choque σ para a espécie procurada e o actinômetro serão aproximadamente iguais. Logo, as eficiências de excitação tanto do nível correspondente ao actinômetro quanto da espécie em estudo terão dependência similar nos parâmetros do plasma. Assim, a concentração da espécie analisada poderá ser determinada combinando sua intensidade de emissão com a eficiência de excitação do actinômetro.

Então, aplica-se a expressão 2.3 tanto ao actinômetro (sub-índice α) quanto à espécie investigada (sub-índice x), resultando nas equações:

$$I_\alpha = K_\alpha N_\alpha \eta_\alpha = N_\alpha K' \int_0^\infty \sigma_\alpha(E) N_e(E) dE \quad (2.4 - a)$$

$$I_x = K_x N_x \eta_x = N_x K'' \int_0^\infty \sigma_x(E) N_e(E) dE \quad (2.4 - b)$$

Fazendo a razão entre as expressões 2.4-a e 2.4-b, levando em consideração que $n_\alpha \approx n_x$, como foi visto anteriormente, pode-se reescrever:

$$\frac{I_\alpha}{I_x} \approx \frac{N_\alpha K'}{N_x K''} = K_0 \frac{N_\alpha}{N_x}, \quad (2.5)$$

que é a equação básica da actinometria e $K_0 = \frac{K'}{K''} =$ constante de proporcionalidade.

Como I_α e I_x são medidas de intensidade feitas com o espectrômetro e N_α é constante, obtém-se:

$$N_x \propto \frac{I_x}{I_\alpha} \quad (2.6)$$

Capítulo 3

Definição de parâmetros estruturais e ópticos

Este capítulo tem por finalidade apresentar de forma sucinta os métodos utilizados na caracterização estrutural e óptica dos filmes poliméricos. Inicialmente será mostrada uma pequena revisão sobre espectroscopia infravermelha empregada para a determinação dos tipos de ligações químicas presentes no polímero, bem como a forma para o cálculo da densidade de algumas destas ligações. Na segunda parte são abordados os métodos de cálculo dos parâmetros ópticos (n , ε e α) a partir de espectros de transmissão óptica dos filmes.

3.1 Estrutura molecular e densidade de ligações

Todas as moléculas são formadas por átomos unidos por ligações químicas. Estes átomos se encontram em movimento vibratório contínuo e as ligações químicas podem ser representadas por molas que unem os átomos. Cada vibração poderá ser relacionada com uma banda de absorção cuja intensidade depende da quantidade de grupos absorventes e dos seus momentos de dipolo. As vibrações moleculares podem

ser classificadas em dois tipos: vibrações de esticamento e vibrações de deformação. Ambas ocorrem na faixa infravermelha do espectro eletromagnético. Assim a espectroscopia infravermelha pode fornecer uma boa indicação da estrutura molecular de uma substância [53].

Num gás rarefeito onde não há interação entre as moléculas, a absorção numa banda é linearmente proporcional à concentração deste gás. Esta relação de linearidade pode ser empregada na determinação da concentração de uma dada espécie. Este mesmo princípio pode também ser utilizado para se encontrar a concentração de grupos funcionais de um filme de polímero, em cujo espectro surgem as bandas de absorção.

A densidade de ligações em uma banda de absorção é dada por [54, 55],

$$N = \beta \int_{banda} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} \cdot d\omega \quad (3.1)$$

onde

N = número de ligações químicas por unidade de volume;

β = constante de proporcionalidade dependente do tipo de ligação, composição e estrutura do material;

$\int_{banda} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} \cdot d\omega = I$ = absorção integrada sobre a banda em estudo;

ω = frequência do fóton;

α = coeficiente de absorção determinado na banda correspondente.

A integral na eq. 3.1 pode ser aproximada para,

$$I = \int_{banda} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} \cdot d\omega \approx \frac{\alpha_{m\acute{a}x} \cdot \Delta\sigma}{\sigma_{m\acute{a}x}} \quad (3.2)$$

onde

I = Absorção integrada (densidade de ligações);

$\alpha_{m\acute{a}x}$ = coeficiente de absorção;

$\Delta\sigma$ = largura da banda;

$\sigma_{m\acute{a}x}$ = número de onda correspondente à transmitância T_0 .

Esta expressão permite, como feito por Lamford e Rand [56], calcular a densidade de ligações de alguma espécie ao se calcular a área integrada, numa banda de absorção do espectro infravermelho. O cálculo pode ser ilustrado através dos parâmetros correspondentes à transmitância e número de onda representados na Fig. 3.1, adotando o seguinte procedimento:

- Traça-se uma curva (linha tracejada) unindo os extremos da banda em estudo no espectro IV;
- Do ponto de transmitância mínima T até a linha tracejada, traça-se uma paralela ao eixo da transmitância. A intersecção entre esta linha e a tangente à linha tracejada é definida como a transmitância máxima T_0 ;

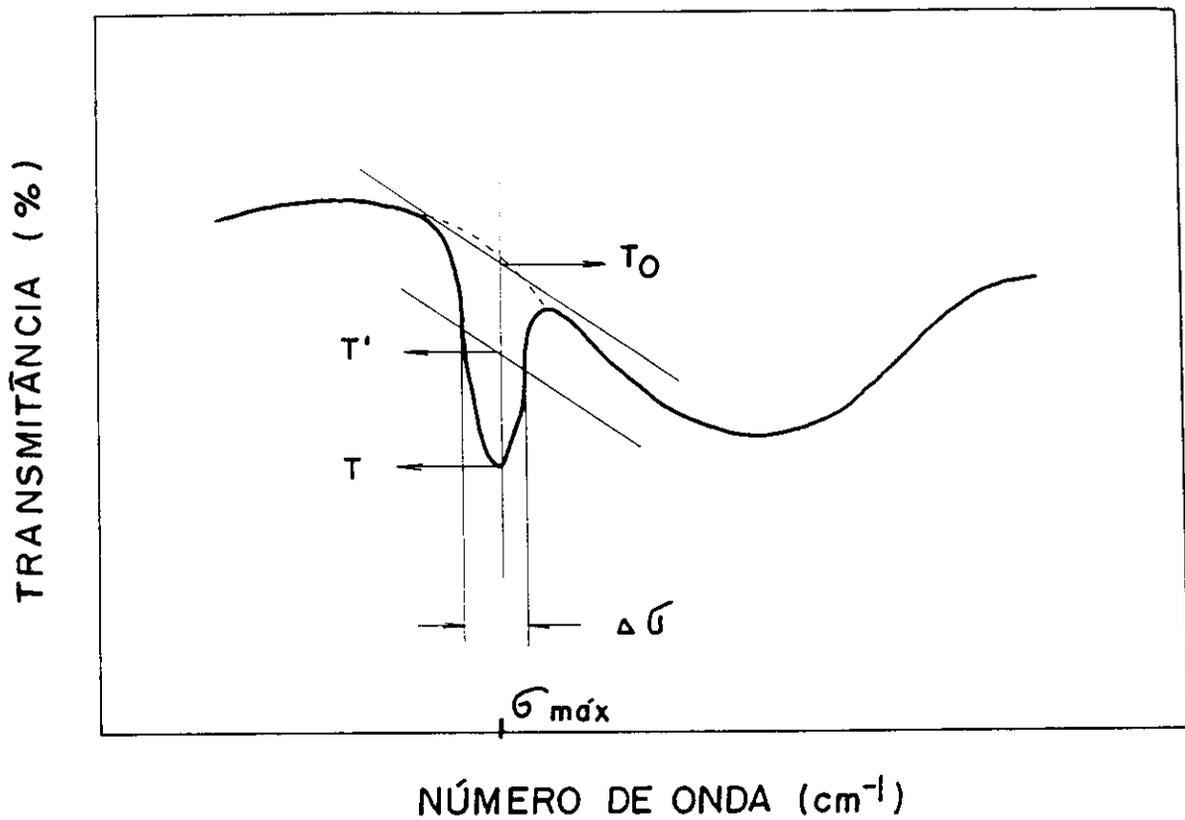


Fig. 3.1: Representação dos parâmetros para o cálculo aproximado da absorção integrada.

- O prolongamento da paralela até o eixo do número de onda permite a definição de $\sigma_{m\acute{a}x}$ no ponto de intersecção;
- A partir da tangente ao ponto T_0 traça-se uma paralela passando por T' , o qual é definido por $T' = (T \cdot T_0)^{1/2}$;
- Os dois pontos de intersecção desta paralela com a banda de absorção, definem a largura $\Delta\sigma$ da banda;
- Encontrados os valores de T, T_0 e sabendo a espessura h do filme, determina-se $\alpha_{m\acute{a}x}$ através da expressão,

$$\alpha_{m\acute{a}x} = \frac{1}{h} \ln \frac{T_0}{T};$$
- Definidos os valores de $\alpha_{m\acute{a}x}, \Delta\sigma$ e $\sigma_{m\acute{a}x}$, emprega-se a eq. 3.2 para calcular a absorção integrada.

3.2 Definição dos parâmetros ópticos

O índice de refração, n , o coeficiente de extinção, k , a espessura, h e o coeficiente de absorção α dos filmes foram determinados através de medidas de transmitância. Utilizamos o método desenvolvido por Cisneros *et al.* [57], para calcular os parâmetros ópticos. Este método considera as reflexões múltiplas coerentes no filme e as reflexões múltiplas incoerentes no substrato, cujos passos principais são descritos abaixo.

Inicialmente a espessura e o índice de refração do filme são determinados na região I do espectro de transmissão do conjunto filme-substrato, onde a modulação

de interferência é pronunciada, como é visto na Fig. 3.2. O cálculo é feito utilizando as relações:

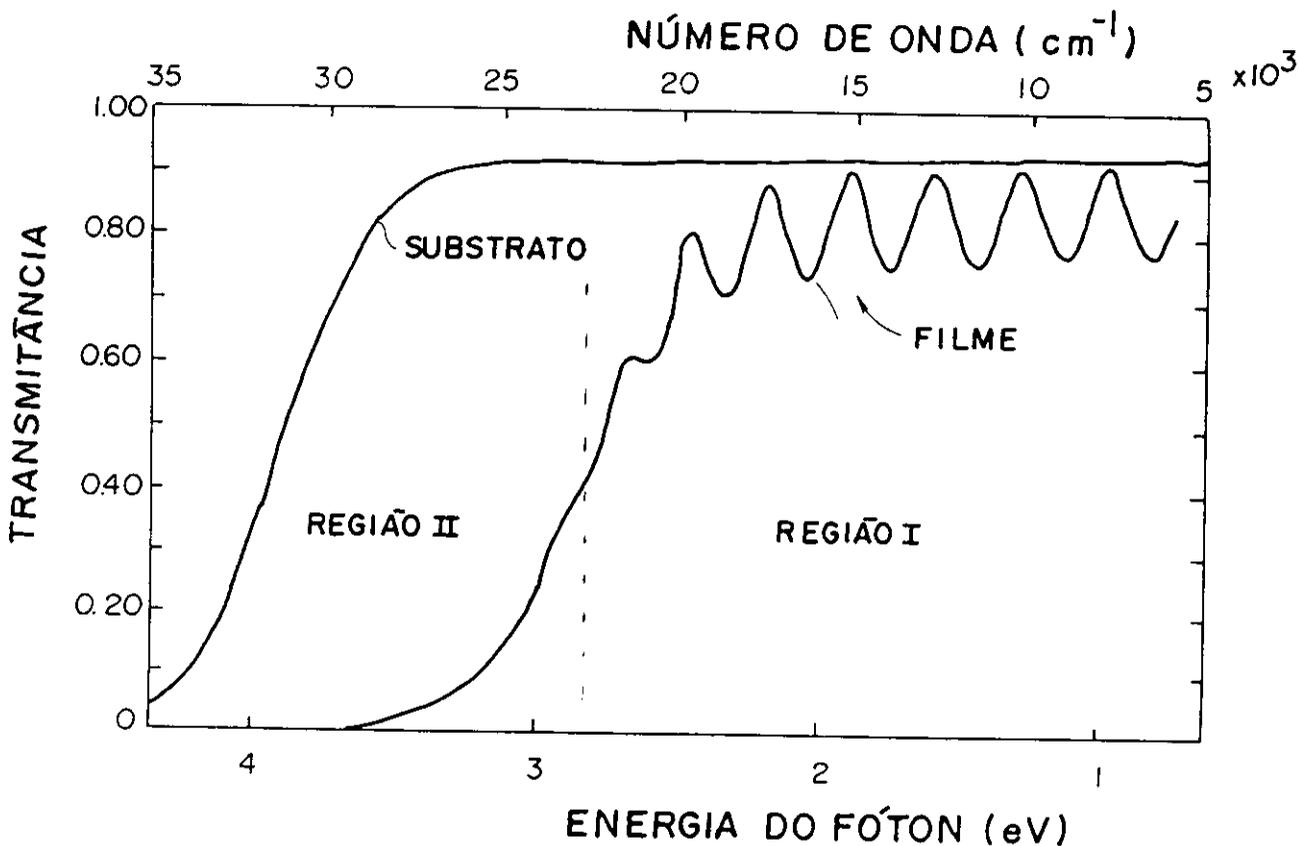


Fig. 3.2: Transmitância em função do número de onda. (Reportado do trabalho de Dias da Silva [58]).

$$n = \left\{ \frac{B + [B^2 - 4(T_{ext}^0)^2 n_s^2]^{1/2}}{2T_{ext}^0} \right\}^{1/2} \quad (3.3)$$

$$4\pi(nh)_m \bar{\nu}_m = m\pi \quad (3.4)$$

$$m = \frac{\bar{\nu}_m}{\bar{\nu}_{m+1} - \bar{\nu}_m} \quad (3.5)$$

onde

$$B = [4n_s - T_{ext}^0 (n_s^2 + 1)];$$

T_{ext}^0 = transmitância nos extremos de interferência;

n_s = índice de refração do substrato.

$(nh)_m$ = espessura óptica no extremo de ordem m ;

m = ordem de interferência, número inteiro;

h = espessura do filme;

$\bar{\nu}_m$ = número de onda no extremo.

Na região onde não há modulação de interferência (região II da Fig. 3.2), os valores de n são extrapolados segundo a relação de dispersão de Wamplé e Didomenico [59], a qual utiliza para a dispersão do índice de refração, uma aproximação do tipo oscilador harmônico, dada por:

$$n^2 - 1 = \frac{E_m E_d}{E_m^2 - E^2} \quad (3.6)$$

onde E_m é a energia do oscilador e E_d é a energia de dispersão.

Já o coeficiente de absorção (α), o qual indica o decréscimo da intensidade da radiação conforme ela penetra no filme é dado por,

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.7)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, λ é o comprimento de onda no vácuo, ω é a frequência da radiação e k o coeficiente de extinção.

O cálculo de α é feito por um processo computacional, utilizando a equação de Knittl [60] modificada por Cisneros *et al.* [57] resultando na expressão,

$$T = \frac{Ax}{Bx^2 + Cx + D} \quad (3.8)$$

onde

$$x = \exp(\alpha d);$$

d = espessura do filme;

α = coeficiente de absorção;

$$A = 16 n_s(1 - \rho_s)(n^2 + k^2)U;$$

$$B = st - \rho_s svU^2;$$

$$C = 2(4n_s k^2 - ZY) \cos \phi + 4k^2(Z + n_s Y) \sin \phi \\ - \rho_s U^2 [4k - n_s Y) \sin \phi - 2(ZY + 4n_s k^2) \cos \phi];$$

$$D = uv - \rho_s tuU^2,$$

n_s e n são o índice de refração do substrato e do filme, respectivamente, e k é o coeficiente de extinção.

As outras variáveis são definidas como:

$$\rho_s = |(1 - n_s)(1 + n_s)|^2;$$

$$U = \exp(-\alpha_s d);$$

$$t = (n + n_s)^2 + k^2;$$

$$v = (n - n_s)^2 + k^2;$$

$$Z = n^2 + k^2 - n_s^2;$$

$$\phi = 4\pi n h / \lambda;$$

$$s = (1 + n^2) + k^2;$$

$$u = (1 - n^2) + k^2;$$

$$Y = n^2 + k^2 - 1,$$

onde λ é o comprimento de onda (no vácuo) da luz incidente, α_s é o coeficiente de absorção do substrato, e h e d são as espessuras do filme e do substrato respectivamente.

Por último, a função dielétrica ε é definida em termos do índice de refração complexo (\hat{n}) através da relação:

$$\varepsilon = \hat{n}^2 = (n + ik)^2 \quad (3.9)$$

onde n é o índice de refração, k é o coeficiente de extinção.

Ou ainda, ε pode ser escrita como,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (3.10)$$

onde

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2$$

$$\varepsilon_2 = 2nk$$

Capítulo 4

Procedimento experimental

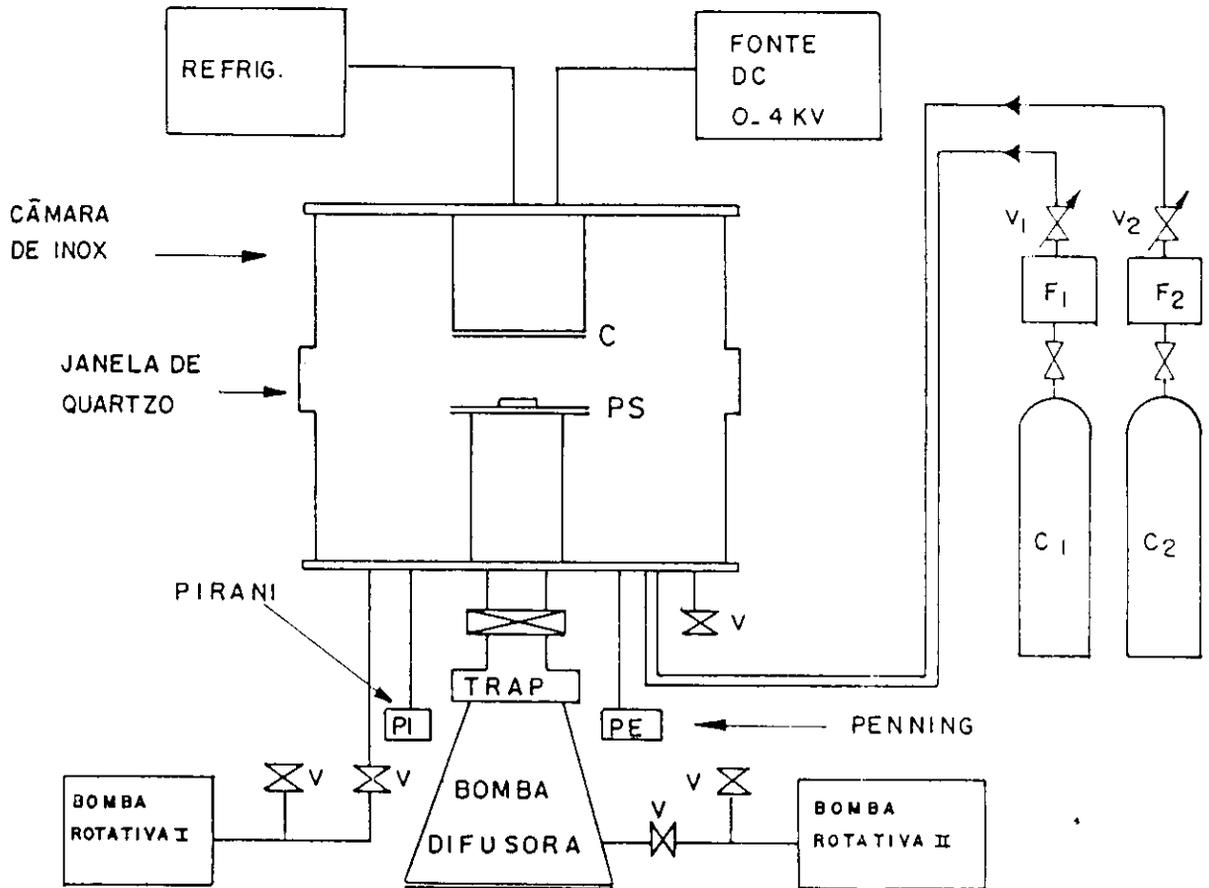
4.1 Sistemas utilizados na deposição dos filmes

Foram usados dois sistemas para a deposição dos filmes. Num deles, já existente no Laboratório de Filmes Orgânicos do Instituto de Física "Gleb Wataghin", os filmes eram crescidos a partir de descargas elétricas de corrente contínua. O outro foi projetado e construído de forma a propiciar deposição dos polímeros através de descargas de rádio- frequência e a concomitante observação da descarga por EOE.

4.1.1 Sistema de corrente contínua - d.c.

O sistema mostrado na Fig. 4.1 é composto por uma câmara de aço inox com 38 cm de diâmetro por 45 cm de altura, com duas janelas, sendo uma de quartzo.

O bombeamento do reator foi feito por uma bomba rotativa tipo palhetas de dois estágios, com velocidade de bombeamento de 12 m³/h e um conjunto formado por uma bomba difusora de 600 l/s com armadilha para nitrogênio líquido e uma bomba rotativa de 8 m³/h. Pressões da ordem de 10⁻⁶ Torr eram alcançadas, o que facilitava a limpeza da câmara.



- V_1, V_2 - VÁLVULAS AGULHAS
 F_1, F_2 - FLUXÔMETROS
 C_1, C_2 - CILINDROS DE ACETILENO E ARGÔNIO
 C - CATODO
 PS - PORTA SUBSTR.

Fig. 4.1: Sistema d.c. utilizado para a deposição de filmes poliméricos.

Por outro lado, o emprego da bomba de difusão acelerava a produção de filmes, uma vez que rapidamente executava o bombeamento da câmara.

A pressão foi medida por medidores do tipo Pirani (médio vácuo) e tipo Penning (alto vácuo). A linha de distribuição de gases foi construída com tubulação de cobre e os fluxos destes para o reator eram controlados por duas válvulas agulhas V1 e V2 (Edwards, tipo LV-5) e medidos por dois fluxômetros (Metheson). Os gases bombeados eram expelidos para fora do laboratório por intermédio de uma tubulação de PVC. A procedência e a pureza dos gases empregados será descrita mais adiante.

O conjunto de eletrodos entre os quais a descarga era estabelecida está representado na Fig. 4.2. O diâmetro dos eletrodos era de 10 cm e a distância entre ambos igual a 5 cm. O eletrodo superior (catodo) era ligado a uma fonte de corrente contínua (0 -4 kV negativos) e o eletrodo inferior (anodo) era eletricamente aterrado. Os substratos eram colocados no anodo. Durante a operação, ambos os eletrodos eram refrigerados a água.

Antes de iniciar a polimerização, o reator era evacuado a uma pressão menor que 10^{-5} Torr. Em seguida, toda a tubulação dos gases era purgada e logo após, os gases eram admitidos no sistema. Durante a deposição dos filmes, a câmara era bombeada continuamente pela bomba rotativa.

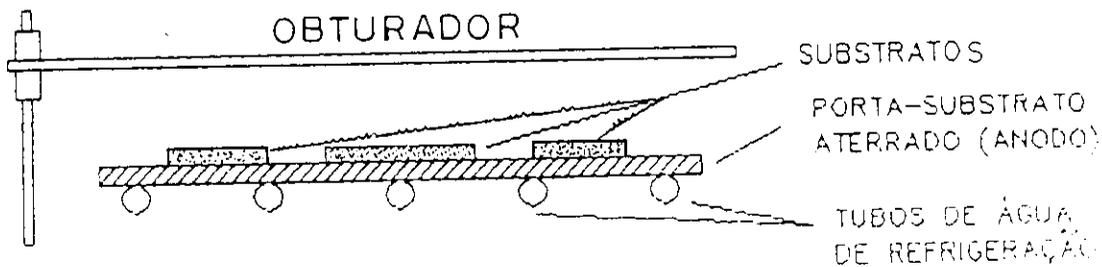
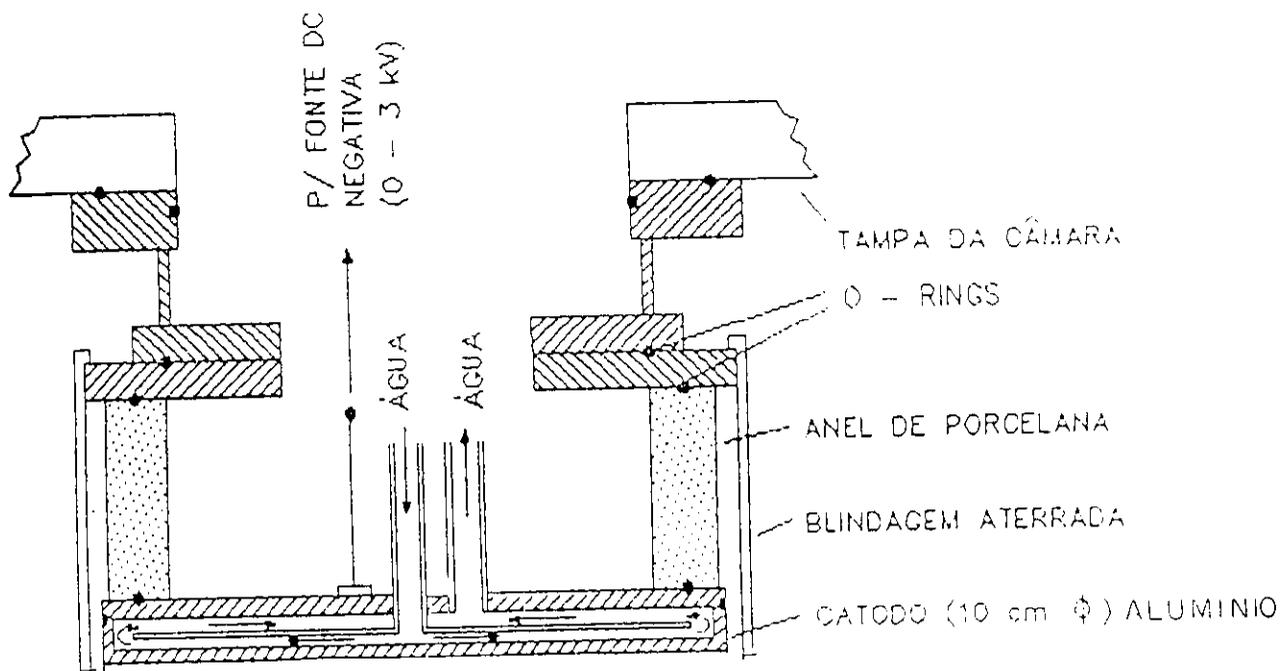


Fig. 4.2: Detalhes do conjunto de eletrodos d.c..

4.1.2 Sistema de rádio-frequência - r.f.

O sistema r.f. está mostrado na Fig. 4.3. O reator foi construído de vidro Pyrex e constituía de um tubo de 7,5 cm de diâmetro por 25 cm de comprimento, terminando na sua parte inferior no formato de um sino com 19 cm de diâmetro por 27 cm de comprimento. Na parte interna superior do reator era empregado um cilindro removível de Pyrex a fim de evitar a formação de polímero nas paredes e um porta substrato refrigerado a água, onde eram depositados os filmes.

Na parte superior do reator foram montados dois eletrodos de alumínio no formato de anel, externos ao tubo e separados por uma distância de 7 cm. Os eletrodos eram conectados a um gerador de rádio-frequência (120 MHz, 40 W) através de um circuito acoplador de impedância e de um watímetro direcional, ambos construídos no laboratório.

O bombeamento do sistema foi feito por uma bomba rotativa tipo palhetas de dois estágios com velocidade de bombeamento de 12 m³/h e auxiliado por um conjunto constituído por uma bomba difusora e uma bomba rotativa com a finalidade de facilitar a limpeza do sistema e também possibilitar uma agilização na sequência de deposição dos polímeros. As medidas de pressão foram feitas por medidores do tipo Pirani(médio vácuo) e Penning (alto vácuo). Os valores de pressão eram tomados com a rádio-frequência desligada, já que a mesma interferia nos medidores de pressão durante a descarga, alterando suas leituras. Os gases para o reator eram conduzidos através de tubulações de cobre e controlados por válvulas agulhas (Edwards, tipo LV-5) e medidos por fluxômetros (Metheson).

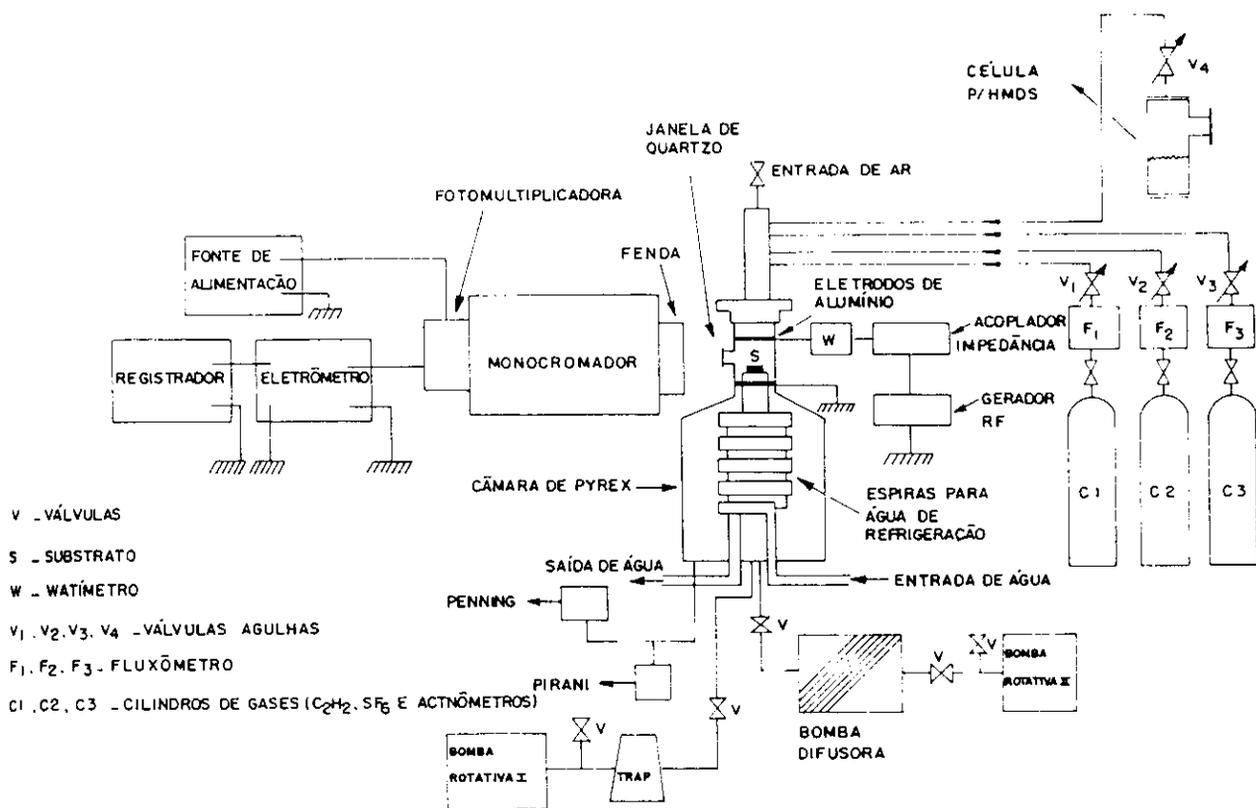


Fig. 4.3: Sistema de r.f. para deposição dos polímeros e investigação óptica das descargas.

Foi construída uma célula de evaporação de hexametildisiloxano (HMDS) líquido a partir de vidro Pyrex com 20 cm^3 de volume. À medida que vai se evacuando a célula, o líquido atinge o estado de vapor, sendo sua admissão ao reator controlada por uma válvula agulha. A procedência e a pureza deste líquido orgânico e dos gases usados no sistema r.f. serão dados na seção 4.4.

O sistema para a análise óptica da descarga também está mostrado na Fig. 4.3. A luz proveniente do plasma gerado no reator é observada através de uma janela de quartzo e dirigida à fenda de entrada do espectrômetro monocromador (Spex Industries, modelo 14300, 1 metro de distância focal). A detecção de luz no monocromador era feita por fotomultiplicadoras (ITT, modelo FW 130 na região visível e BURLE, modelo IP 28A na região ultravioleta). O sinal de saída da fotomultiplicadora era registrado num traçador de gráficos (Hewlett Packard, modelo 17501A) após amplificação por um eletrômetro (Keithley Instruments, modelo 610 CR).

4.2 Tipos de substratos usados na deposição dos polímeros

Foram empregados diferentes tipos de substratos de acordo com as caracterizações a que foram submetidas as amostras poliméricas.

Para caracterização infravermelha eram utilizadas pastilhas de *KBr* e *KCl* com $1,0 \times 1,0 \times 0,4 \text{ cm}^3$ e lâminas de silício polidas medindo $2,0 \times 1,0 \times 0,1 \text{ cm}^3$.

Para a caracterização elemental por espectroscopia de fotoéletrons (ESCA), as amostras foram depositadas em lâminas de alumínio polido nas dimensões $2,0 \times 1,0$

$\times 0,1 \text{ cm}^3$.

A caracterização óptica na região ultravioleta-visível foi efetuada empregando lâminas de quartzo polidas nas dimensões $2,0 \times 1,0 \times 0,1 \text{ cm}^3$ e lâminas de microscópio com $2,0 \times 1,0 \times 0,1 \text{ cm}^3$.

As medidas de espessura foram feitas em filmes depositados sobre substratos preparados a partir de lâminas de microscópio nas dimensões $2,0 \times 1,0 \times 0,1 \text{ cm}^3$.

4.3 Equipamentos usados nas caracterizações dos filmes poliméricos

Foi empregado um espectrofotômetro (JASCO, modelo IR-700) a fim de determinar a estrutura molecular dos polímeros, a partir de medidas de transmitância na região infravermelha compreendendo o intervalo $5000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

Um espectrômetro de fotoelétrons (McPherson, modelo ESCA 36) foi usado na caracterização elemental dos filmes poliméricos.

Foi usado um espectrofotômetro (Perkin Elmer, modelo Lambda 9) para estudar as propriedades ópticas dos filmes a partir de medidas de transmitância e absorbância na região infravermelha próxima-visível-ultravioleta, no intervalo $32000 - 185 \text{ nm}$.

A espessura dos filmes foi determinada de duas formas. A primeira delas a partir de parâmetros ópticos medidos através das curvas de transmitância das amostras na região ultravioleta-visível. A segunda através da microscopia interferométrica utilizando um microscópio interferométrico (Varian, A-Scope). Nesta última era necessário depositar um filme de polímero com um degrau como mostra a Fig. 4.4.

O degrau era produzido mascarando-se parte do substrato com uma lâmina de vidro. Para melhorar a refletividade do filme, facilitando a medida de espessura era depositado um filme de alumínio sobre o conjunto filme-substrato.

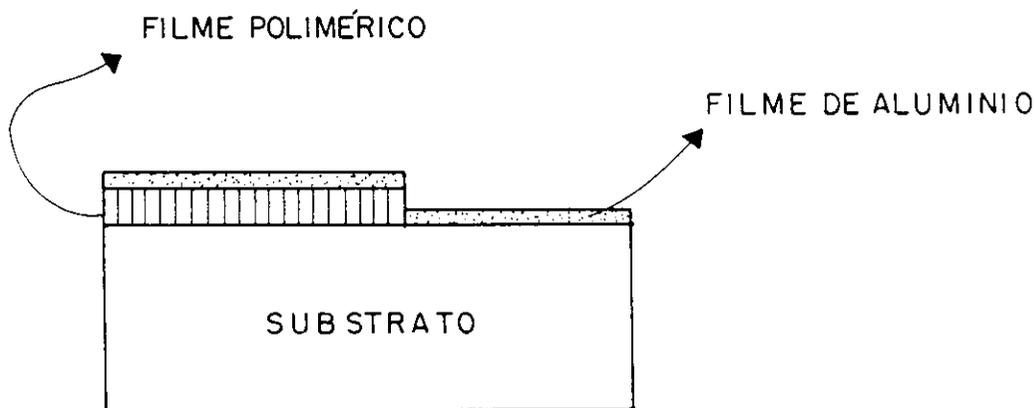


Fig. 4.4: Camada de alumínio sobre o conjunto filme-substrato.

4.4 Gases e materiais precursores dos polímeros

Os gases e líquidos orgânicos usados nas descargas (plasmas) e nas preparações dos filmes de polímeros estão listados na Tabela 4.1 com as respectivas fontes fornecedoras e grau de pureza.

Tabela 4.1: Materiais empregados nos plasmas d.c., r.f. e precursores dos polímeros.

Gás*/Líquido**	pureza (%)	fonte fornecedora
Hélio - <i>He</i> (*)	99,99	Oxigênio do Brasil
Argônio - <i>Ar</i> (*)	99,99	Oxigênio do Brasil
Nitrogênio - <i>N₂</i> (*)	99,99	Oxigênio do Brasil
Acetileno - <i>C₂H₂</i> (*)	99,98	White Martins
Hexafluoreto de enxofre - <i>SF₆</i> (*)	99,99	White Martins
Hexametildisiloxano - HMDS (**)	98,00	Aldrich Chemical Company

4.5 Parâmetros gerais de preparação dos filmes

Nas Tabelas 4.2 e 4.3 estão mostrados os parâmetros a partir dos quais foram geradas as descargas e depositados os filmes.

Tabela 4.2: Parâmetros gerais de preparação dos filmes no sistema de corrente contínua.

Tensão de catodo	700 - 3100 V
Pressão dos gases	0,08 - 0,2 mbar
Taxa de deposição	60 - 500 Å/min

Tabela 4.3: Parâmetros gerais de preparação dos filmes no sistema de rádio-frequência.

Potência	6 - 34 W
Pressão dos gases	0,1 - 0,5 mbar
Taxa de deposição	300 - 4000 Å/min

Capítulo 5

Acompanhamento das descargas - Actinometria

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados relacionados com a concentração das espécies presentes nos plasmas de $C_2H_2-SF_6$, C_2H_2 e HMDS gerados por rádio-freqüência. As medidas das concentrações das espécies foram feitas pela técnica actinométrica discutida no Cap. 2. Os resultados obtidos foram subdivididos em dois grupos: o primeiro está relacionado com plasmas de $C_2H_2-SF_6$ e C_2H_2 e o segundo com plasmas de HMDS.

5.1 Descargas de $C_2H_2-SF_6$ e C_2H_2

Conforme discutido no Cap. 1, os elétrons livres do plasma produzem uma intensa fragmentação das moléculas do monômero. Diversos tipos de fragmentos ou espécies químicas foram detectados na espectroscopia óptica de emissão.

Na descarga $C_2H_2-SF_6$ foram encontradas as espécies H , F , CH , CF e CF_2 e suas concentrações foram monitoradas em função da proporção de SF_6 na alimentação dos gases. Contudo, espécies de peso molecular mais elevado, como CF_3 e SF_x

($x = 1$ a 6) não foram observadas, apesar de CF_3 ser comumente observada por outros investigadores em hidrocarbonetos fluorados [61]. Já na descarga de C_2H_2 puro, foi determinada a concentração da espécie CH em função da pressão do gás e da potência de rádio-frequência.

Na Tabela 5.1, estão listadas as espécies de interesse e os actinômetros usados, com seus respectivos comprimentos de onda e limiares de excitação.

Tabela 5.1: Dados espectrais das espécies de interesse.

Espécie	λ (nm)	limiar de excitação (eV)
H	656,3	12,09
F	703,7	14,74
N_2	337,1	11,20
Ar	750,3	13,47
He	388,9	23,01
CH	431,4	< 11
CF	207,6	~ 6
CF_2	276,0	$\sim 4,5$

5.1.1 Descarga de $C_2H_2-SF_6$

Nesta descarga usamos as intensidades de emissões dos actinômetros N_2 , Ar e He , para diagnosticar a tendência do comportamento do plasma em função da proporção de SF_6 na descarga.

As curvas das intensidades de emissão dos actinômetros estão mostradas na Fig. 5.1, em função da proporção de SF_6 na alimentação do gás.

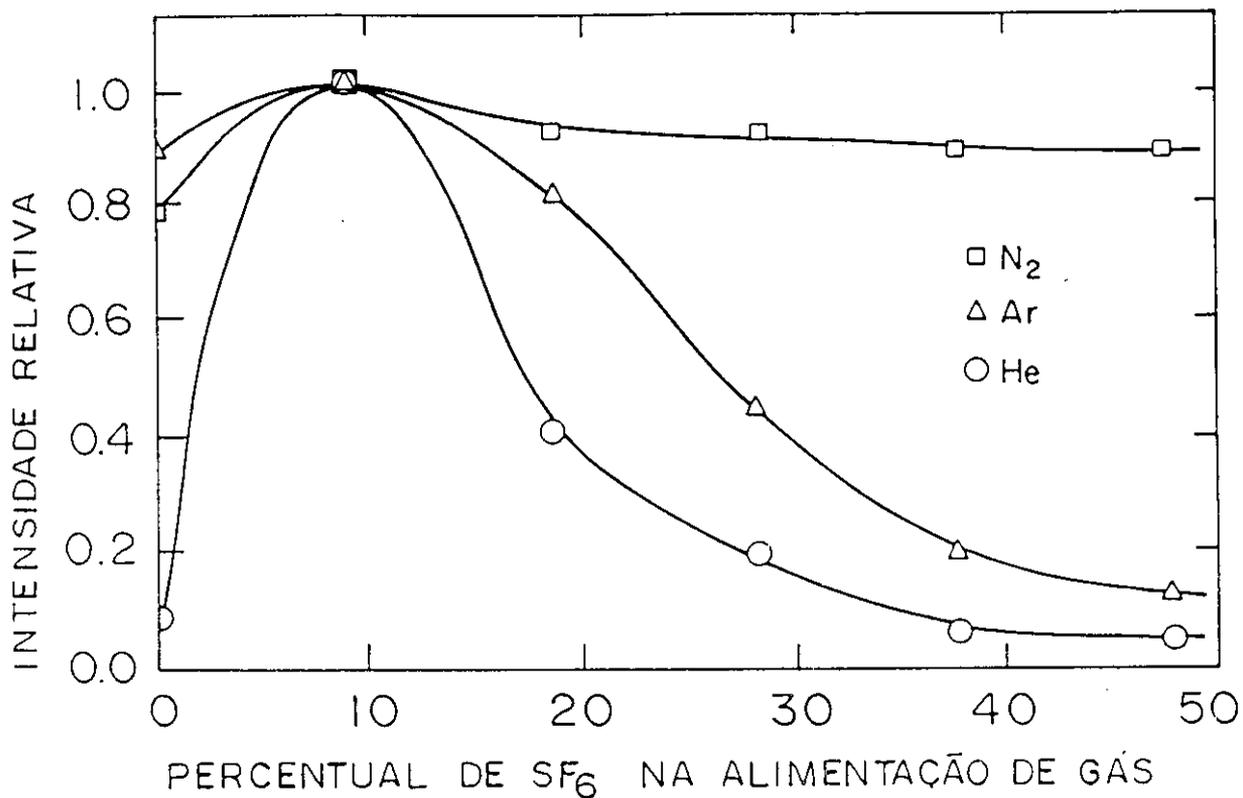


Fig. 5.1: Intensidade relativa dos actinômetros (N_2 , Ar e He a 5% da pressão total) em função da proporção de SF_6 na alimentação dos gases. Pressão total de 0,2 mbar. Potência r.f. de 12 W. As curvas são normalizadas à unidade em seus máximos comuns em torno de 9% de SF_6 .

Como as concentrações dos actinômetros são constantes na descarga, a aplicação da equação 2.4-a do Cap. 2 a cada actinômetro resulta em

$$I_a \propto \eta_a ,$$

onde o índice a refere-se a He , N_2 ou Ar . Portanto, as curvas da Fig. 5.1 representam, a menos de uma constante, as eficiências de excitação de cada actinômetro. Sendo η dado pela equação 2.3 que envolve a integral da seção de choque $\sigma(E)$ e a função de distribuição de elétrons (FDE) e, sendo $\sigma(E)$ uma função que depende exclusivamente da natureza do actinômetro, concluímos que as variações de emissão dos actinômetros só podem ser consequência de mudanças na FDE. Ao se modificar a razão C_2H_2/SF_6 , mudanças na densidade de elétrons do plasmas e/ou na energia cinética média dos elétrons ocorrem, cada uma contribuindo para alterar a FDE.

Para caracterizar, de uma forma sucinta, mudanças na FDE, definiremos um parâmetro denominado *atividade do plasma*, A , dado pela equação

$$A = \rho \bar{E} , \quad (5.1)$$

onde ρ é a densidade dos elétrons e \bar{E} a sua energia cinética média. A Fig. 5.1 sugere então que a atividade do plasma cresce quando a concentração de SF_6 no plasma aumenta de 0 até 9%, decrescendo monotonicamente para valores maiores do que 9%.

Inspecionando a Fig. 5.1, observa-se que para um dado aumento na proporção de SF_6 na alimentação do gás, são observadas mudanças relativas não similares nas intensidades dos três actinômetros. Portanto, somente as mudanças nas densidades dos

elétrons não são suficientes para explicar o comportamento das curvas de intensidade na Fig. 5.1. Dado que o limiar de excitação para o *He* é alto (23 eV), as grandes variações na intensidade de emissão do *He* podem ser atribuídas principalmente a mudanças no número de elétrons de alta energia, isto é, com energia maior ou igual a 23 eV. Além disso, a curva de intensidade do *He* na Fig. 5.1 indica que a atividade do plasma é maior em C_2H_2 puro e alimentações de SF_6 , exceto para aquelas acima de aproximadamente 35%.

Para energias dos elétrons bem acima do limiar de excitação, a seção de choque de excitação é geralmente aceita como sendo uma função que varia lentamente com a energia. Isto implica, a partir da eq. 2.4-a, que a intensidade de emissão relativa pode ser tomada como aproximadamente proporcional à densidade total de elétrons, independentemente da energia cinética média. Dado que o limiar de excitação para o nitrogênio é relativamente baixo (11 eV), uma pequena variação na intensidade de emissão do N_2 (comparada com a grande variação na intensidade de emissão do *He*) é compatível com mudanças na energia cinética média do plasma de $C_2H_2-SF_6$ já contendo uma densidade relativamente alta de elétrons rápidos.

Utilizamos a intensidade de emissão do N_2 , mostrada na Fig. 5.1, para encontrar as concentrações e acompanhar os comportamentos das espécies *CF*, CF_2 e *CH*, em função da alimentação de SF_6 . Estas concentrações foram encontradas a partir de medidas de intensidades de emissões do N_2 e das espécies *CF*, CF_2 e *CH* relacionadas pela relação fundamental da actinometria dada por $N_x \propto \frac{I_x}{I_a}$. Justificamos o uso do N_2 , pelo fato dos limiares de excitação das espécies *CF*, CF_2 e *CH* serem menores que

11 eV, portanto, aproximando-se mais do limiar do N_2 que dos outros actinômetros. Este tipo de escolha também tem sido feita por d'Agostino e outros na determinação de espécies CH e CF em outras descargas com hidrocarbonetos fluorados [21, 62].

A Fig. 5.2 mostra o comportamento das concentrações das espécies CH , CF , CF_2 em função da proporção de SF_6 na alimentação. Como esperado, as concentrações CF e CF_2 aumentam e CH decresce ao se aumentar a proporção de SF_6 na descarga. Estes comportamentos refletem o aumento na introdução de flúor no plasma, devido ao aumento da proporção de SF_6 . Quanto mais SF_6 é dissociado pela descarga maior se torna a probabilidade de flúor recombinar com carbono também resultante da dissociação de C_2H_2 , gerando maiores concentrações das espécies CF e CF_2 . Por outro lado, espera-se uma redução nas espécies com ligações carbono-hidrogênio, pois a descarga $C_2H_2-SF_6$ vai se tornando mais pobre em C_2H_2 quando SF_6 aumenta.

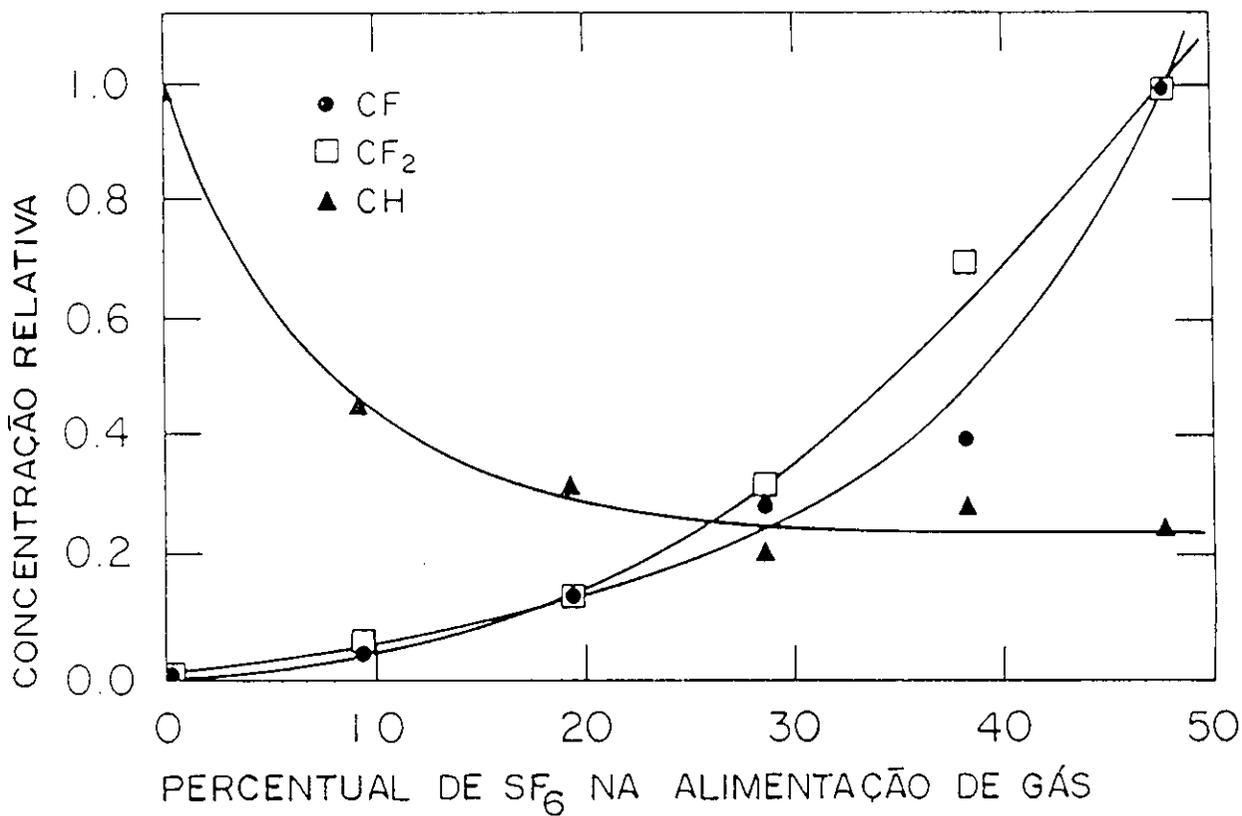


Fig. 5.2: Concentração relativa (normalizada à unidade) em função da proporção de SF_6 na alimentação, para as espécies CH , CF e CF_2 . Pressão total de 0,2 mbar. Potência r.f. de 12 W.

As concentrações de flúor e hidrogênio em função da proporção de SF_6 na alimentação da descarga, foram encontradas com a utilização do actinômetro argônio, cujo limiar de excitação de 13,47 eV é próximo do limiar de F e H . A Fig. 5.3 mostra as concentrações de hidrogênio e flúor no plasma, em função da porcentagem de SF_6 na mistura $C_2H_2-SF_6$.

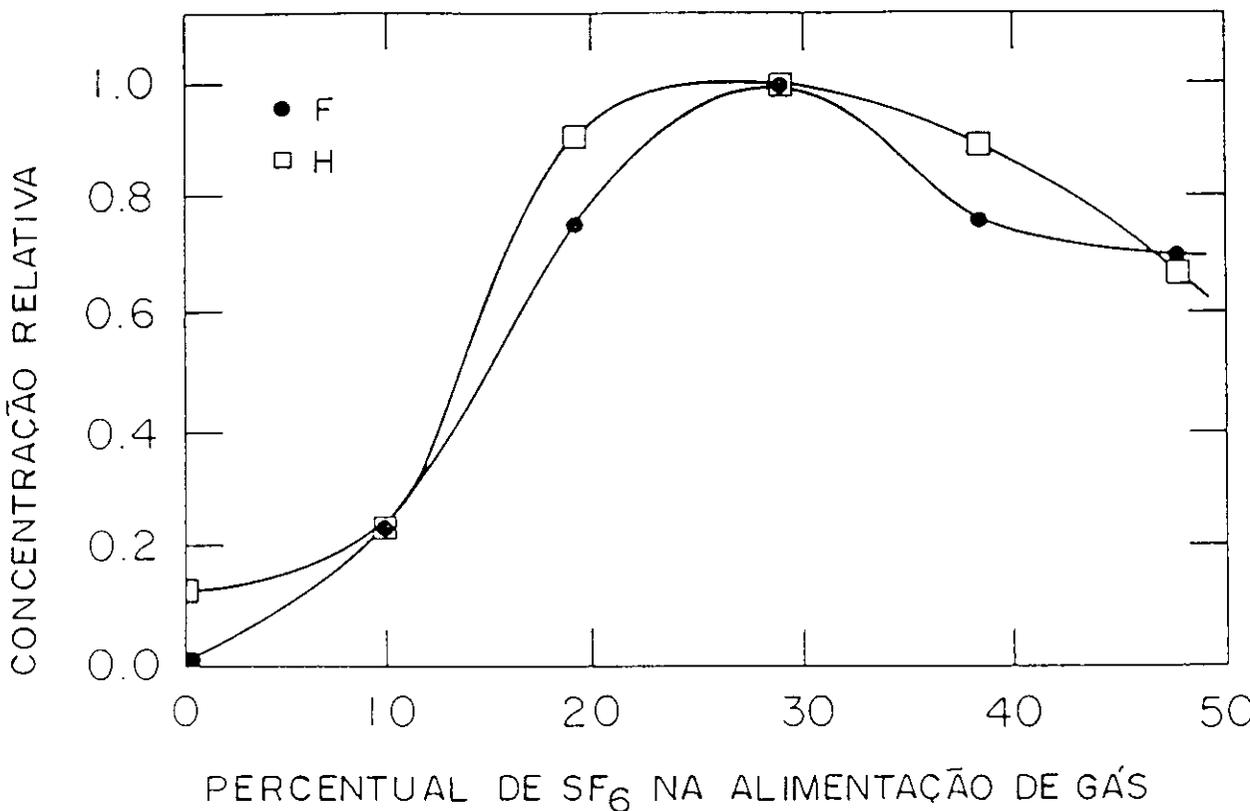


Fig. 5.3: Concentração relativa (normalizada à unidade) em função da proporção de SF_6 na alimentação para as espécies H e F . Pressão total de 0,2 mbar. Potência r.f. de 12 W. Ar a 5% da pressão total.

A adição de SF_6 aumenta fortemente a concentração de hidrogênio atômico na descarga. Para uma porcentagem de 25% de SF_6 na alimentação, a concentração de hidrogênio aumenta em uma ordem de grandeza se comparada à concentração de hidrogênio na descarga de C_2H_2 puro. Observa-se ainda nesta Figura, que a concentração relativa de flúor no plasma atinge um valor máximo em torno de 30% de SF_6 na descarga, declinando ligeiramente após este valor. Nota-se que no intervalo de 10 a 20% de SF_6 , enquanto 2 vezes mais flúor é introduzido na descarga, a concentração de flúor atômico cresce por um fator quatro.

O comportamento das concentrações de flúor e hidrogênio provavelmente resulta de reações complexas na fase gasosa e colisões na superfície interna do reator onde está se processando a descarga. Ademais, estas reações ocorrem num ambiente de plasma no qual A varia de acordo com a proporção de SF_6 na alimentação.

Embora haja grandes variações na composição do plasma, o comportamento mostrado nas curvas de concentrações de H e F é muito parecido. Isto pode ser, inicialmente, interpretado como uma consequência da atividade do plasma. O aumento da concentração de H e F entre 0 e 30% de SF_6 é compatível com nossa interpretação prévia que a adição de SF_6 aumenta a atividade do plasma para baixas proporções de SF_6 . No entanto, o declínio na concentração de H e F aparenta ser uma consequência do declínio de A em altos níveis de SF_6 na alimentação dos gases. Os átomos de H e F podem ser produzidos por impactos de elétrons com espécies na fase gasosa ou quando há interação de elétrons do plasma com a superfície do polímero em crescimento. Sabe-se que elétrons energéticos são capazes de quebrar ligações de

hidrogênio e flúor ligados à superfície [63, 64]. Como a descarga de $C_2H_2-SF_6$ propicia a formação de uma camada de filme polimérico também sobre a superfície do reator na qual ocorre a descarga, uma parte considerável da concentração de hidrogênio e flúor atômicos podem ser provenientes da interação entre os elétrons energéticos e a superfície interna do reator.

No plasma de $C_2H_2-SF_6$ foi detectada opticamente a presença de enxofre atômico em 469,4 nm. No entanto, este sinal de emissão foi extremamente baixo, o que não permitiu a determinação da concentração desta espécie. As espécies S_2 e S_2F^+ têm sido observadas em plasmas de SF_6 puro, ocorrendo através de reações de natureza bastante complexa [65]. Entretanto, estas espécies não foram detectadas neste trabalho.

5.1.2 Descargas de C_2H_2

O radical CH é uma espécie importante a ser investigada no plasma. Esta espécie surge da fragmentação das moléculas do monômero, e sua concentração no plasma em função da pressão do gás e da potência de r.f. aplicada, podem fornecer informações valiosas sobre o crescimento do filme polimérico.

Para estudar o comportamento da concentração de CH em função dos parâmetros acima citados, usou-se nitrogênio como actinômetro. As intensidades de emissões de N_2 em função da pressão de C_2H_2 e da potência aplicada ao plasma, estão mostradas nas Fig.s 5.4 e 5.5, respectivamente.

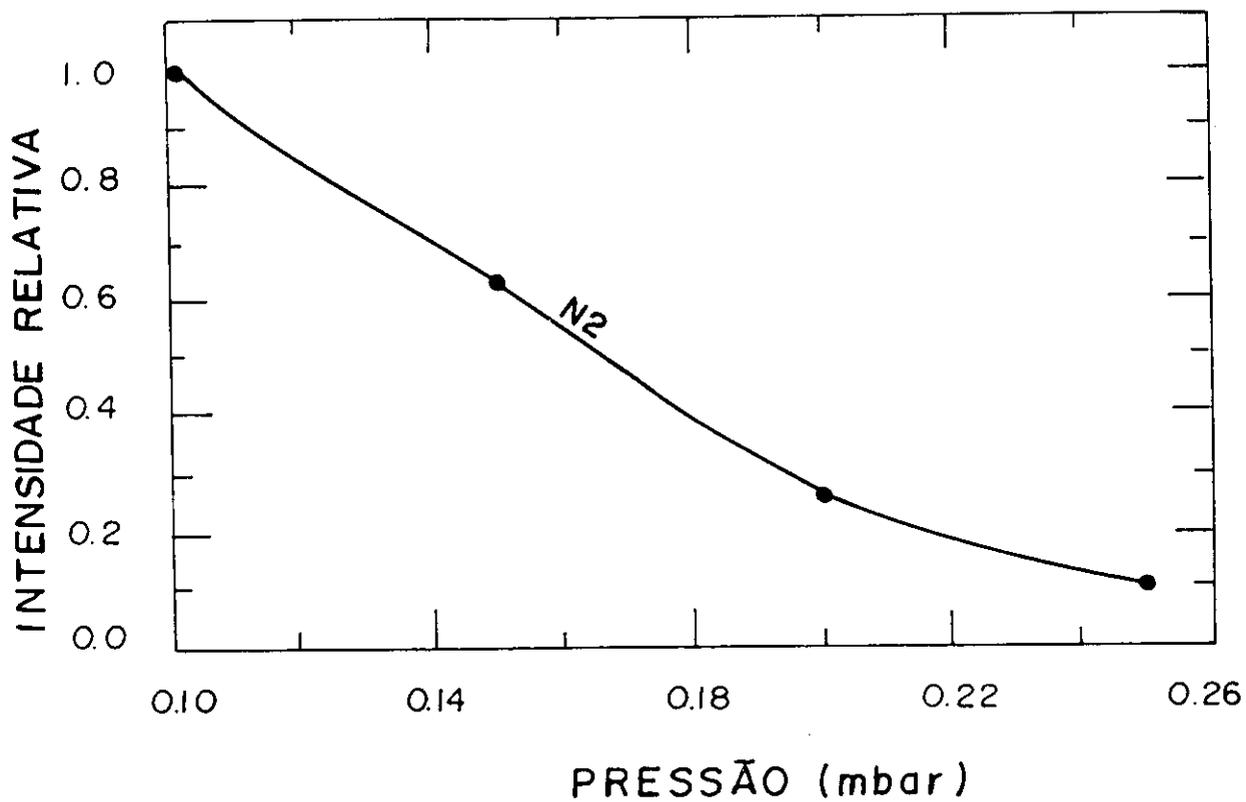


Fig. 5.4: Intensidade relativa do actinômetro N_2 em função da pressão de C_2H_2 . Potência r.f. de 12 W.

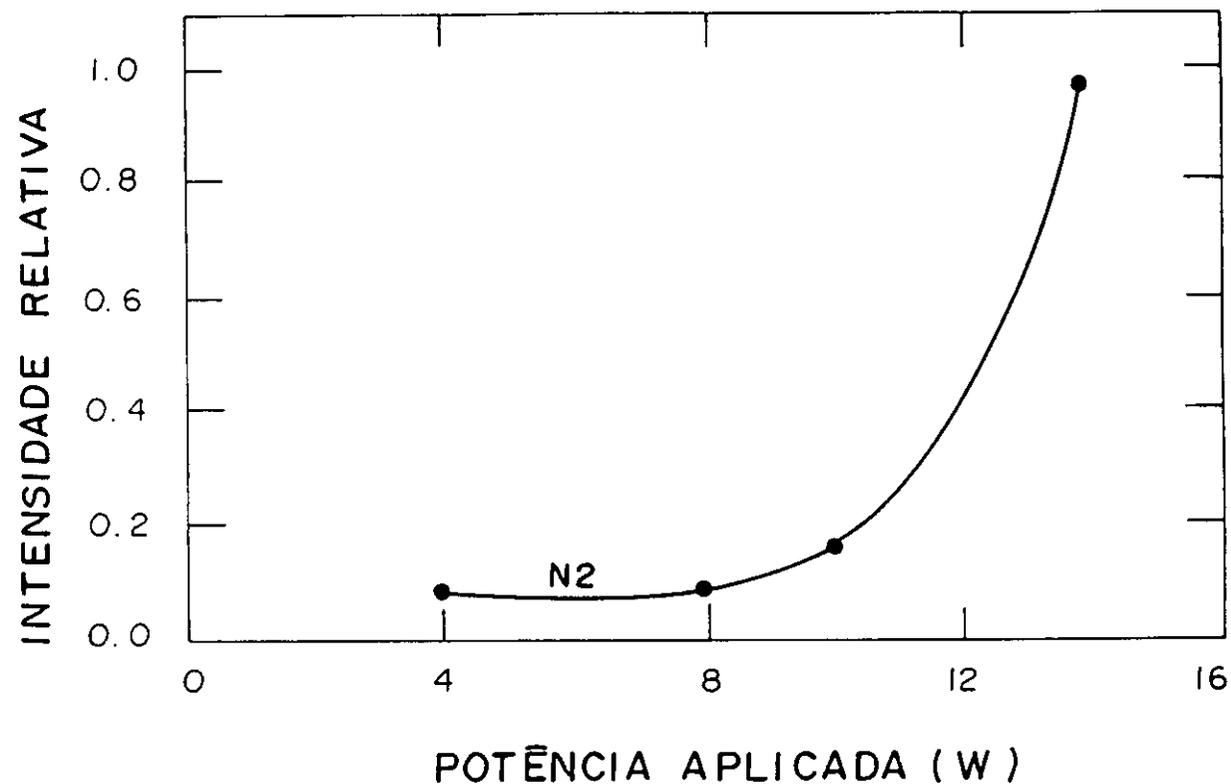


Fig. 5.5: Intensidade relativa do actinômetro N_2 em função da potência r.f. Pressão constante de C_2H_2 igual a 0,2 mbar.

Como a concentração de N_2 foi mantida constante na descarga de C_2H_2 para o estudo da espécie CH , concluímos a partir da expressão 2.4-a do Cap. 2, analogamente ao que foi mostrado para as intensidades dos actinômetros usados na descarga $C_2H_2-SF_6$, que as Fig.s 5.4 e 5.5 correspondem às eficiências de excitações do N_2 tomadas em função da pressão e da potência, respectivamente.

Inspecionando a Fig. 5.4, nota-se um declínio rápido na intensidade de emissão de N_2 ao se aumentar a pressão de alimentação. Como o limiar de excitação do N_2 é de 11,2 eV, pode-se atribuir o declínio da curva à possível redução na população de elétrons, com energia em torno de 11 eV, quando a pressão varia de 0,1 para 0,5 mbar.

Na Fig. 5.5, observa-se que a intensidade de emissão do N_2 mantém-se, aproximadamente, constante entre 4 e 8 W e apresenta uma subida rápida após este valor. Esta tendência na intensidade de emissão do N_2 é um indicador de que entre 0 e 14 W a energia cinética média dos elétrons aumenta com o aumento da potência aplicada.

Utilizamos as intensidades de emissão do N_2 , juntamente com a equação 2.6 do Cap. 2, para encontrar as concentrações relativas da espécie CH em função da pressão do gás e da potência r.f. aplicada.

A Fig. 5.6 mostra a concentração relativa de CH em função da pressão de alimentação. Entre 0,1 e 0,15 mbar, a concentração CH é aproximadamente constante e ela aumenta significativamente para valores de pressão acima de 0,15 mbar. Este fato pode ser tomado como uma evidência da alta *atividade do plasma* de C_2H_2 , gerando fragmentos moleculares a taxas elevadas em maiores pressões de alimentação.

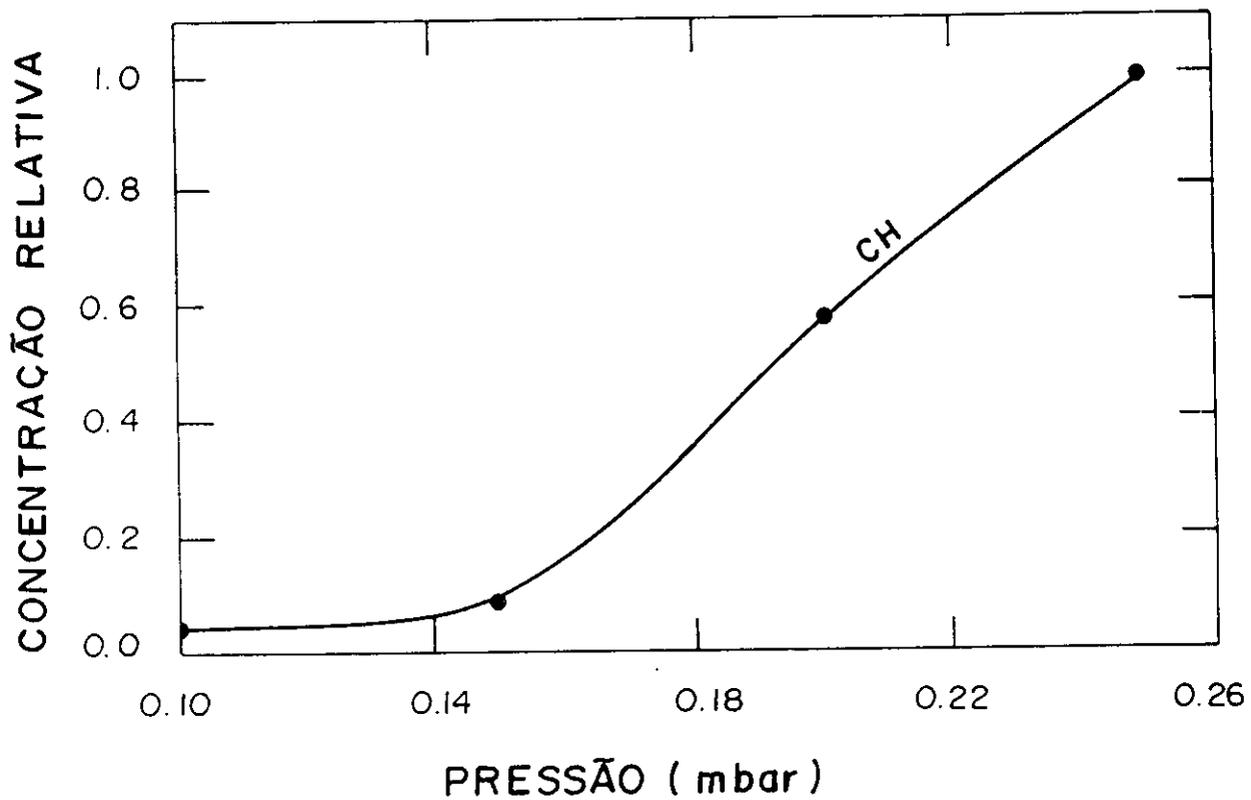


Fig. 5.6: Concentração relativa da espécie CH (normalizada à unidade) em função da pressão de C_2H_2 . Potência r.f. de 12 W.

Já na Fig. 5.7, está mostrado o comportamento da concentração CH em função da potência r.f. aplicada. Observa-se que a curva da concentração CH atinge um máximo próximo de 8 W e declina após este valor. Como a atividade do plasma não é reduzida ao se aumentar a potência de 8 para 15 W, como foi visto na Fig. 5.5, o declínio na concentração CH pode ser provavelmente relacionado a um aumento na taxa de recombinação de CH com outras espécies presentes na descarga.

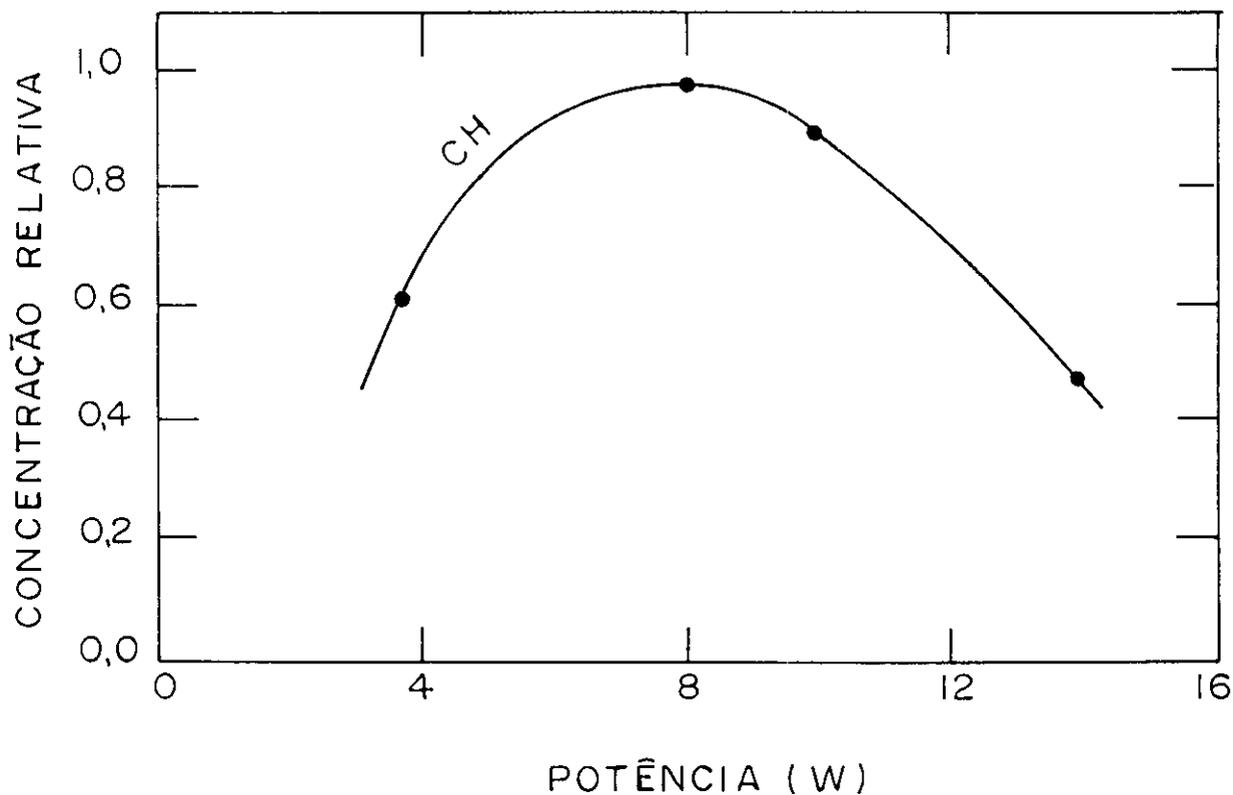


Fig. 5.7: Concentração relativa da espécie CH (normalizada à unidade) em função da potência r.f. Pressão constante de $C_2H_2 = 0,2$ mbar.

5.2 Descargas de HMDS

As espécies observadas opticamente na descarga de r.f. em HMDS foram H , CH , SiH e CO . Seus comprimentos de onda de emissão e limiares de excitação são dados na Tabela 5.2. Para investigar o comportamento das concentrações destas espécies em função da potência aplicada ao plasma, empregamos N_2 como actinômetro como fizemos para o estudo dos plasmas de $C_2H_2-SF_6$ e C_2H_2 .

Tabela 5.2: Dados espectrais das espécies de interesse.

Espécie	λ (nm)	limiar de excitação (eV)
H	656,3	12,09
CH	431,4	< 11
SiH	414,2	< 9
CO	520,0	< 8

A Fig. 5.8 mostra a intensidade de emissão relativa do nitrogênio em função da potência aplicada no plasma de HMDS. Para o N_2 , cuja concentração foi mantida constante na descarga, obtém-se através da equação 2.4-a do Cap. 2, que a intensidade de emissão do N_2 é proporcional à eficiência de excitação deste gás. Logo, podemos concluir, da mesma forma que nas descargas $C_2H_2-SF_6$ e C_2H_2 , que a Fig. 5.8 representa a eficiência de excitação do actinômetro N_2 . Observa-se um acréscimo na intensidade de emissão do N_2 , quando a pressão aumenta de 6 para 35 W. Creditamos este aumento como sendo devido à maior atividade do plasma provocada por potências de alimentação mais elevadas.

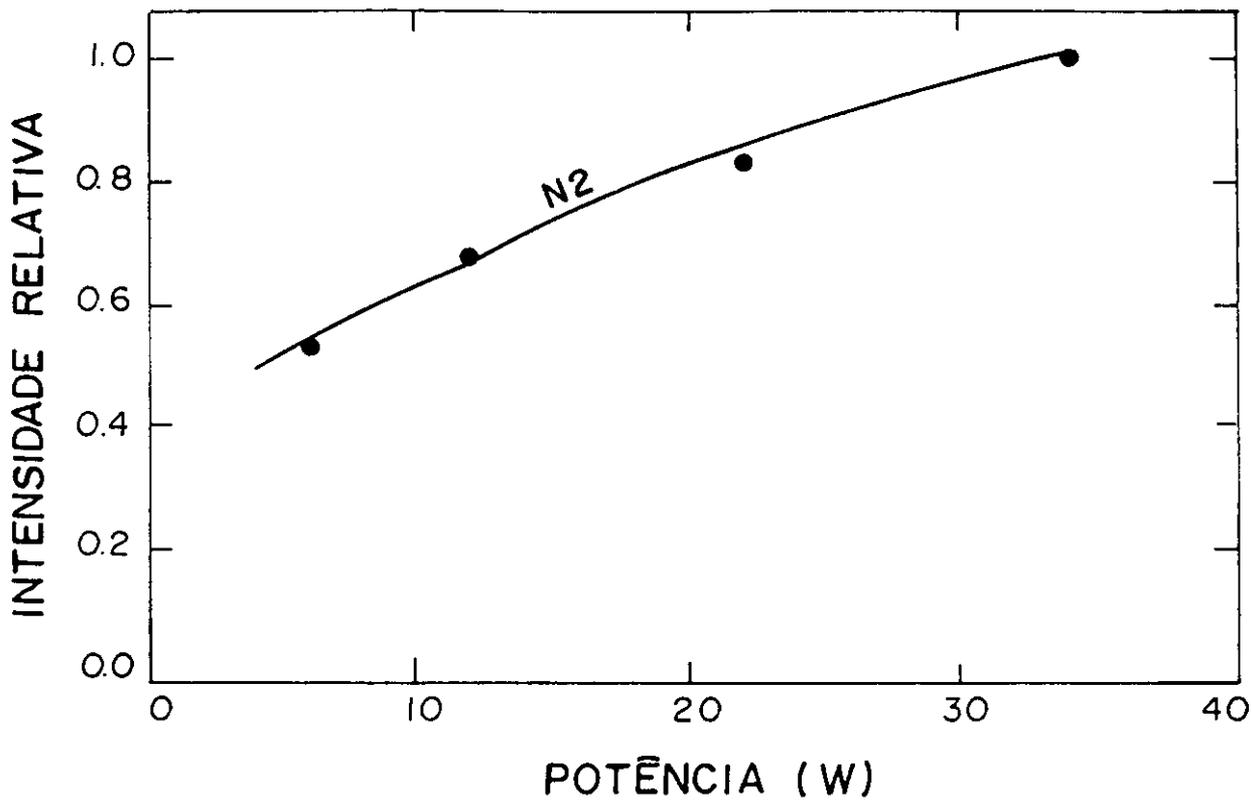


Fig. 5.8: Intensidade de emissão relativa de N_2 (normalizada à unidade) função da potência r.f. Pressão total de HMDF = 0,15 mbar.

As concentrações relativas das espécies CH , CO , SiH mais H são mostradas, respectivamente, nas Figs. 5.9, 5.10 e 5.11. Observamos que a concentração destas espécies apresentam uma forte dependência com a potência do plasma.

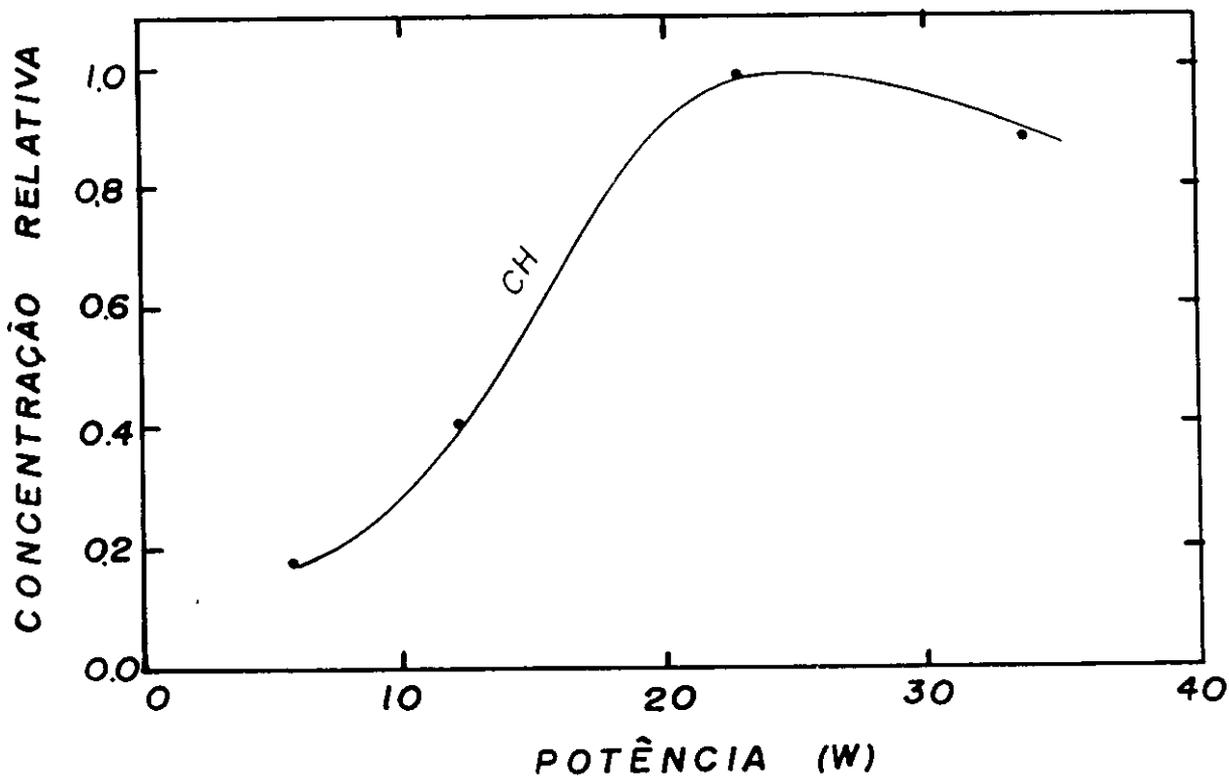


Fig. 5.9: Concentração relativa (normalizada à unidade) da espécie CH em função da potência r.f. Pressão de HMDS = 0,15 mbar.

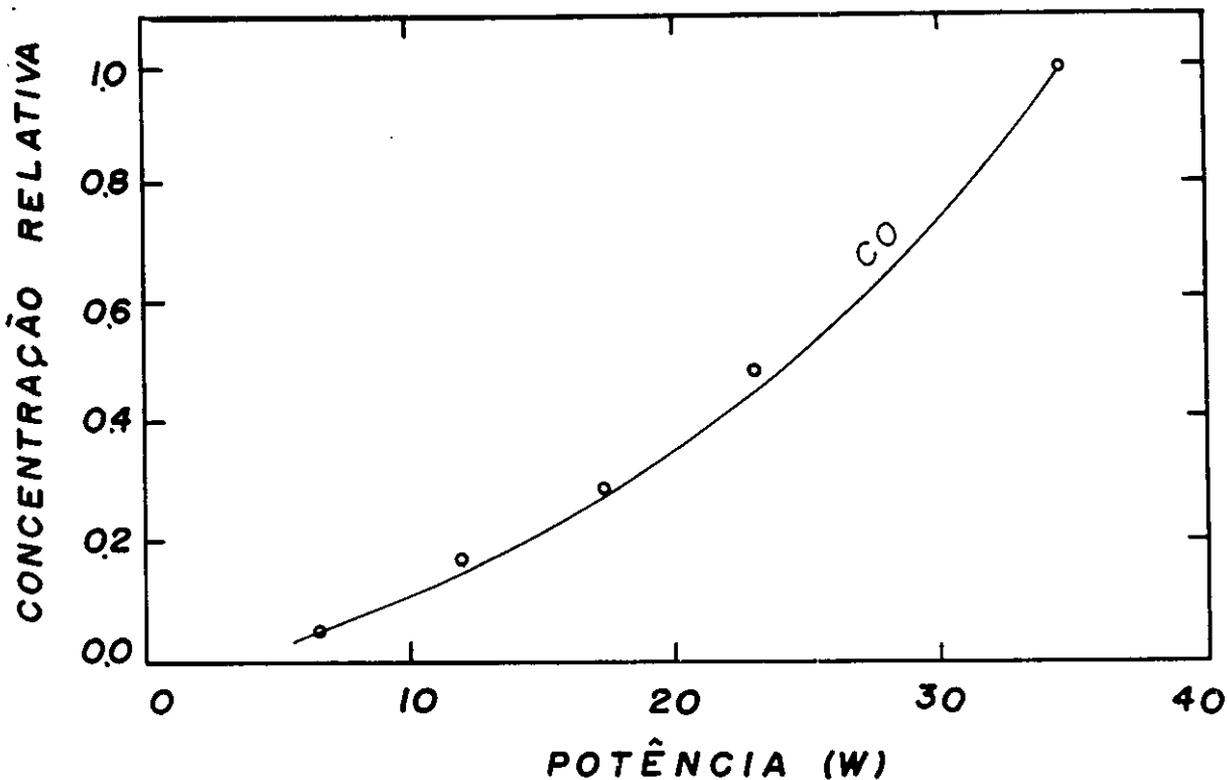


Fig. 5.10: Concentração relativa (normalizada à unidade) da espécie CO em função da potência r.f. Pressão de HMDS = 0,15 mbar.

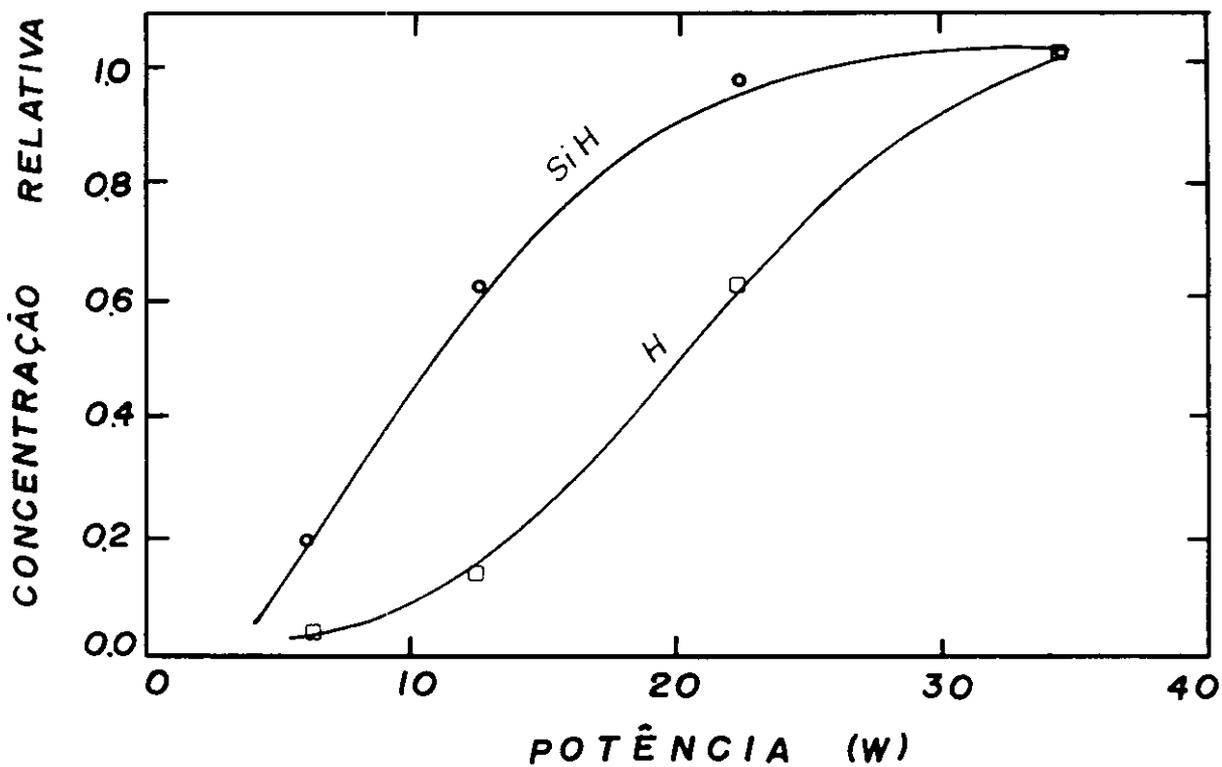
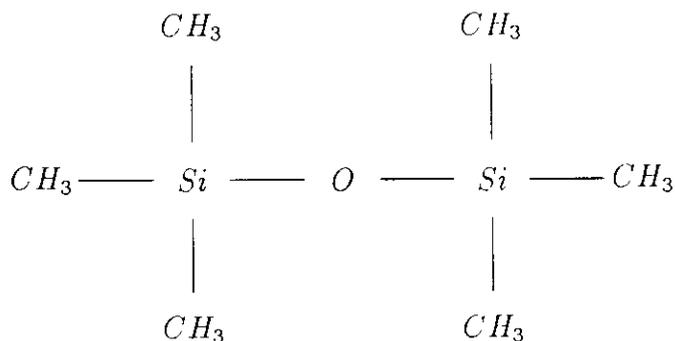


Fig. 5.11: Concentração relativa (normalizada à unidade) das espécies SiH e H em função da potência r.f. Pressão de HMDS = 0,15 mbar.

Inspecionando a Fig. 5.9, nota-se que a concentração CH é aumentada de um fator de 5 ao subir a potência de 5 para 23 W. Isto pode ser creditado a um maior grau de fragmentação das moléculas de HMDS, as quais são fontes abundantes de CH provenientes dos vários grupos CH_3 ligados aos átomos de silício. Conforme indica a Fig.5.8, a atividade do plasma não cresce monotonicamente com a potência, portanto, o declínio mostrado pela curva entre 23 e 35 W, pode ser interpretado como um produto de possíveis recombinações de CH com outras espécies no plasma.

Espécies como CH_2 e CH_3 , em princípio presentes no plasma, não foram detectadas opticamente.

A presença da espécie CO no plasma, mostrada na Fig. 5.10 é uma observação interessante, pois não há ligação química entre carbono e oxigênio na molécula de HMDS.



Assim, a existência de CO pode ser propiciada por fragmentações do HMDS, gerando carbono e oxigênio que se recombinam na fase gasosa. Outra possibilidade é a recombinação de C e O liberados das paredes do reator por possíveis impactos de

elétrons energéticos da descarga. Estas observações se tornam marcantes ao observarmos que a concentração CO aumenta de um fator próximo de 30, quando se eleva a potência de 7 para 35 W.

O hidrogênio atômico e a espécie SiH mostrados na Fig. 5.11 aumentam quase uma ordem de grandeza quando a potência sobe de 6 para 35 W. Isto é compatível com um acréscimo na atividade do plasma neste intervalo de potência, gerando maiores níveis de fragmentações e recombinações das espécies na descarga. De forma similar à espécie CO , a formação de SiH ocorre devido a reações de recobinação envolvendo Si e H na fase gasosa. Isto porque a molécula de HMDS não possui ligações silício-hidrogênio. A espécie SiH não tem sido detectada em descargas menos energéticas como as de corrente contínua no HMDS, na qual se observa opticamente um sinal bastante intenso de silício [66].

Capítulo 6

Composição e estrutura molecular

6.1 Estrutura molecular dos polímeros obtidos em plasmas r.f. em C_2H_2 e $C_2H_2 - SF_6$

A Fig. 6.1 mostra espectros de transmissância infravermelha (IV) de filmes poliméricos depositados em plasmas de misturas $C_2H_2-SF_6$ para várias proporções de SF_6 .

As bandas de absorção devido a ligações $C-H$ são proeminentes no espectro do filme preparado com 0% de SF_6 , isto é, 100% de C_2H_2 na alimentação. Observa-se a presença de uma forte absorção em 2930 cm^{-1} devido a modos de esticamentos $C-H$ em grupos CH_2 . Em menores números de onda, são encontrados modos de deformação $C-H$ assimétricos e simétricos associados a grupos CH_3 em 1440 e 1375 cm^{-1} , respectivamente. São encontradas ainda outras absorções, devido aos grupos $C=C$ (1625 cm^{-1}), carbonila CO (1700 cm^{-1}) e hidroxila OH (entre $3600-3200\text{ cm}^{-1}$).

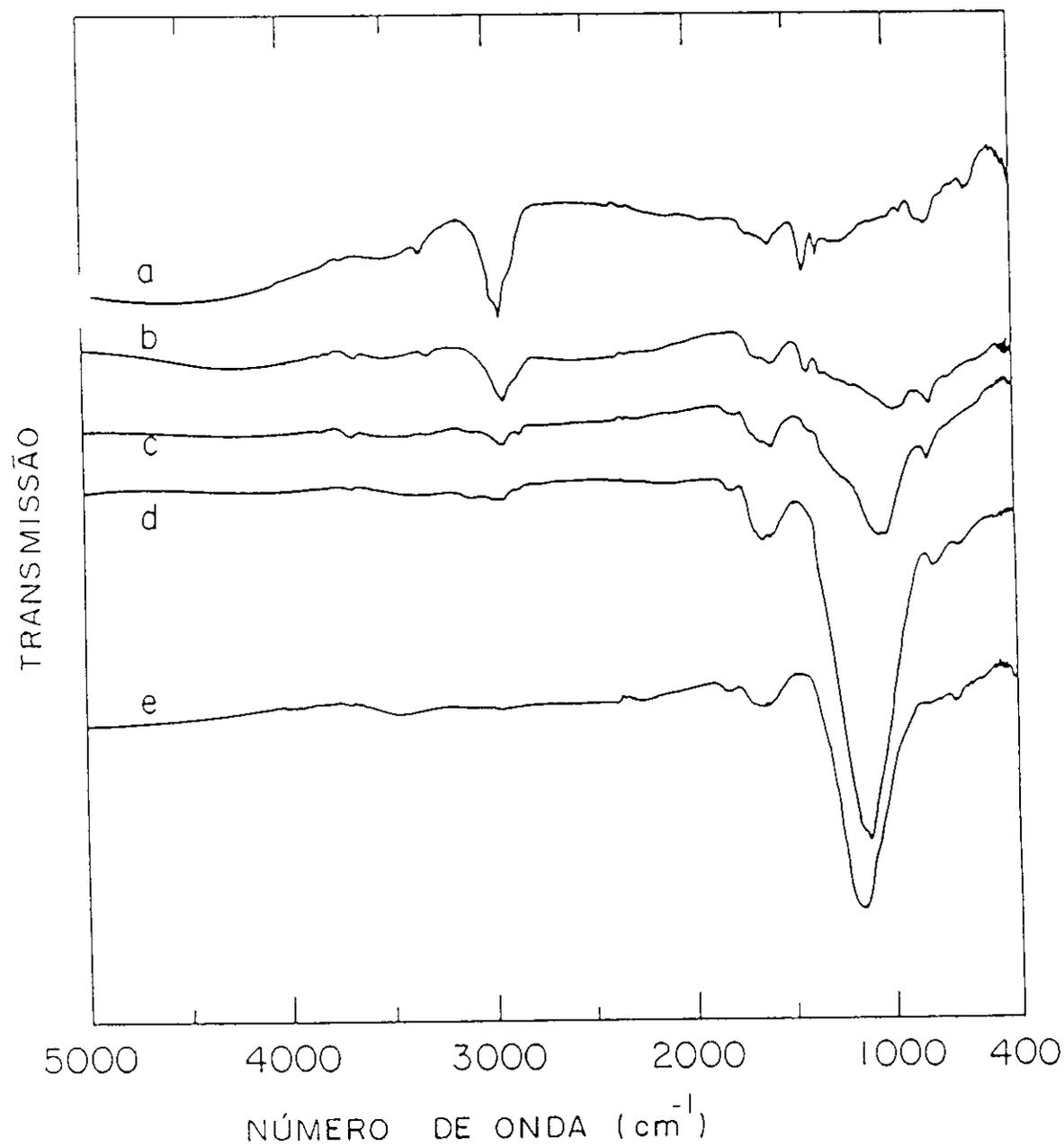


Fig. 6.1: Espectros infravermelhos de polímeros crescidos nas concentrações de (a) 0%; (b) 10%; (c) 20%; (d) 30% e (e) 40% de SF_6 na alimentação da mistura $C_2H_2-SF_6$. Pressão total de 0,2 mbar e potência r.f. de 12 W.

Como mostrado por outros investigadores [67], filmes de acetileno polimerizado a plasma geralmente contém uma grande concentração de radicais livres provenientes do plasma. Logo a existência de grupos carbonila e hidroxila no polímero são provavelmente uma consequência das reações de radicais livres com oxigênio do ambiente ou mesmo proveniente do vapor d'água desorvido das paredes do reator quando aquecidas pelo plasma [35]. O aparecimento de uma banda larga entre $1500-900\text{ cm}^{-1}$ nos espectros IV dos filmes preparados com alimentação de SF_6 , implica na existência de modos de esticamento $C-F$ em grupos CF_2 e CF_3 . Esta banda se torna mais proeminente nos espectros dos filmes provenientes de deposições em ambientes cada vez mais fluorados, pois à medida que é aumentada a alimentação de SF_6 , há mais flúor disponível para se recombinar. Observa-se ainda um deslocamento da banda $C-F$ para números de onda maiores (maior energia) nos espectros IV *b*, *c*, *d* e *e*, respectivamente. Efeito semelhante a este foi observado por outros investigadores [68] e pode ser creditado à mudança de eletronegatividade nas vizinhanças dos grupos CF_3 e CF_2 , devido a maior presença de flúor.

Uma simples inspeção da banda $C-F$ na região $1500 - 900\text{ cm}^{-1}$ e da banda $C-H$ em 2930 cm^{-1} , mostra imediatamente que as ligações $C-F$ e $C-H$ coexistem em diferentes proporções nos filmes poliméricos.

As bandas de absorção correspondentes às ligações de enxofre com carbono, hidrogênio e flúor ocorrem normalmente em números de onda menores que 1000 cm^{-1} . Uma vez que suas intensidades são extremamente fracas torna-se difícil sua observação por espectroscopia infravermelha.

Uma avaliação quantitativa das densidades relativas de ligações $C-H$ (2930 cm^{-1}) e $C-F$ ($1500 - 900\text{ cm}^{-1}$) foi feita através do cálculo da absorção integrada, de acordo com o método de Lanford e Rand [56] descrito no capítulo 3.

A Fig. 6.2 mostra o comportamento das densidades de ligações $C-H$ e $C-F$, obtidas dos espectros infravermelhos da Fig. 6.1, em função da proporção de SF_6 no plasma. Uma inspeção nesta figura mostra que à medida que a proporção de SF_6 na descarga é aumentada, aumenta a quantidade de flúor ligado ao carbono e simultaneamente decrescem as ligações entre carbono e hidrogênio. Para o filme crescido a mais alta proporção de SF_6 , as ligações $C-H$ desaparecem e é observado uma forte densidade de ligações $C-F$ para altos níveis de SF_6 . Isto indica que a quantidade máxima de flúor no filme é obtida quando este é preparado na alimentação de SF_6 próxima de 40%. Medidas sobre densidade de ligações $C-H$ também foram feitas em filmes crescidos em descargas de C_2H_2 . Os resultados são dados nas Figs. 6.3 e 6.4 que mostram respectivamente as densidades $C-H$ em função da pressão e da potência aplicada. Como no caso anterior, foi empregado o método de Lanford e Rand [56].

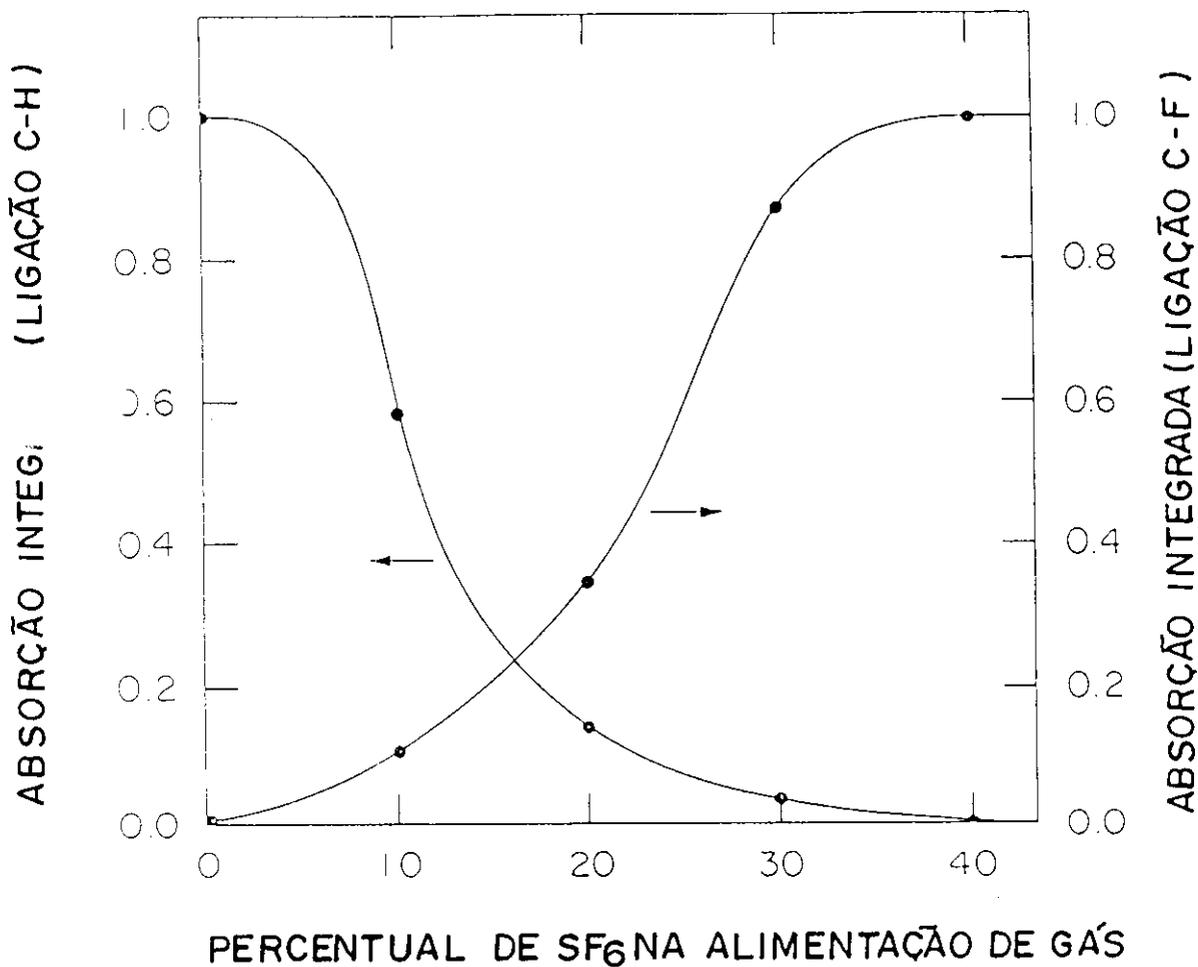


Fig. 6.2: Densidades de ligações $C-F$ e $C-H$ (normalizadas à unidade) em função da proporção de alimentação de SF_6 na preparação dos filmes. Potência r.f. de 12 W.

Observando a Fig. 6.3, constatamos um aumento na densidade de ligações $C-H$ para os filmes depositados em potência fixa e pressão de alimentação variando entre 0,1 e 0,5 mbar. Este aumento apresentado pela densidade de ligações reflete uma mudança de estrutura no filme. De fato, foi visto no Cap. 1 que a pressão e a potência influenciam o processo de deposição. Neste caso, o aumento da pressão propiciou uma maior quantidade de espécies CH no plasma disponíveis para participar do processo de formação do polímero.

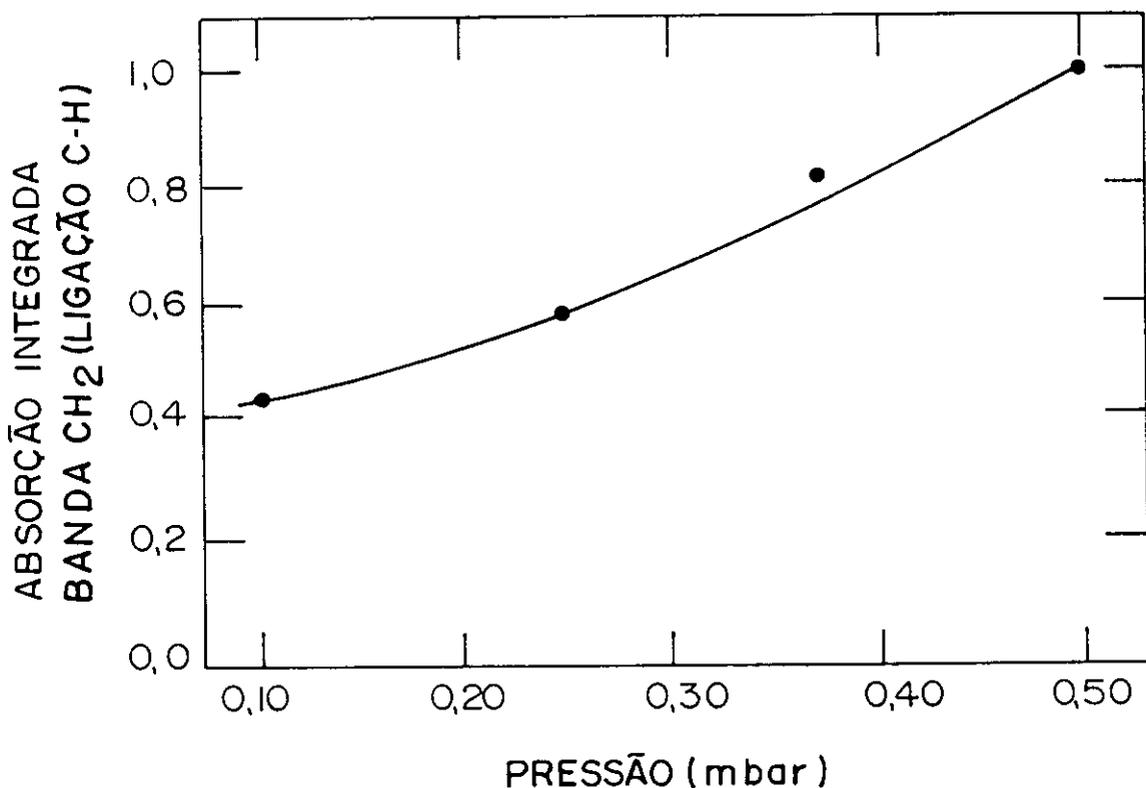


Fig. 6.3: Densidade de ligações $C-H$ (normalizadas à unidade) em função da pressão de C_2H_2 . Potência r.f. de 12 W.

Já na Fig. 6.4, está mostrado um comportamento aproximadamente constante da densidade de ligações $C-H$ no filme, quando este foi preparado em pressão fixa e potência variando entre 4 e 8 W. Após 8 W de potência, foi verificado um declínio na densidade de ligações $C-H$. Novamente isto é um indicativo de mudança de estrutura do material, provocado pela potência de deposição. Aqui a potência pode provocar uma maior recombinação de espécies CH no plasma de forma a diminuir a densidade de ligações no filme e ainda promover impacto de partículas energéticas com a superfície do polímero, diminuindo a densidade de hidrogênio no filme, pois a ligação $C-H$ é mais fraca que a ligação $C-C$.

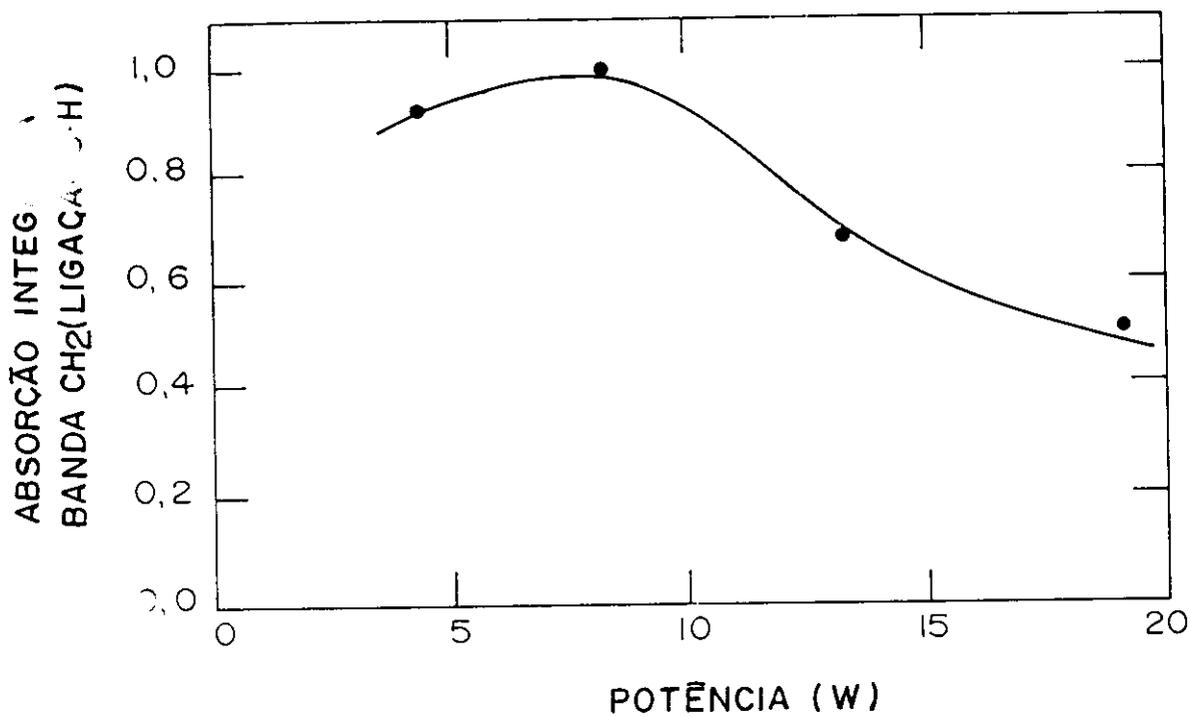


Fig. 6.4: Densidade de ligações $C-H$ (normalizadas à unidade) em função da potência r.f. Pressão de C_2H_2 de 0,2 mbar.

6.2 Composição elemental dos polímeros fluorados

O espectro ESCA de um filme de polímero fluorado, preparado a 10% de SF_6 na mistura $C_2H_2-SF_6$ é mostrado na Fig. 6.5. Os picos mais proeminentes correspondem, a carbono (288 eV), flúor (689 eV), enxofre (230 e 167 eV) e oxigênio (535 eV). A presença de oxigênio nos filmes com $C_2H_2-SF_6$ polimerizado não é inesperada e foi comentada na seção anterior.

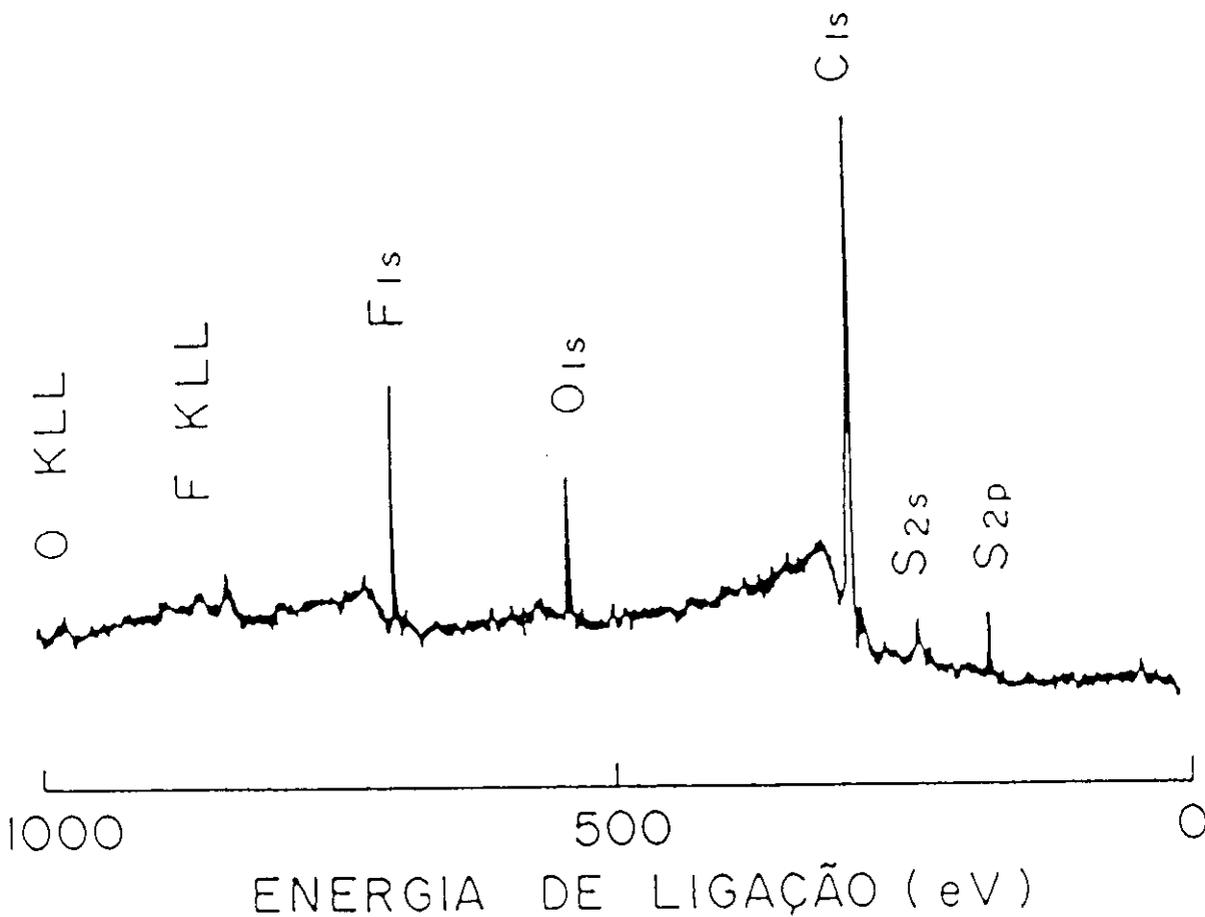


Fig. 6.5: Espectro ESCA para o filme de polímero preparado nas seguintes condições: potência r.f. de 12 W e pressão dos gases de 0,2 mbar. Pressões de C_2H_2 e SF_6 = 0,18 e 0,02 mbar, respectivamente.

Dados quantitativos sobre as razões F/C , S/C e S/F para amostras preparadas a 0, 10 e 40% de SF_6 na alimentação da descarga estão listados na Tabela 6.1. Eles foram calculados a partir de espectros ESCA detalhados no entorno dos picos de flúor, carbono e enxofre pelo método dado no manual de Wagner [69] usando os valores de seção de choque do trabalho de Scofield [70].

Tabela 6.1: Razões das proporções atômicas de flúor, carbono, oxigênio e enxofre para as amostras.

Amostras	% SF_6	F/C	S/C	S/F
1	0	0,074	0	0
2	10	0,190	0,019	0,102
3	40	0,380	0,081	0,213

Como é mostrado na Tabela 6.1., a razão F/C aumenta com o acréscimo na proporção de SF_6 na alimentação do plasma, em concordância com os resultados mostrados na Fig. 6.4. A existência de flúor na amostra preparada a 0% de SF_6 deve ser creditada à contaminação do reator devido a experiências anteriores envolvendo SF_6 .

Através de ESCA foi permitida a detecção de enxofre nos polímeros, cuja a presença não pode ser observada por espectroscopia infravermelha. O hidrogênio não pode ser detectado diretamente por ESCA, porém as ligações entre carbono e hidrogênio foram evidenciadas por infravermelho. Logo estas técnicas são complementares no estudo da estrutura dos filmes poliméricos.

Com o intuito de verificar a presença de nitrogênio nos filmes fluorados, foi preparada uma amostra num plasma de C_2H_2 , SF_6 e 2% de N_2 na pressão total. O

espectro ESCA do filme não revelou o pico do nitrogênio em 398 eV. Também, não foram observadas espécies com ligações entre nitrogênio e os outros elementos através de espectroscopia infravermelha. Este fato favorece a aplicação do nitrogênio como gás actinométrico conforme foi usado no estudo das concentrações de espécies presentes nos plasmas de C_2H_2 e SF_6 .

6.3 Composição dos polímeros preparados por descargas de corrente contínua em C_2H_2 e C_2H_2-Ar

Está mostrado na Fig. 6.6 um conjunto de espectros de transmissão infravermelha de filmes depositados em plasmas de corrente contínua de C_2H_2 e C_2H_2-Ar em diferentes tensões de catodo.

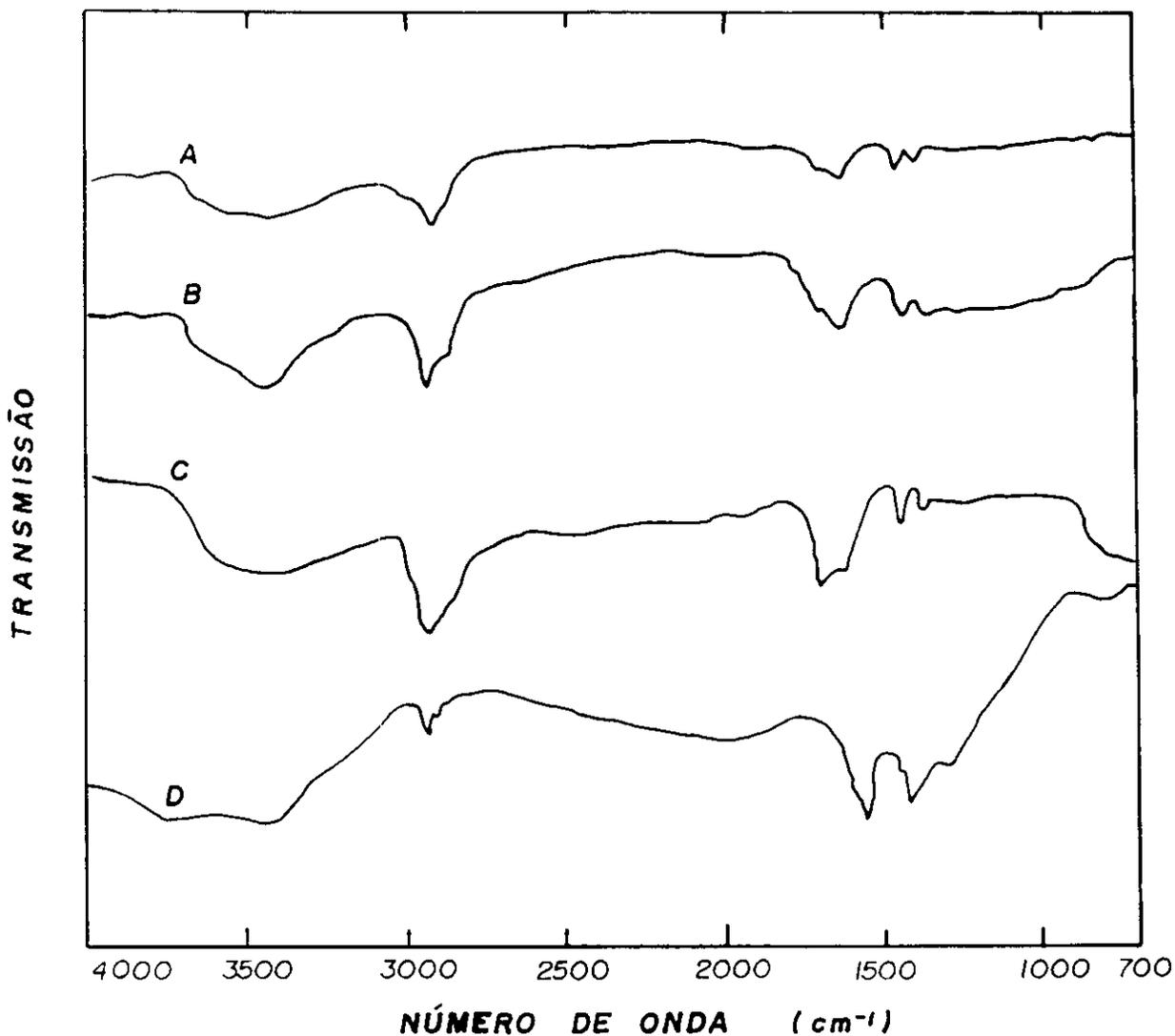


Fig. 6.6: Espectros infravermelhos de polímeros AD e AAD. Condições de preparação: (A) Filme AD, $V_c = 700$ V, $P = 0,13$ mbar; (B) AD, $V_c = 3100$ V, $P = 0,13$ mbar; (C) AAD, $V_c = 700$ V, $P_{C_2H_2} = 0,01$ mbar, $P_{Ar} = 0,08$ mbar; e (D) AAD, $V_c = 3100$ V, $P_{C_2H_2} = 0,01$ mbar, $P_{Ar} = 0,08$ mbar.

As absorções infravermelhas características dos filmes da Fig. 6.6 estão listadas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Bandas de absorção IV para os polímeros da Fig. 6.6.

Banda de absorção (cm^{-1})	identificação
3600 - 3200	esticamento $O-H$
3504	esticamento $C-H$ em $\equiv C-H$
2950	esticamento $C-H$ em grupos CH_3
2930	esticamento $C-H$ em grupos CH_2
2866	esticamento $C-H$ em grupos CH_3
1700 - 1600	esticamento $C=O$
1625	esticamento $C=C$ em $=C-H$
1550	esticamento $C=C$ aromático
1385	esticamento $C=C$ aromático
1440	deformação assimétrica $C-H$ em CH_3
1375	deformação simétrica $C-H$ em CH_3
975	deformação $C-H$ fora do plano $CH=CH$

Os filmes preparados em descargas de C_2H_2 (filmes AD) nos valores de tensão de 700 e 3100 V, assim como os filmes preparados em descargas de C_2H_2-Ar (filmes AAD em 700 V apresentam estrutura polimérica, o que pode ser visto nos espectros A, B e C da Fig. 6.6 através das absorções correspondentes ao esticamento $C-H$ em 2930 cm^{-1} e deformações assimétrica e simétrica nos grupos CH_3 em 1440 e 1375 cm^{-1} , respectivamente. Observa-se, no entanto, que o espectro D, correspondente ao filme preparado por AAD em 3100 V distoa dos demais, isto é, apresenta uma estrutura completamente diferente. Esta estrutura é revelada pelas bandas em 1550 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} correspondentes às vibrações de esticamento em anéis aromáticos, denotando estruturas gráficas [71, 72, 73]. Inspeccionando ainda o espectro D do

filme AAD em 3100 V, observa-se a presença de vibrações $C-H$ em 2930 cm^{-1} encontrada nos espectros dos filmes AD e AAD a 700 V, característica de estrutura polimérica. Assim, o espectro do filme AAD preparado em 3100 V sugere um filme de estrutura composta, contendo uma fase polimérica e uma fase gráfica. Estruturas apresentando espectros infravermelhos com mesmas formas do espectro dos filmes AAD - 3100 V, têm sido obtidos em filmes orgânicos provenientes de plasmas de hidrocarbonetos e posteriormente tratados termicamente [19, 30].

Foi utilizado o método da absorção integrada (Lanford e Rand [56] antes descrito) para se determinar a densidade de ligações $C-H$ em função da tensão de catodo em filmes preparados por AD e AAD. Os resultados são dados na Fig. 6.7. Em ambos os tipos de filme, observa-se que a quantidade de hidrogênio decresce muito rapidamente quando se aumenta a tensão do catodo. Para qualquer valor de tensão de catodo, o filme AAD é menos hidrogenado que o filme AD.

Para justificar as diferenças estruturais entre os filmes AD e AAD bem como a diminuição de hidrogênio enquanto a tensão de catodo V_c é aumentada, deve-se ressaltar que vários processos energéticos que ocorrem enquanto o filme é crescido podem afetar drasticamente a sua composição e as suas propriedades.

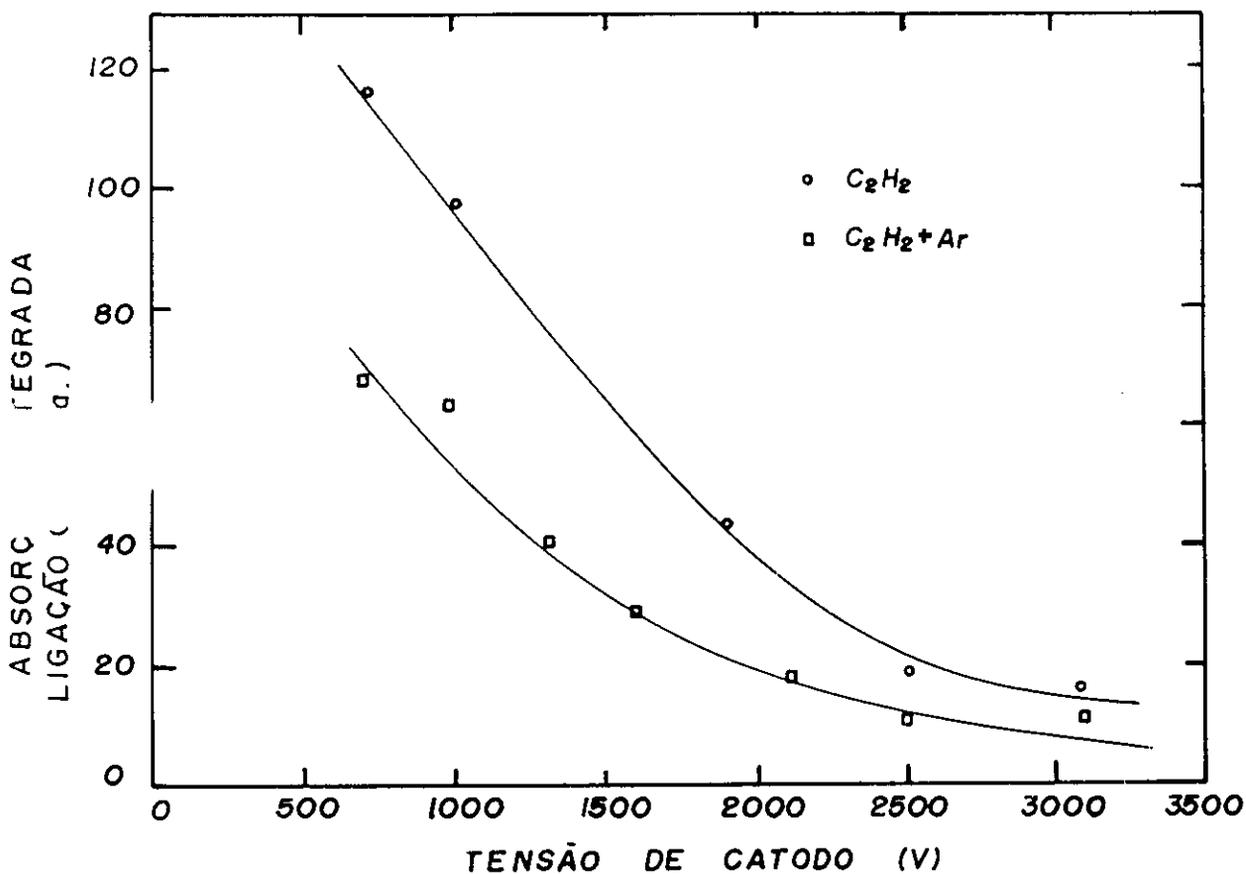


Fig. 6.7: Quantidade de hidrogênio (unidades arbitrárias) em função da tensão de catodo. Pressão de preparação dos filmes: Filme AD, $P_{C_2H_2} = 0,13$ mbar; Filme AAD, $P_{C_2H_2+Ar} = 0,09$ mbar ($C_2H_2 = 0,01$ mbar e $Ar = 0,08$ mbar).

Durante a deposição, o filme sofre um contínuo bombardeamento de partículas neutras, íons e elétrons. Desde que o substrato esteja a um potencial menor que o potencial do plasma, os íons positivos da descarga podem atingir o filme em crescimento a uma energia cinética máxima dada por $E_k = qV_p$, onde q é a carga do íon e V_p o potencial do plasma. Para uma voltagem de catodo entre 1 e 3 kV é possível um bombardeamento apreciável na superfície do filme em crescimento, o qual decorre de valores de potencial do plasma relativamente altos. Assim, pode-se esperar sputtering preferencial de hidrogênio através do bombardeamento de íons de argônio no decorrer do crescimento do filme, uma vez que a probabilidade de sputtering de átomos de hidrogênio nos polímeros é bem maior que a de átomos de carbono, já que a energia de ligação $C-H$ (81 Kcal/mol) é menor que a da ligação $C-C$ (144 Kcal/mol) [19]. Logo, átomos de hidrogênio são preferencialmente arrancados e átomos de carbono se acumulam no substrato. Este tipo de mecanismo tem sido proposto para explicar a baixa quantidade de hidrogênio dos filmes tipo diamante, depositados em substratos polarizados negativamente em plasmas de gases orgânicos [30].

Além de argônio, outros íons da descarga tais como $C_2H_2^+$, C_2H^+ , CH^+ são capazes de quebrar ligações carbono-hidrogênio, também por sputtering, causando liberação de hidrogênio do filme. Desta forma, pode-se atribuir a este mecanismo, a de-hidrogenação dos filmes AD quando se aumenta V_c , já que não existem íons de argônio na descarga.

Enquanto a baixa quantidade de hidrogênio dos filmes obtidos a altas voltagens de catodo pode ser interpretada por efeitos de sputtering e fragmentação, outro me-

canismo pode ser responsável pela formação da estrutura grafítica observada no filme AAD obtido a 3100 V. Vários autores [74, 75, 76, 77] buscam explicar a formação de estruturas metaestáveis em filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados em tensões negativas, propondo a ocorrência de altas pressões locais e temperaturas locais na superfície do filme, no instante do impacto de um íon energético. Como um exemplo, para íons com energia de 100 eV, são atingidas pressões de 10^{10} Pa e temperaturas de 3800 K em regiões de alguns nanômetros de diâmetro do filme. O fato de que os filmes AD preparados em 3100 V não apresentarem uma estrutura grafítica provavelmente se deve à natureza dos íons da descarga de acetileno, cujos momentos não são grandes ao ponto de promover as temperaturas e pressões localizadas que são necessárias para promover grafitização.

Finalmente, descreveremos mais um efeito que também pode contribuir para o decréscimo de hidrogênio nos filmes quando se aumenta a tensão de catodo. Durante o processo de polimerização é muito comum a formação de uma camada de carbono sobre a superfície do catodo de um sistema diodo [78, 79, 80]. Assim, átomos de carbono podem ser ejetados da superfície do catodo via um processo de sputtering provocado pelos íons mais energéticos da descarga e co-depositarem com o filme de polímero no anodo. Este efeito será tão mais acentuado quanto maior for a tensão de catodo. Logo, tanto o bombardeamento da superfície do filme pelos íons mais pesados da descarga, quanto a chegada de átomos de carbono proveniente do material polimérico do catodo, podem contribuir para o aumento da razão C/H no filme.

6.4 Estrutura molecular do HMDS polimerizado

O espectro infravermelho mostrado na Fig. 6.8 correspondente a um filme preparado a 0,15 mbar e 22 W, é típico dos espectros dos filmes obtidos na polimerização do HMDS em nosso sistema de rádio-frequência.

As bandas de absorção do espectro infravermelho mostradas na Fig. 6.8, também encontradas por outros investigadores em amostras preparadas sob outras condições [81], estão listadas na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Vibrações moleculares do HMDS polimerizado.

Bandas de absorção (cm^{-1})	Identificação
2960	esticamento $C-H$ em grupos CH_3
2900	esticamento $C-H$ em grupos CH_2
2150 - 2100	esticamento $Si-H$
1408	deformação assimétrica $C-H$ em grupos $Si-CH_2$
1260	deformação simétrica $C-H$ em grupos $Si-CH_3$
1200 - 1000	esticamentos $Si-O-Si$, $Si-O-C$
840	deformação simétrica $C-H$ em $Si-CH_2$
796	deformação assimétrica $C-H$ em $Si-CH_2$
686	deformação $C-H$ em grupos CH_3

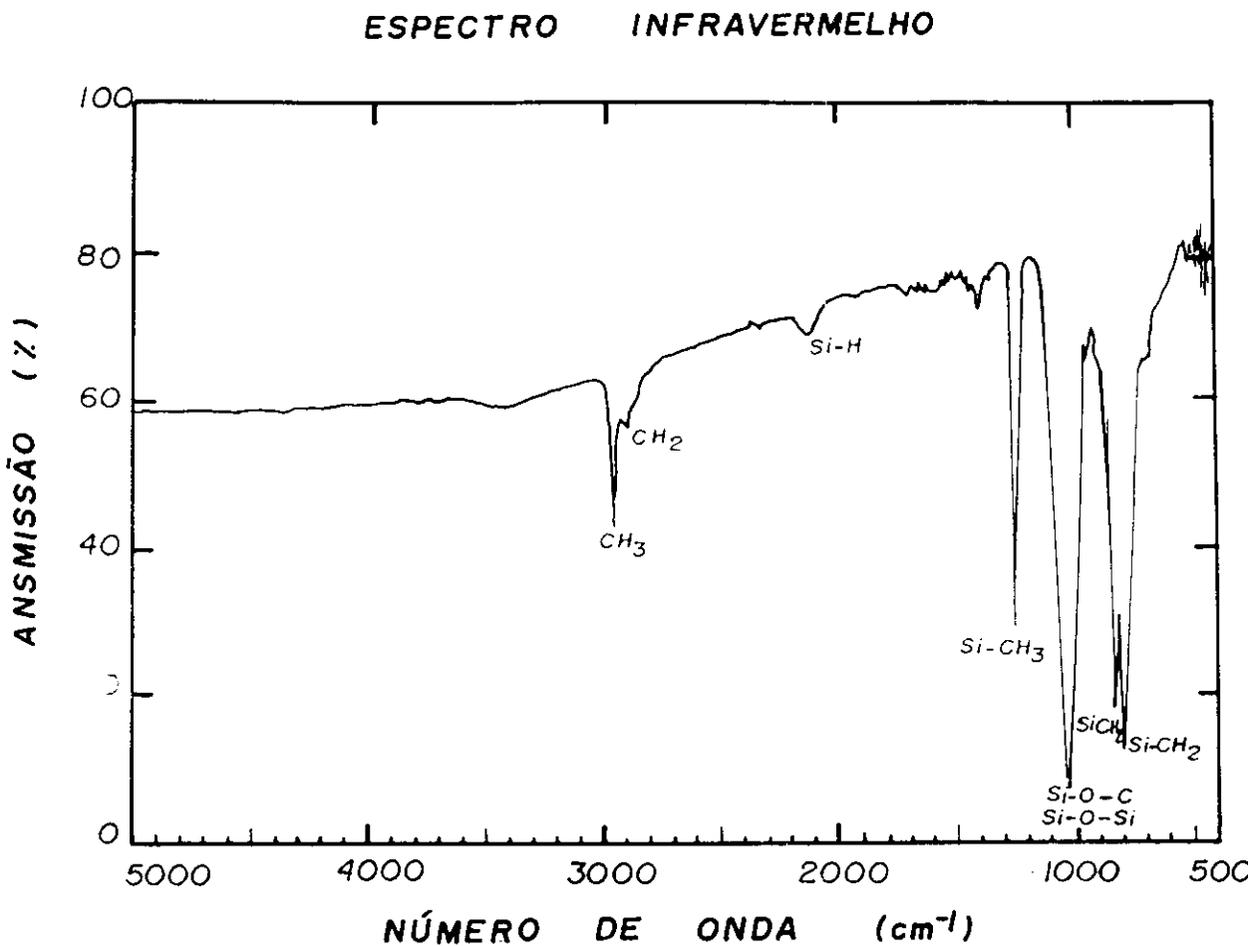


Fig. 6.8: Espectro infravermelho típico de amostras polimerizadas no plasma de HMDS. Pressão de 0,15 mbar e potência r.f. de 22 W.

Conforme explicado anteriormente, o HMDS é um líquido cujo espectro IV é mostrado na Fig. 6.9. A comparação entre os espectros infravermelho do polímero e do líquido revela que o polímero preserva os grupos funcionais do HMDS e ainda tem na sua estrutura a ligação $Si-H$ a qual não existe na molécula do monômero dado pela estrutura mostrada no Cap. 5.

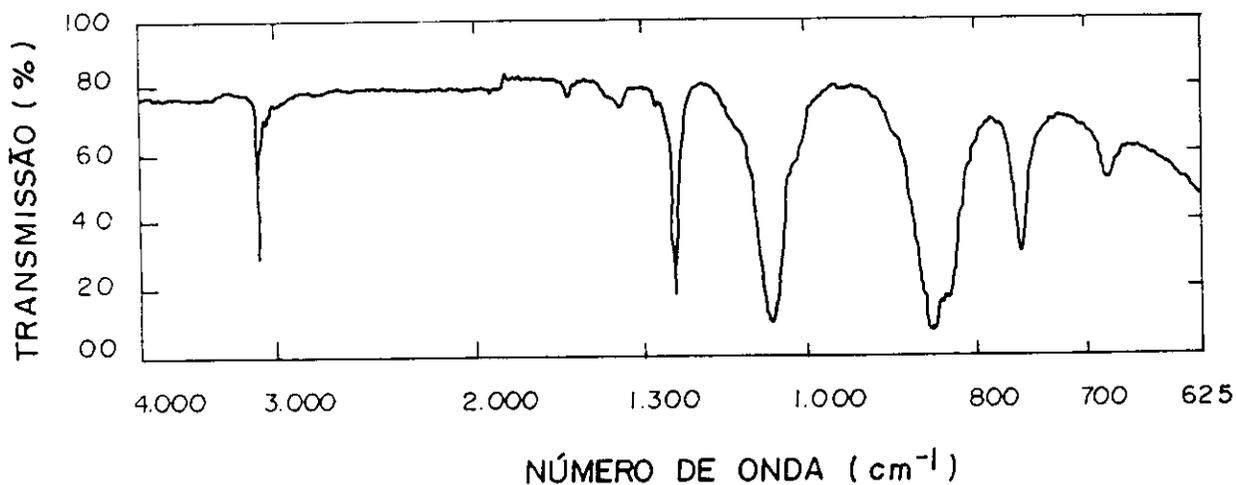


Fig. 6.9: Espectro infravermelho do HMDS na forma líquida [82].

Como as moléculas de HMDS sofrem uma intensa fragmentação no plasma, a presença da ligação $Si-H$ no polímero é creditada à recombinações de fragmentos

moleculares contendo silício e hidrogênio.

Numa série de amostras preparadas entre 6 e 34 W de potência, as bandas de absorção infravermelha características mantiveram-se nas mesmas posições. Todavia, a densidade de ligações que dão origem à absorção de bandas são modificadas com a potência. Algumas ligações têm sua densidade aumentada, enquanto outras são diminuídas. As Figs. 6.10, 6.11 e 6.12 mostram a densidade de ligações $Si-O-Si$, $Si-O-C$, $C-H$ em $Si-CH_3$, $Si-H$ e $C-H$ nos grupos CH_2 e CH_3 em função da potência r.f., calculadas com o método da absorção integrada, descrito no capítulo 3.

Na Fig. 6.10 observamos um aumento da densidade de ligações $Si-O-Si$ e $Si-O-C$ no polímero quando a potência cresce de 6 para 34 W. As bandas associadas a $Si-O-Si$ e $Si-O-C$ vibram no mesmo intervalo de energia. Elas não foram decompostas, no entanto, parece razoável supor um aumento nas ligações $Si-O-C$ no polímero como consequência de recombinações entre Si , O e C a potências mais elevadas provenientes da fragmentação do HMDS, tornando o polímero mais ramificado.

Na Fig. 6.11, notamos um acréscimo nas ligações $Si-H$ bem como um decréscimo de ligações $C-H$ associadas à banda $Si-CH_3$, quando a potência de preparação dos filmes é aumentada de 6 para 34 W. Provavelmente as ligações $Si-H$ aumentam em função de uma maior taxa de recombinação de espécies contendo silício e hidrogênio. Por outro lado, o declínio nas ligações $C-H$ associadas a $Si-CH_3$ se deve à grande fragmentação da molécula e propiciar a diminuição de grupos terminais ligando silício a CH_3 no polímero.

Por último, o declínio nas ligações $C-H$ associadas a grupos CH_3 e o acréscimo

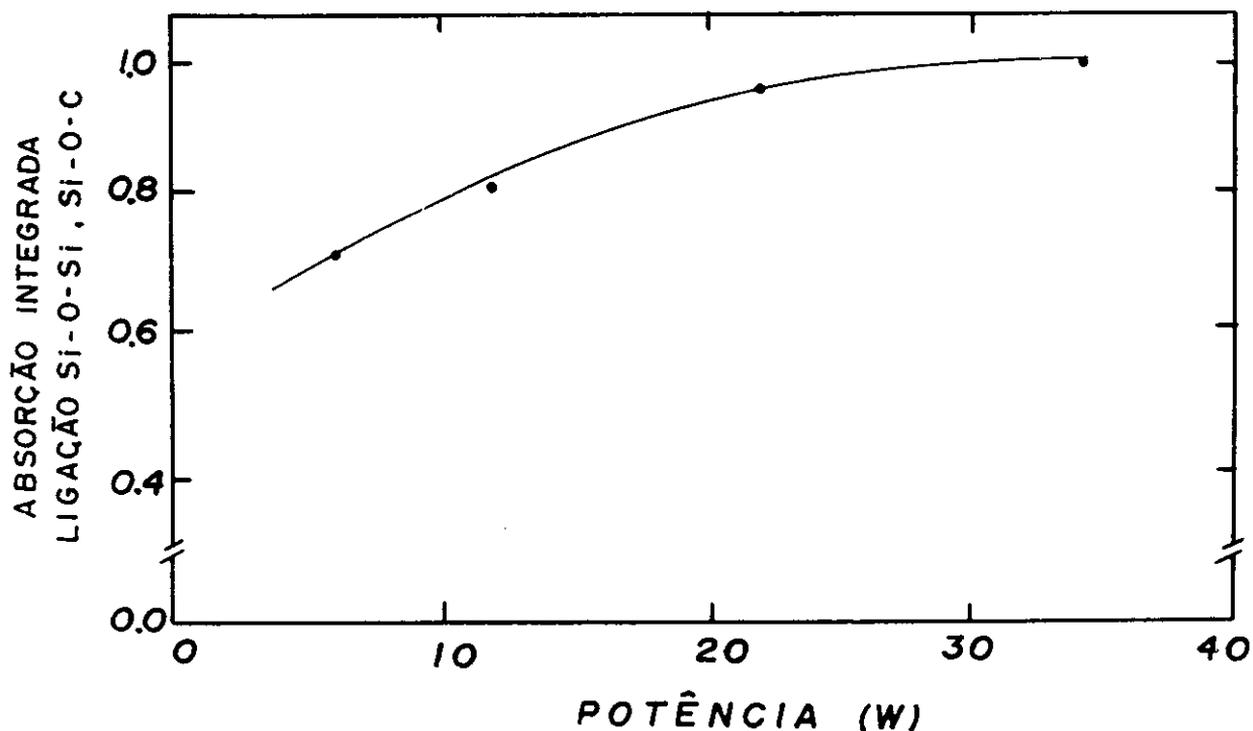


Fig. 6.10: Densidade de ligações $Si-O-Si$ e $Si-O-C$ (normalizadas à unidade) em função da potência r.f. de deposição. Pressão de HMDS de 0,15 mbar.

nas ligações $C-H$ associadas a grupos CH_2 mostrados na Fig. 6.12 pode ser associado a um polímero com menos grupos terminais CH_3 quando processado em potências mais elevadas.

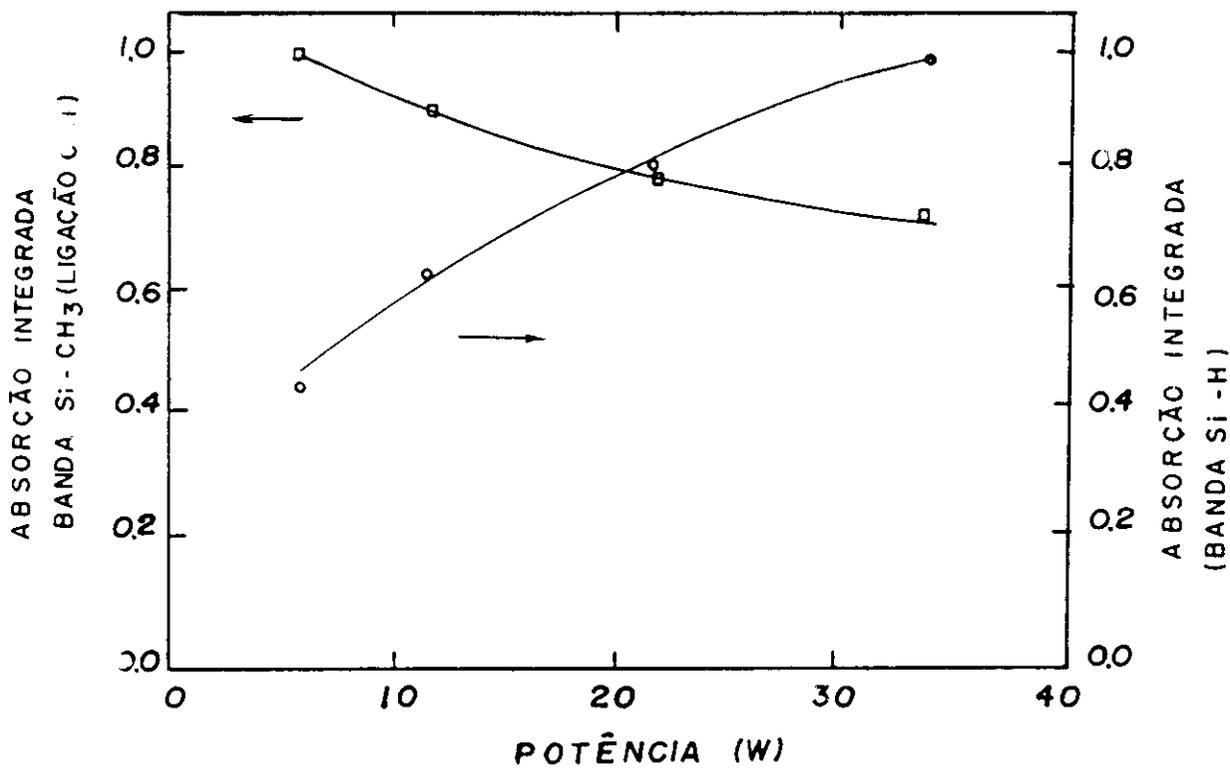


Fig. 6.11: Densidade de ligações $Si-H$ e $C-H$ (normalizadas à unidade) em função da potência r.f. de deposição. Pressão de HMDS de 0,15 mbar.

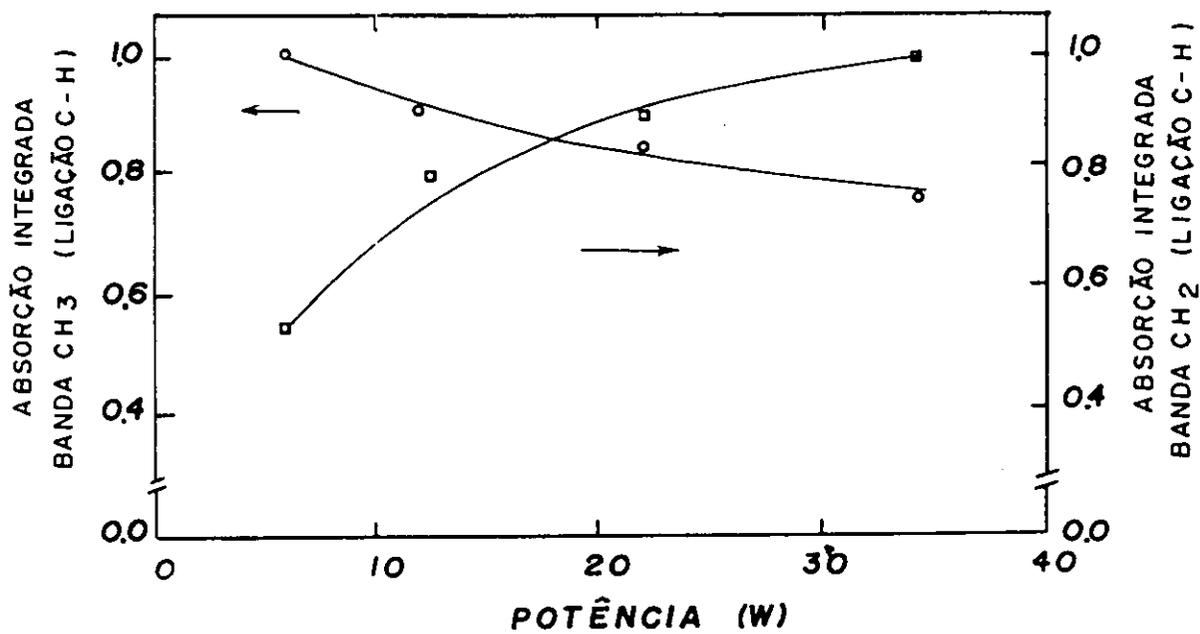


Fig. 6.12: Densidade de ligações C-H associadas a grupos CH₃ e CH₂ (normalizadas à unidade) em função da potência r.f. Pressão de HMDS de 0,15 mbar.

Capítulo 7

Correlação entre espécies presentes nas descargas, estrutura molecular e taxa de deposição dos filmes

7.1 Filmes preparados na descarga de $C_2H_2-SF_6$

Comparando-se os dados das Figs. 5.2 e 6.3 (ver índice de figuras), tem-se uma forte correlação entre a quantidade de flúor dos filmes e as concentrações das espécies CF e CF_2 no plasma. Ambas aumentam com acréscimos nos níveis de SF_6 na descarga. De fato, as espécies CF e CF_2 têm sido consideradas como as unidades elementares (blocos) formadoras de polímeros fluorados depositados a plasma [20]. Correlacionando-se a quantidade de flúor existente no polímero e a concentração das espécies CF e CF_2 na descarga, podemos sugerir que as reações na fase gasosa entre espécies contendo carbono e as espécies contendo flúor, desempenham um papel fundamental na formação do polímero. Por outro lado, há a possibilidade de ocorrer outras reações com a superfície do polímero, particularmente devidas ao ataque de flúor atômico.

Mesmo em altos níveis de SF_6 (em torno de 40%) no plasma, observa-se uma

grande concentração de CH na descarga (Fig. 5.2). Assumindo-se que espécies CH são continuamente fixadas no filme durante seu crescimento, assim como CF e CF_2 , pode-se justificar a pequena quantidade de hidrogênio nos polímeros mais fluorados, como associada a uma retirada preferencial de átomos de hidrogênio da superfície do filme através do impacto de elétrons provenientes do plasma. Estes átomos de hidrogênio, ao serem retirados, podem deixar sítios ativos na superfície do filme, e estes sítios são ocupados por outras espécies da descarga, particularmente, átomos de flúor.

Está mostrada na Fig. 7.1 a taxa de deposição dos polímeros preparados em descargas de $C_2H_2-SF_6$, em função da proporção de SF_6 na alimentação. Observa-se nesta Figura que C_2H_2 puro polimeriza rapidamente a uma taxa de 1750 Å/min. Para níveis acima de 40% de SF_6 a taxa de deposição se torna muito pequena, provavelmente devido a efeitos de *etching* de flúor atômico do plasma, e não há deposição do polímero quando a descarga é alimentada a níveis de SF_6 superiores a 50%. Contudo, para a alimentação entre 0 e 35% de SF_6 a taxa de deposição é maior que a de C_2H_2 puro.

Devemos lembrar que a taxa de deposição de um polímero é o resultado da competição entre polimerização e ablação. Em descargas de $C_2H_2-SF_6$, o mecanismo de *etching* é particularmente ativo, devido à presença de flúor atômico.

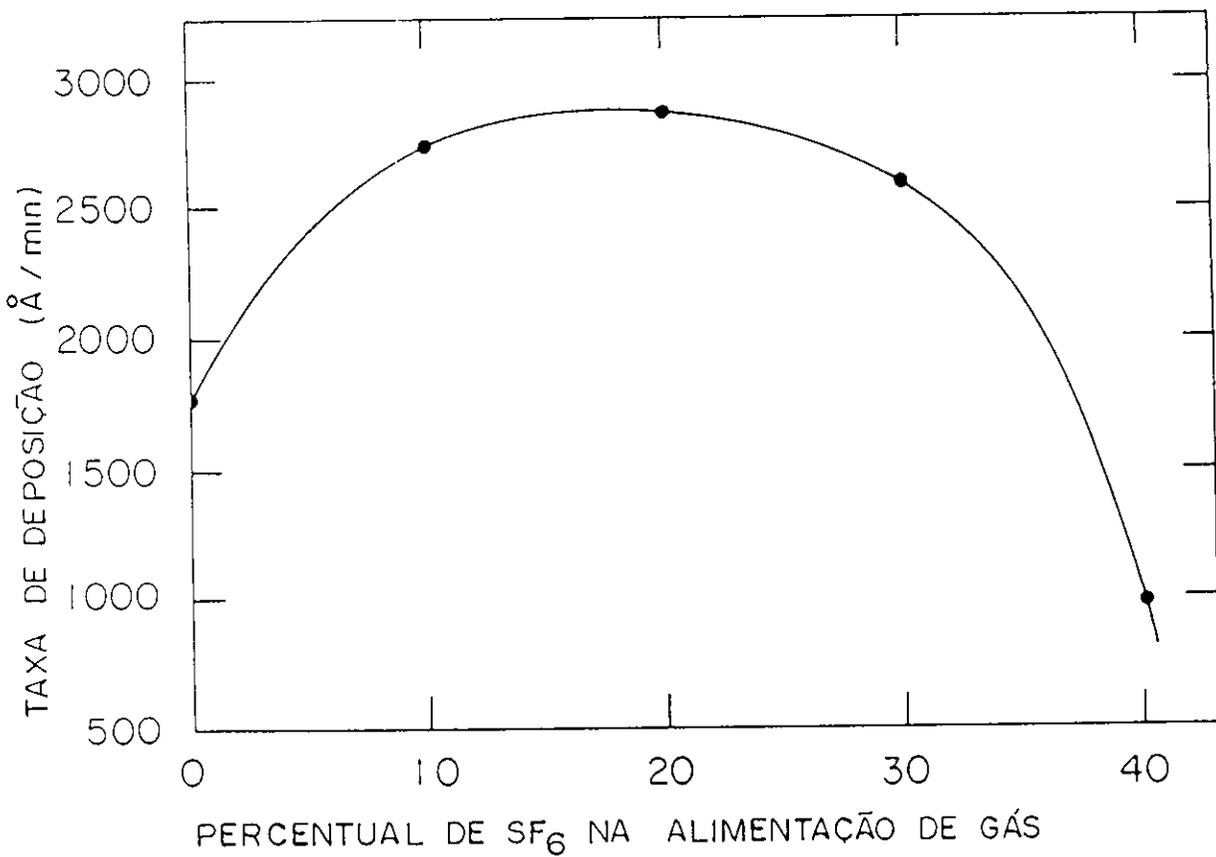


Fig. 7.1: Taxa de deposição em função da proporção de SF_6 na limentação. Filmes depositados na pressão total de 0,2 mbar e potência r.f. de 12 W.

Para interpretar os resultados da Fig. 7.1 deve ser lembrado que os elétrons no plasma, além de contribuírem na geração dos blocos formadores do polímero e das espécies corrosivas via colisões na fase gasosa, podem também produzir sítios ativos via colisões com a superfície do polímero durante o seu crescimento. D'Agostino *et al.* [20, 21, 83] propuseram um modelo aplicável no crescimento de filmes poliméricos (modelo do crescimento ativado, AGM). Neste modelo é levado em consideração a interação da descarga com o filme em crescimento, através de um contínuo bombardeamento de partículas energéticas da descarga sobre a superfície do polímero, gerando sítios ativos e mudanças estruturais no filme. O bombardeamento pode ser devido a partículas energéticas tais como elétrons e íons positivos e negativos. Os sítios ativos criados na superfície do filme são provenientes da quebra de ligações e/ou através de excitação de átomos ligados à superfície polimérica. Logo, o filme cresce mediante as reações destes sítios ativos com as espécies químicas existentes na descarga.

Para baixos níveis de SF_6 os efeitos de ablação são pequenos e o aumento na taxa de deposição pode ser atribuído a um acréscimo na concentração dos blocos elementares formadores do polímero e/ou a um aumento na ativação do filme provocado por um aumento da energia cinética média dos elétrons a maiores proporções de SF_6 .

Da Fig. 5.3 pode ser inferido que a ablação do filme polimérico devido a *etching* por átomos de flúor cresce com a proporção de SF_6 e atinge um máximo próximo de 25% de SF_6 na alimentação. Por outro lado, a Fig. 5.2 mostra que as espécies de CF e CF_2 aumentam continuamente com a adição de SF_6 . Então, o fato da taxa de deposição não aumentar para níveis de SF_6 maiores que 28%, exibindo em

vez disto um abrupto decréscimo, pode imediatamente ser explicado como devido ao decréscimo na densidade dos elétrons com uma energia suficientemente grande para promover a ativação dos sítios do polímero [62].

7.2 Filmes preparados na descarga de C_2H_2

Esta seção trata da correlação entre a concentração da espécie CH no plasma de C_2H_2 , da quantidade de hidrogênio no polímero (densidade de ligações $C-H$) e da taxa de deposição do filme.

Os dados das Figs. 5.6 e 6.3 mostram uma forte correlação entre a concentração da espécie CH na descarga e a quantidade de hidrogênio no polímero. Ambas aumentam quando a pressão é aumentada.

A Fig. 7.2 mostra a taxa de deposição do polímero em função da pressão de C_2H_2 no sistema. Observa-se nesta Fig. que a taxa de polimerização é multiplicada por um fator 7 quando a pressão de C_2H_2 sobe de 0,1 para 0,25 mbar.

Para interpretar estes resultados, deve-se lembrar que os elétrons no plasma são responsáveis pela fragmentação das moléculas de C_2H_2 e contribuem na formação de várias espécies, entre elas a espécie CH , cuja concentração no plasma apresenta um comportamento similar ao da taxa de deposição do polímero, isto é, também aumenta com o aumento da proporção de SF_6 na descarga. Isto sugere fortemente que a espécie CH no plasma seja a principal precursora na formação do polímero, pois maiores concentrações de CH na descarga estão associadas a maiores taxas de deposição do polímero. Em outras palavras, esses resultados indicam que a espécie

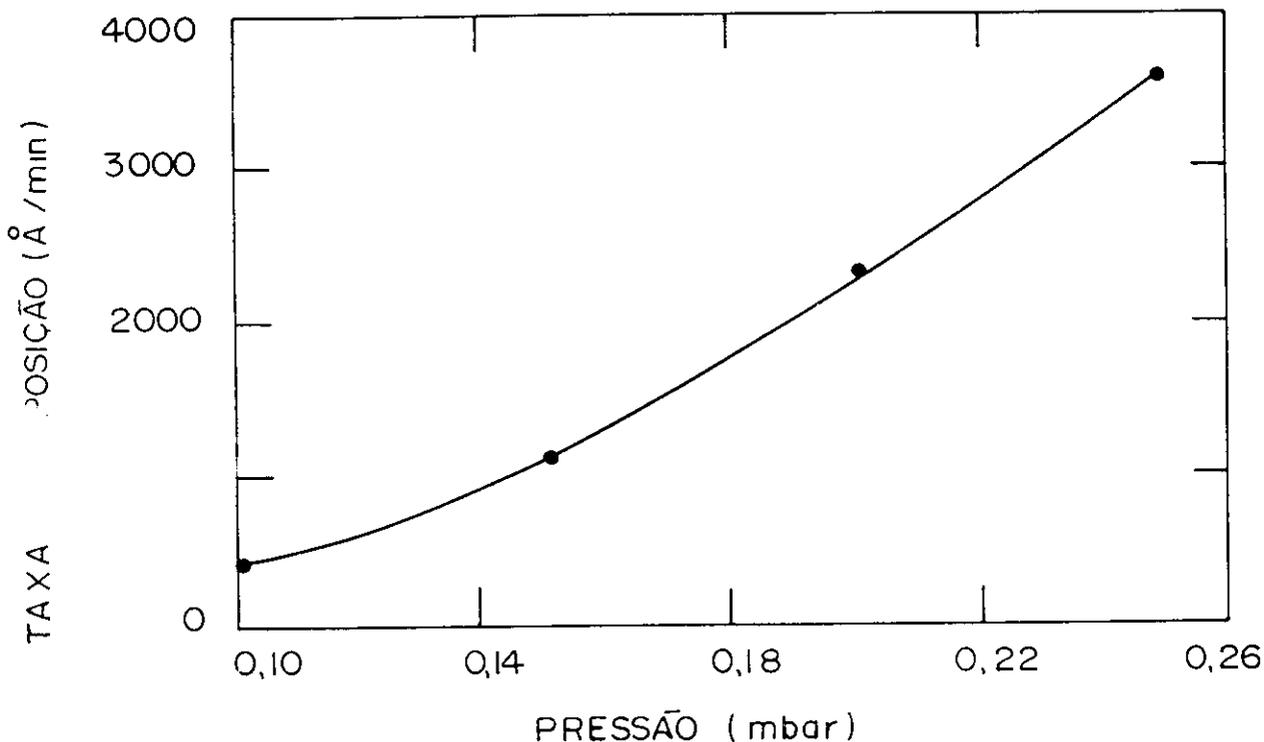


Fig. 7.2: Taxa de deposição em função da pressão de C_2H_2 . Filmes preparados na potência r.f. de 12 W.

CH seja a unidade elementar na formação do filme.

Já nas curvas mostradas nas Figs. 5.7 e 6.4 observa-se um comportamento similar entre a concentração da espécie CH no plasma e a quantidade de hidrogênio (medida em função da densidade de ligações $C-H$) no filme, tomados em função da potência. As curvas representativas da concentração CH e da densidade de ligações $C-H$ apresentaram um comportamento ascendente entre 4 e 8 W de potência, atingindo um máximo em torno de 8 W, e a partir deste ponto as curvas apresentaram um

declínio.

A Fig. 7.3 mostra a taxa de deposição em função da potência para o filme polimérico depositado na descarga de C_2H_2 . Inspeccionando esta Fig., observa-se um rápido aumento da taxa de deposição entre 0 e 8 W, onde ela sobe de 500 para aproximadamente 3500 Å/min e a partir de 8 W ela começa a declinar, atingindo um valor próximo de 2300 Å/min em 15 W de potência.

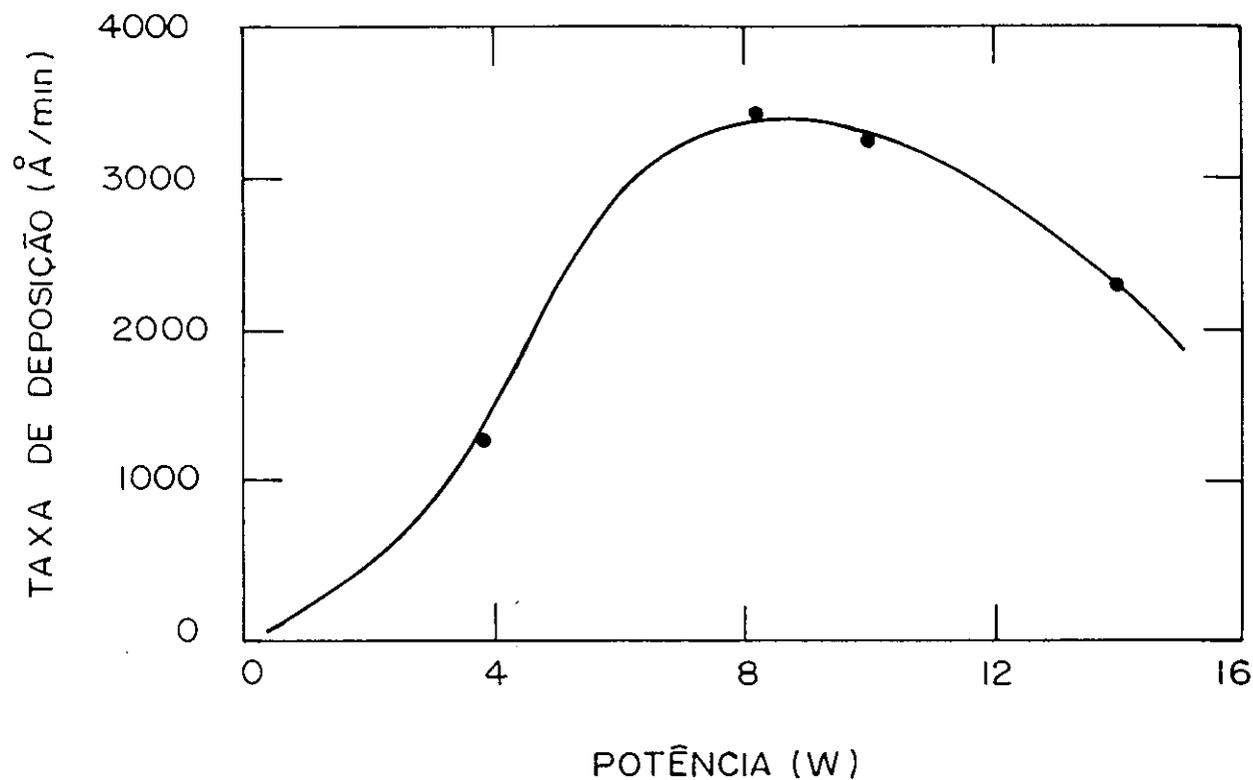


Fig. 7.3: Taxa de deposição em função da potência r.f. aplicada. Filmes preparados na pressão de 0,2 mbar.

Comparando as Figs. 5.7, 6.4 e 7.3, vemos que existe uma forte correlação entre elas. Todas elas apresentam um máximo comum (em torno de 8 W) o que mais uma vez corrobora a hipótese de que os filmes crescem pela incorporação das unidades elementares CH .

7.3 Filmes preparados na descarga de HMDS

Ao se comparar as concentrações das espécies presentes na descarga do HMDS com as densidades de ligações que compõem a estrutura do polímero algumas conclusões podem ser tiradas. A partir das Figs. 5.11 e 6.11, podemos concluir que os filmes produzidos num plasma contendo maior concentração de espécies SiH apresenta na sua estrutura uma maior quantidade de ligações $Si-H$. Da mesma forma, à medida que a concentração da espécie CO (mostrada na fig 5.10) cresce no plasma, em potências mais elevadas, é também observado um acréscimo na densidade de ligações $Si-O-C$ e $Si-O-Si$ no filme, conforme o resultado visto na Fig. 6.10.

A Fig. 7.4 mostra a taxa de deposição do HMDS polimerizado tomada em função da potência r.f. de alimentação. Observa-se nesta Fig. que o polímero deposita mais rapidamente quando se aumenta a potência de 5 para 35 W. Pode-se atribuir o aumento na taxa de deposição, assim como na concentração das espécies SiH , CO , H e CH como sendo devido à maior *atividade do plasma* em potências mais elevadas. Um plasma mais ativo evidentemente favorece o crescimento do filme através dos mecanismos de crescimento ativado já discutidos.

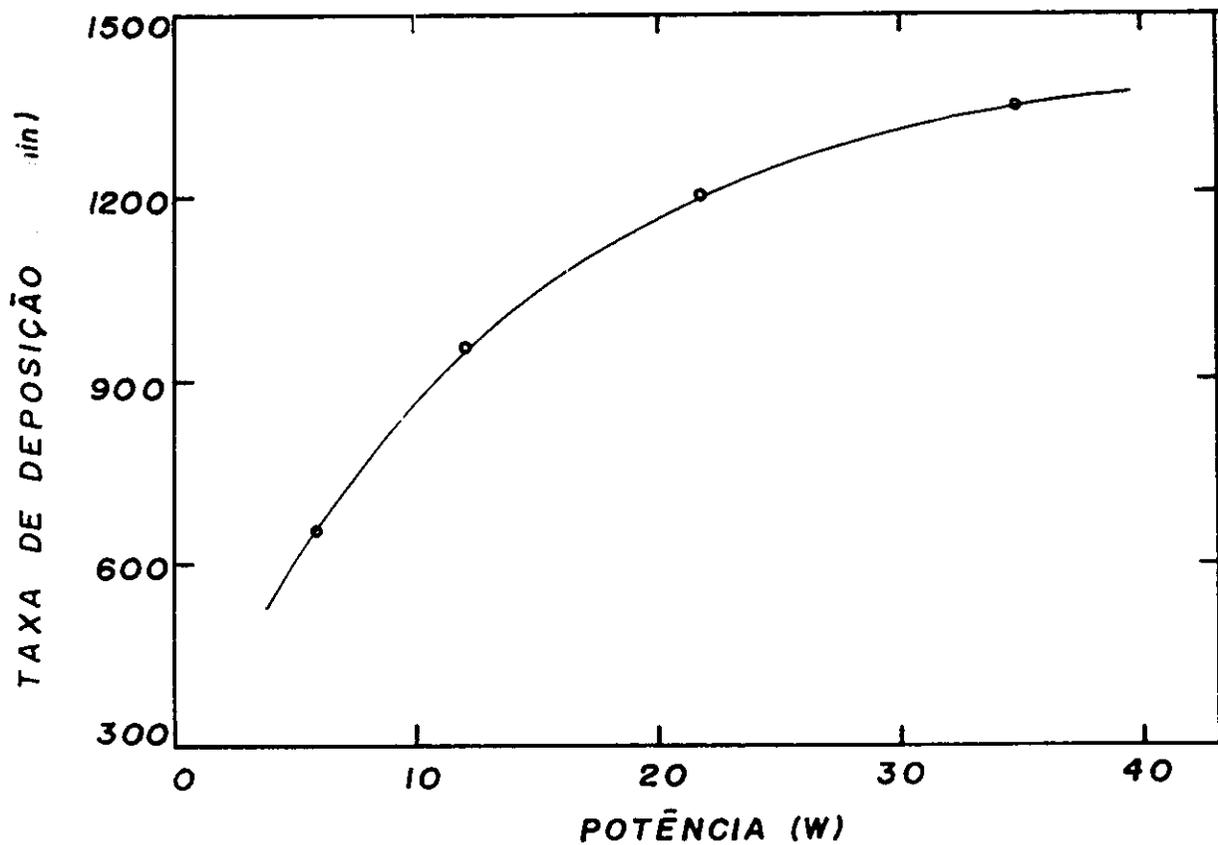


Fig. 7.4: Taxa de deposição do HMDS polimerizado em função da potência r.f. Filmes depositados na pressão de HMDS de 0,15 mbar.

Capítulo 8

Propriedades Ópticas

Neste capítulo serão estudadas as propriedades ópticas dos filmes preparados em descargas de r.f. em C_2H_2 , $C_2H_2-SF_6$ e HMDS e em descargas d.c. em C_2H_2 e C_2H_2-Ar . A primeira discussão será feita sobre o índice de refração, n , seguida da função dielétrica e do coeficiente de absorção, α , a partir do qual será definido o gap óptico, E_g .

Tanto os filmes preparados por r.f. quanto por d.c. apresentam uma absorção forte na região ultravioleta. Isto pode ser visto nas Figs. 8.1 e 8.2, que mostram respectivamente espectros de transmissão para os filmes obtidos em plasmas de r.f.

(C_2H_2 , $C_2H_2-SF_6$ e HMDS) e em plasmas de d.c. (C_2H_2 e C_2H_2-Ar).

Os polímeros preparados em plasmas r.f. de C_2H_2 e $C_2H_2-SF_6$ apresentam cores que variam do marron claro ao amarelo. Já no plasma de HMDS, os filmes obtidos são transparentes, independentemente da potência na qual foram depositados.

Quanto aos filmes crescidos em plasmas d.c. de C_2H_2 e C_2H_2-Ar , suas cores variaram do marron claro ao marron escuro, quase negro.

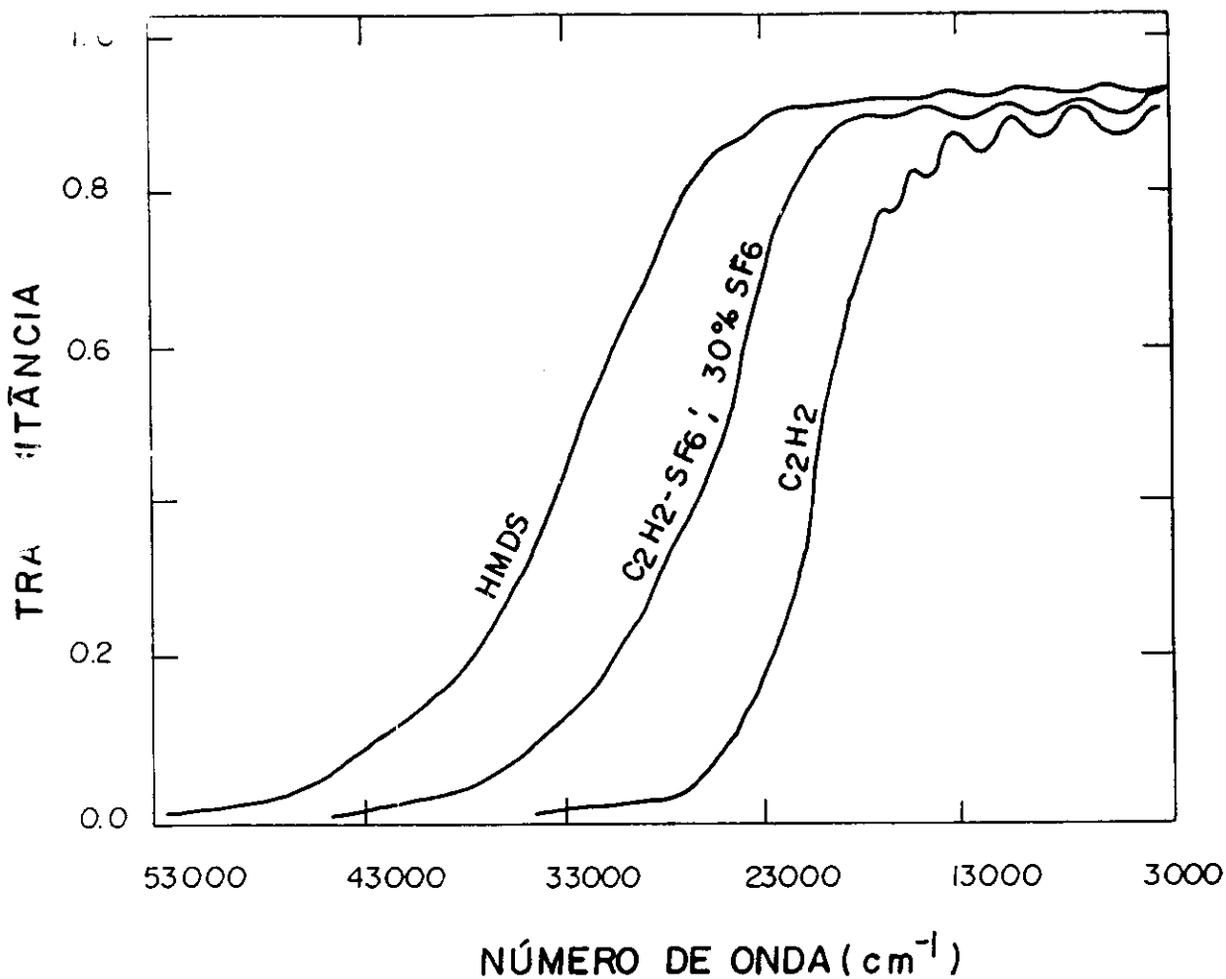


Fig. 8.1: Espectros de transmissão de filmes poliméricos preparados por r.f. HMDS (pressão de 0,15 mbar, potência r.f. de 22 W); $C_2H_2-SF_6$ (pressão de C_2H_2 de 0,11 mbar e pressão de SF_6 de 0,06 mbar, potência r.f. de 12 W); C_2H_2 (pressão de 0,2 mbar, potência r.f. de 12 W).

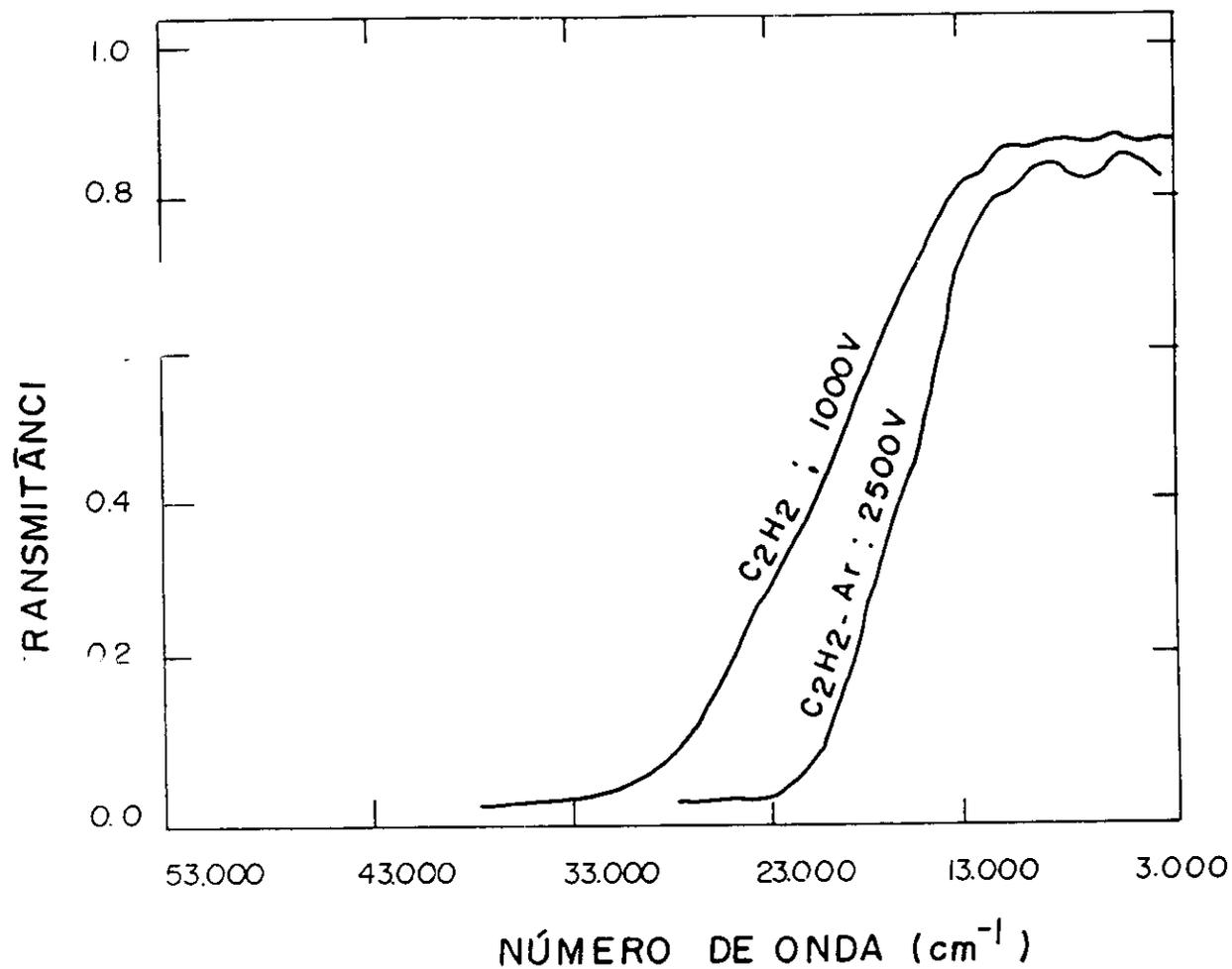


Fig. 8.2: Espectros de transmissão de filmes poliméricos preparados por d.c. C_2H_2 ($V_c = 1000$ V, $P = 0,13$ mbar); C_2H_2 -Ar ($V_c = 2500$ V, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,01$ mbar, $P_{\text{Ar}} = 0,08$ mbar).

8.1 Índice de refração

8.1.1 Índice de refração nos filmes preparados em r.f.

Filmes obtidos a partir de C_2H_2 e $C_2H_2-SF_6$

As Figs. 8.3 a 8.7 mostram o índice de refração de filmes de polímeros depositados em plasmas de C_2H_2 e $C_2H_2-SF_6$, respectivamente, em função da energia do fóton, da pressão dos gases, da potência aplicada ao plasma e da concentração de SF_6 na mistura $C_2H_2-SF_6$. O índice de refração foi determinado nos pontos de máximos e mínimos das curvas de transmissão, segundo o método dado no Cap. 3.

Inspecionando as Figs. 8.3 e 8.5 observa-se em ambas um aumento no índice de refração para maiores energias do fóton, decorrentes de efeitos de dispersão no polímero, este tipo de comportamento é normalmente observado em polímeros a plasma. A dispersão de n é mais pronunciada no filme fluorado. Nos filmes crescidos em plasmas de $C_2H_2-SF_6$, n decresce monotonicamente de 1,73 para 1,56 quando a proporção de alimentação de SF_6 sobe de 0 a 40% como está mostrado na Fig. 8.4. A modificação de n é devido a uma mudança de estrutura do material, que para maiores proporções de SF_6 se torna mais fluorado, isto é, as ligações $C-H$ são gradativamente substituídas por ligações $C-F$, conforme já discutido anteriormente, efeito semelhante é observado em filmes de silício amorfo hidrogenado, contendo nitrogênio, onde n diminui quando a densidade de ligações $Si-N$ cresce no filme [55].

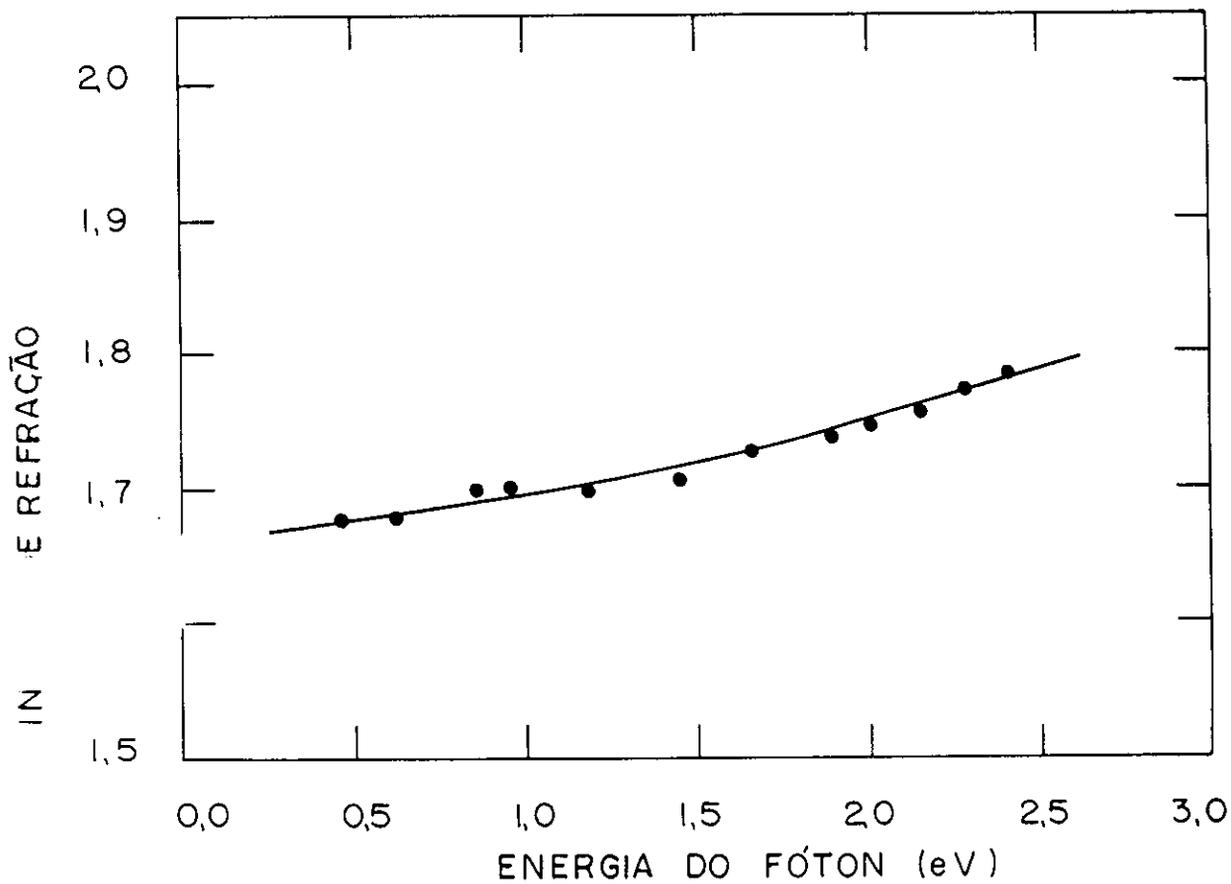


Fig. 8.3: Índice de refração em função da energia do fóton para uma amostra preparada a 20% de SF_6 na mistura $C_2H_2-SF_6$. Potência r.f. de 12 W e pressão total de 0,2 mbar.

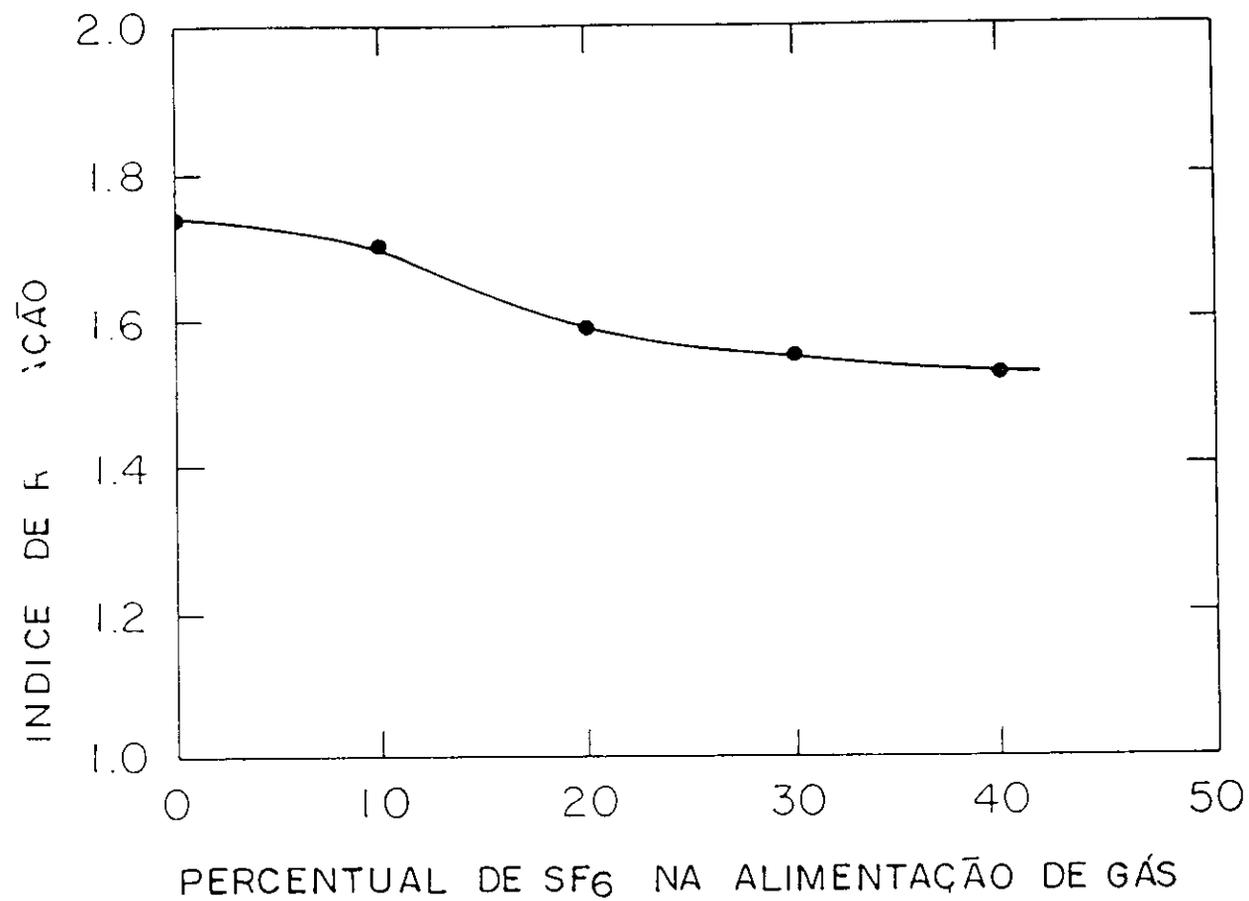


Fig. 8.4: Índice de refração dos filmes depositados em função da proporção de SF_6 na alimentação de $C_2H_2-SF_6$, onde n foi tomado em $\lambda = 1\mu m$.

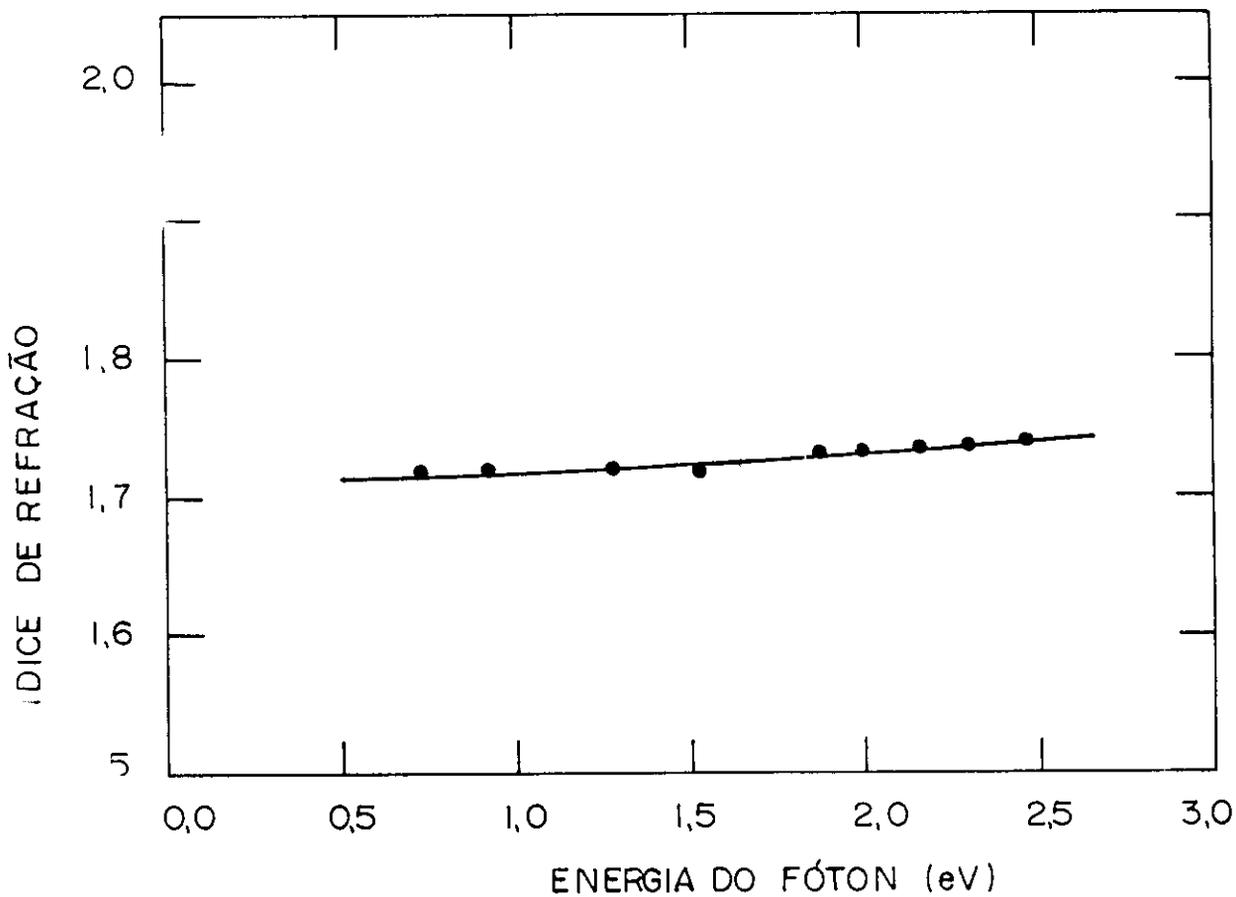


Fig. 8.5: Índice de refração em função da energia do fóton para uma amostra preparada no plasma de C_2H_2 , depositada na potência r.f. de 12 W e pressão de 0,2 mbar.

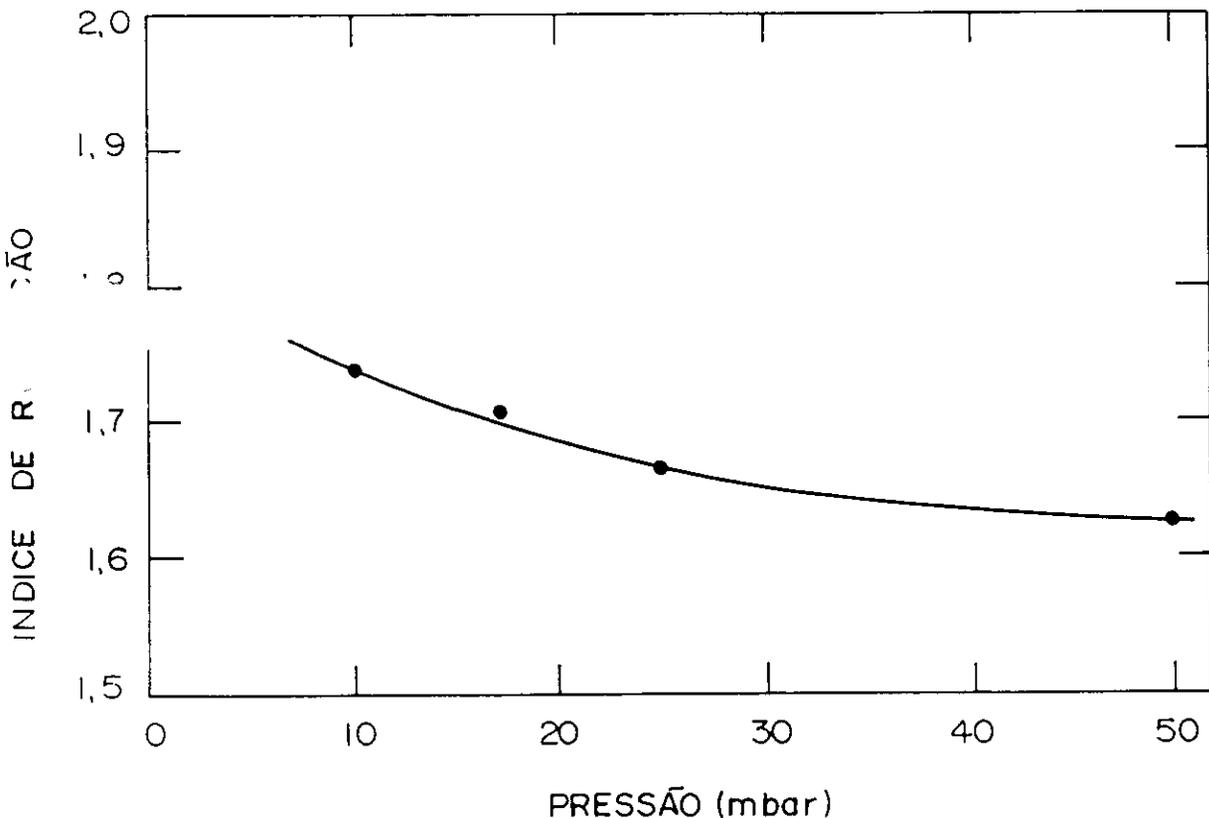


Fig. 8.6: Índice de refração em função da pressão de C_2H_2 . Potência r.f. de 12 W, onde n foi tomado em $\lambda = 1 \mu m$.

Observando a Fig. 8.6, nota-se uma lenta diminuição de n com a pressão. Esta diminuição se deve à modificação do polímero, cujo conteúdo de hidrogênio aumentou, conforme ficou evidenciado anteriormente na Fig. 6.2 do Cap. 6.

Por outro lado, n aumenta de forma muito lenta com o aumento da potência de deposição como pode ser visto na Fig. 8.7. Contudo, a densidade de ligações $C-H$ nos filmes diminui, quando eles são preparados em potências mais elevadas, como foi mostrado na Fig. 6.3 do Cap. 6. Este fato promove a alteração da estrutura do

fil e com isto, altera o índice de refração da mesma forma que a pressão.

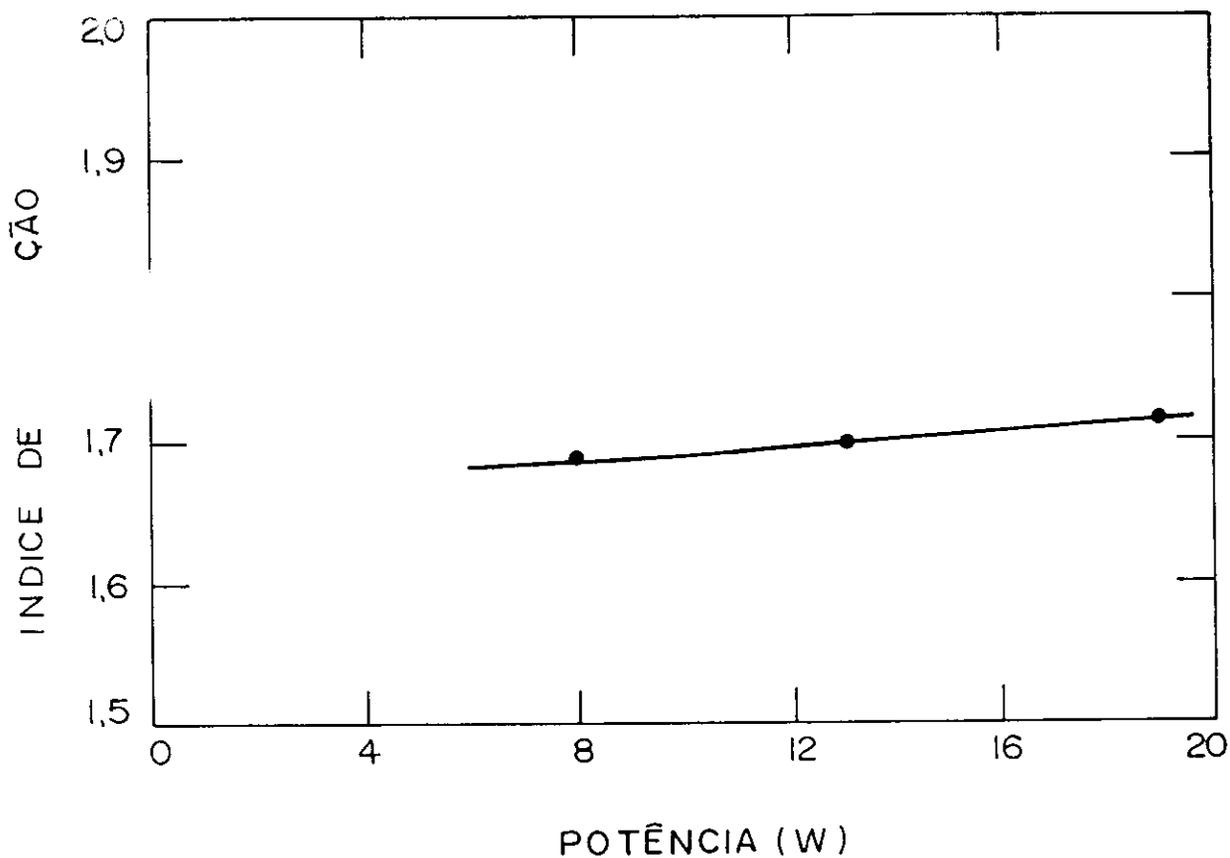


Fig. 7: Índice de refração em função da potência r.f. de alimentação, para filmes depositados no plasma de C_2H_2 na pressão de 0,2 bar, onde n foi tomado em $\lambda = 1 \mu m$.

Filmes obtidos a partir de HMDS

Na Fig. 8.8 está mostrado o comportamento de n em função da potência de preparação. Observa-se que n aumenta de 1,45 para 1,55 quando a potência cresce de 6 para 34 W. Mais uma vez, podemos associar a variação de n a mudanças estruturais nos polímeros. De fato, estas mudanças foram evidenciadas anteriormente decorrentes das alterações nas densidades de ligações $Si-O-C$, $Si-O-Si$, $Si-H$, $Si-CH_3$ e $C-H$ associadas a grupos CH_2 e CH_3 em diferentes potências de deposição.

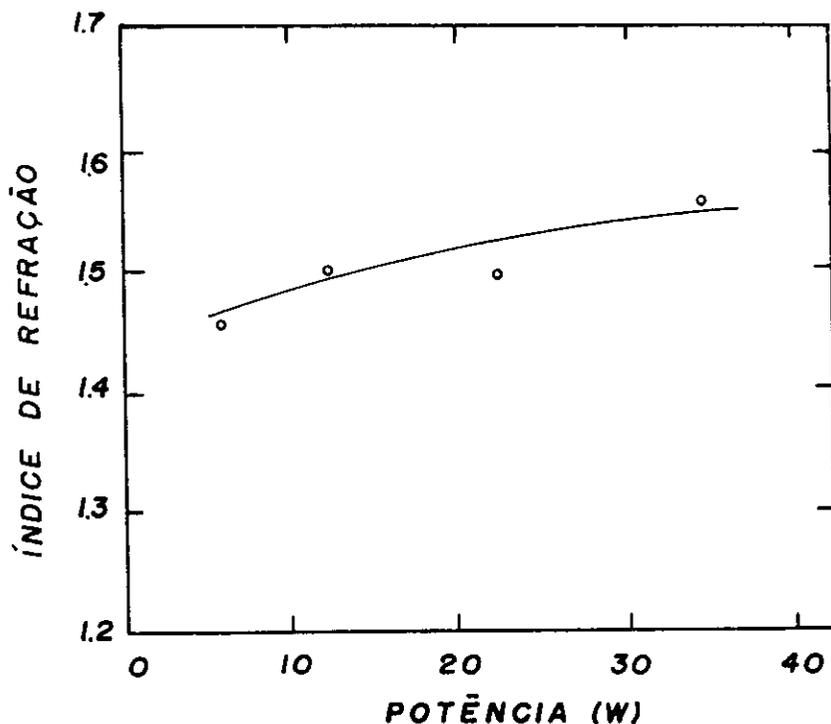


Fig. 8.8: Índice de refração em função da potência r.f. para os filmes de HMDS polimerizados na pressão de 0,15 mbar, onde n foi tomado em $\lambda = 1 \mu\text{m}$.

3.1.2 Índice de refração dos polímeros preparados em d.c.

A Fig. 8.9 mostra o índice de refração de filmes AD e AAD em função da voltagem de catodo. Uma inspeção nesta Fig. mostra que para uma mesma tensão de catodo o índice de refração do filme AD é menor que no filme AAD, e ambos crescem à medida que se aumenta a tensão de catodo de 700 para 3100 V. De fato, pode-se esperar que os filmes AAD apresentem maiores valores de n quando comparados aos filmes AD preparados nas mesmas tensões de catodo. Isto se deve a uma diferença na natureza destes filmes, conforme discutido no Cap. 6. Tal diferença torna-se muito mais evidente se compararmos os filmes AAD crescidos em 700 e 3100 V. Em 700 V, os filmes apresentaram uma estrutura polimérica, enquanto em 3100 V, eles são compostos por fases polimérica e grafítica.

Comparando-se a Fig. 8.9 com a Fig. 6.7 do Cap. 6, conclui-se que maiores valores de n estão associados a menores quantidades de hidrogênio nos polímeros AD e AAD.

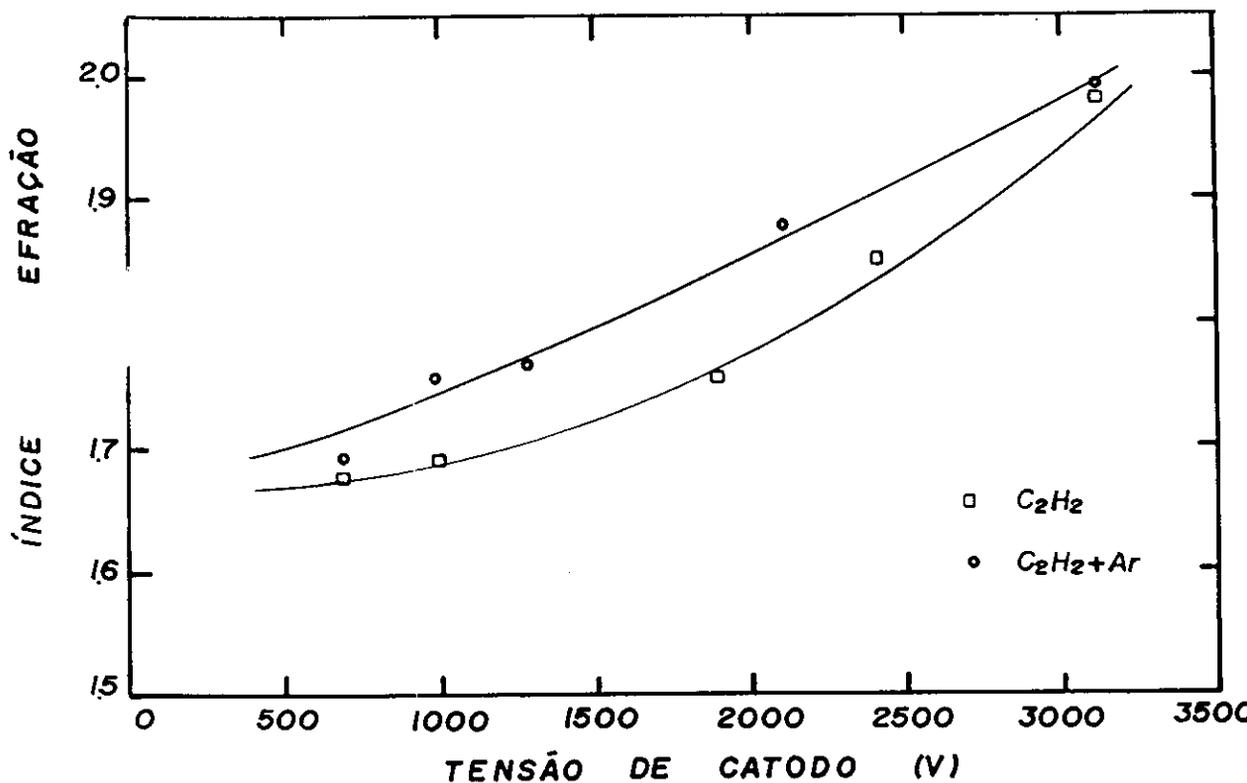


Fig. 8.9: Índice de refração em função da tensão de catodo. Filmes AD, $P_{C_2H_2} = 0,13$ mbar, Filmes AAD, $P_{C_2H_2+Ar} = 0,09$ mbar ($P_{C_2H_2} = 0,01$ mbar e $P_{Ar} = 0,08$ mbar), onde n foi tomado em $\lambda = 1 \mu\text{m}$.

8.2 Absorção óptica na região ultravioleta-visível

8.2.1 Coeficiente de absorção

A Fig. 8.10 mostra o coeficiente de absorção, α , em função da energia do fóton, E , para vários filmes preparados na mistura $C_2H_2-SF_6$. Os cálculos de α foram feitos segundo o método descrito na seção 3.2 do Cap. 3. Observa-se nesta Fig. um deslocamento das curvas em direção a maiores energias quando se aumenta a proporção de SF_6 na descarga. O mesmo tipo de comportamento observado na Fig. 8.11 é visto na Fig. 8.11, para filmes polimerizados nas descargas de C_2H_2 . Observa-se nas Figs. 8.10 e 8.11 que α apresenta baixos valores na região abaixo de 2 eV e

fortemente quando E é aumentada. Os filmes fluorados têm coeficientes de absorção muito baixos (entre 10 e 100 cm^{-1}) nas energias entre 0,5 a 1,5 eV. Isto aponta para uma importante aplicação dos mesmos como camadas anti-refletoras na região infravermelha próxima. Os coeficientes de absorção são bem menores que aqueles encontrados por Dischler os quais foram maiores que 100 cm^{-1} [84] em filmes de carbono amorfo hidrogenado, considerados já com excelente transmitância nesta faixa de energia.

Na Fig. 8.12 está mostrado α em função de E para amostras preparadas em plasmas de HMDS para diferentes potências de r.f.. Como nos filmes sintetizados em descargas de C_2H_2 e $C_2H_2-SF_6$, observa-se um forte aumento de α quando a energia do fóton aumenta. Para energias maiores que aproximadamente 4,5 eV, os coeficientes de absorção não são drasticamente influenciados pela potência de deposição.

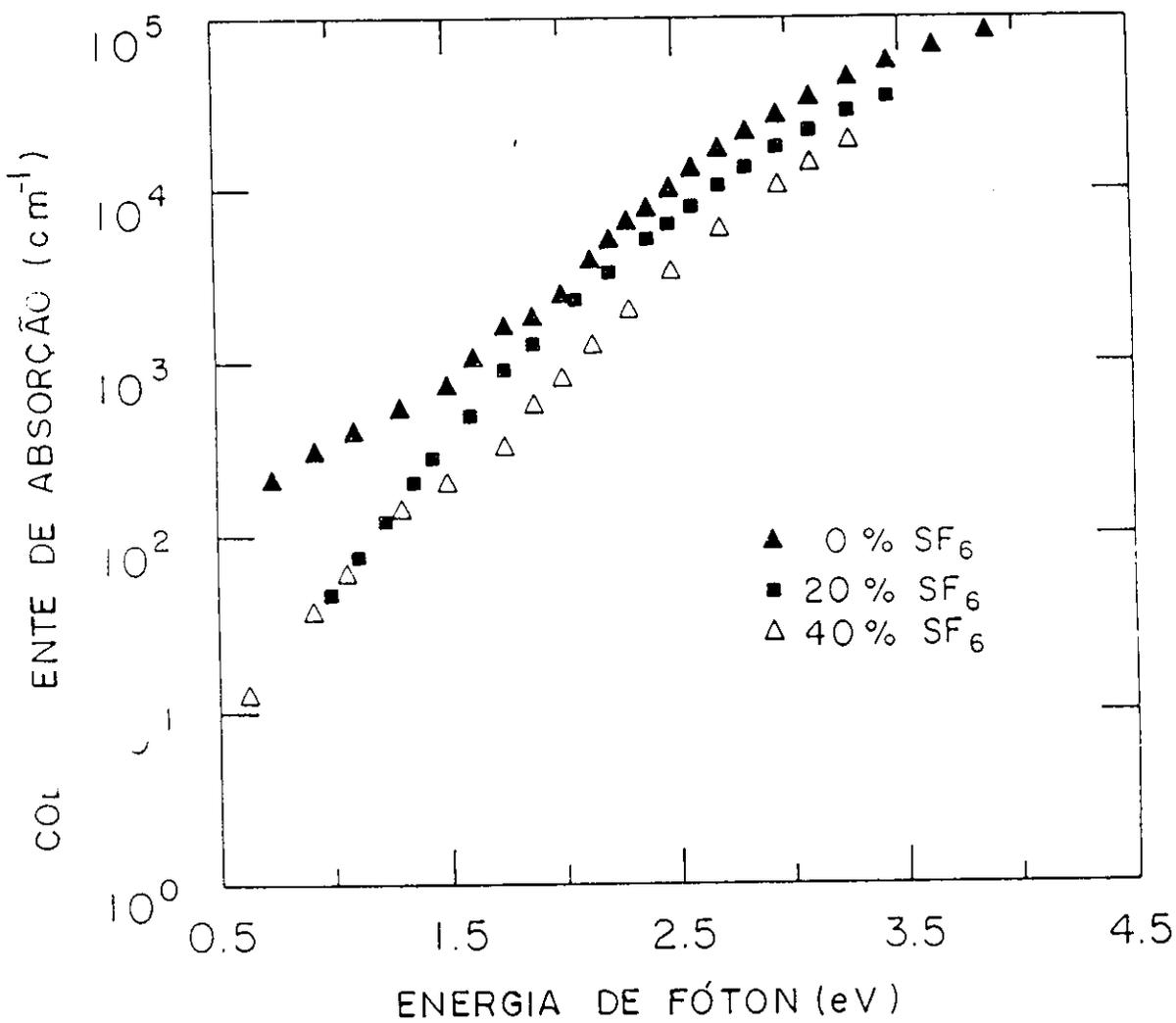


Fig. 8.10: Coeficiente de absorção em função da energia do fóton, para amostras preparadas no plasma de $\text{C}_2\text{H}_2-\text{SF}_6$. Potência r.f. de 12 W.

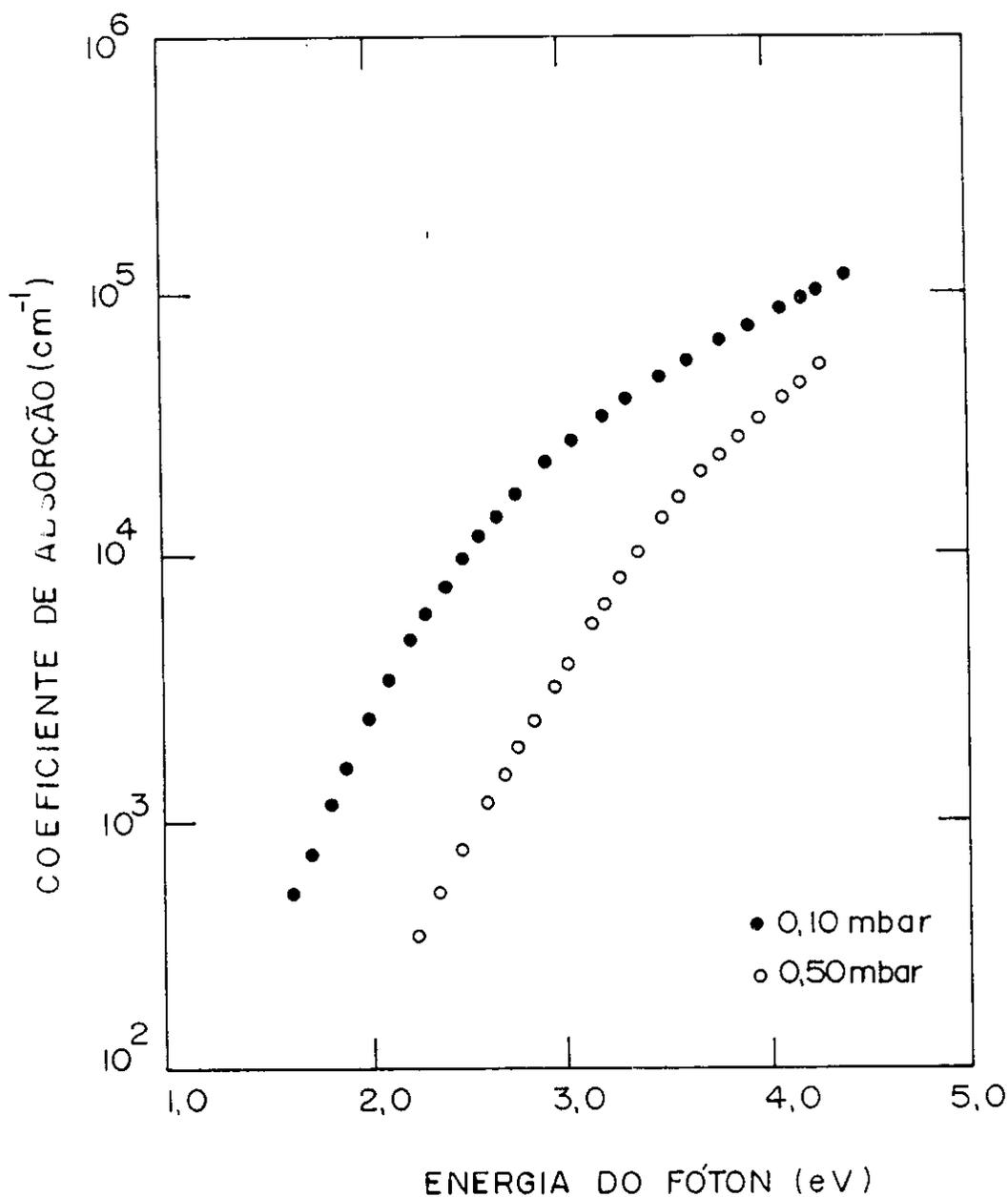


Fig. 8.11: Coeficiente de absorção em função da energia do fóton, para amostras preparadas no plasma de C_2H_2 . Potência r.f. de 12 W.

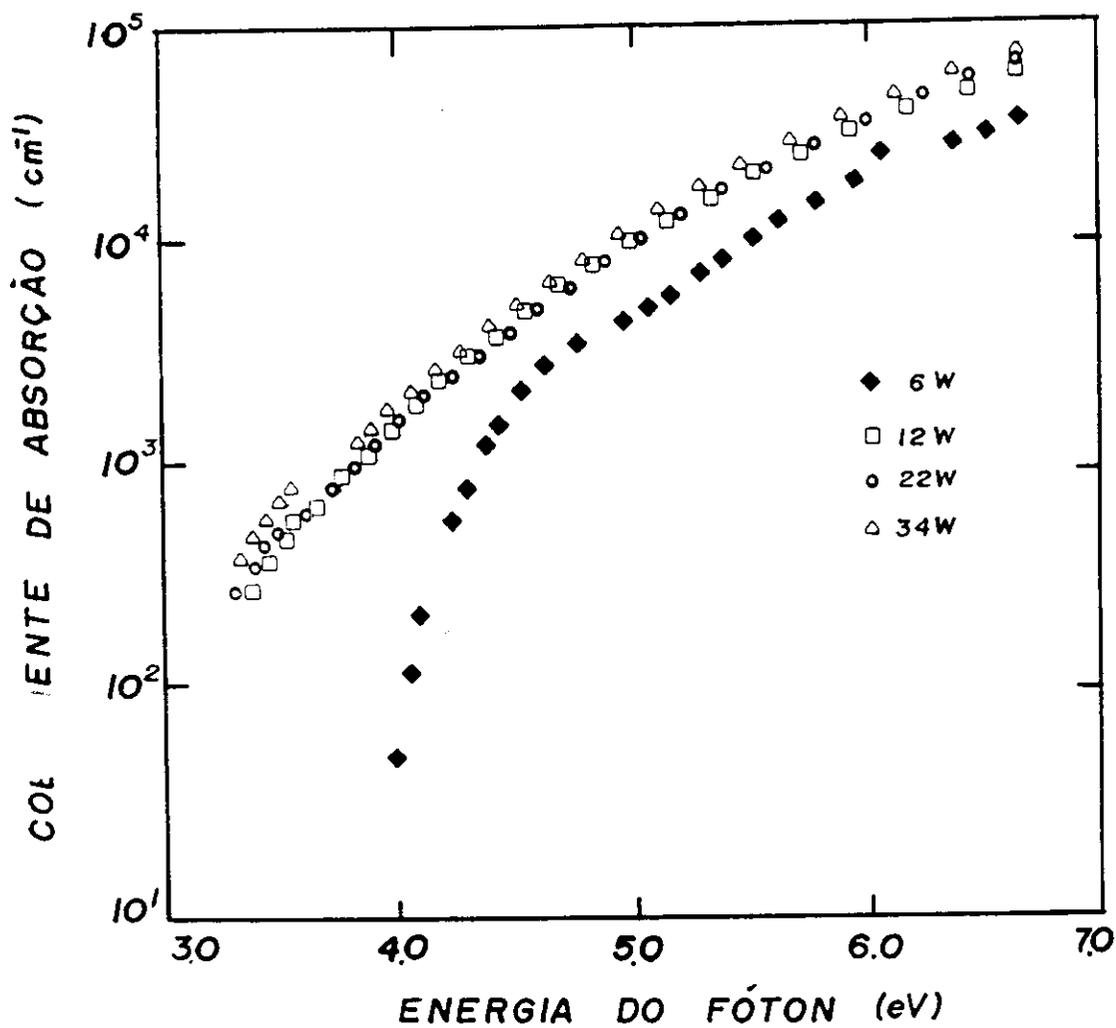


Fig. 8.12: Coeficiente de absorção em função da energia do fóton, para amostras preparadas na pressão de 0,15 mbar de C_2H_2 e em diferentes potências r.f.

Por último, as Figs. 8.13 e 8.14 mostram os coeficientes de absorção em função da energia do fóton para filmes AD e AAD, respectivamente, depositados com voltagens de catodo V_c entre 700 a 3100 V. As curvas exibem um deslocamento acentuado em

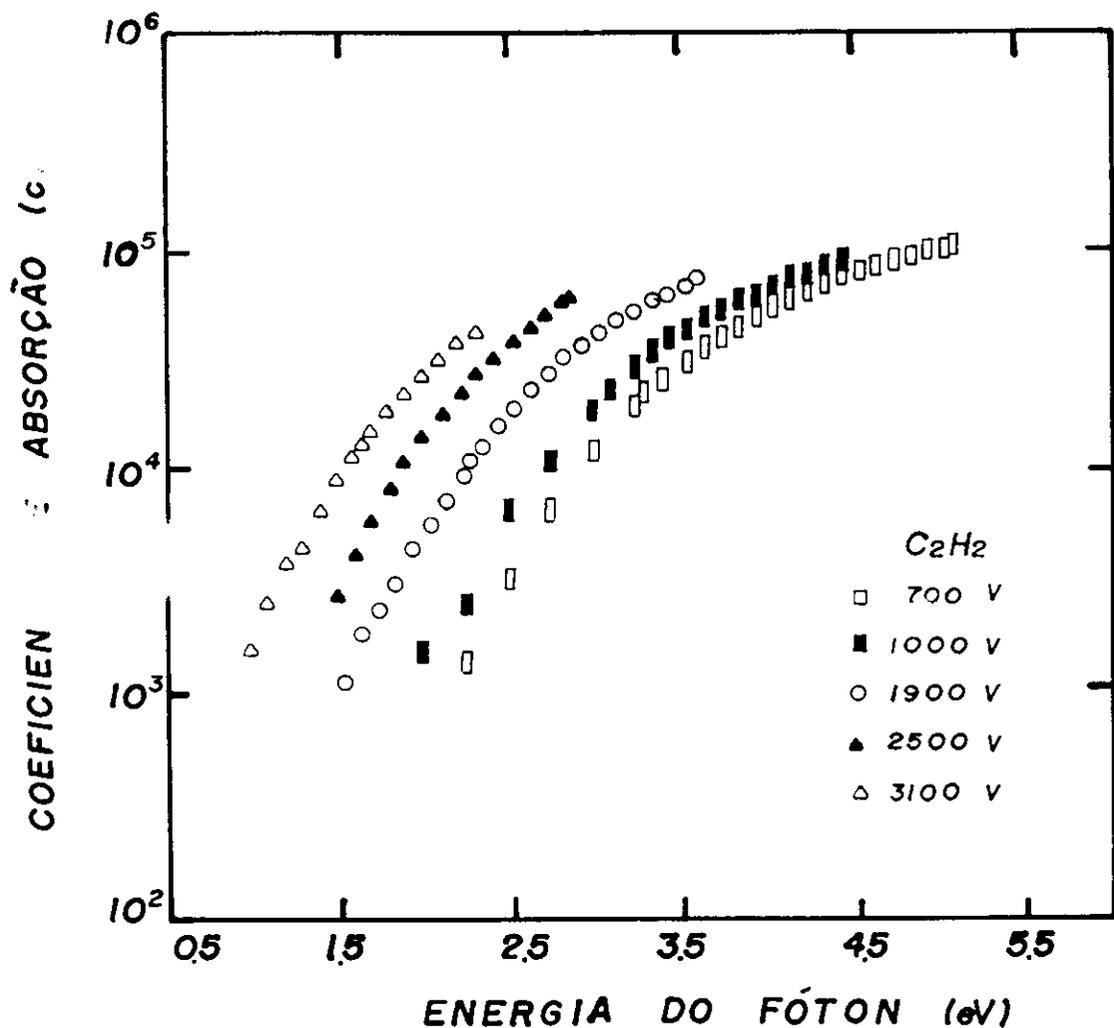


Fig. 8.13: Coeficiente de absorção em função da energia do fóton. Filmes AD, pressão de C₂H₂ = 0,13 mbar.

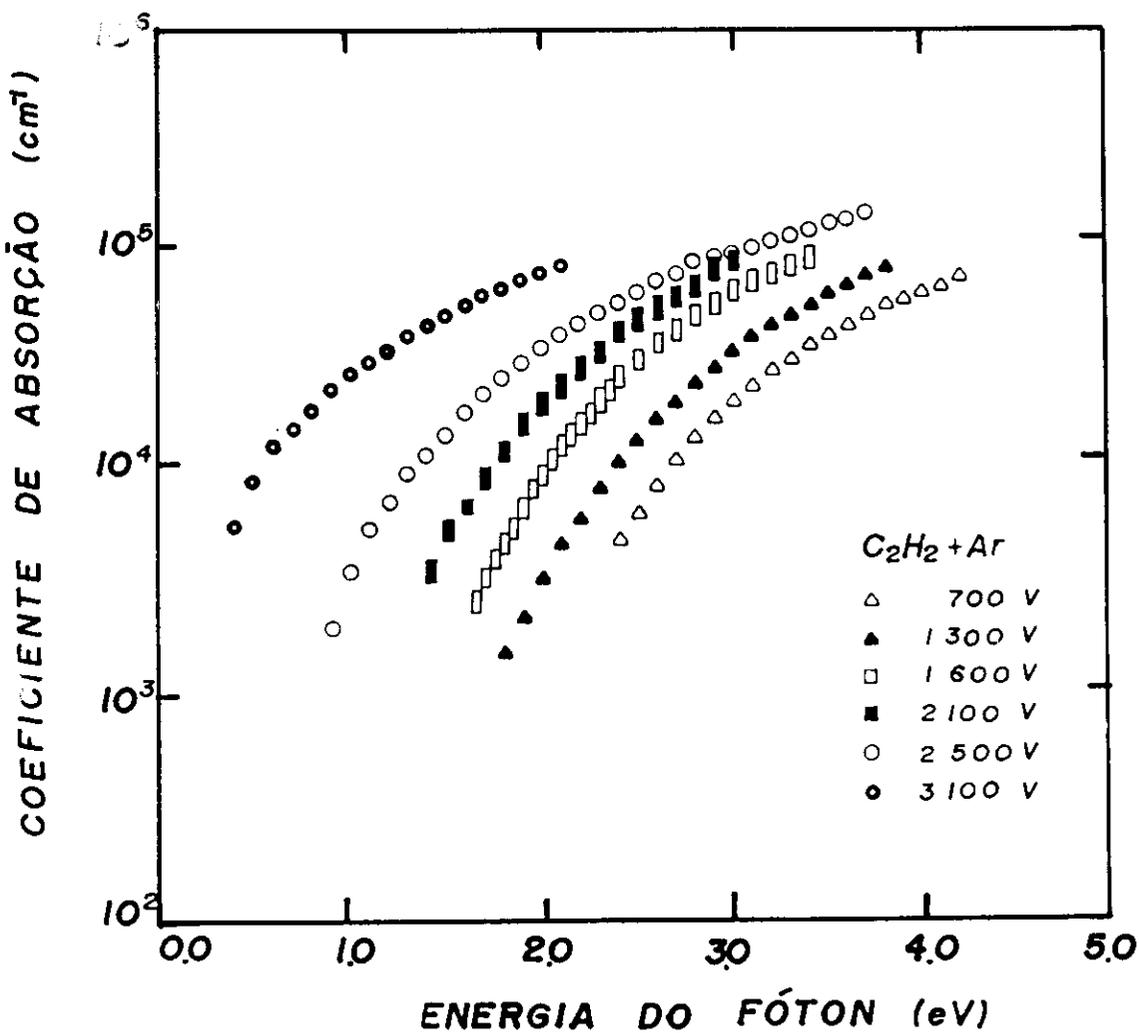


Fig. 8.14: Coeficiente de absorção em função da energia do fóton. Filmes AAD, pressão de $C_2H_2 = 0,01$ mbar, pressão de $Ar = 0,08$ mbar.

8.2.2 Função dielétrica e determinação do gap óptico

Como nossos filmes são amorfos, espera-se que dentro de certos limites as teorias aplicadas a outros materiais amorfos tais como o carbono amorfo hidrogenado e silício amorfo sejam também aplicáveis em nosso caso.

Partimos do fato que um amorfo pode ser tratado como uma perturbação de um cristal, de modo que as funções de onda dos elétrons no amorfo possam ser escritas como uma combinação linear das funções de onda do cristal correspondente [54, 30]. Nos amorfos, as transições eletrônicas obedecem a uma regra de seleção para a energia, da mesma forma que nos cristais. Todavia, não há conservação do momento cristalino, pois esta conservação é uma consequência da simetria translacional do cristal, o que não ocorre nos materiais amorfos.

A partir destas considerações, pode-se chegar na parte imaginária ε_2 da função dielétrica, definida em função da estrutura eletrônica de bandas nos amorfos, dada pela relação:

$$\omega^2 \varepsilon_2(\hbar\omega) = A \int_0^{\hbar\omega} d\omega g_v(E) g_c(E - \hbar\omega) \quad (8.1)$$

onde

ε_2 = a parte imaginária da função dielétrica

$g_c(E)$ = densidade de estado na banda de condução

$g_v(E - \hbar\omega)$ = densidade de estados na banda de valência

$\hbar\omega$ = energia do fóton incidente

A = constante que depende da probabilidade de transição de um estado da banda de valência (BV) para um estado da banda de condução (BC), do volume sobre o qual se estendem a função de onda do elétron no espaço real e da relação carga/massa do elétron.

Medidas de ε_2 em função da energia do fóton E , podem fornecer informações muito úteis sobre a densidade de estados na margem de BV e de BC . Frequentemente, para fazer este estudo plotar-se o produto $E\sqrt{\varepsilon_2}$ em função de E [71, 85, 86, 87, 88]. Para os nossos filmes, gráficos de $E\sqrt{\varepsilon_2}$ versus E , calculados a partir da parte imaginária da função dielétrica dada pela equação 3.10 do Cap. 3, estão representados nas Figs. 8.15 a 8.19.

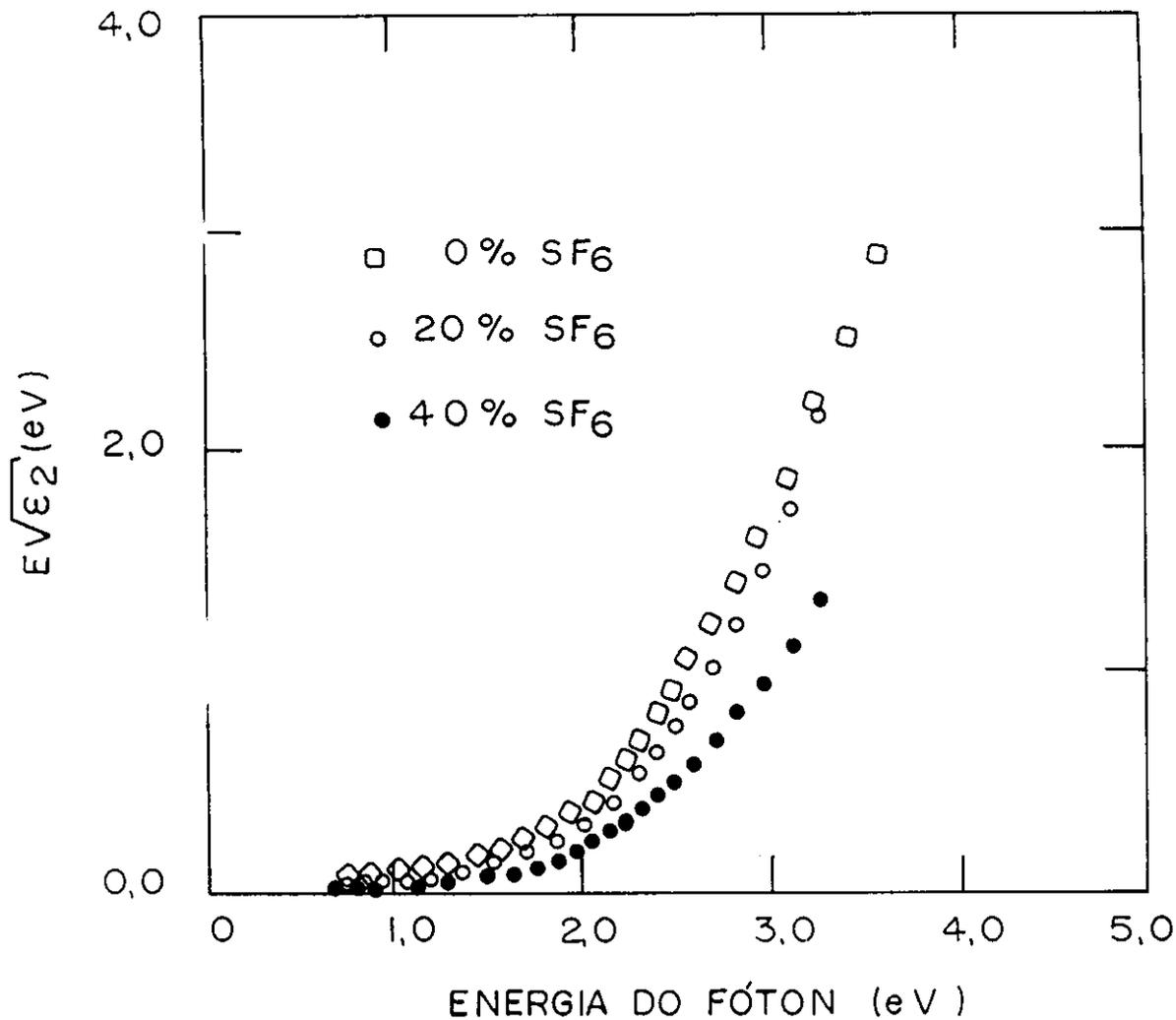


Fig. 8.15: $E\sqrt{\epsilon_2}$ em função da energia do fóton, para amostras preparadas na mistura $C_2H_2-SF_6$. Pressão total de 0,2 mbar e potência r.f. de 12 W

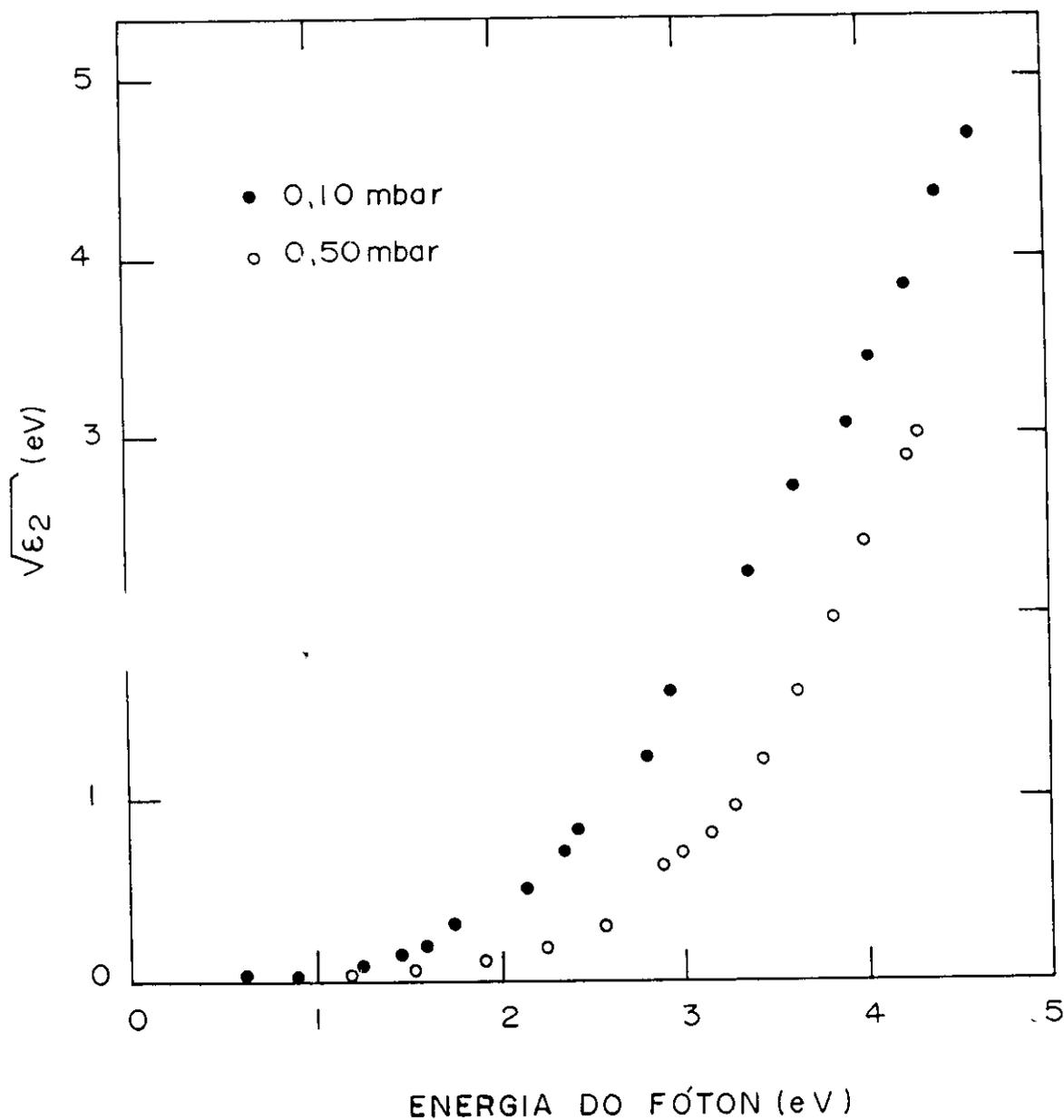


Fig. 8.16: $E \sqrt{\epsilon_2}$ em função da energia do fóton, para amostras preparadas na descarga de C_2H_2 . Potência r.f. de 12 W.

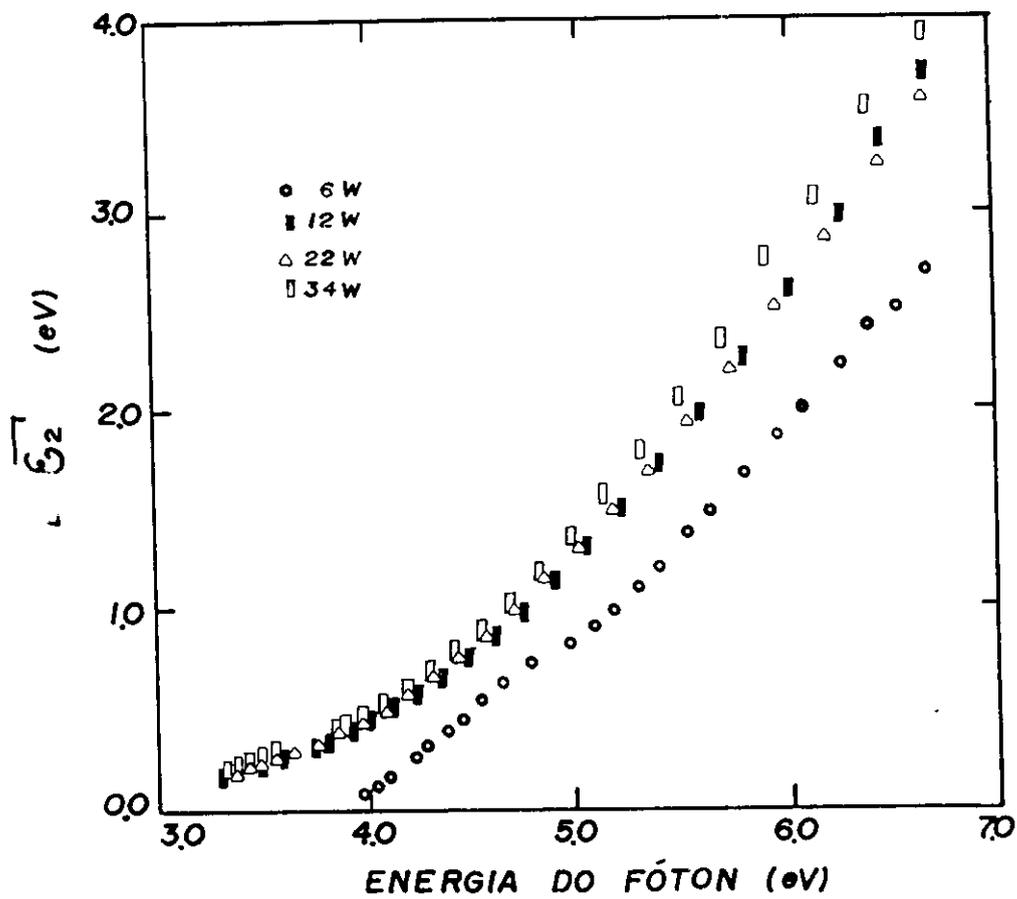


Fig. 8.17: $E \sqrt{\epsilon_2}$ em função da energia do fóton, para amostras preparadas na pressão de 0,15 mbar de HMDS, excitado por r.f.

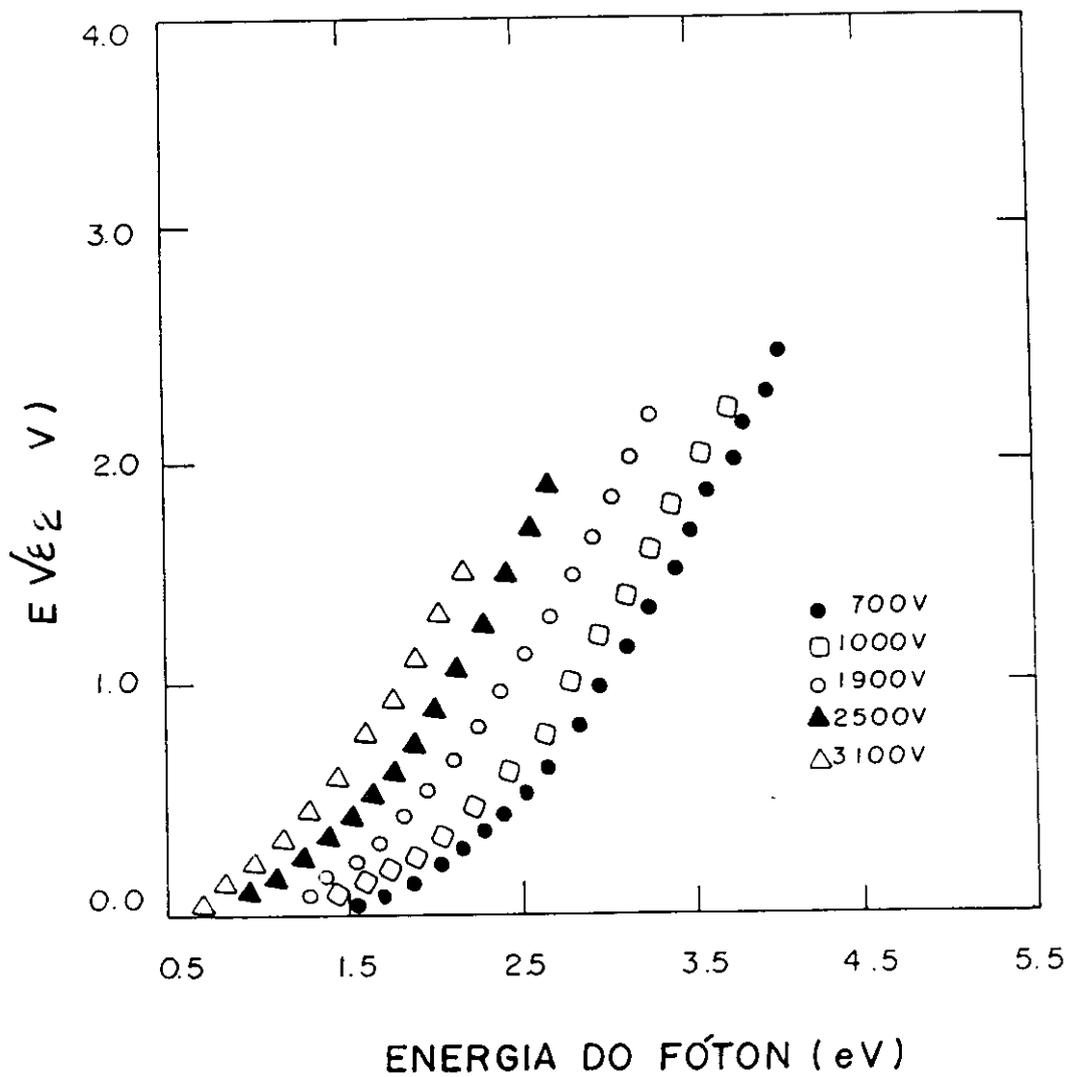


Fig. 8.18: $E \sqrt{\epsilon_2}$ em função da energia do fóton, para amostras AD preparadas na pressão de mbar de C_2H_2 , excitado por d.c., nas tensões de 700 a 3100 V.

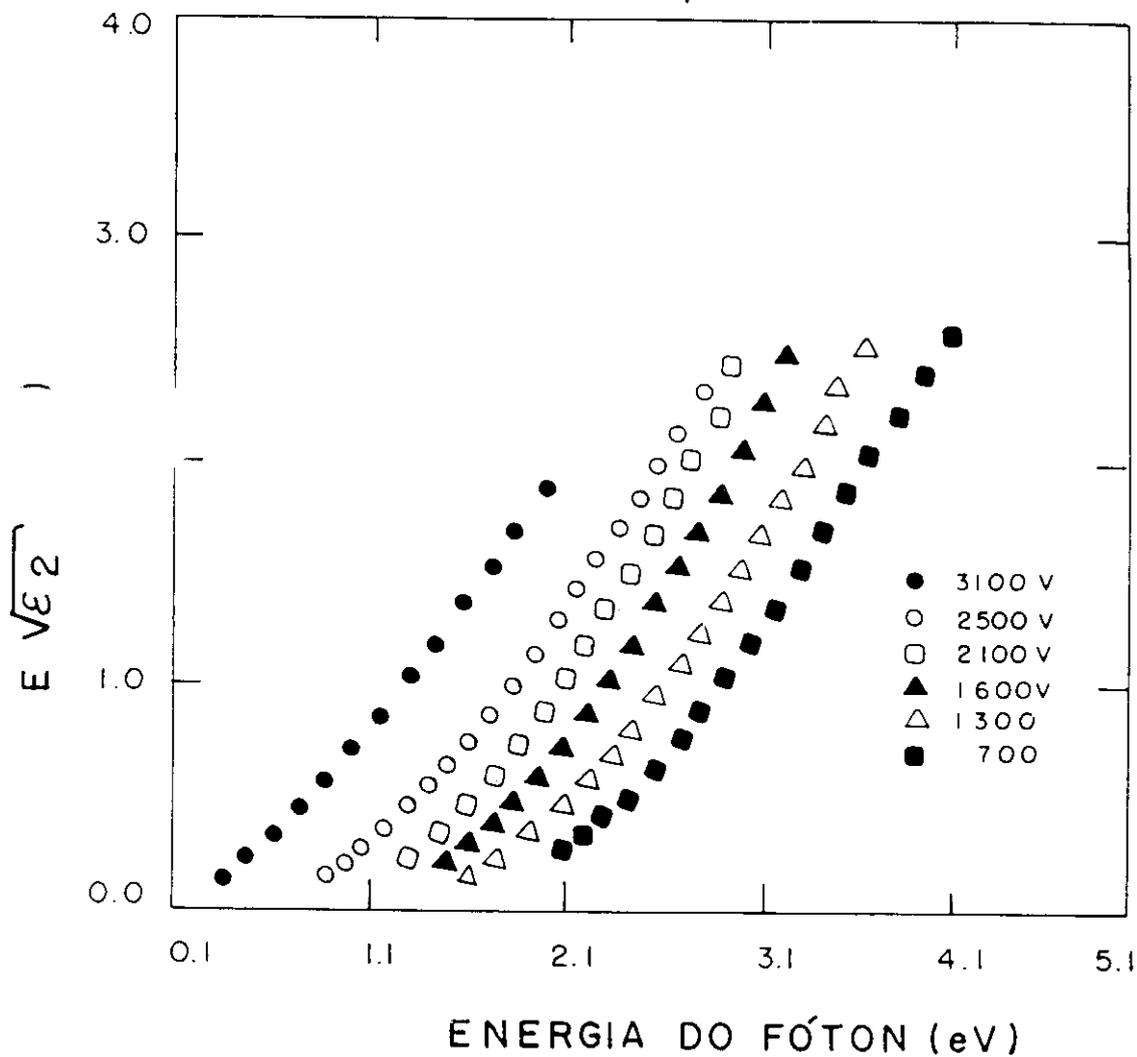


Fig. 8.19: $E \sqrt{\epsilon_2}$ em função da energia do fóton, para amostras AAD preparadas nas pressões parciais de mbar para C_2H_2 e mbar para o Ar, perfazendo uma pressão total de mbar, excitado por d.c., nas tensões de 700 a 3100 V.

Inspecionando as curvas $E \sqrt{\varepsilon_2}$ neste conjunto de Figuras, pode-se ver que, em geral, que não há linearidade entre $E \sqrt{\varepsilon_2}$ e E . Quando a linearidade é seguida, isto implica na validade da equação,

$$E \sqrt{\varepsilon_2} = B(\hbar\omega - E_g) \quad (8.2)$$

onde B é uma constante e E_g é definido como gap óptico do material. Esta equação é deduzida facilmente a partir da equação 8.1 quando a dependência da densidade de estados nas bandas de valência e de condução for quadrática em energia, conforme o modelo de Tauc [89]. Neste caso, o *gap óptico* pode ser obtido por extrapolação da região linear do gráfico $E \sqrt{\varepsilon_2}$ versus E com o eixo da energia.

Assim como o modelo de Tauc geralmente não se aplica aos nossos filmes, precisamos de um outro método para definir o gap óptico. Seguindo um procedimento adotado por Freeman e Paul [90], definimos nosso *gap óptico* como o valor E_{04} , que é valor da energia do fóton para a qual é igual a 10^{-4} cm^{-1} .

A Fig. 8.20 mostra o comportamento de E_{04} em filmes preparados na descarga r.f. de C_2H_2 em função da pressão de deposição. Inspecionando esta figura, pode-se observar que o E_{04} subiu de 2,4 para 3,3 eV quando os filmes foram preparados em pressões entre 0,1 e 0,5 mbar. Neste intervalo de pressão, a densidade de ligações C-H (quantidade de hidrogênio) na amostra preparada em 0,5 mbar foi 2,3 vezes maior que a quantidade de hidrogênio na amostra depositada na pressão de 0,1 mbar como pode ser visto na Fig. 6.2 do Cap. 6. Logo em primeira instância, vemos que um aumento nos níveis de hidrogênio provoca um acréscimo no gap óptico destes polímeros. Resultados semelhantes têm sido observados em semicondutores amorfos

silício amorfo hidrogenado, onde a introdução de hidrogênio passiva ligações com isto aumenta o gap óptico [90]. Observa-se também, em carbono amorfo, quando, que a presença de hidrogênio também aumenta o gap óptico deste material [92, 93].

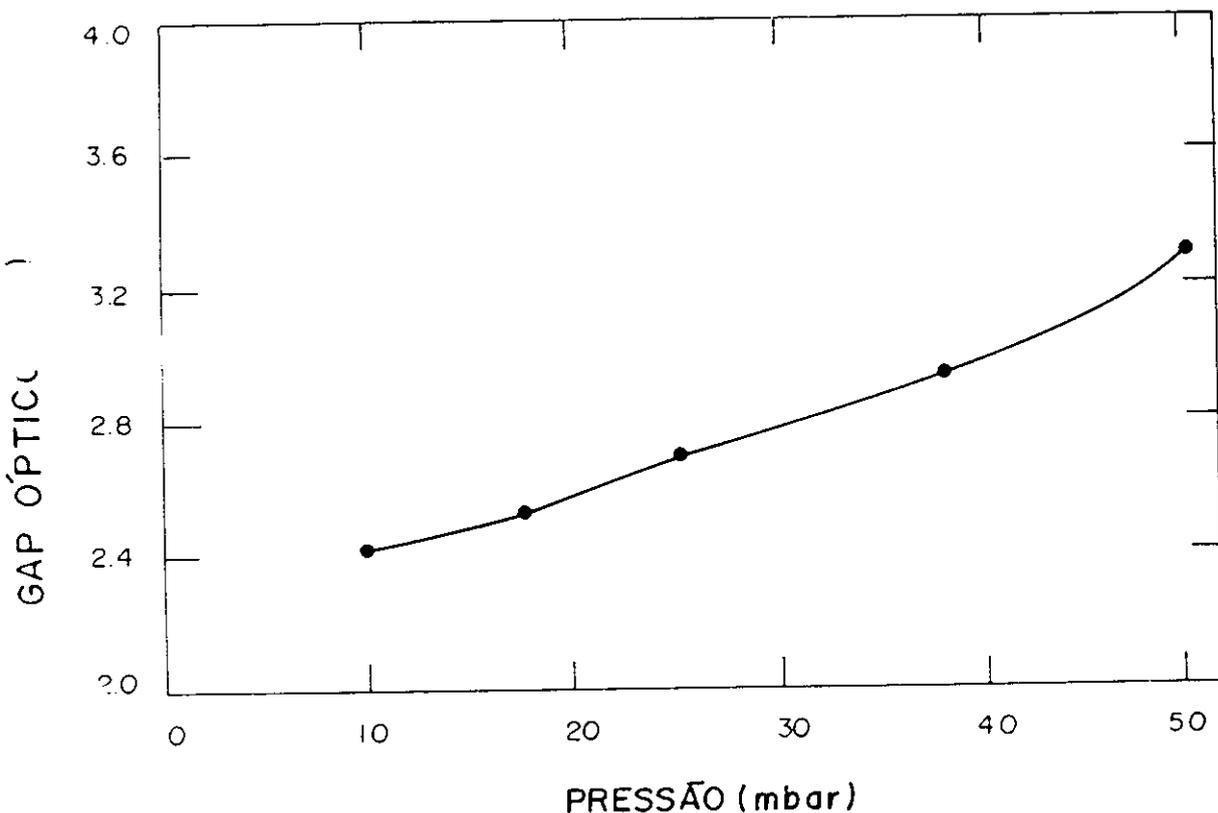


Fig. 8.20: Gap óptico, E_{04} , em função da pressão de C_2H_2 na descarga r.f. Obtido das curvas de α dadas na Fig. 8.11.

Os gaps ópticos de filmes AD e AAD estão plotados na FFig 8.21 em função da tensão de catodo. Em ambos os tipos de filmes E_{04} decresce quando se aumenta V_c . Quando V_c é aumentada de 700 para 3100 V, nos filmes AD E_{04} cai de 2,9 para 1,5 eV e nos filmes AAD de 2,7 para 2,5. Foi mostrado na Fig. 6.7 do Cap. 6, que a quantidade de hidrogênio nestes filmes diminui quando estes são preparados em tensões de catodo mais elevadas. Logo pode-se constatar que E_{04} decresce quando a quantidade de hidrogênio diminui nos filmes AD e AAD. Resultados similares a estes foram encontrados por outros autores [85, 91, 92] para filmes preparados em plasmas de hidrocarbonetos após tratamento térmico.

Podemos creditar as alterações no gap óptico dos polímeros preparados por r.f. e d.c., como devido à modificação da estrutura química destes materiais decorrente de uma maior ou menor quantidade de hidrogênio nos filmes.

Os filmes poliméricos discutidos neste capítulo apresentam uma estrutura molecular altamente desordenada e são formados por ligações carbono- hidrogênio e carbono-carbono. Do ponto de vista dos orbitais atômicos e moleculares, os átomos de hidrogênio se associam aos híbridos sp^3 e/ou sp^2 do carbono, formando ligações σ . Já os átomos de carbono associam-se entre si através de hibridizações formando tanto ligações σ como ligações π para ligações duplas carbono-carbono.

No caso dos polímeros *convencionais*, a estrutura eletrônica, que envolve os orbitais moleculares, desempenha um papel importante nas propriedades ópticas destes materiais. Isto pode ser visto através de métodos teóricos utilizados na determinação dos parâmetros ópticos que levam em consideração as ligações σ e π [94, 95, 96].

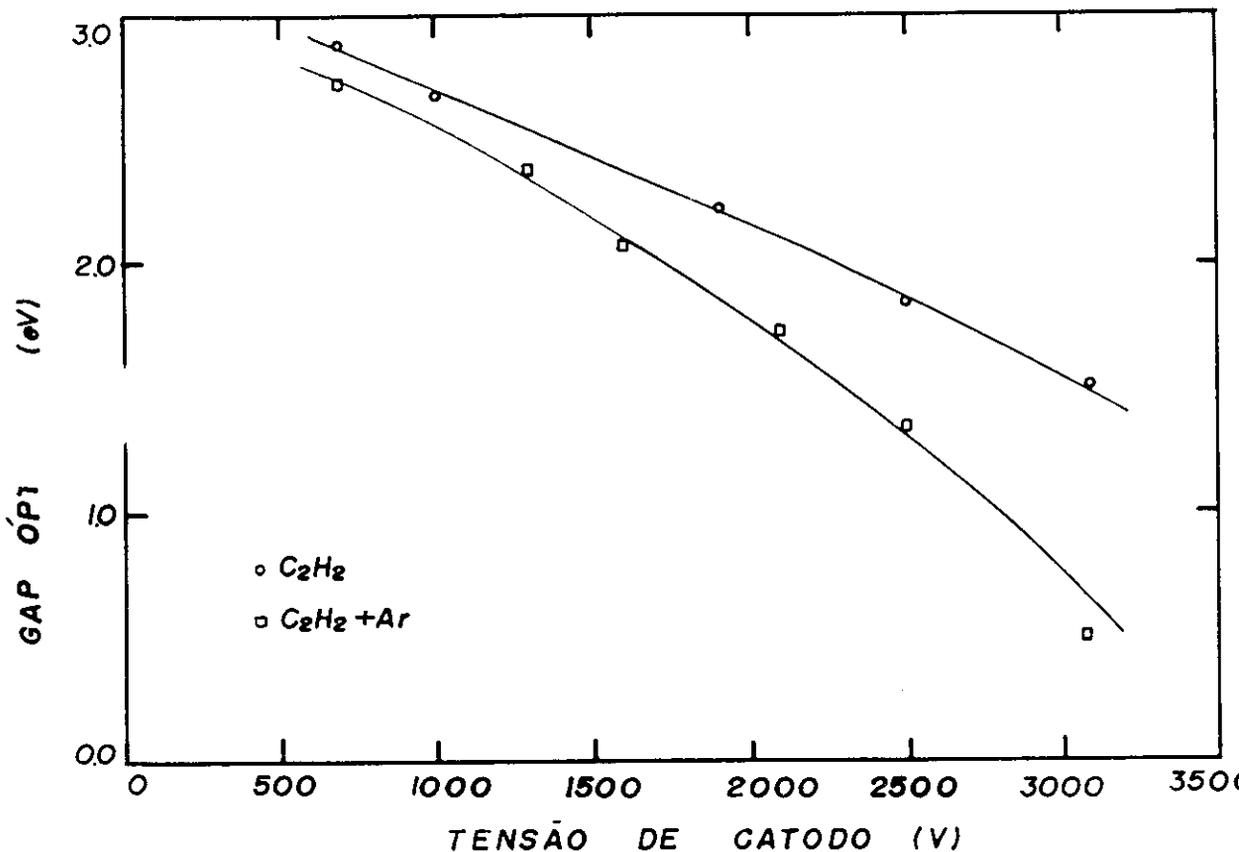


Fig. 8.21: Gap óptico, E_{04} , em função da tensão de catodo para as amostras AD (descarga C_2H_2) e para amostras AAD (descarga $C_2H_2 - Ar$). Obtido das curvas de E_{04} dadas nas Figs. 8.13 e 8.14, respectivamente.

por exemplo, em polímeros planares e conjugados como o poliacetileno [94, 97], os elétrons π são determinantes no estudo das propriedades ópticas deste material, cujo *gap óptico* é aproximadamente 1,4 eV.

Parece razoável supor que algum tipo de comportamento semelhante ao dos polímeros *convencionais* possa ser seguido pelo polímero a plasma. À medida que maiores quantidades de hidrogênio estão presentes no polímero, um maior número de

ligações σ (fortes e altamente localizadas) são formadas em detrimento de ligações π (fracas). Isto pode provocar alterações no comprimento, ângulo e posição das ligações no polímero, justificando, assim, as modificações dos parâmetros ópticos de nossos filmes.

Traçando-se um paralelo entre os polímeros *convencionais* e os polímeros preparados nos plasmas de d.c. e r.f. [62], podemos sugerir que o gap óptico aumenta com a redução das ligações π . O cálculo deste gap óptico é difícil de ser efetuado, não se empregam modelos teóricos usados nos polímeros *convencionais*, pois estes modelos presumem o conhecimento da estrutura geométrica, o que não é sabido nos nossos polímeros até o presente momento, em virtude do elevado grau de desordem estrutural destes últimos.

Na Fig. 8.22 está mostrado o comportamento de E_{04} em função da proporção de SF_6 nas amostras preparadas de 0 a 40% de SF_6 na alimentação. Nota-se que E_{04} cresce de 2,5 para 2,8 eV, enquanto a proporção de SF_6 sobe de 0 para 40%. Como vimos antes, um aumento na proporção de de SF_6 na descarga, resulta numa modificação da estrutura química dos filmes, particularmente, na substituição de átomos

hidrogênio por átomos de flúor. Do ponto de vista dos orbitais moleculares, o flúor modifica a estrutura destes polímeros da mesma forma que o hidrogênio nos polímeros preparados nas descargas de C_2H_2 . O flúor se liga ao carbono, gerando uma enorme quantidade de ligações σ , em detrimento de ligações π . Num caso extremo de fluoração, o material não apresentaria ligações π semelhantemente ao teflon. Logo, espera-se que o gap óptico aumente nestes filmes, em função da modificação da estrutura química, de forma similar ao dos polímeros preparados nas descargas de r.f. e d.c. nos plasmas de C_2H_2 e C_2H_2-Ar , respectivamente.

É importante salientar que obtivemos em outros trabalhos [66], valores de gap óptico, E_{04} , em torno de 4,0 eV para polímeros obtidos de hidrocarbonetos saturados (etano e propano) preparados em r.f. nas mesmas condições de C_2H_2 . Para este valor alto de E_{04} , associa-se uma alta quantidade de hidrogênio no filme.

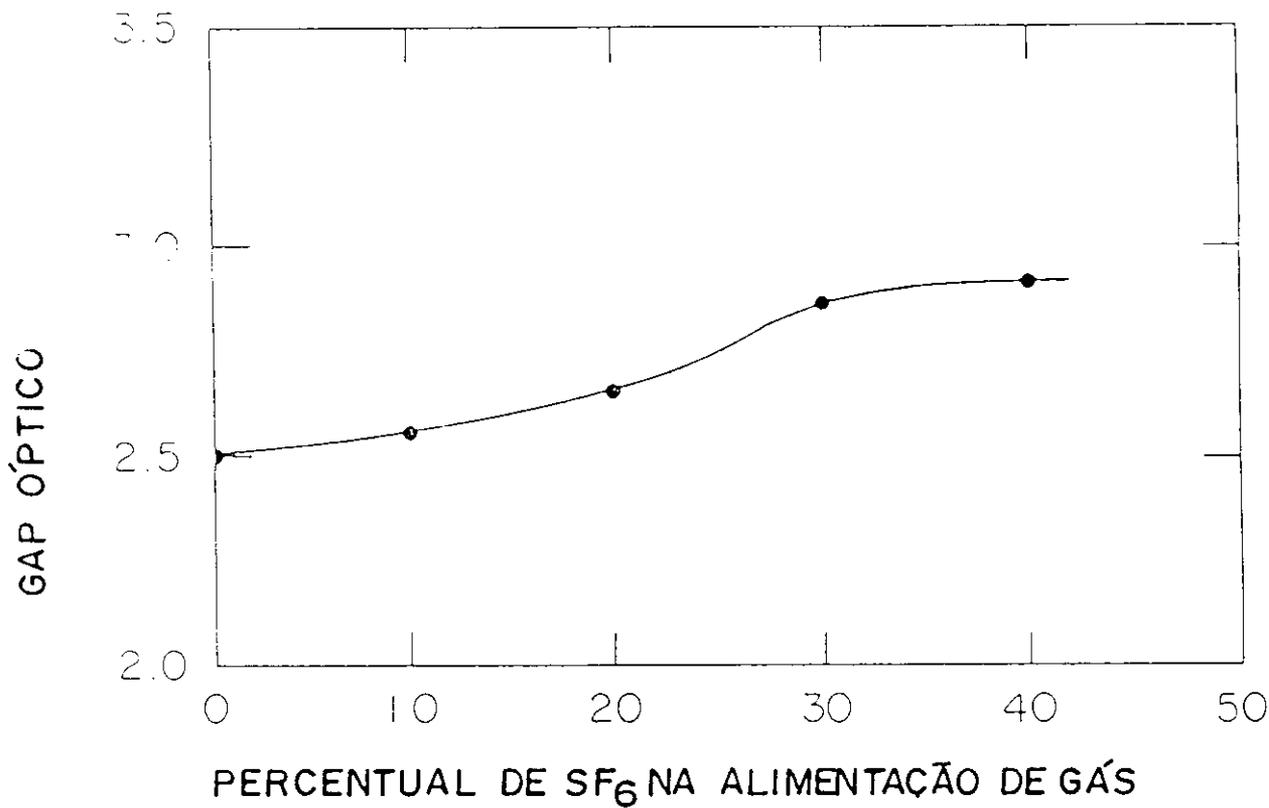


Fig. 8.22: Gap óptico, E_{04} em função da proporção de SF_6 na alimetação dos gases. Obtido das curvas de α dadas na Fig. 8.10.

Por último é visto na Fig. 8.23, um declínio em E_{04} de 5,25 para 4,76 eV enquanto a potência é aumentada de 6 para 34 W, para os filmes polimerizados no plasma de HMDS. Pode-se atribuir a queda do gap óptico mais uma vez à modificação na estrutura química destes polímeros. No entanto, uma vez que a estrutura molecular do HMDS é composta por diversos átomos distintos que sob a ação do plasma se polimeriza, resultando em estruturas complexas [98], é difícil dizer qual ou quais elementos estão alterando a estrutura deste material de modo a modificar o gap óptico. No entanto, não se observam ligações duplas no polímero quando se inspeciona o espectro infravermelho deste material. Assim, é muito provável que o polímero seja constituído por ligações σ nas diferentes potências de deposição, o que justifica os altos valores encontrados para o gap óptico.

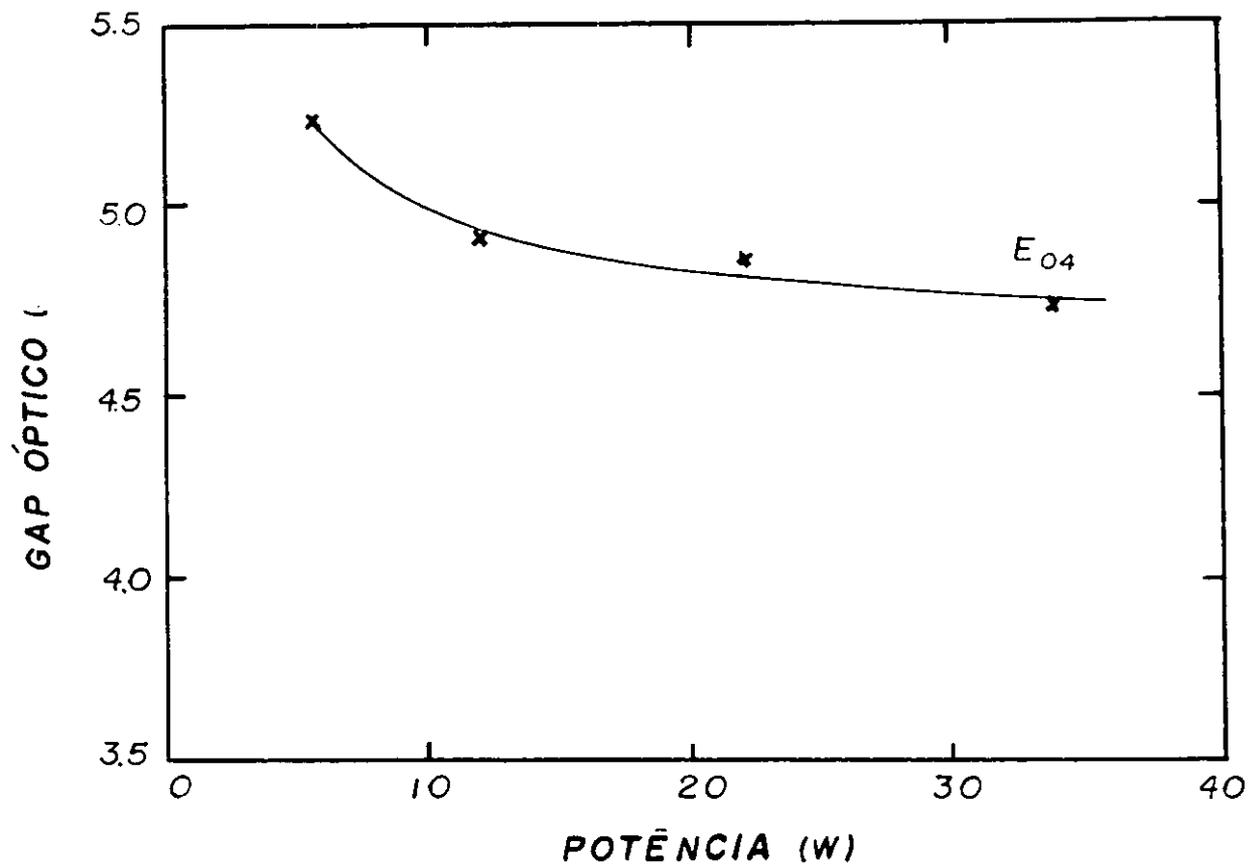


Fig. 8.23: Gap óptico, E_{04} em função da potência r.f. na descarga de HMDS. Obtido das curvas de α dadas na Fig. 8.12.

Conclusões

Filmes orgânicos foram depositados em plasmas de $C_2H_2-SF_6$, C_2H_2 , $C_2H_2-Hexametildisiloxano$ (HMDS). A composição e as propriedades estruturais dos filmes foram estudadas e correlacionadas tanto com observações ópticas na fase gasosa, elucidando alguns aspectos do processo de deposição, quanto com as propriedades ópticas dos filmes poliméricos.

Inicialmente são apresentadas as conclusões pertinentes ao comportamento das espécies presentes nos plasmas e suas correlações com a estrutura molecular dos polímeros e por último, as propriedades ópticas dos filmes.

Plasma de $C_2H_2-SF_6$ excitado por r.f.

- Observou-se nesta descarga uma intensa fragmentação molecular com espécies CH , CF , CF_2 , H e F sendo detectadas por EOE. Estas espécies resultaram de reações de dissociação de moléculas presentes na descarga ou de reações de recombinação envolvendo fragmentos moleculares.

- Pela técnica actinométrica mediu-se a variação de concentração das espécies acima em função da proporção de SF_6 na alimentação da mistura.
- Verificamos que o aumento na proporção de SF_6 na descarga modificava o comportamento do plasma. Para quantificar o comportamento, definimos a função Atividade - A que representa o produto da densidade de elétrons pela energia cinética média deles.
- Encontramos forte indicação que as espécies CF , CF_2 e CH existentes na fase gasosa são as unidades formadoras do polímero. A taxa de polimerização dos filmes foi interpretada com um balanço entre a formação de polímero no substrato e ablação no polímero, esta última como consequência de efeitos de etching de flúor atômico gerado na descarga. O comportamento da taxa de deposição e sua comparação com as espécies presentes na descarga e a estrutura molecular do polímero, sugere que mecanismos de crescimento ativado estão presentes na formação do filme.
- A presença das espécies CH e CF na descarga, mostra que há reação na fase gasosa envolvendo hidrogênio e flúor atômicos.
- Foi verificado por espectroscopia infravermelha e espectroscopia de fotoelétrons que a composição dos filmes depende da proporção de SF_6 na mistura de $C_2H_2-SF_6$ da descarga. A 40% de SF_6 na alimentação, a quantidade de flúor no plasma se aproxima de seu valor máximo, enquanto o hidrogênio virtualmente desaparece.

Plasma de C_2H_2 excitado por r.f.

- Nossos dados indicaram que o aumento na pressão de alimentação de C_2H_2 , mantendo fixa a potência resultava no aumento da atividade do plasma e isto contribuiu para o aumento da concentração da espécie CH na descarga.
- Verificou-se que a variação na quantidade de hidrogênio no filme foi dependente da pressão e da potência de alimentação. A quantidade de H aumentou com o aumento da pressão de alimentação e diminuiu com o aumento da potência.
- Variações nas taxas de deposição dos filmes foram associadas a variações de espécies na descarga, e pode-se concluir que a espécie CH constitui numa unidade elementar formadora do polímero.

Plasma de HMDS excitado por r.f.

- Nossos resultados mostraram que um aumento na atividade do plasma, gerado a maiores potências de alimentação, propiciou maior fragmentação do HMDS e com isto gerou a formação da espécie SiH na descarga, a qual foi formada após a fragmentação, pela recombinação de Si e H atômicos.
- Dados sobre a estrutura molecular do HMDS polimerizado revelaram o aparecimento da ligação $Si-H$ no polímero.
- Foi verificado que o aumento na atividade do plasma favoreceu maiores taxas de deposição dos filmes, porém o crescimento do polímero não se deve a uma

unidade elementar característica, como foi proposta nas descargas de C_2H_2 e $C_2H_2-SF_6$.

Plasmas de C_2H_2 e C_2H_2-Ar excitados por d.c.

Nossos dados mostraram uma forte dependência entre a composição dos filmes e a voltagem de catodo V_c usada na preparação destes. Nossos dados de espectroscopia infravermelha revelaram que a quantidade de hidrogênio decresce com o aumento de V_c , tanto para os filmes preparados em descargas de C_2H_2 puro (filme AD) ou de misturas C_2H_2-Ar (filme AAD). Há evidência de formação de estrutura grafítica nos filmes AAD preparados em $V_c = 3100$ V. Dois efeitos foram sugeridos para explicar o decréscimo de H com V_c : (1) bombardeamento do filme por íons mais pesados da descarga, ejetando da superfície do filme por efeito de sputtering, preferencialmente hidrogênio (mais fracamente ligado que carbono) e (2), a co-deposição de carbono esputerado do catodo, causando um enriquecimento de carbono no filme. Consideramos também que o bombardeamento de íons pesados foi responsável por mudanças estruturais no filme, produzindo as tais fases grafíticas nos filmes AAD.

Propriedades Ópticas

- Alterações na estrutura química provocada pelo aumento nos níveis de hidrogênio nos polímeros preparados nas descargas r.f. de C_2H_2 e nas descargas d.c. de C_2H_2 e C_2H_2-Ar , modificaram o índice de refração e o gap óptico destes

materiais. Observamos que o índice de refração, n diminuiu com o aumento na concentração de H no filme, enquanto o gap óptico aumentou.

- Foi também observado que as propriedades ópticas dos filmes preparados por r.f. na descarga de $C_2H_2-SF_6$, dependem da concentração de flúor. Assim como para o hidrogênio, a modificação química e estrutural induzida pela presença de flúor no polímero faz com que n diminua para maiores concentrações de flúor no polímero enquanto o gap óptico aumenta.
- Maiores níveis tanto de hidrogênio quanto de flúor nos polímeros produzidos nas descargas de C_2H_2 , C_2H_2-Ar e $C_2H_2-SF_6$ acarretam um acréscimo nas ligações σ e um decréscimo nas ligações π presentes na estrutura química destes filmes. Estas ligações são importantes no estudo das propriedades ópticas destes materiais.
- Foi constatado que alterações na estrutura química do HMDS polimerizado causadas pelo aumento da potência r.f. provocam modificações tanto no índice de refração quanto no gap óptico deste material. Ao contrário dos demais materiais sintetizados neste trabalho, a estrutura do HMDS polimerizado parece ser muito mais complexa. Neste último temos que considerar, além de ligações $C-C$ e $C-H$, os diversos tipos de ligações envolvendo não apenas C e H como também Si e O . Provavelmente para determinar a estrutura eletrônica de bandas do HMDS polimerizado temos que levar em consideração todos esses tipos de ligações.

Bibliografia

- [1] H. Yasuda,
J. Polym. Sci.: Macromol. Rev., 16 p. 199 (1981).
- [2] Y. Osada e M. Takase,
J. Polym. Sci.: Polym. Chem., 23, 2425 p. (1985).
- [3] J. L. Gittleman, B. Abeles e A. Rose,
Phys. Rev. Lett., 27, 19p. (1975).
- [4] H. G. Craighead, R. Bartynski, R. A. Buhrman, L. Wojcik e J. Sieves,
Solar Energy Materials, 1, 105p. (1979).
- [5] K. Okamoto e H Kita,
Kobushi Kako, 34, 527p. (1983).
- [6] T. Kashiwagi, K. Okabe e K. Okita,,
J. Membr. Sci., 36, 353p. (1988).
- [7] F. G. Yamagishi, D. D. Granger, A. E. Shmitz e L. J. Miller,
Thin Solid Films, 24, 427p. (1981).
- [8] J. R. Hollagan, T. Wydeven e C. C. Johnson,
Applied Optics, 13, 1844p. (1974).
- [9] P. Schreiber, M. R. Wertheimer e A. M. Wrobel,
Thin Solid Films, 72, 487p. (1980).
- [10] N. Inagaki, K. Suzuki e K. Nejigaki,
J. Polym. Sci.: Polymer. Lett., 21, 353p. (1983).

- [11] E. J. Hsieh e R. Y. Shimoda,
Solid-State Electron., 12, 493p. (1969).
- [12] C. R. Wronski, B. Abeles e A. Rose,
Phys. Rev. Lett., 27, 19p. (1975).
- [13] L. V. Gregor,
IBM Journal, march, (1968).
- [14] M. Hori, H. Yamada, T. Yoneda, S. Morita e S. Hattori,
J. Electrochem. Soc., 134, 707p. (1987).
- [15] M. Hori, H. Yamada, T. Yoneda, S. Morita e S. Hattori,
J. Electrochem. Soc., 135, 2649p. (1988).
- [16] H. Yamada, J. Tamano, T. Yoneda, S. Morita e S. Hattori,
Jap. J. Appl. Phys., 21, 768p. (1982).
- [17] P. K. Tien, G. R. Smolinsky e R. J. Martin,
Applied Optics, 11, 637p. (1972).
- [18] N. P. Cheremisinoff,
JOM, jan., 10p. (1990).
- [19] T. Mori e Y. Namba,
J. Vac. Sci. Technol., A 11, 23p. (1983).
- [20] R. d'Agostino, F. Cramarossa, V. Colaprico e R. d' Ettore,
J. Appl. Phys., 54, 1264p. (1983).
- [21] R. d'Agostino, F. Cramarossa e F. Illuzzi,
J. Appl. Phys., 61, 2754p. (1987).
- [22] J. W. Coburn e M. Chen,
J. Vac. Sci. Technol., 18, 353p. (1981).
- [23] T. Shiosawa, M. A. Bica de Moraes e J. Scarminio,
J. Appl. Phys., 70, 4888p. (1991).

- [24] D. R. McKenzie e L. M. Briggs,
Solar Energy Materials, 6, 97p. (1981).
- [25] S. Craig e G. L. Harding,
Thin Solid Films, 97, 345p. (1982).
- [26] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts e Y. Arie,
Adv. Phys., 24, 407p. (1975).
- [27] R. M. Hill e T. J. Coutts,
Thin Solid Films, 42, 201p. (1977).
- [28] P. Couderc e V. Catherine,
Thin Solid Films, 146, 93p. (1987).
- [29] T. Frauenheim, U. Stephan, K. Bewilogua, F. Jungnickel, P. Blaudeck e F. Fromm,
Thin Solid Films, 182, 63p. (1989).
- [30] H. C. Tsai e D. B. Bogy,
J. Vac. Sci. Technol., A 5, 3287p. (1987).
- [31] H. Yasuda, In:
Thin Film Processes. J. L. Vossen (ed), Academic Press. Inc., New York (1979).
- [32] S. G. Castro, W. Atolino, A. Albarici e M. A. Bica de Moraes,
Rev. Bras. Aplic. Vácuo, 8, 133p. (1988).
- [33] H. A. Beale,
Industrial, Research e Development, jul., 135p. (1981).
- [34] E. Kay e A. Dilks,
J. Vac. Sci. Technol., 19, 1p. (1981).
- [35] H. Yasuda, M. O. Bumgarner, H. C. Marsh e N. Morosoff,
J. Polym. Sci.: Polym. Chem., 14, 195p. (1976).
- [36] H. Shirakawa e S. Ikeda,
Polym. J., 2, 231p. (1971).

- [37] H. Yasuda,
Plasma Polymerization. Academic Press, Inc., Orlando (1985).
- [38] J. Goodman,
J. Polym. Sci., 44, 551p. (1960).
- [39] M. Millard, *In*:
Techniques and Applications of Plasma Chemistry, J. H. Hollagan e T. Bell (eds),
Wiley, New York (1980).
- [40] B. Chapman,
Glow Discharge Processes, John Wiley and Sons, New York, (1980).
- [41] A. T. Bell e M. Shen,
Macromolecules, 7, 277p. (1974).
- [42] R. Claude, M. Moisan, M. R. Wertheimer e Z. Zakrzewski,
Plasma Chem. Plasma Process., 7, p.451 (1987).
- [43] M. C. Flowers, R. Greef, C. M. K. Starbuck, P. R. Southworth e D. J. Thomas,
Vacuum, 40, 483p. (1990).
- [44] Y. Matsumi, S. Toyoda, T. Hayashi, M. Miyamura, H. Yoshikawa e S. Komyia,
J. Appl. Phys., 60, 4102p. (1986).
- [45] C. J. Mogab, A. C. Adams e D. L. Flamm,
J. Appl. Phys., 49, 3796p. (1978).
- [46] W. R. Harbarger, R. A. Porter, T. A. Miller e P. Norton
Appl. Spectrosc., 31, 201p. (1977).
- [47] B. J. Curtis e H. J. Brunner,
J. Electrochem. Soc., 125, 829p. (1978).
- [48] K. Hirobe e T. Tsuchimoto,
J. Electrochem. Soc., 127, 234p. (1980).
- [49] F. Cramarossa, G. Ferraro e E. Molinari,
J. Spectr. Radiat. Transfer., 14, 419p. (1974).

- [50] R. A. Gottscho e T. A. Miller,
Pure & Appl. Chem., 56, 189p. (1984).
- [51] R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. de Benedictis, G. Ferraro,
J. Appl. Phys., 52, 1259p. (1981).
- [52] R. d'Agostino, V. Colaprico e F. Cramarossa,
Plasma Chem. Plasma Process., 1, 365p. (1981).
- [53] J. W. Coburn e M. Chen,
J. Appl. Phys., 51, 3134p. (1980).
- [54] F. Wooten,
Optical Properties of Solids, Academic Press, Inc., New York, (1972).
- [55] M. P. Cantão,
Propriedades Ópticas e Vibracionais de Ligas Amorfas a - Si_xN_yH_z: Variação com a composição e influência do tratamento térmico, Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP, (1989).
- [56] W. A. Lanford e M. J. Rand,
J. Appl. Phys., 49, 2473p. (1988).
- [57] J. I. Cisneros, J. H. Dias da Silva, F. Alvarez e I. Chambouleyron
(*comunicação privada*).
- [58] J. H. Dias da Silva,
Propriedades Ópticas e Vibracionais de Ligas Amorfas Si_{1-x}N_x : H preparadas por sputtering R.F., Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP, (1987).
- [59] S. H. Wample e M. Didomenico Jr.,
Phys. Rev. B, 3, 1338p. (1971).
- [60] Z. Knittl,
Optics of Thin Films, Wiley Pub., London, (1976).
- [61] V. M. Donnelly, D. L. Flamm, W. C. Dautremount-Smith e D. J. Werder,
J. Appl. Phys., 55, 242p. (1984).

- [62] S. F. Durrant, R. P. Mota e M. A. Bica de Moraes,
J. Appl. Phys., 71, 448p. (1992).
- [63] T. E. Madey e J. T. Yates Jr.,
J. Vac. Sci. Technol., 8, 525p. (1971).
- [64] S. V. Pepper,
J. Appl. Phys., 45, 4947p. (1974).
- [65] K. R. Ryan e I. C. Plumb,
Plasma Chem. Plasma Process., 10, 207p. (1990).
3. F. Durrant, R. P. Mota e M. A. Bica de Moraes (a ser submetido para a publicação).
- [67] N. Morosoff, B. Grist, M. Bumgarner, T. Hsu e H. Yasuda,
J. Macromol. Sci.: Chem., A 10, 451p. (1976).
- [68] N. B. Colthup, L. H. Daly e S. E. Wiberley,
Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, Inc., New York (1975).
- [69] C. D. Wagner,
Handbook of Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Ind., (1979).
- [70] J. H. Scofield,
J. Elect. Spectr., 8, 129p. (1976).
- [71] D. R. McKenzie, R. C. McPhedran, N. Savvides e L. C. Botten, "Properties and structure of amorphous hydrogenated carbon films",
Phyl. Mag. B 48 (4), p. 341-64 (1983).
- [72] R. P. Eleutério,
Estudo do Processo de Obtenção e Propriedades de Filmes Finos Compósitos de Acetileno Polimerizado, Paládio e Carbono, Depositados a Plasma, Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP, (1991).
- [73] R. P. Eleutério e M. A. Bica de Moraes,
Rev. Fis. Apl. Inst., 5, 78p. (1990).

- [74] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi e N. Setaka,
J. Material Sci., 17, 3106p. (1982).
- [75] A. Sawabe e T. Imuzuka,
Thin Solid Films, 135, 89p. (1986).
- [76] C. Weissmantel, K. Bewilogun, D. Dietrich, H. J. Erler, H. J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick e G. Reisse,
Thin Solid Films, 72, 19p. (1980).
- [77] Y. Namba e T. Mori.
J. Vac. Sci. Technol., A3, 319p. (1985).
- [78] L. Holland e S. N. Ojha,
Thin Solid Films, 33 L, 17p. (1976).
- [79] D. S. Whitmell e R. Willianson,
Thin Solid Films, 35, 255p. (1976).
- [80] S. N. Ojha e L. Holland,
Thin Solid Films, 40 L, 31p. (1977).
- [81] I. Tajima e M. Yamamoto,
J. Polymer Sci.: Polym. Chem., 23, 615p. (1985).
- [82] C. J. Pouchert,
The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, (1981).
- [83] R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Fracassi, E. Desimonid, L. Sabbatini, R. G. Zambonin e G. Caporiccio,
Thin Solid Films, 143, 163p. (1986).
- [84] B. Dischler, A. Bubenzer e P. Koidi,
Appl. Phys. Lett., 42, 636p. (1983).
- [85] F. N. Smith,
J. Appl. Phys., 55, 764p. (1984).

- [86] D. E. Carlson e C. R. Wronski, *In: Topic in Applied Physics - Amorphous Semiconductors*, M. H. Brodsky (ed), Springer Verlag, Berlim, vol. 36, (1979).
- [87] K. Ebihara, T. Ikegami, T. Matsumoto, H. Noshimoto e S. Maeda, *J. Appl. Phys.*, 66, 4996p. (1989).
- [88] F. Jansen, M. Mckensie, S. Kaplan e S. Mark, *J. Vac. Sci. Technol.*, A3, 605p. (1985).
- [89] J. Tauc, *In: Optical Properties of Solids*, F. Abeles (ed), North Holland, Amsterdam, (1972).
- [90] E. C. Freeman e W. Paul, *Phys. Rev. B*, 20, 716p. (1979).
- [91] B. Dischler, A. Bubenzer e P. Koidi, *Solid State Commun.*, 48, 105p. (1983).
- [92] M. P. Nadler, T. M. Donovan e A. K. Gren, *Thin Solid Films*, 116, 241p. (1984).
- [93] B. Meyerson e F. W. Smith, *J. Non-Cryst. Solids*, 35, 435p. (1960).
- [94] F. C. Lavarda, D. A. dos Santos, D. S. Galvão e B. Laks, *Chem. Phys.*, 155, 1p. (1991).
- [95] J. Delhalle e S. Delhalle, *Int. J. Quantum Chem.*, 11, 349 p. (1977).
- [96] P. Dean, *Rev. Modern Phys.*, 44, 127p. (1972).
- [97] T. C. Chung, F. Moraes, J. D. Flood, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, 29, 234p. (1984).
- [98] R. A. Assink, A. K. Hays, R. H. Bild, e B. L. Hawkins, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, 23, 615p. (1985).