

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Guaratinguetá

1996



CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO

*"Deposição e Etching de
Hexametildisiloxano e
Hexametildisilazano
Polimerizados a Plasma"*

REGIANE GODOY DE SANTANA

59

INSTITUTO DE ENGENHARIA
DE QUÍMICA
BIBLIOTECA

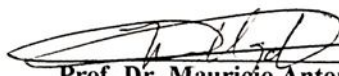
"DEPOSIÇÃO E ETCHING DE HEXAMETILDISILOXANO E
HEXAMETILDISILAZANO POLIMERIZADOS A PLASMA"

REGIANE GODOY DE SANTANA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM FÍSICA"

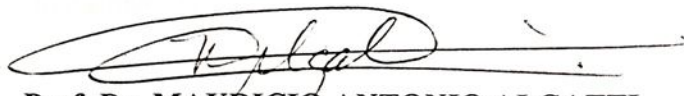
ESPECIALIDADE: FÍSICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA DE PLASMAS

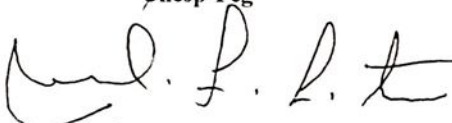
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Mauricio Antonio Algatti
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. MAURICIO ANTONIO ALGATTI
Unesp-Feg


Prof. Dr. NÉLIA FERREIRA LEITE
Inpe/SJC

365

365

Novembro de 1996

DADOS CURRICULARES

REGIANE GODOY DE SANTANA

NASCIMENTO 21-07-70 - ÁGUAS DE LINDÓIA - SP

FILIAÇÃO Reginaldo Nunes de Santana

Ana Maria Godoy Nunes

1989/1993 Curso de graduação

Engenharia Química

Faculdade de Engenharia de Lorena

1994/1996 Curso de Pós-Graduação em Física do Plasma, nível de

Mestrado, na Universidade Estadual Paulista, UNESP,

Campus de Guaratinguetá.



DEDICATÓRIA

À Ana Patrícia de Miranda Lima, um exemplo de luta e vitória.

A amiga que nos deixou, mas permanece conosco em nossos corações.



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rogério Pinto Mota pela orientação, amizade e “puxões de orelha” na hora certa, visando sempre o bom encaminhamento do trabalho.

Aos Profs.Drs.Maurício Antonio Algatti,Milton Eiji Kayama e Roberto Yzumi Honda, pela pronta ajuda, explicações e sugestões.

A Dra. Nélia Ferreira Leite (INPE) pelas incontáveis análises de espectroscopia infravermelha e também pela paciência.

Ao Celso (UNICAMP) pela atenção e pelo empréstimo de equipamentos para análise de espessura.

À amiga Joyce pelo apoio e dicas para elaboração final desse trabalho.

Aos amigos Marcelo, Deborah, Onadir e Rita pelo carinho e amizade demonstrados ao longo desse período em que estivemos juntos.

Aos técnicos do DFQ, Sr.Galhardo e Sra.Fátima pela pronta ajuda nos momentos de sufoco.

À minha mãe Ana pelo apoio e pela paciência nas horas de desânimo.

Ao meu marido Ivan que com seu grande amor foi a base para que eu atingisse esse meu objetivo.

Agradeço muito à Deus, pois sem Ele nada seria possível.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

Muito obrigada!

Regiane Godoy



SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO

2. INFORMAÇÕES TEÓRICAS

2.1 O polímero a plasma e seu mecanismo de crescimento	12
2.2 Espectroscopia infravermelha	18
2.2.1 Densidade de ligações	21
2.3 Plasma <i>Etching</i>	24
2.3.1 O plasma <i>ashing</i>	28

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 O sistema experimental	30
3.1.1 Reator	30
3.1.2 Sistema de vácuo	31
3.1.3 Controle e admissões de gases e vapores orgânicos.....	33
3.1.4 Fonte de alimentação	34
3.2 Gases e monômeros utilizados	35
3.3 Parâmetros de deposição.....	36
3.4 A caracterização da estrutura molecular	36
3.5 A medida da espessura dos filmes poliméricos	37

4. ESTRUTURA MOLECULAR DOS POLÍMEROS

4.1 Espectros infravermelho dos filmes polimerizados a partir de plasmas de HMDSO e HMDSO/SF ₆	38
4.2 Espectros infravermelho dos filmes polimerizados a partir de plasmas de HMDSN e HMDSN/SF ₆	46



5. DEPOSIÇÃO E *ETCHING*

5.1 Taxa de deposição do HMDSO/SF ₆ polimerizado	54
5.2 <i>Etching</i> do HMDSO e HMDSN polimerizados.....	58

6. CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
---------------------------------	----

APÊNDICES.....	70
----------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Processos envolvidos na polimerização a plasma.....	15
Figura 2.2 Modos de vibrações moleculares.....	19
Figura 2.3 Esquema do cálculo da absorção integrada.....	23
Figura 2.4 O princípio do plasma <i>etching</i>	25
Figura 2.5. Esquema de caminhos possíveis para reações que produzem produtos voláteis em moléculas saturadas e insaturadas , em plasmas contendo oxigênio e flúor...	26
Figura 2.6. Perfis do plasma <i>etching</i>	27
Figura 2.7 Ilustração do processo de plasma <i>ashing</i>	29
Figura 3.1 Esquema global do sistema experimental.....	32
Figura 3.2 Dispositivo do alojamento dos monômeros.....	33
Figura 3.3 Fotografia de um plasma de hexametildisiloxano.....	34
Figura 3.4 Determinação da espessura do polímero.....	37
Figura 4.1 Espectros de absorção infravermelho do HMDSO líquido e do HMDSO polimerizado a plasma	39
Figura 4.2 Espectros de absorção infravermelho de polímeros depositados em plasmas de HMDSO/SF ₆ para diferentes proporções de SF ₆ na mistura.....	43
Figura 4.3 Densidade relativa de ligação C-H associados a grupos CH ₃ . Pressão de HMDSO/SF ₂ de 0,6mbar	44
Figura 4.4 Densidade relativa de ligações Si-O-Si, Si-O-C em função da propagação de SF ₆ . Pressão de 0,6mbar	45
Figura 4.5 Densidade relativa de ligação CF ₂ (740 cm ⁻¹) em função da proporção de SF ₆ , para pressões de HMDSO/SF ₆ de 0,6 mbar	46
Figura 4.6 Espectros de absorção infravermelho do HMDSN líquido e do HMDSN polimerizado a plasma	47
Figura 4.7 Espectros de absorção infravermelho de polímeros depositados em plasmas de HMDSN/SF ₆ para diferentes proporções de SF ₆ na mistura	50

Figura 4.8 Densidade relativa de ligação CH_2 associados a grupos $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ e $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$	51
Figura 4.9 Densidade relativa de ligação NH associados ao grupo Si-NH-Si	52
Figura 5.1 Taxa de deposição do HMDSO em função da proporção de SF_6 na alimentação	55
Figura 5.2 Taxa de deposição do HMDSN em função da proporção de SF_6 na alimentação	56
Figura 5.3 Taxa de corrosão do HMDSO polimerizado tomada em função da pressão de SF_6	59
Figura 5.4 Taxa de corrosão do HMDSN polimerizado tomada em função da pressão de SF_6	60
Figura 5.5 Taxa de corrosão para diferentes tempos de exposição do HMDSO e HMDSN polimerizados sujeitos ao ataque de SF_6	61

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os enormes interesses em torno da química de plasmas para os compostos orgânicos derivados de silício podem ser atribuídos a várias razões, dentre elas :

- * Esta família química compreende centenas de compostos, onde muitos deles são voláteis próximos da temperatura ambiente, podendo ser usados facilmente na química de plasmas.

- * Estes compostos são geralmente de baixo custo, pouco ou quase nada inflamáveis e de baixa toxicidade.

- * Semelhantemente aos polímeros obtidos por técnicas químicas convencionais derivados do silício e carbono, desempenham um papel fundamental na ciência de macromoléculas, quando polimerizados a plasma.

- * A tecnologia moderna para os semicondutores, em grande parte fundamenta-se na utilização do silício, e o plasma propicia uma grande afinidade química entre o silício e outros compostos orgânicos cristalinos e não cristalinos.

Para a elaboração desse trabalho, nós optamos pelos monômeros hexametildisiloxano e hexametildisilazano por terem um baixo grau de toxicidade e principalmente pela disponibilidade desses líquidos em nosso laboratório. Para a corrosão dos nossos filmes, a idéia inicial era de utilizarmos uma atmosfera carbono fluorada, porque assim poderíamos estudar o comportamento do flúor, já que o carbono é um elemento que contém na estrutura desses

monômeros, mas ocorria que para isso precisaríamos importar esse produto, o que acarretaria uma série de problemas, como custo e o tempo que seriam demasiados. Então, como tínhamos disponível o hexafluoreto de enxofre, achamos que seria mais interessante utilizá-lo pois são muitos os artigos que se referem ao *etching* de compostos como carbono-flúor e carbono-cloro, mas com o hexafluoreto de enxofre pouco se têm a respeito, dessa forma estaríamos trabalhando com resultados extremamente novos.

A polimerização a plasma é hoje uma técnica bem estabelecida (Yasuda, 1981), no entanto os mecanismos físicos e químicos responsáveis pela deposição e crescimento do polímero, assim como a corrosão ou ataque químico efetuado sobre o mesmo mediante o próprio plasma polimerizante, ou algum plasma reativo não polimerizante são ainda pouco compreendidos (Chapman, 1980).

Muitos compostos orgânicos e misturas de orgânicos e inorgânicos, em virtude de suas funcionalidades, não se polimerizam por vias químicas convencionais, sendo portanto o plasma o único meio de transformá-los em polímeros (D'Agostino, 1990).

Nesta categoria em especial se situam vários compostos provenientes de silício, combinado com carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, entre outros (Mota, Vilche & Moraes, 1985). Apesar do mecanismo de polimerização a plasma ser complexo a técnica é simples e relativamente barata, sendo capaz de produzir filmes finos dotados de propriedades físicas e químicas notáveis (Hollahan & Bell, 1974), livres de defeitos tipo "pinholes" e apresentando forte aderência aos mais diversos tipos de substratos. Portanto, de grande interesse tecnológico.

Suas aplicações abrangem materiais foto-sensíveis (Leaver & Chapman, 1971; Cheremisinoff, 1990), sensores eletrônicos (Inagaki, 1983), guias de onda (Tien, 1972), materiais bio-compatíveis (Romes, 1992; Ratner, 1993; Colton, 1995), membranas seletivas

(Weichart, 1993; Muller, 1994; Inagaki, 1993; Gittleman, Abeles & Rose, 1975), encapsuladores e dielétricos (Mearnus, 1969; Segui, 1976), sensores de umidade (Inagaki, 1983), protetores e revestimentos anti-corrosivos (Schreiber, 1980; Yamagishi, 1981), etc.

Não obstante serem polimerizados, esta categoria de material pode também sofrer ataque químico a plasma reativo, alterando assim as propriedades de superfície destes polímeros e/ou sofrerem processo corrosivo seletivo, atingindo níveis inacessíveis à corrosão química convencional (Zafiropoulo, 1976).

Em virtude da importância e da fertilidade científica desta área de pesquisa, aliada ainda a aplicabilidade tecnológica destes materiais, este trabalho apresentou os seguintes objetivos:

- Depositar filmes finos a partir de descarga de tensão contínua nos monômeros hexametildisiloxano (HMDSO) e hexametildisilazano (HMDSN);
- Investigar a estrutura molecular e densidades de ligações químicas do HMDSO e HMDSN polimerizados junto a uma atmosfera de hexafluoreto de enxofre (SF_6), variando de 0 a 50% de SF_6 nas misturas HMDSO/ SF_6 e HMDSN/ SF_6 , tomadas em função da pressão total. As misturas HMDSO/ SF_6 e HMDSN/ SF_6 foram polimerizadas independentemente uma da outra;
- Estudar as evoluções das taxas de deposições do HMDSO/ SF_6 e do HMDSN/ SF_6 polimerizados, tomadas em função da variação de SF_6 nas misturas;
- Investigar o ataque químico feito por plasma *etching* nos polímeros provenientes de HMDSO e HMDSN. Nesta etapa utilizou-se o SF_6 como atmosfera reativa.



Capítulo 2

INFORMAÇÕES TEÓRICAS

2.1 O polímero a plasma e seu mecanismo de crescimento

Os polímeros a plasma são depositados sobre superfícies, no interior de uma descarga luminescente, proveniente de monômeros orgânicos e organometálicos, na forma de um filme fino e/ou de um pó. O monômero pode ser introduzido no reator e se manter de forma estacionária ou de forma mais usual, onde o mesmo, flui no reator bombeado continuamente.

A descarga ocorre ao se expor o monômero na forma de vapor ou gás, a uma tensão DC, em baixas pressões, isto é, menores que algumas dezenas de Torr, à influência de um campo elétrico. Nessas condições os elétrons livres colidem com moléculas, eletrodos e outras superfícies.

Colisões inelásticas de elétrons com moléculas produzem mais elétrons, assim como íons, radicais livres e moléculas em estados excitados. Não obstante, a ionização ser um valor baixo, tipicamente da ordem de 10^6 a $10^7/\text{cm}^3$. As partículas carregadas desempenham um papel importante na taxa de deposição e na estrutura química dos polímeros a plasma. Todos os fragmentos, átomos, radicais, íons são muito reativos com a superfície exposta ao plasma e com outros fragmentos.

A geração de partículas carregadas é possível de ser feita por transferência de energia dos elétrons, os quais estão compreendidos entre 1 e 10 eV, não obstante a presença de alguns elétrons mais energéticos.

A polimerização a plasma é um tipo específico de química de plasma e envolve reações entre espécies do plasma, entre o plasma e espécies da superfície e entre espécies da própria superfície. Em termos do mecanismo de radical livre, embora outros também sejam propostos, dois tipos de reações podem ser postuladas : “a polimerização induzida pelo plasma” e “estado de polimerização a plasma” (Yasuda, 1981).

A polimerização induzida pelo plasma é um caminho direto, ela é essencialmente uma polimerização convencional das espécies reativas formadas na descarga luminescente. Para a ocorrência deste tipo de polimerização, o material de partida deve possuir estrutura polimerizável com ligações duplas ou triplas. Neste caso conserva-se a estrutura do monômero no polímero.

O estado de polimerização a plasma, também conhecido como polimerização atômica, reside no fato do monômero sofrer extensa fragmentação e um rearranjo estrutural entre os átomos na fase intermediária. Nesta etapa as reações podem ser da forma :

Iniciação ou reiniciação



Propagação e terminação



onde i e k são o número de unidades repetidas. M^* representa espécies reativas que podem ser um íon de qualquer carga, uma molécula excitada, ou um radical livre, produzido de M mas que não necessariamente retenha a mesma estrutura molecular do material de partida original.

No processo de polimerização, as interações entre plasma e superfície são tão importantes quanto as interações entre as espécies do plasma, as quais são determinantes nas identificações das propriedades físicas e químicas de um filme polimérico. Pode-se considerar dois tipos de interações. Primeiramente deve ser notado que filmes poliméricos convencionais, isto é, aqueles não produzidos a plasma, podem ser modificados quando expostos a plasmas não polimerizantes como argônio, nitrogênio, oxigênio, etc.

Segue que (a) a superfície de um polímero convencional em contato com um plasma polimerizante será modificada por alguma extensão antes de iniciar a cobertura pelo plasma, tal modificação resulta na formação de ligações químicas entre o polímero e o plasma, e (b) o crescimento vertical na superfície do polímero seria analogamente modificada pelo plasma, resultando na formação de uma superfície altamente ramificada e entrelaçada.

A figura 2.1 mostra uma representação esquemática de um plasma polimerizante.

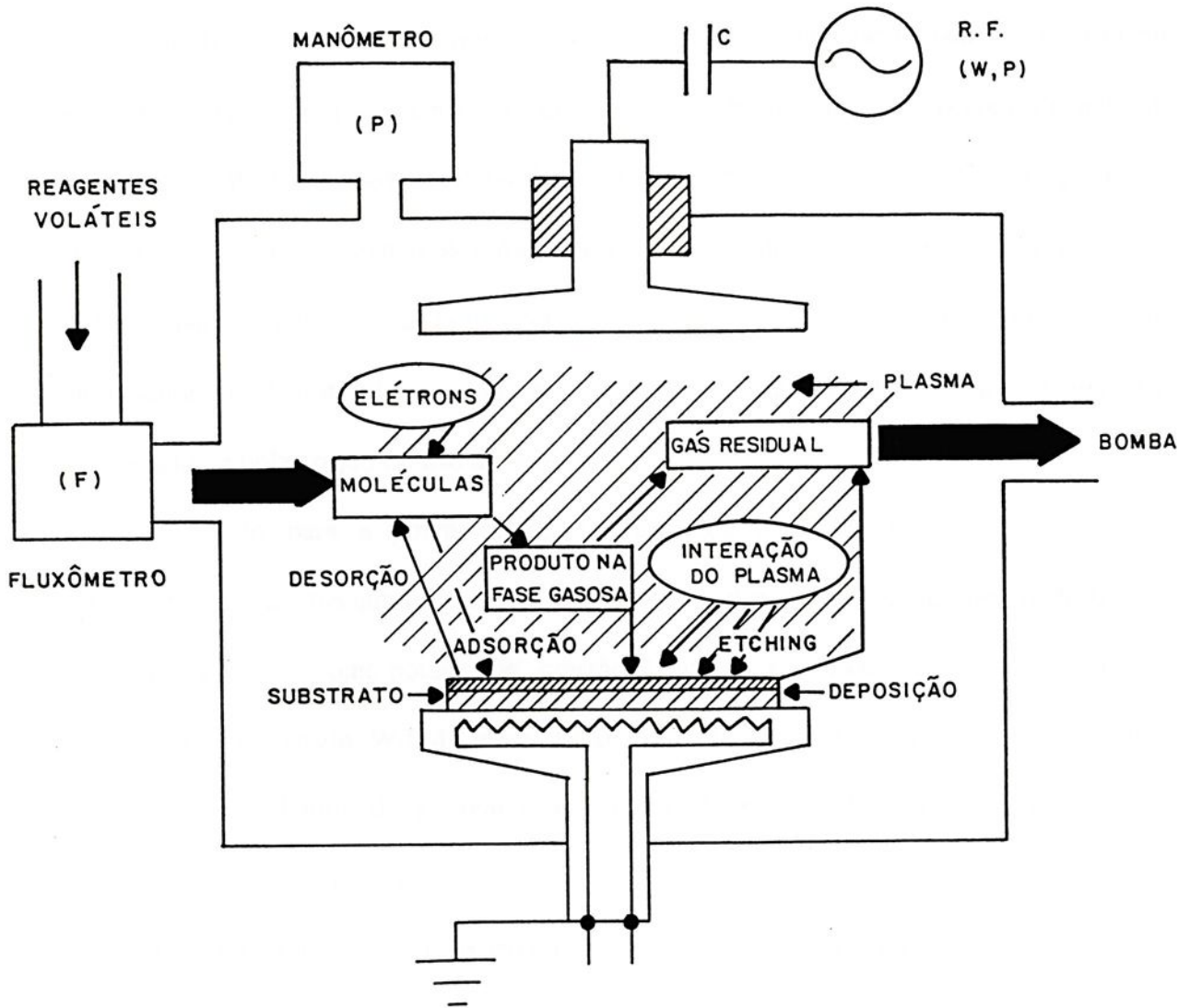


Fig. 2.1 - Processos envolvidos na polimerização a plasma (Wrobel, 1990).

Para pressão de operação típica $P = 0,1$ Torr, com densidades iônicas e eletrônicas η_i e η_e em torno de 10^{10} cm^{-3} e densidades de moléculas próximas de 10^{15} cm^{-3} , a energia média dos elétrons $\langle E \rangle$ excede 1 eV. A distribuição estatística da população dos elétrons em função de sua função Distribuição de Energia dos Elétrons (FDEE) juntamente com η_e constituem parâmetros internos ao plasma, sobre os quais o experimentador tem apenas controle indireto. As variáveis externas podem ser controladas num sistema, tal qual o descrito na figura 2.1. Elas são as seguintes : potência W e frequência ω da fonte de energia elétrica, pressão total P (pressões parciais para o caso de misturas), fluxos de gases F , velocidade de bombeamento, temperatura do substrato, forma geométrica do reator, espaçamento de eletrodos e materiais e manutenção de polarização ou não do substrato.

Atentando para a polimerização a plasma de derivados orgânicos de silício e organometálicos, muitos autores têm reportado taxas de deposição R , e suas dependências sob as variáveis externas, como potência W , pressão P , fluxo F , etc (Yassuda, 1981), introduzindo o parâmetro combinado W/FM , sendo M o peso molecular do monômero, isto permite comparar os resultados de diferentes aparatos e diferentes laboratórios, sob condições nominais de operação similares.

Reportando à figura 2.1, as interações do plasma com o crescimento do filme podem dar origens à reações de corrosão, principalmente se algum halogênio ou halocarbono fizer parte da polimerização (D'Agostino, 1990). Compostos halogenados altamente reativos podem ser responsáveis pela formação de produtos voláteis os quais se mostram presentes dentro da fase gasosa. Logo a taxa de polimerização é o saldo positivo para o crescimento do polímero, levando em consideração os processos competitivos entre polimerização e corrosão.

O mecanismo de polimerização a plasma difere substancialmente daquele por polimerização convencional. Provavelmente a diferença mais óbvia se relaciona à

funcionalidade do monômero, determinada pela sua estrutura. Referindo aos organometálicos e organosilicatos, apenas compostos cíclicos e aqueles contendo duplas ligações, ou seja, estruturas bifuncionais, podem ser polimerizados por métodos convencionais; compostos semelhantes como tetrametilsilano (TMS) e tetrametil-estanho (TMT) são não funcionais, em consequência inativos em polimerização convencional. As unidades silimetil e trimetil são grupos funcionais potenciais para a polimerização a plasma. Isto é, são precursores na polimerização por impacto direto de elétrons nas ligações Si-C, Sn-C e C-H. Estes compostos podem então ser considerados como monômeros multifuncionais na polimerização a plasma.

Uma outra diferença importante nos mecanismos convencional e a plasma emerge ao se considerar a propagação em etapas. No processo convencional, a propagação ocorre via reações de crescimento de cadeias levando a formação de uma macromolécula linear, contendo regularidade, repetindo unidades estruturais na cadeia. Na polimerização a plasma, por outro lado, a alta taxa de reações de iniciação, gera uma alta concentração de precursores, contrário ao processo convencional, e as reações de terminações das cadeias dominam sobre as reações de propagação. Todavia os processos de terminação não interrompem necessariamente o processo de polimerização a plasma, uma vez que muitos produtos neutros formados na terminação podem sem dúvida reiniciar as reações de propagação.

Devido à alta concentração de espécies reativas no plasma e ao caráter multifuncional dos monômeros, a polimerização a plasma procede espontaneamente e resulta na formação de polímeros tridimensionais altamente ramificados e entrelaçados. Desde que o processo de polimerização a plasma geralmente envolva moléculas de monômeros, e várias fragmentações e produtos de oligomerização, a estrutura química resultante destes polímeros é então, altamente irregular.



2.2 - Espectroscopia Infravermelha

A espectroscopia de absorção infravermelha é uma técnica de diagnóstico largamente utilizada para caracterização de líquidos, gases e sólidos (Vandermass, 1970; Willians & Fleming, 1973; Bellamy, 1958).

Os espectrômetros de infravermelho por Transformada de Fourier operam normalmente num intervalo de frequência de 1200 a 12000 GHz, isso porque os grupos funcionais de maior interesse possuem vibrações moleculares nessa faixa. Apesar desse instrumento trabalhar em unidades de frequência, sua leitura é em número de onda. A faixa de operação correspondente é então de 5000 a 400 cm^{-1} . A maioria das moléculas, à temperatura ambiente, que compõe os materiais estão em seus estados de vibrações fundamentais. Estas frequências dependem da distribuição dos elétrons na ligação e da distância entre os núcleos (Schoder, Muller & Friedrich, 1989; Silversterin, Bassler & Morril, 1974). Dessa forma, cada grupo funcional vibra com uma frequência bem definida. Vibrações que geram mudanças no momento de dipolo da molécula, como resultado de variações na distribuição dos elétrons na ligação, podem ser estimuladas com radiação infravermelha.

Se o campo elétrico induzido pelas mudanças do dipolo estiver em fase com o campo elétrico da radiação incidente, as vibrações moleculares são aumentadas pela transferência de energia da radiação para a molécula. É a detecção desta energia absorvida que constitui a Espectroscopia Infravermelha.

As vibrações moleculares associadas com vibrações de ligações individuais ou de grupos funcionais podem ocorrer de duas maneiras :



- vibrações de deformação axial, também conhecida como deformação por esticamento ou “stretching”;

-vibrações de deformação angular ou “bending”.

A vibração de deformação axial ou esticamento está relacionada ao movimento de alongação do eixo da ligação. Este movimento vibracional provoca uma constante alteração na distância interatômica e pode ocorrer de forma simétrica ou assimétrica.

A deformação angular ocorre através da variação de ângulos de ligação entre átomos ou de um conjunto de átomos co-relacionados a um plano estacionário e também ocorre de forma simétrica ou assimétrica. Como mostra a figura 2.2.

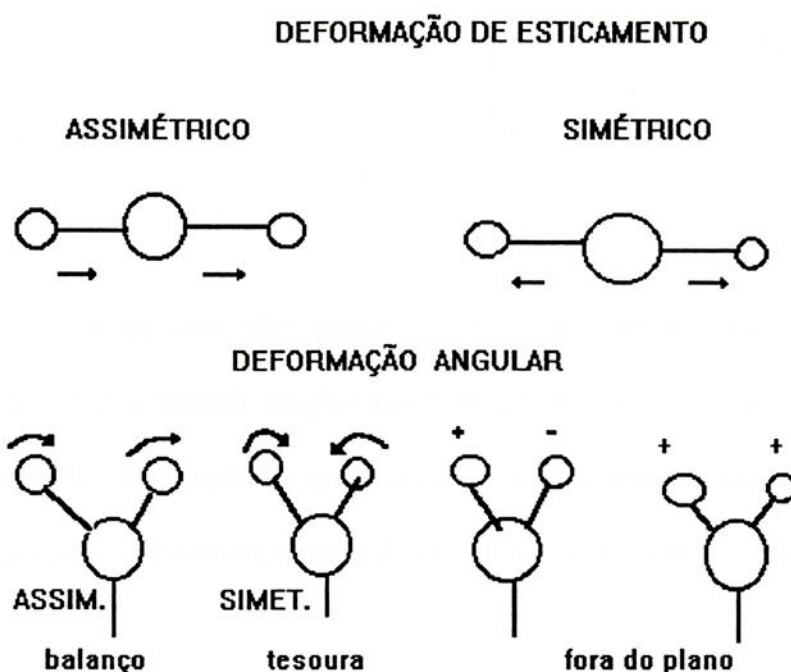


Fig.2.2 - Modos de vibrações moleculares.

A frequência e a intensidade de absorção são duas das mais importantes características de um espectro infravermelho. Pois a primeira possibilita a identificação do grupo funcional envolvido, e a segunda permite a determinação da densidade dos grupos funcionais contidos na amostra (Paiva, Lampman & Skriz, 1979).

A intensidade de uma absorção depende de dois fatores : da variação do momento de dipolo e do número de grupos funcionais absorventes. Em espectroscopia óptica, a intensidade de absorção é expressa em transmitância, T , podendo ser obtida em termos de absorbância ,no entanto a transmitância T , é mais usual. A transmitância é definida como razão entre a intensidade de luz incidente na amostra, I_o , e a intensidade transmitida através da amostra, I , da forma :

$$T = I_o / I \quad (2.1)$$

Dessa forma, um espectro infravermelho de um composto ou material com estrutura desconhecida pode ser caracterizado simplesmente comparando-se as bandas de absorção com padrões já estabelecidos na literatura ou processando o cálculo para reconhecimento de uma vibração não catalogada (Silverstein, Bassler & Morrill, 1974; Yasuda, 1985; Gordon & Ford, 1972).



2.2.1 Densidade de Ligações

Num gás rarefeito onde não há interação entre as moléculas, a absorção numa banda é linearmente proporcional à concentração deste gás, a densidade de ligações N em uma banda de absorção poderá ser calculada (Mota, 1993), a partir da relação 2.2.

$$N = \beta \int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.2)$$

Onde β = constante de proporcionalidade, depende do número de ligações, composição e estrutura do material;

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

ω = frequência do fóton;

α = constante de absorção determinada na banda correspondente.

A integral da equação (2.2) pode ser aproximada para (2.3).

$$I = \int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} \approx \frac{\alpha_{\text{má x}}}{\sigma_{\text{má x}}} \Delta\sigma \quad (2.3)$$

Onde : I = absorção integrada (densidade de ligação);

$\alpha_{\text{máx.}}$ = coeficiente de absorção;

$\Delta\sigma$ = largura da banda;

$\sigma_{\text{máx.}}$ = número de onda correspondente à transmitância T_0 .

Sendo assim calcularemos a área integrada numa banda de absorção e esse valor encontrado será o indicativo da densidade de ligação de alguma espécie representada pela banda.

O cálculo da absorção integrada segue o seguinte procedimento:

- Traça-se uma linha tracejada segundo o comportamento natural da banda em estudo :
- Do ponto de transmitância mínima T , até a linha tracejada, traça-se uma paralela ao eixo da transmitância. A intersecção entre essa linha e a tangente à linha tracejada é definida como a transmitância máxima T_0 . De acordo com a figura 2.3 :
- O prolongamento da paralela ao eixo da transmitância até o eixo do número de onda permite a definição de $\sigma_{\text{máx.}}$ no ponto de intersecção;
- A partir da tangente ao ponto T_0 traça-se uma paralela passando por T' , o qual é definido por:

$$T' = (T \cdot T_0)^{1/2} \quad (2.4)$$

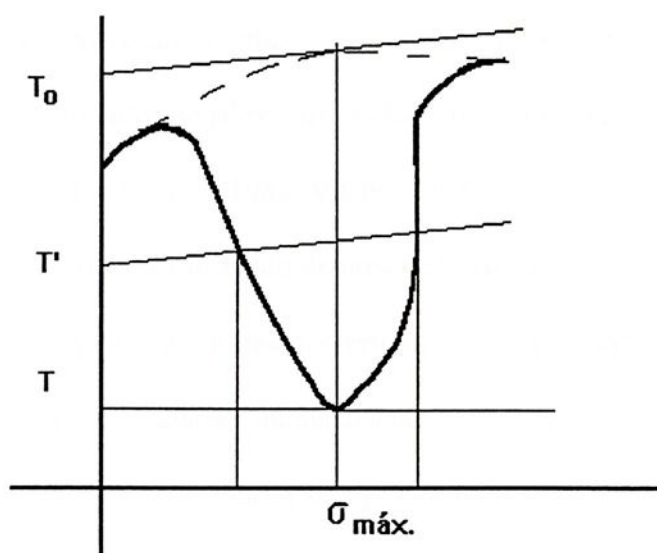


- Os dois pontos de intersecção desta paralela com a banda de absorção, definem a largura $\Delta\sigma$ da banda;
- Encontrados os valores de T , T_0 e sabendo a espessura do filme (h), determina-se $\alpha_{\text{máx.}}$ através da expressão :

$$\alpha_{\text{máx.}} = \frac{1}{h} \text{Ln} \frac{T_0}{T} \quad (2.5)$$

- Definidos os valores de $\alpha_{\text{máx.}}$, $\Delta\sigma$, emprega-se a equação (2.3) para calcular a absorção integrada.

Transmitância (u.a.)



Número de onda (cm^{-1})

Figura 2.3 - Esquema do cálculo da absorção integrada.

2.3 Plasma *Etching*

O plasma *etching* é um processo corrosivo em alguma superfície onde há uma interação de natureza química entre espécies provenientes de um gás reativo com aquela superfície em estudo, em contraste com um processo físico de pulverização de algum material conhecido como ocorre por *sputtering*. No processo de *sputtering* a corrosão se faz por ejeção de átomos ou partículas da superfície através de transferência de momento entre ions da descarga colidindo com a superfície bombardeada.

O *etching* é um processo de corrosão de material a plasma proveniente de interações químicas, também conhecido por “plasma assisted etching”, “reactive sputter etching” e “reactive ion etching”. Todos governados pelo mesmo princípio básico, e de grande importância na manufatura de semicondutores e em dispositivos de litografia integrada (Hori, 1987, 1988; Yamada, 1982). As mais frequentes aplicações do plasma *etching* estão direcionadas para a corrosão de silício e óxidos de silício, bem como polímeros fluorados e aqueles polímeros derivados de siloxanos, onde a corrosão é feita sob atmosferas de oxigênio e gases carbono fluorados (Carter, 1988; Vilche, 1985).

O processo requer a utilização de uma descarga luminescente para gerar quimicamente espécies reativas a partir de gases moleculares. Estas espécies reativas produzidas após dissociação do gás, combinarão quimicamente com certos materiais sólidos para formar compostos voláteis os quais são removidos pelo sistema de vácuo.

Às vezes as reações químicas na fase gasosa ocorrem espontaneamente, podendo no entanto serem aceleradas sob efeito de aquecimento térmico, ao contato com a superfície. Todavia, esta pode não ser uma vantagem, em particular no processamento de semicondutores,

onde os mesmos são mantidos refrigerados dentro da descarga para que durante o processo de *etching* não ocorram distúrbios nos materiais associados a perfis de difusão ou efeitos de metalização em suas superfícies. A figura 2.5 ilustra o princípio do plasma *etching*.

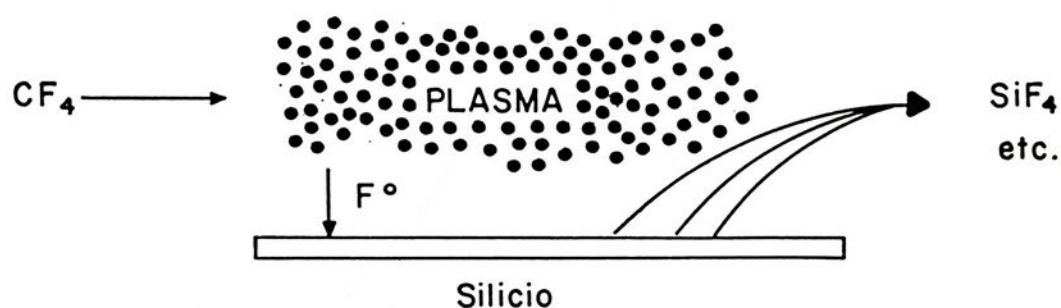


Fig.2.4 - O princípio do plasma *etching*.

De forma ilustrativa, a figura 2.6 mostra possibilidades de reações entre um plasma contendo flúor e oxigênio, que reagirão com um polímero carbono fluorado depositado a plasma de forma a corroê-lo.

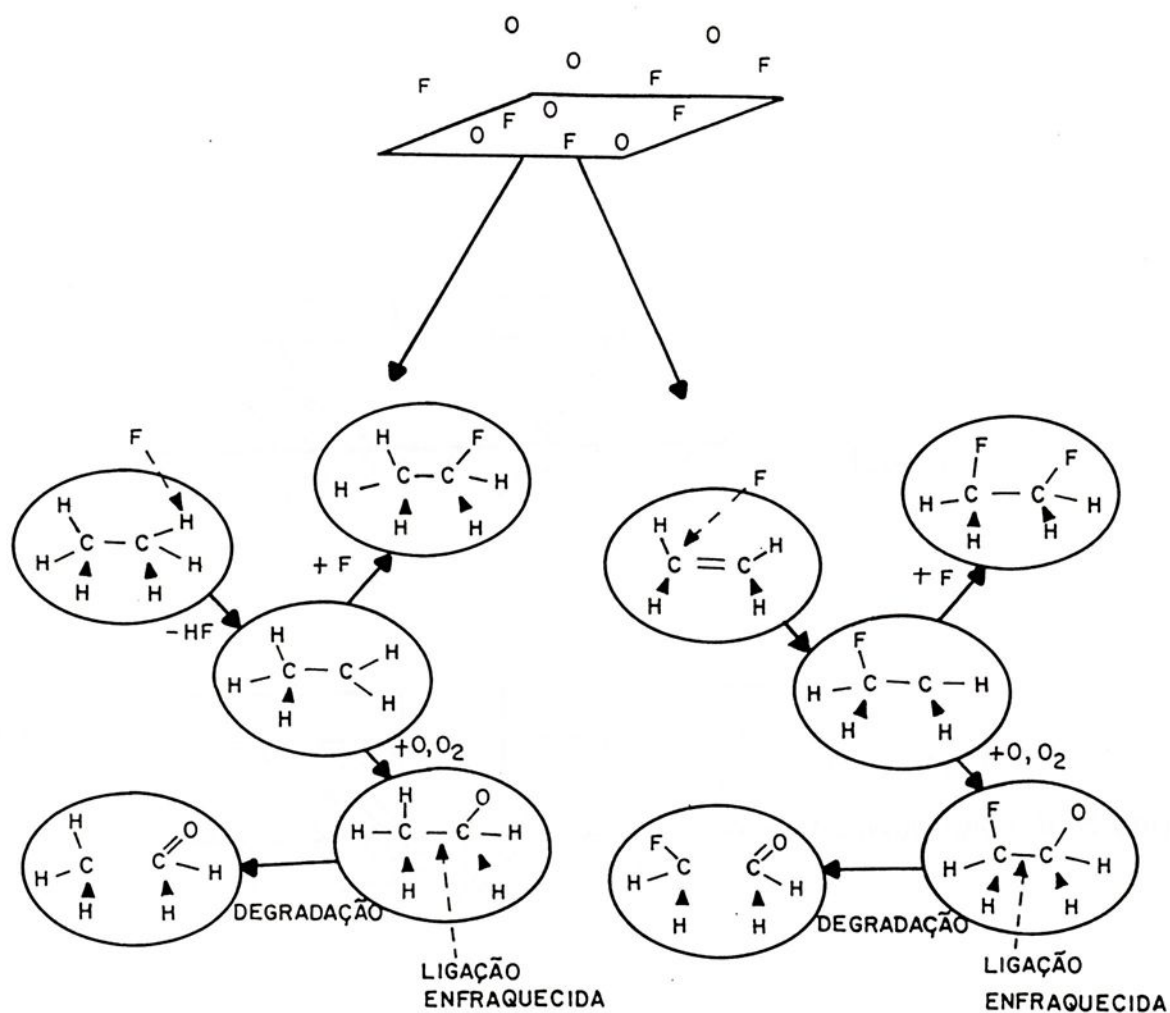


Fig.2.5 - Esquema de caminhos possíveis para reações que produzem produtos voláteis em moléculas saturadas e insaturadas, em plasmas contendo oxigênio e flúor.

Com relação à isotropia ou anisotropia de uma corrosão, o plasma *etching* isotrópico é aquele onde a taxa de corrosão é a mesma em todas as direções, resultando na característica do perfil linear - circular apresentada na figura 2.7 (a). Contudo, em plasma *etching* há a anisotropia e a corrosão anisotrópica refere-se a um processo muito direcional, o qual é um resultado de corrosão com perfil vertical, mostrado na figura 2.7 (b).

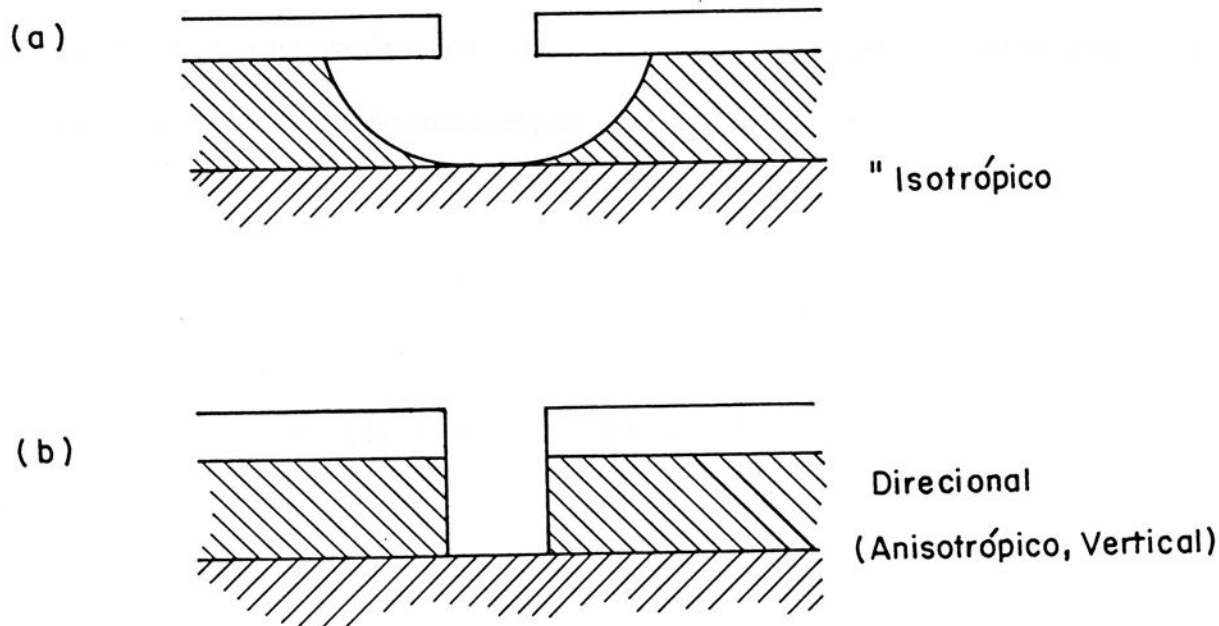


Fig.2.6 - Perfis do plasma *etching*.

2.3.1 O Plasma *Ashing*

Esta é uma técnica para remoção de material “photoresist”, particularmente orgânicos contendo carbono e hidrogênio.

Por este processo o carbono sólido é convertido em monóxido e dióxido de carbono gasoso por intermédio de uma descarga de oxigênio. Estes gases juntamente com outros produtos voláteis como vapor d’água, são bombeados pelo sistema de vácuo. O propósito desta descarga é converter oxigênio molecular, o qual não reage com “photoresit” em átomos de oxigênio ativos capazes de reagir. Estes átomos são criados por dissociação através de impactos eletrônicos, de acordo com a relação :



A figura 2.7 apresenta uma forma ilustrativa deste processo.

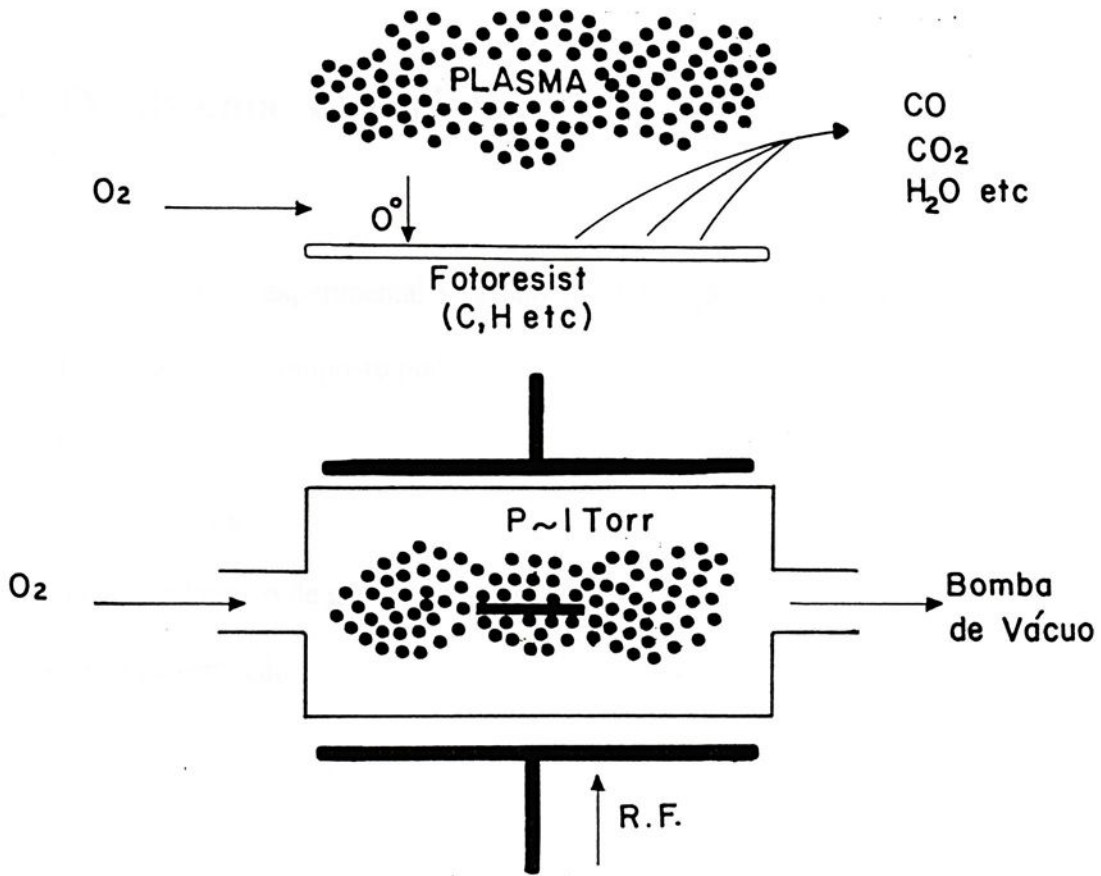


Fig.2.7 - Ilustração do processo de plasma *ashing*.

Capítulo 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 O Sistema Experimental

O dispositivo experimental utilizado na deposição e ataque químico via plasma de polímeros orgânicos é composto por :

- reator;
- sistema de vácuo;
- controle e admissão de gases e vapores orgânicos;
- fonte de alimentação.

3.1.1 Reator

O reator ou câmara é de vidro pyrex, no formato cilíndrico medindo 400 mm de comprimento por 170 mm de diâmetro. Duas janelas, perpendiculares à parede do reator e próximas de sua base inferior são usadas para controle de pressão e duas outras janelas, diametralmente opostas localizadas a 100 mm da base superior do reator são utilizadas para espectroscopia óptica e elétrica dos plasmas polimerizantes.

No interior do reator são encontrados dois eletrodos de aço inox, planos e paralelos, ambos medindo 70 mm de diâmetro. Estes eletrodos são refrigerados a água.

O eletrodo superior é fixo e isolado eletricamente da base superior do reator, ao passo que o eletrodo inferior é móvel, permitindo assim espaçamento variável entre os eletrodos.

A base inferior do reator é de aço inox, com entrada para o sistema de bombeamento, porta amostras que é o próprio eletrodo inferior e válvulas para admissão de ar.

A figura 3.1 mostra um aspecto global do sistema experimental.

3.1.2 Sistema de Vácuo

O reator é evacuado por um conjunto composto por uma bomba difusora *Tokio Vacuum Machinery -OFJ-25* com capacidade de 320 litros/minutos, refrigerada a água e uma bomba mecânica de duplo estágio *Edwards* de 12 m³/hora. A bomba mecânica está situada de modo a atender a bomba difusora e ao reator. As conexões entre as bombas e a câmara de vácuo são amortecidas, de tal modo a não transmitir vibrações mecânicas ao reator. As altas e baixas pressões no sistema são controlados por medidores tipo *Pirani* e *Penning*, respectivamente.



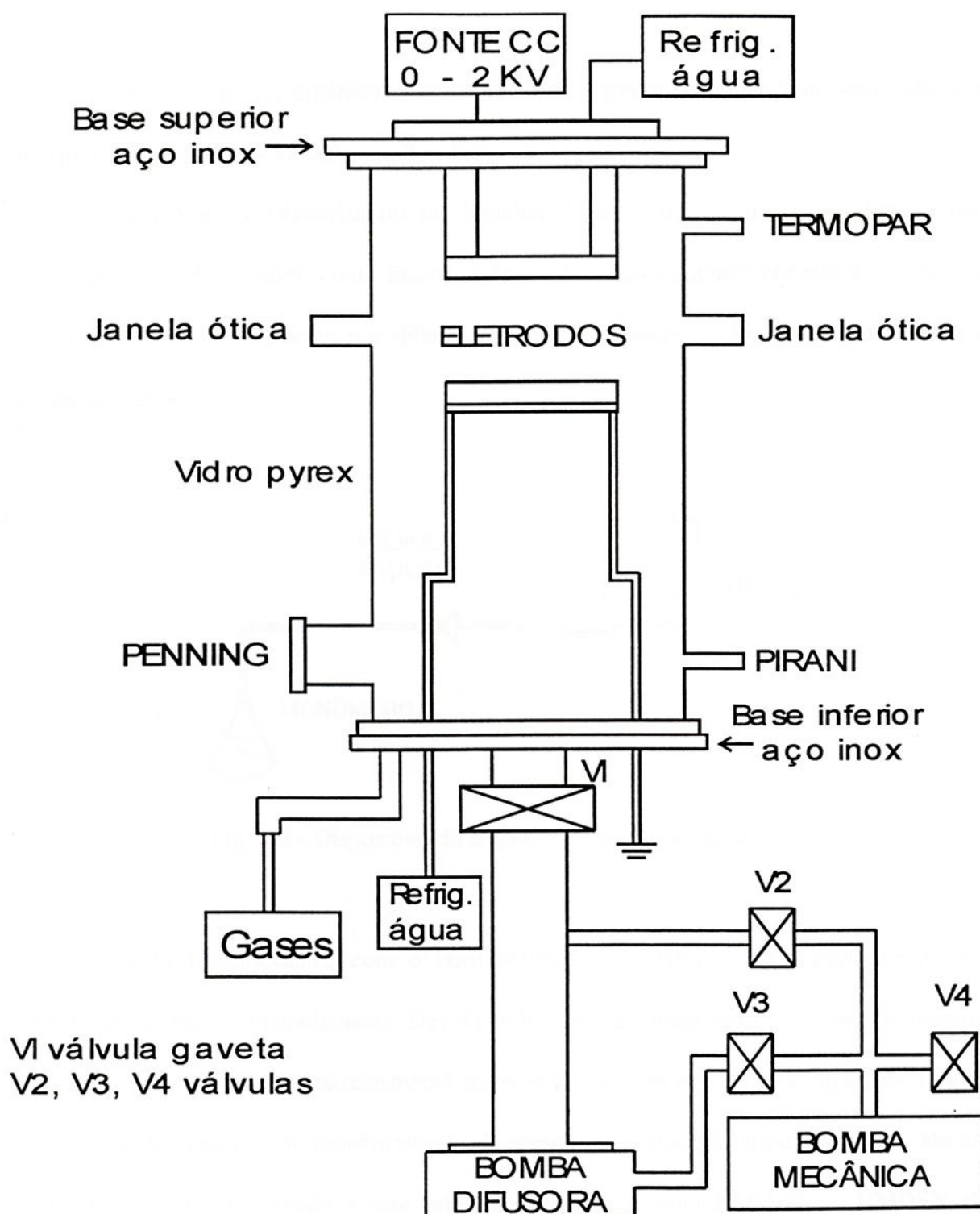


Fig.3.1 - Esquema global do sistema experimental.

3.1.3 Controle e Admissões de Gases e Vapores Orgânicos

Os gases e vapores orgânicos são admitidos ao reator através de tubulações metálicas e de nylon controlados por válvulas agulhas *Edwards LV 5*.

Os monômeros polimerizantes são líquidos alojados num dispositivo de vidro pyrex, com capacidade de 300mm^3 como mostra a figura 3.2. Estes líquidos chegam ao reator em forma de vapor, simplesmente por diferença de pressões entre a câmara de deposição e o alojamento do líquido.

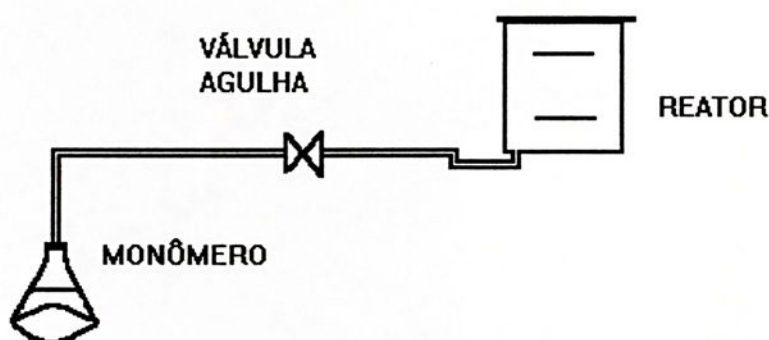


Fig. 3.2 - Dispositivo do alojamento dos monômeros.

Quando trabalhávamos com o HMDSO/ SF_6 ou o HMDSN/ SF_6 , essa mistura era introduzida ao reator separadamente. Devido ao fato de não podermos utilizar um fluxômetro, pois esses monômeros são extremamente reativos e estragam esse tipo de aparelho, todo o controle era feito através do monitoramento da pressão. Primeiro era introduzido o SF_6 até um determinado valor de pressão e esse valor era completado com HMDSO ou HMDSN até atingir o valor mantido como pressão total.

3.1.4 - Fonte de alimentação

A alimentação do sistema responsável pela geração do plasma de deposição ou ataque químico é feita por uma fonte de tensão contínua, polarizada negativamente de 0 a 2 KV. O eletrodo superior, interno ao reator é polarizado e o eletrodo inferior é aterrado.

A figura 3.3 mostra uma fotografia típica do plasma de deposição.

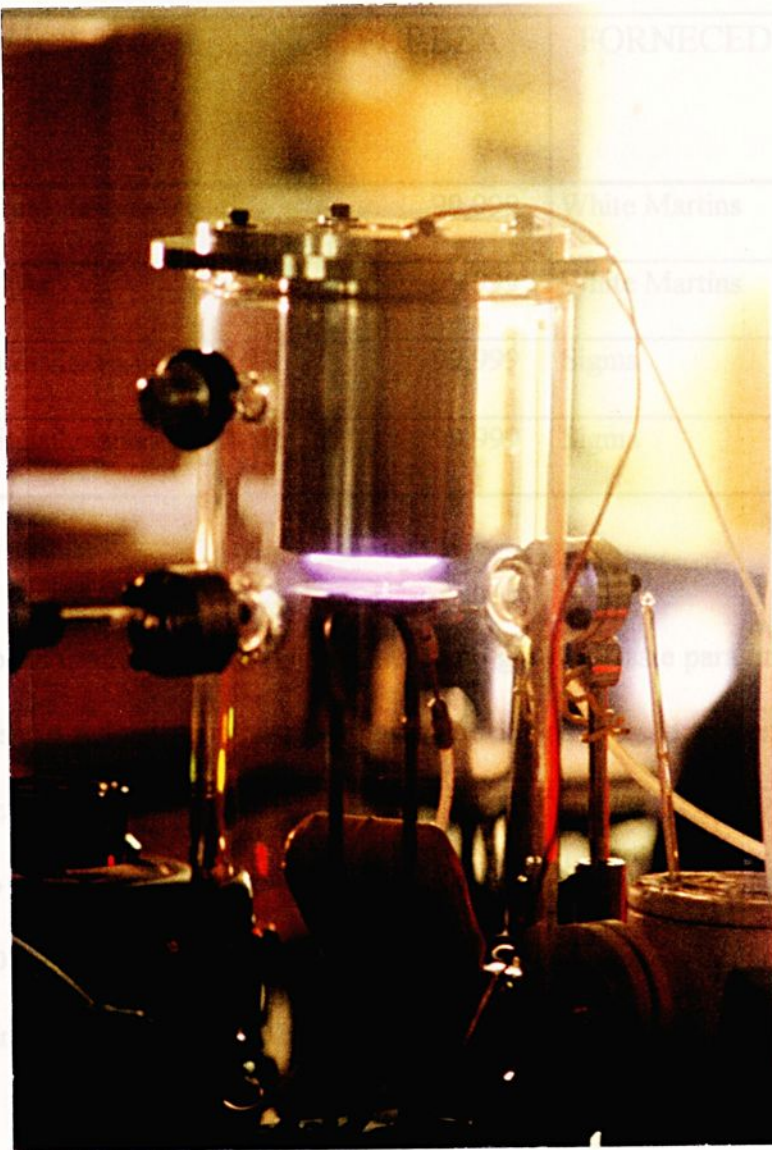


Figura 3.3 - Fotografia de um plasma de hexametildisiloxano.

3.2 Gases e monômeros utilizados

Na tabela 3.1 se encontram os gases e líquidos utilizados neste trabalho, juntamente com seus níveis de pureza e fornecedores.

Tab.3.1 - Gases e líquidos utilizados:

	PUREZA	FORNECEDOR
Hexafluoreto de enxofre - SF ₆	99,999	White Martins
Argônio - Ar	99,999	White Martins
Hexametildisilazano - HMDSN	99,999	Sigma
Hexametildisiloxano - HMDSO	99,999	Sigma

O argônio foi usado ao longo do trabalho como gás de arraste para limpeza do sistema e durante a deposição polimérica a níveis menores que 5% da pressão total afim de otimizar o processo de ionização e sustentação da descarga de HMDSO ou HMDSN.

Do ponto de vista físico podemos destacar uma diferença básica entre os monômeros HMDSO e HMDSN. O HMDSO pode ser trabalhado em temperatura ambiente, sem maiores problemas. Porém o HMDSN deve ser armazenado em lugares onde a temperatura seja inferior a 10°C, isso fez com que durante a sua utilização, o recipiente que continha esse

líquido ficasse sempre dentro de um calorímetro, imerso em gelo e água, com temperatura sempre em torno de 8° a 10°C.

3.3 Parâmetros de Deposição

* O plasma de deposição operou no intervalo de pressão entre 0,2 a 1,0 mbar e a tensão aplicada entre 500 a 900 V.

* O plasma de corrosão foi feito na pressão fixa de 0,6 mbar de SF₆ e na tensão de polarização de 800V.

* Tempo de deposição e ataque no intervalo de 10 a 40 minutos.

3.4 A Caracterização da Estrutura Molecular

Utilizou-se um espectrofotômetro infravermelho com Transformada de Fourier, modelo *PERKIN-ELMER*, operando entre 5000 a 400 cm⁻¹ para o estudo dos modos vibracionais dos polímeros. O HMDSO e o HMDSN e as misturas HMDSO/SF₆ e HMDSN/SF₆ foram polimerizados sobre substratos de brometo de potássio e silício. Ambos os substratos são planos e polidos e suas dimensões compreendidas entre 10 x 10 x 5 mm para o brometo de potássio (Kbr) e 20 x 10 x 1 mm para o silício. Esses dois tipos de substratos foram usados com a finalidade de observar possíveis efeitos de reações químicas entre o SF₆ e algum destes substratos, o que não ocorreu neste experimento.

3.5 A Medida da Espessura dos Filmes Poliméricos

A espessura dos filmes poliméricos foi medida por técnica perfilométrica, utilizando-se um perfilômetro *Alpha Step Tencor*.

Por esta técnica, uma micro ponta desliza sobre a superfície do polímero e ao encontrar um degrau ou canal feito no mesmo, mede a profundidade deste por diferença de nível entre as superfícies do polímero e do substrato, como está ilustrado na figura 3.4.

Os substratos usados foram lâminas de vidro de microscópio, medindo 20x25x2mm.

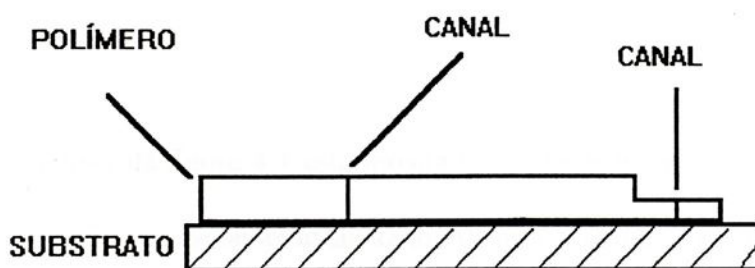


Figura 3.4 - Determinação da espessura do polímero.

Para caracterização das medidas de espessura não utilizamos substratos de Kbr, pois não queríamos correr o risco de ao fazermos o canal na superfície do filme, atingirmos o substrato, o que acarretaria numa medida falsa de espessura.

Dessa forma, as deposições eram feitas sempre com substrato de vidro microscópio, juntamente com um substrato de Kbr, embora cada um deles fossem usados para diferentes análises, as condições de deposições eram iguais, o que permitia terem a mesma espessura.

Capítulo 4

ESTRUTURA MOLECULAR DOS POLÍMEROS

4.1 - Espectros infravermelhos dos filmes polimerizados a partir de plasmas de HMDSO e HMDSO/SF₆

Na parte superior da figura 4.1 está mostrado um espectro de absorção infravermelho característico do monômero hexametildisiloxano na fase líquida, e na parte inferior desta mesma figura está representado um espectro infravermelho típico, correspondente ao polímero depositado a plasma na atmosfera de HMDSO, excitado por tensão contínua. Comparando estes dois espectros, observam-se características distintas entre eles e estas características se devem ao processo polimerizante. Três absorções inexistentes no monômero estão presentes no polímero, ainda que de baixa intensidade. São elas as vibrações Si-H (2140cm^{-1}), $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (800cm^{-1}) e Si-CH₂-Si (1350cm^{-1}). Estas mesmas vibrações também foram observadas por Christiane Rau (C.Rau, 1994) ao estudar polimerização de compostos de organo-silícios por rádiofrequência, entre eles o HMDSO polimerizado.

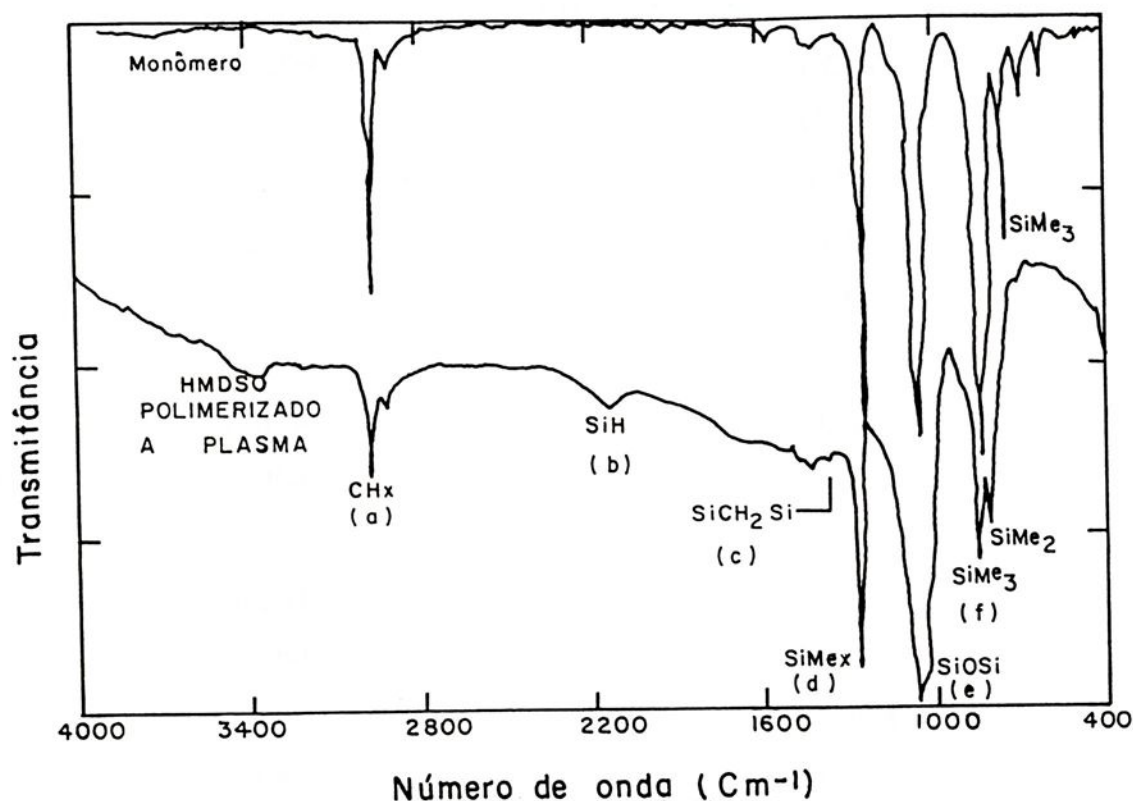


Fig.4.1-Espectros de absorção infravermelho do monômero HMDSO líquido e do HMDSO polimerizado a plasma.

As absorções representativas das vibrações moleculares associadas ao polímero proveniente do HMDSO mostradas na figura 4.1, estão listadas na tabela 4.1 (Radeva et al, 1993).

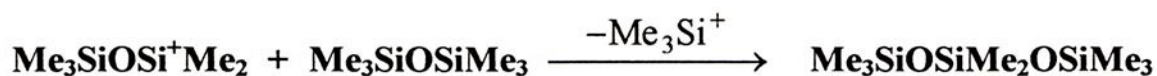
Tab.4.1- Absorções correspondentes ao HMDSO polimerizado.

Número de Onda (cm^{-1})	Modo Vibracional
CH₃	
(a) 2960	$\nu^a\text{CH}_3$
2900	$\nu^s\text{CH}_3$
2925	$\nu^a\text{CH}_2$
2855	$\nu^s\text{CH}_2$
1460	$\delta^a\text{CH}_2$
Si-CH₂	
(c) 1360	δCH_2
1400	δCH_2
Si-CH₃	
(d) 1410	$\delta^a\text{CH}_3$
1260	$\delta^s\text{CH}_3$
(f) 845	$\rho\text{CH}_3, \nu\text{SiC}$
760	$\rho\text{CH}_3, \nu\text{SiC}$
885	$\rho\text{CH}_3, \nu\text{SiC}$
805	$\rho\text{CH}_3, \nu\text{SiC}$
775	$\rho\text{CH}_3, \nu\text{SiC}$
Si-H	
(b) 2140	νSiH
OH	
3650	νOH
3400	νOH
930	νSiO
Si-O-Si	
(e) 1050	$\nu^a\text{SiOSi}$
CF₂	
740	banda amorfa
520	banda amorfa

ν , δ , ρ denotam esticamento, deformação balanço e deformação angular respectivamente, a e s são modos assimétricos e simétricos.

Embora as vibrações SiH, Si(CH₃)₂ e Si-CH₂-Si sejam de baixa intensidade, elas desempenham um papel fundamental no mecanismo de polimerização, gerando pontes ou ligações para o crescimento das cadeias poliméricas, em especial construindo polímeros altamente ramificados e entrelaçados.

Wrobel et alli (1983, 1990) propuseram caminhos possíveis para a polimerização do HMDSO excitado por microondas. Por eles, após um processo de ionização, as moléculas de HMDSO seriam fragmentadas em várias espécies, dentre elas o radical metil, podendo a construção de polímeros ser iniciada pela reação:



Onde Me = CH₃.

Mais tarde, por espectroscopia de massa, eles também mostraram o aparecimento de fragmentos iônicos na forma de :



Rau et alli (Rau, 1994) também sugeriram a criação de espécies $\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{Si}^+$ após fragmentação de HMDSO por rádiofrequência, cuja evidência foi observada por espectroscopia infravermelha através da vibração $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ em 800 cm^{-1} . Da mesma forma é de se esperar este entre os caminhos possíveis para o mecanismo de crescimento de nossos polímeros, uma vez que a vibração associada a $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, também está presente em nosso espectro infravermelho.

Embora o HMDSO tenha sido polimerizado numa atmosfera sem a adição de oxigênio e/ou vapor d'água, há uma fraca presença de vibração O-H, representativa de hidroxila entre $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ neste polímero. Este tipo de vibração é comum de ser observada em filmes finos polimerizados em descargas sem a adição de oxigênio (Y.Catherine, 1985; H.Hetzler, 1978). Esta hidroxila pode ser proveniente da presença de vapor d'água adsorvida nas paredes do reator, mesmo sendo este bombeado a pressões da ordem de 10^{-3} Torr , antes do início do processo de polimerização. Ou ainda, durante o processo de deposição, o filme é bombardeado por espécies energéticas do plasma, contribuindo para a formação de radicais livres neste polímero (S.Morita et alli, 1971). Quando este filme é exposto à atmosfera, às vezes mesmo que por alguns instantes, pode haver reações entre esses radicais e vapor d'água atmosférico, resultando na presença de hidroxila encontrada na estrutura molecular deste polímero (A.M.Wrobel et alli, 1990).

Os espectros dos filmes depositados a partir da mistura HMDSO/ SF_6 , com várias proporções de SF_6 na alimentação são mostrados na figura 4.2.

Quando o SF_6 é introduzido na descarga, de imediato observa-se que todas as vibrações moleculares associadas ao HMDSO polimerizado, mostrado em 4.2 (a) são bastante reduzidas

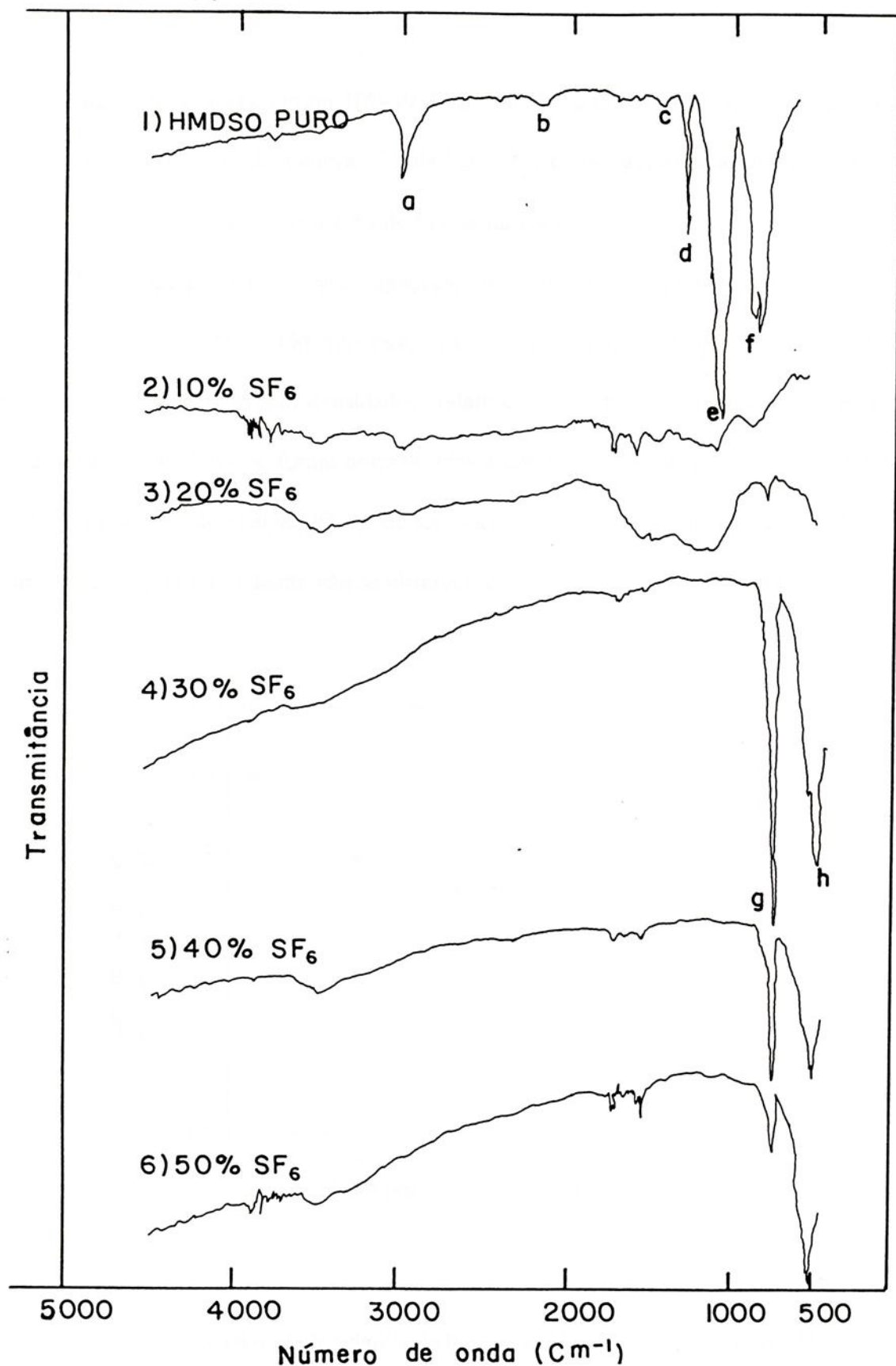


Fig.4.2 - Espectros de absorção infravermelhos de polímeros depositados em plasmas de HMDSO/ SF_6 para diferentes proporções de SF_6 na mistura.

quando na mistura se encontram 10% de SF_6 , tomados a nível de pressão total, cujo espectro infravermelho corresponde a curva (2) da figura 4.2 e mais acentuadamente no espectro (3) desta mesma figura , agora com 20% de SF_6 na mistura.

O desaparecimento destas ligações, em especial nas regiões $2960\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ do espectro infravermelho, estão mostrados nas figuras 4.3 e 4.4 respectivamente. Os pontos nestes gráficos representam densidades relativas destas espécies químicas nos polímeros e para melhor visualizá-las, foram normalizadas à unidade. A absorção integrada, característica de cada densidade de ligação, não pode ser calculada para valores acima de 20% de SF_6 , uma vez que deste ponto em diante não se observou este tipo vibracional no polímero.

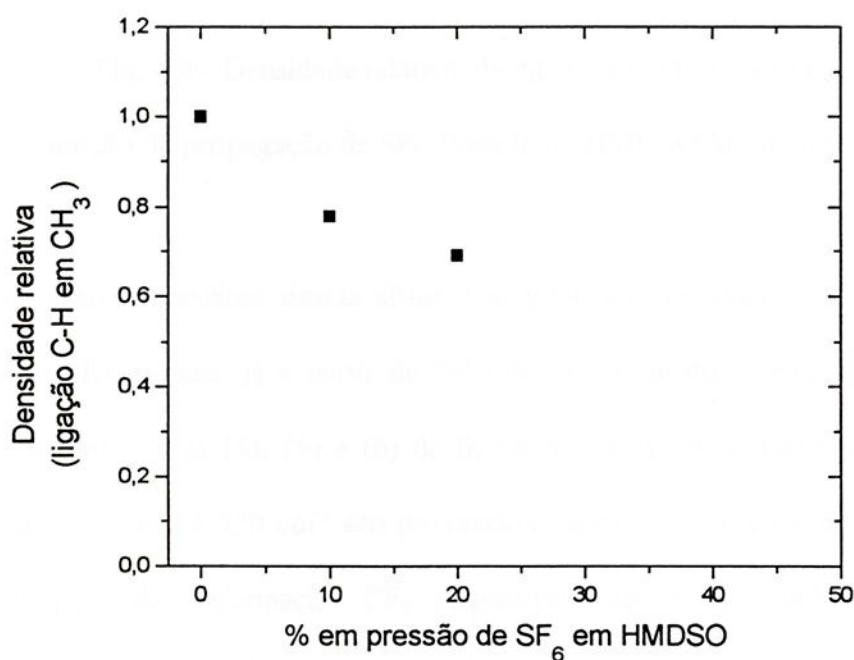


Fig.4.3 - Densidade relativa de ligação C-H associados a grupos CH_3 .

Pressão de HMDSO/ SF_6 de 0,6mbar.

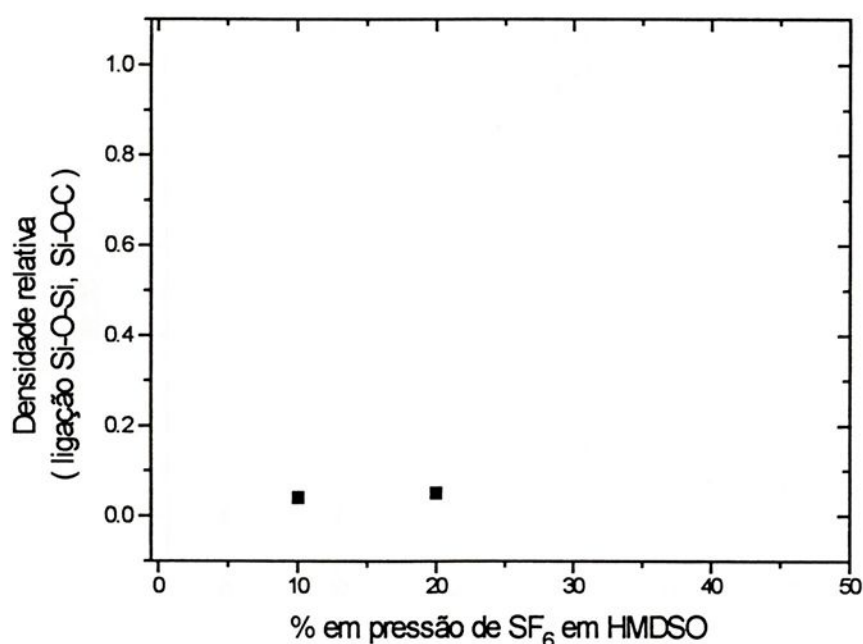


Fig. 4.4 - Densidade relativa de ligações Si-O-Si, Si-O-C em função da propagação de SF₆. Pressão de HMDSO/SF₆ de 0,6 mbar.

Aliado ao decréscimo destas absorções, pode ser observado o surgimento de dois novos modos vibracionais, já a partir de 20% de SF₆ na mistura, estando estes fortemente representados nas curvas (4), (5) e (6) da figura 4.2. Estes dois novos modos vibracionais centrados em 740 cm⁻¹ e 520 cm⁻¹ são provavelmente associados a vibrações de esticamento CF₂ e vibrações de deformação CF₂ respectivamente. Estas bandas se tornam mais proeminentes nos espectros dos filmes provenientes de deposições em ambientes cada vez mais fluorados, pois a medida que é aumentada a alimentação de SF₆, há mais flúor disponível para se recombinar. Este resultado está mostrado na figura 4.5 para o acréscimo na absorção integrada da banda em 740 cm⁻¹.

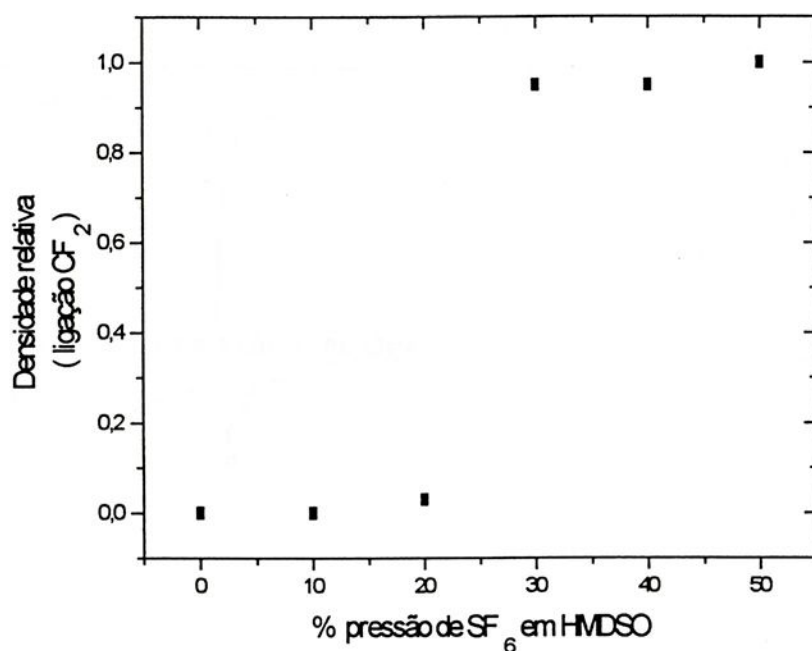


Fig.4.5 - Densidade de ligação CF₂ (740 cm⁻¹) em função da proporção de SF₆, para pressão de HMDSO/SF₆ de 0,6 mbar.

4.2 - Espectros infravermelhos dos filmes polimerizados a partir de plasmas de HMDSN e HMDSN/SF₆

A figura 4.6 mostra os espectros de absorções infravermelhos representativos do monômero hexametildisilazano na fase líquida, e do hexametildisilazano polimerizado a plasma.

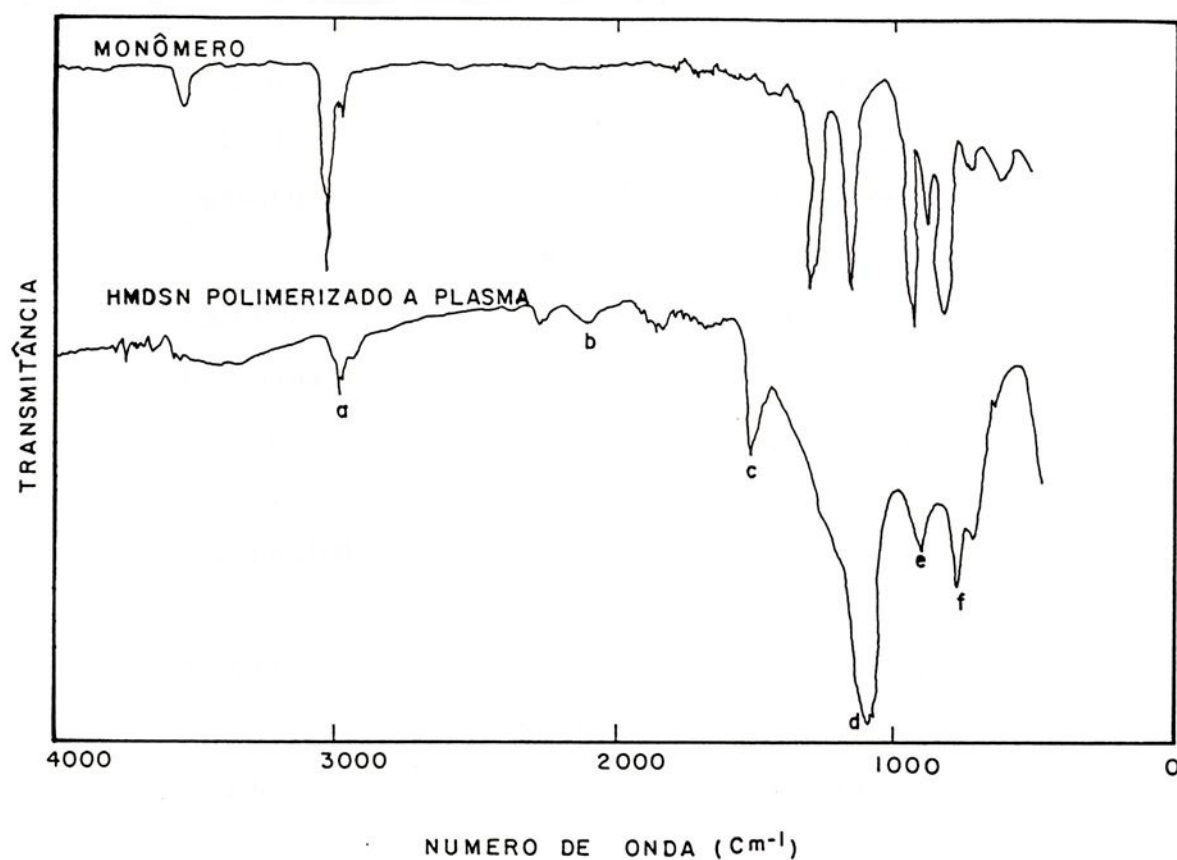


Fig.4.6-Espectros de absorção infravermelho do HMDSN líquido e do HMDSN polimerizado a plasma.

As bandas de absorção do espectro infravermelho correspondente ao HMDSN polimerizado a plasma, apresentado neste trabalho são compatíveis com aquelas encontradas por D'Agostino (1987) e Biederman (1981) em descargas de rádio e áudio frequência respectivamente. A tabela 4.2 mostra as principais vibrações moleculares do polímero a plasma proveniente do HMDSN.

Tab.4.2-Absorções correspondentes ao HMDSN polimerizado.

Número de Onda (cm^{-1})	Modo Vibracional
CH₃	
1250	$\nu^s \text{Si}(\text{CH}_3)_x$
1400	$\nu^a \text{CH}_3$
800-700	δCH_3 e $\nu \text{Si-C}$
N-H	
(g) 3390	$\rho \text{N-H}$ em Si-NH-Si
1175-1160	$\rho \text{N-H}$ em Si-NH-Si
900	$\nu^a \text{Si-NH-Si}$
Si-H	
(b) 2140-2100	νSiH em SiH_x
Si-CH₂	
(c) 1350	ρCH_2 em $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$
Si-CH₃	
840	$\nu \text{Si}(\text{CH}_3)_3$
C-H	
(a) 2950	$\nu^a \text{CH}$
2910	$\nu^s \text{CH}$
C-H₂	
(d) 1040	$\rho\text{-CH}_2$ em $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$
C-F	
740	banda amorfa

ν , δ e ρ denotam esticamento, deformação balanço e deformação torção respectivamente, a e s são modos simétricos e assimétricos.

Conforme explicitado anteriormente, o HMDSN é um líquido, e uma comparação entre os espectros infravermelho do polímero e do líquido revela que o polímero preserva os grupos

funcionais do líquido e ainda, apresenta na sua estrutura química ligações como Si-H , correspondente à banda (b) $2140\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$, uma pequena banda (c) em 1350cm^{-1} devido a um movimento tipo tesoura -CH₂- em Si-CH₂-Si e deformação -CH₂- associada a um movimento tipo balanço em Si-CH₂-Si e Si-CH₂-CH₂-Si.

Da mesma forma que a polimerização da mistura HMDSO/SF₆, uma mistura progressiva de HMDSN e SF₆ , mantidos a uma pressão total de 0,6 mbar, gerou filmes finos polimerizados a partir das proporções de 10, 20, 30, 40 e 50% de SF₆.

A figura 4.7 mostra a variação na estrutura molecular destes filmes, através de seus respectivos espectros infravermelhos.

Observa-se nestes espectros um decaimento extremamente rápido para todos os modos vibracionais envolvendo silício à medida que o processo de deposição ocorre para maiores concentrações de SF₆ na descarga, ao passo que neste mesmo intervalo em 3390 cm^{-1} , região de maior intensidade N-H, ele aumentou significativamente.

Analogamente ao SF₆ sintetizado a plasma, a partir de 10% de SF₆ na mistura HMDSN/SF₆, observa-se o surgimento de uma nova vibração molecular em 740 cm^{-1} , inexistente no HMDSN polimerizado, e esta tende a aumentar para maiores proporções de SF₆. Esta banda, como no hexametildisiloxano fluorado está associada à vibração de esticamento CF₂, cujo aumento de intensidade se deve essencialmente a maiores concentrações disponíveis de flúor no plasma.



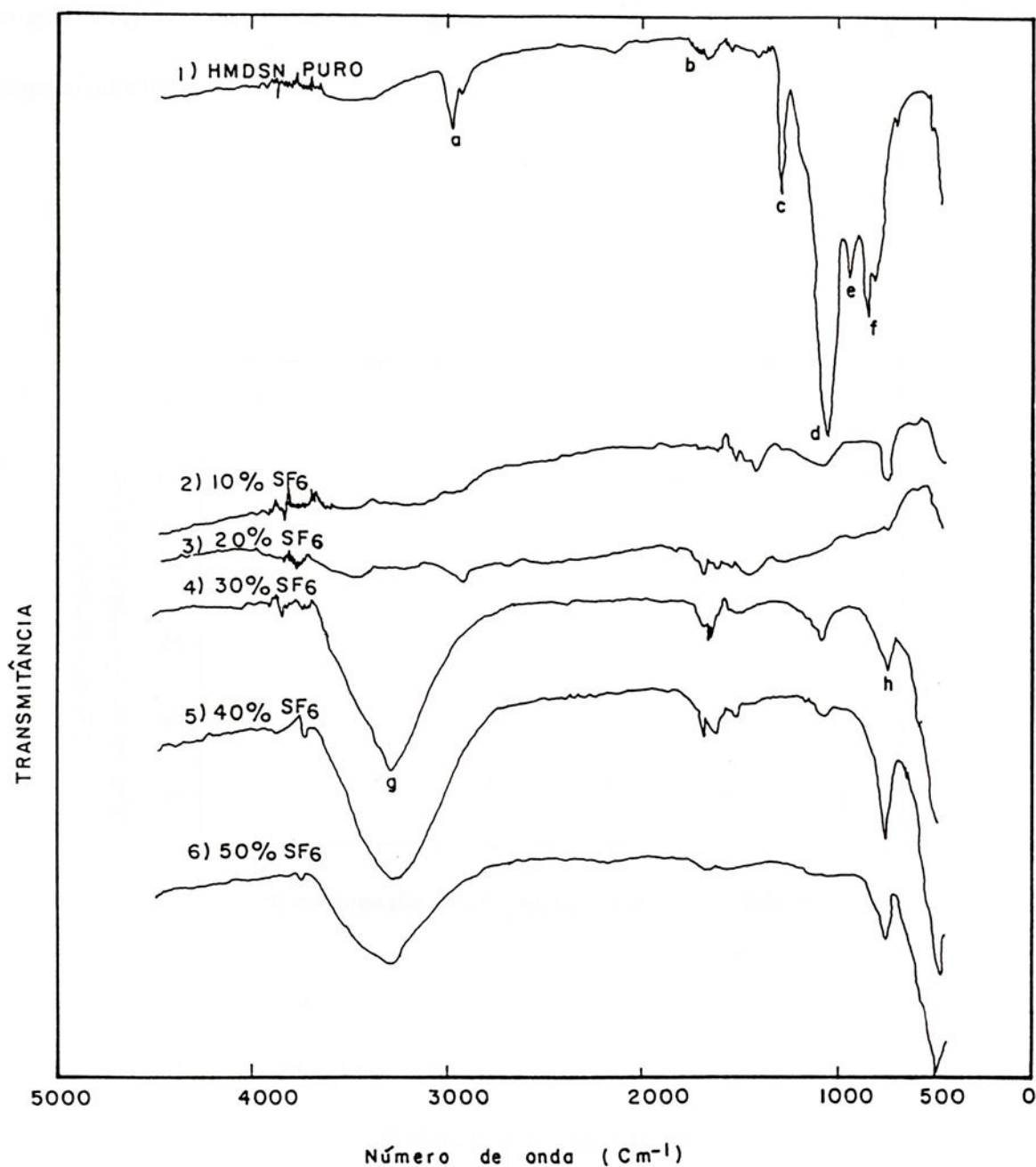


Fig.4.7 - Espectros de absorção infravermelho de polímeros depositados em plasmas de HMDSN/ SF_6 para diferentes proporções de SF_6 na mistura.

O cálculo da densidade de ligações, proveniente da absorção integrada, mostram nas figuras 4.8 e 4.9 o rápido decréscimo da vibração centrada em (d) 1040 cm^{-1} ligando silício a grupos CH_2 e a ascensão da vibração N-H na região próxima de (g) 3390 cm^{-1} , respectivamente.

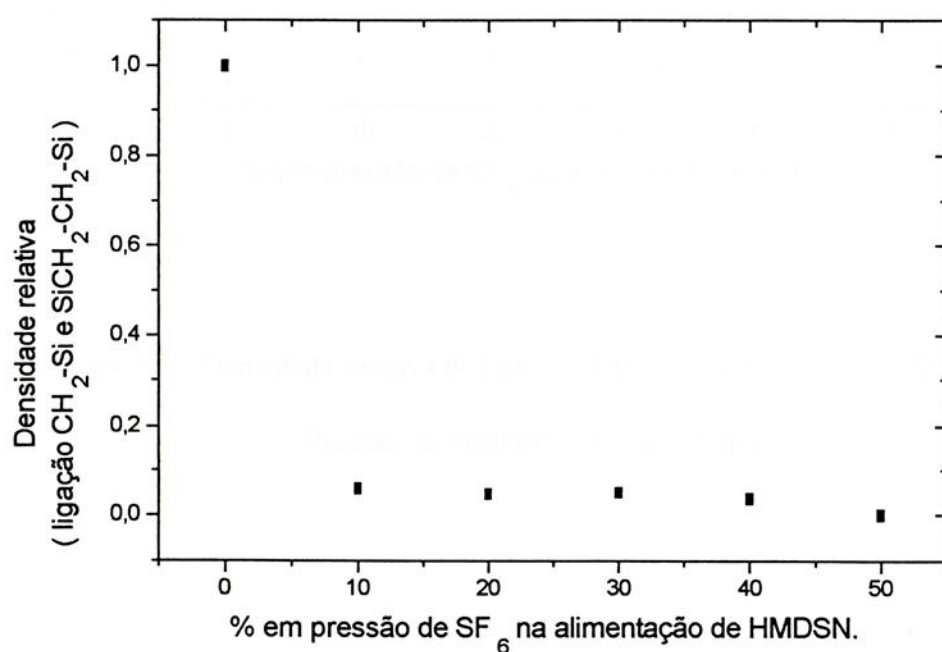


Fig.4.8 - Densidade relativa de ligação CH_2 associada a grupos $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ e $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$.

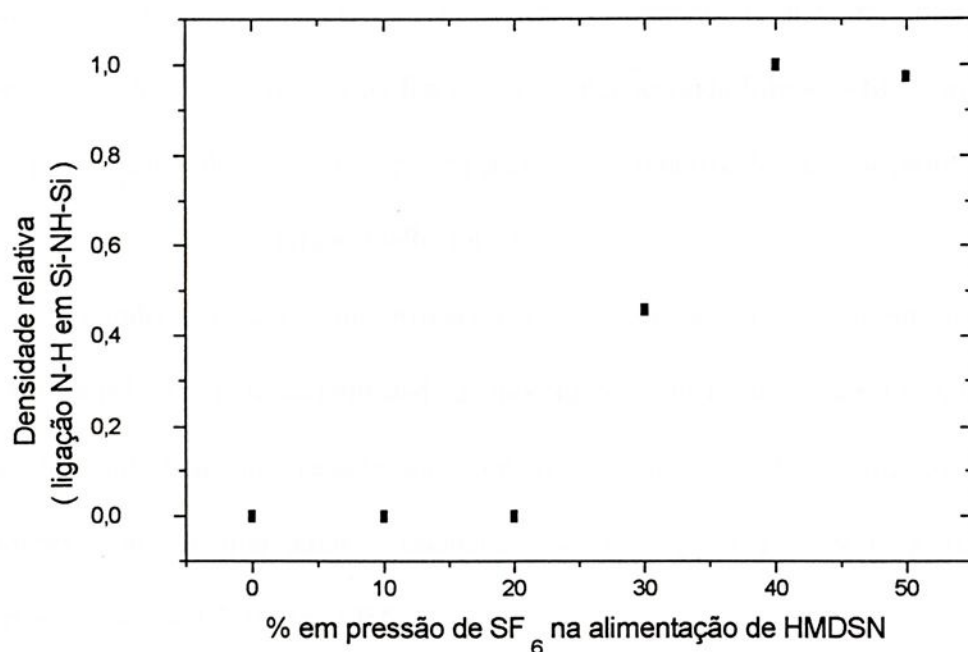


Figura.4.9 - Densidade relativa de ligação N-H associados ao grupo Si-NH-Si

Pressão de HMDSN/ SF_6 de 0,4mbar

Embora o HMDSN seja polimerizante, a mistura HMDSN/ SF_6 não o será sob certas circunstâncias, em particular quando a composição desta for dominada por SF_6 . Este gás apresenta a característica de isoladamente não poder constituir um polímero a plasma, além de que ele é excelente fonte corrosiva de materiais poliméricos e não poliméricos, mediante uma descarga a plasma do mesmo sobre os materiais acima citados. Conforme verificado em processos *etching*, tanto o SF_6 quanto gases carbono fluorados, apresentam afinidade com átomos de silício (Egitto, 1990), gerando dois caminhos, entre os possíveis:

O primeiro deles propicia a formação de produtos voláteis a partir da reação SF_6 , com o flúor agindo como meio corrosivo sobre o polímero, como será discutido no capítulo 5 deste

trabalho. Por este caminho todas as ligações silício são atacadas pelo flúor, onde o produto volátil pode se apresentar como SiF_x , com x variando, o que explica o decréscimo na densidade de ligação mostrada na figura 4.8. Numa segunda forma, o SF_6 participa através de flúor na estrutura do polímero, em especial para números de onda menores que 900 cm^{-1} , observados no espectro infravermelho deste.

Contudo estes caminhos prováveis, não se excluem, sendo porém concorrentes, uma das razões pelo aumento na densidade de ligação N-H mostrada na figura 4.9, onde o polímero vai se tornando mais nitrogenado, uma vez que o nitrogênio entre os átomos que compõem o polímero, é aquele que tende a estabilizar os radicais livres, característicos deste tipo de polímero a plasma (Yasuda, 1985).



Capítulo 5

DEPOSIÇÃO E *ETCHING*.

5.1 - Taxas de deposições do HMDSO/SF₆ e HMDSN/SF₆ polimerizados

As figuras 5.1 e 5.2 mostram as taxas de deposições dos filmes poliméricos preparados em descargas de HMDSO/SF₆ e HMDSN/SF₆, em função da proporção de SF₆ na alimentação.

Observa-se na figura 5.1 que o HMDSO puro polimeriza rapidamente a uma taxa de 90Å/min. Para níveis acima de 30% de SF₆ a taxa de deposição vai decaindo até não mais formar o polímero, provavelmente devido a efeitos de *etching* de flúor atômico do plasma. Entretanto, para a alimentação no intervalo próximo de 0 a 25% de SF₆, a taxa de deposição é maior que a polimerização do HMDSO puro.

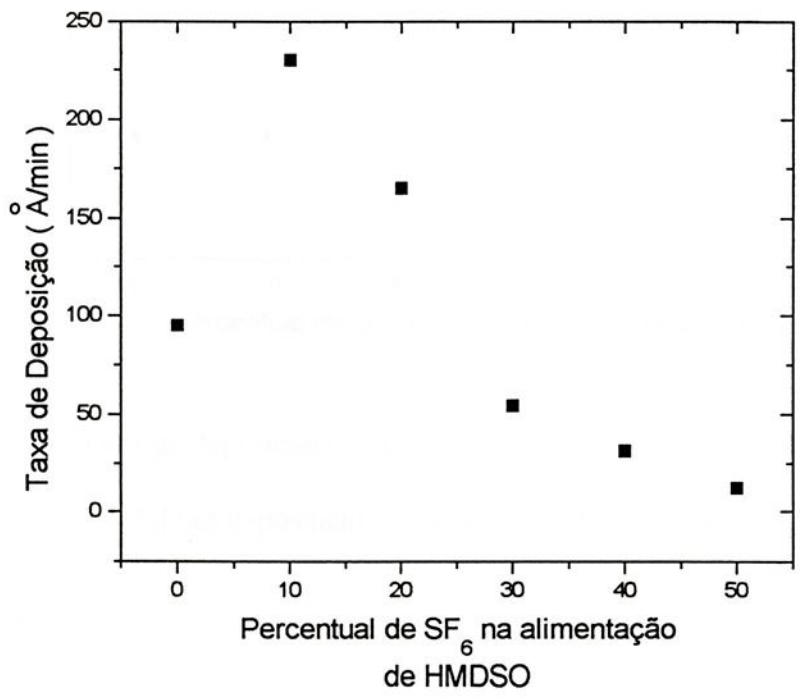


Fig.5.1 - Taxa de deposição em função da proporção de SF₆ na alimentação.

Filmes depositados na pressão total de 0,6 mbar.

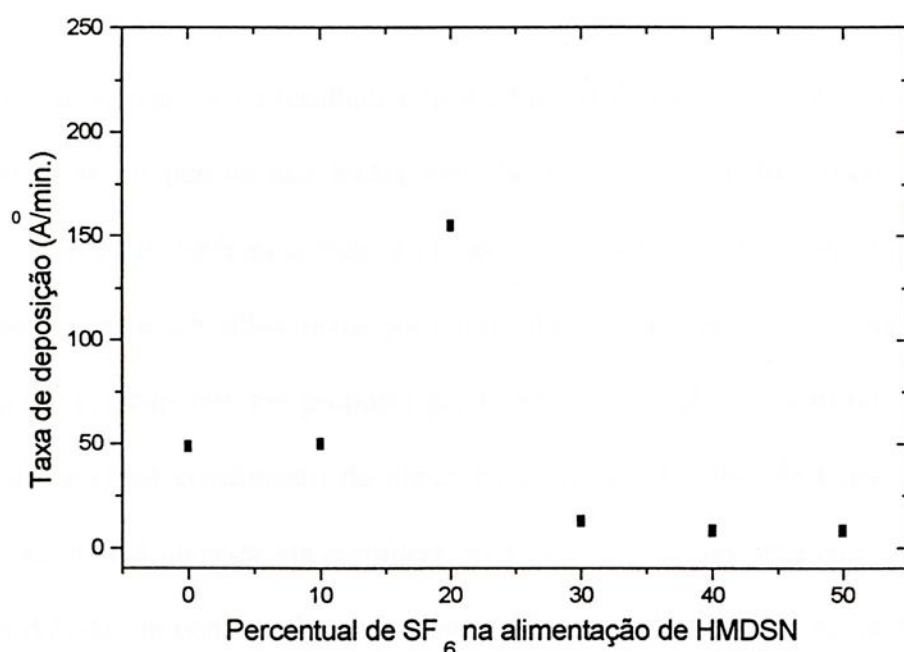


Fig. 5.2 - Taxa de deposição em função da proporção de SF₆ na alimentação.

Filmes depositados na pressão total de 0,6 mbar.

De forma similar ao HMDSO, pode se observar na figura 5.2 que o HMDSN puro se transforma num polímero a uma taxa de 50 Å/min, atingindo um máximo crescimento para uma concentração de 20% de SF₆ na mistura HMDSN/SF₆. Após este valor ocorre um decaimento rápido para níveis de deposição menores que 25 Å/min. na região entre 30 e 50% de SF₆ na alimentação, níveis estes menores que a deposição do HMDSN puro, como resultado da ação corrosiva do flúor atômico em maior quantidade no plasma.

É importante lembrar que a taxa de deposição de um polímero é o saldo positivo entre os mecanismos competitivos de polimerização e ablação. Nas descargas de HMDSO/SF₆ e

HMDSN/SF₆, o mecanismo de *etching* é particularmente ativo, devido a presença de flúor atômico.

Para se interpretar os resultados mostrados nas figuras 5.1 e 5.2, deve ser lembrado que os elétrons no plasma são fontes importantes na geração dos blocos formadores do polímero e ainda das espécies corrosivas, através de processos colisionais na fase gasosa. Eles podem também produzir sítios ativos por intermédio de colisões com a superfície do polímero durante o seu crescimento. Foi proposto por D'Agostino et alli (D'Agostino, 1983, 1986) um modelo aplicável ao crescimento de filmes poliméricos - Modelo de Crescimento Ativado-AGM. Neste modelo leva-se em consideração a interação da descarga com o crescimento do filme, através de um contínuo bombardeamento de partículas energéticas da descarga sobre a superfície do polímero gerando sítios ativos conjuntamente com mudanças estruturais no filme polimérico. O bombardeamento pode estar associado a partículas energéticas tais como elétrons e íons. Os sítios ativos criados na superfície do polímero são provenientes de quebra de ligações e/ou através de átomos ligados à superfície do filme.

Logo o filme polimérico cresce mediante as reações destes sítios ativos com as espécies químicas existentes na descarga.

Para níveis mais baixos de SF₆, 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 possível aumento da energia cinética média dos elétrons a maiores proporções de SF₆. Por outro lado, o decréscimo na taxa de deposição para níveis acima de 25% de SF₆ na mistura HMDSO/SF₆ e 30% de SF₆ na mistura HMDSN/SF₆ pode ser associado a decréscimos no número de elétrons com energia suficientemente grande para promover a ativação dos sítios no polímero e ainda ao *etching* por parte dos átomos de flúor (Durrant1992).



5.2 - *Etching* do HMDSO e HMDSN polimerizados

Filmes finos foram polimerizados a partir de HMDSO e HMDSN, mantidos na pressão de 0,2mbar e tensão entre os cátodos de 800V negativos. A espessura destes filmes para o HMDSO foram em torno de 8.000Å e para o HMDSN 10.000Å. A posteriori os filmes de HMDSO e HMDSN foram submetidos a um processo corrosivo via *etching*, em atmosfera de SF₆. Em cada um foram colocadas uma máscara, recobrindo metade da superfície do filme polimérico, antes de se iniciar o ataque químico por plasma nestes polímeros. Como resultado, o *etching* foi anisotrópico, porém com alguma irregularidade na superfície horizontal dos polímeros.

As figuras 5.3 e 5.4 mostram o efeito da pressão parcial de SF₆ sobre a taxa de corrosão, num intervalo de pressão de 0,2 a 0,6 mbar para os filmes poliméricos de HMDSO e HMDSN.



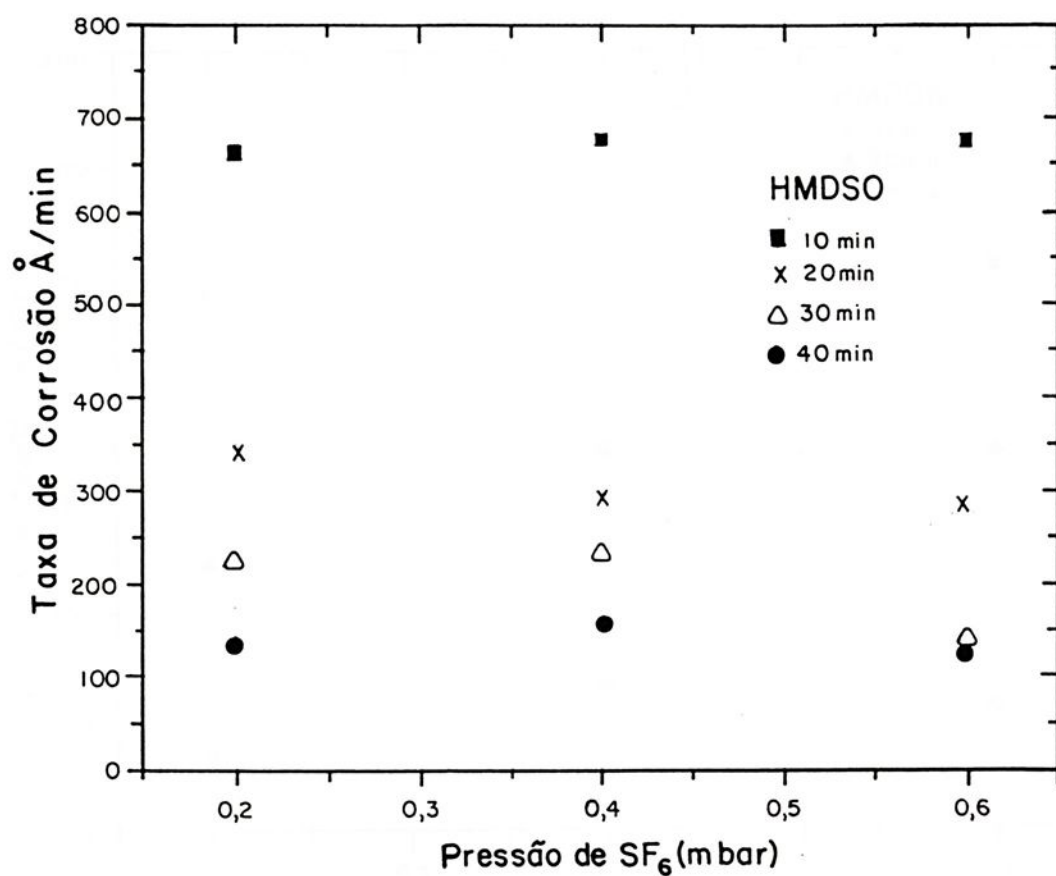


Fig.5.3 - Taxa de corrosão do HMDSO polimerizado, tomada em função da pressão de SF_6 .

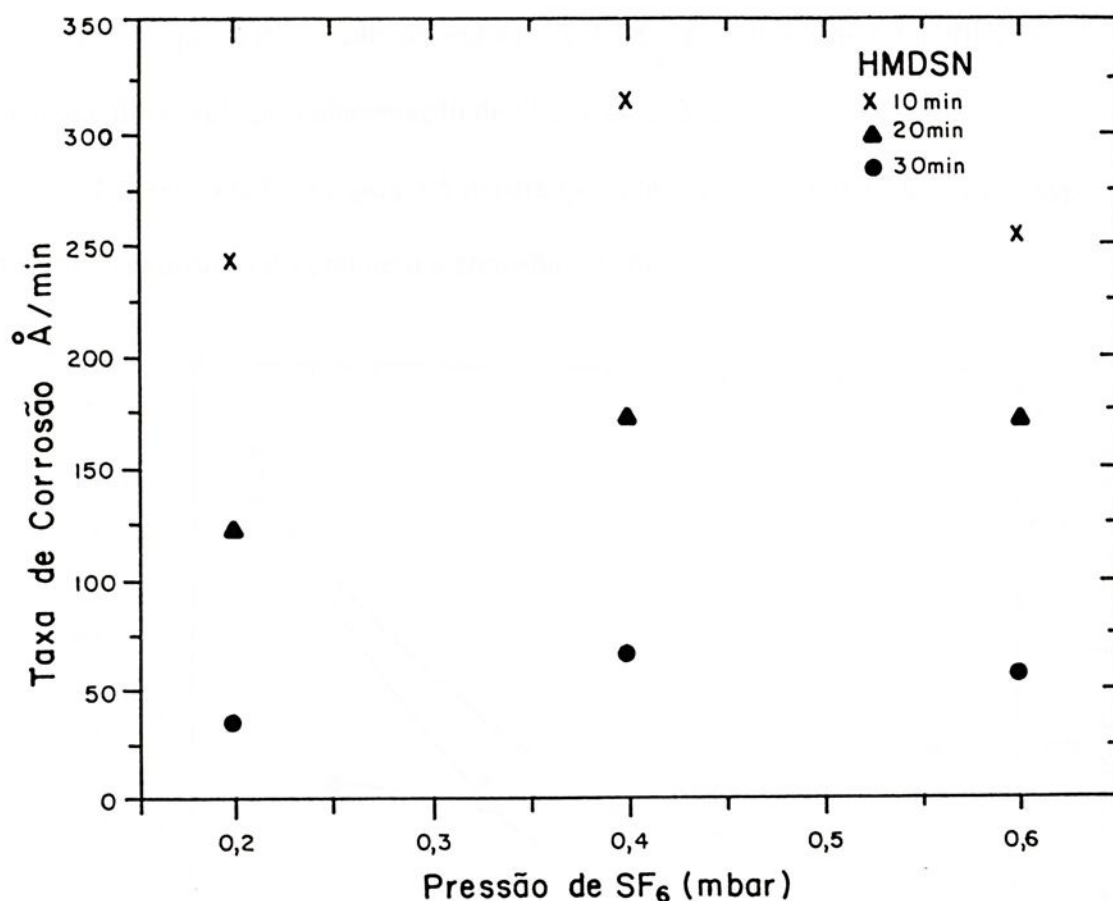


Fig.5.4 - Taxa de corrosão do HMDSN polimerizado, tomada em função da pressão de SF₆

Nestas figuras observa-se um ligeiro aumento nos comportamentos nas taxas de corrosão para uma variação de pressão entre 0,2 e 0,4 mbar de SF₆ e a seguir um decréscimo extremamente suave destes até a pressão de 0,6 mbar.

A semelhança nestes comportamentos pode ser vista para tempos de corrosão de 10, 20, 30, e 40 minutos. Carter (Carter, 1988) observou um comportamento similar a este, corroendo silício e óxido de silício com descargas de SF₆.

Sob estas condições experimentais, as taxas de corrosão apresentadas nas figuras 5.3 e 5.4 indicam que a dessorção de espécies voláteis geradas sobre a superfície do polímero é pouco influenciada pela alimentação de SF_6 na descarga.

Por outro lado, a figura 5.5 mostra que a taxa de corrosão é fortemente dependente do tempo de exposição do polímero à atmosfera de SF_6 .

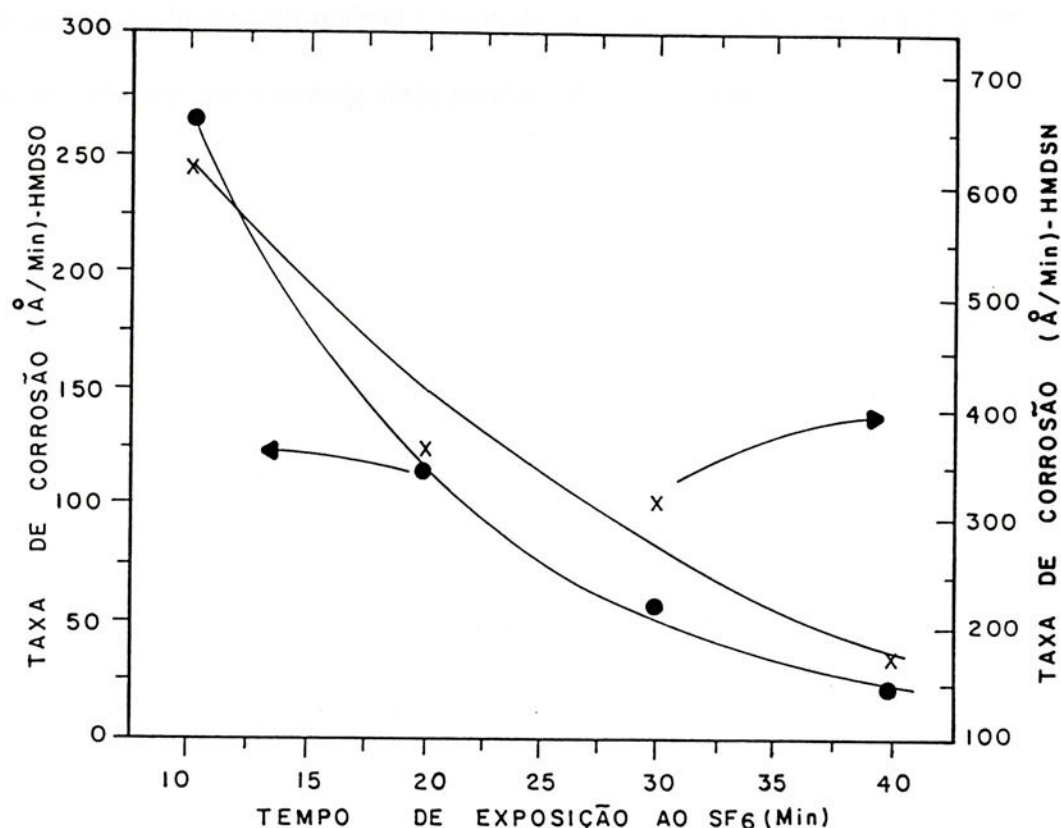


Fig.5.5 - Taxa de corrosão para diferentes tempos de exposição do HMDSO e HMDSN polymerizados, sujeitos ao ataque de SF_6 .

De acordo com este resultado é bastante provável que o ataque efetuado nos primeiros minutos seja completamente governado por um processo tipo *etching*, gerando espécies voláteis ligando flúor a carbono, hidrogênio, silício e enxofre, sendo estas espécies expelidas pelo sistema de vácuo. Todavia a redução na taxa de corrosão para intervalos de tempo

maiores, conforme observados nesta figura deve estar associada não apenas ao *etching*, porém pode haver um tempo de residência no sistema tal que as espécies voláteis sob a ação de elétrons do plasma possam novamente ser fragmentadas, seguido de novas recombinações gerando blocos elementares formadores de polímeros na fase gasosa e/ou mesmo irem de encontro a sítios ativos na superfície do HMDSO e HMDSN polimerizados, de forma a continuar o crescimento do polímero, contudo com uma taxa de crescimento menor que a de corrosão, uma vez que o *etching* ainda permanece preponderante.



Capítulo 6

CONCLUSÕES

Foi possível mostrar neste trabalho que a estrutura molecular do HMDSO e HMDSN polimerizados por tensão contínua é tão ramificada e entrelaçada quanto qualquer outro HMDSO e HMDSN polimerizados em plasmas excitados por frequência variável do tipo microondas e rádiofrequência.

Consequência disso foram o surgimento de ligações químicas associadas a modos vibracionais SiH, Si(CH₃)₂ e Si-CH₂-Si, no polímero derivado do HMDSO e SiH no polímero derivado do HMDSN, onde Si-CH₂-Si abre possibilidade para o crescimento das cadeias a nível tridimensional e provavelmente anisotrópico. Contudo, apesar da intensa fragmentação dos monômeros pelos processos colisionais das descargas, em especial os elétrons. As estruturas moleculares dos filmes polimerizados carregaram consigo uma grande parcela dos grupos funcionais dos monômeros.

Mostrou-se evidente que a adição de SF₆ ao HMDSO e HMDSN, foi capaz de produzir filmes finos poliméricos, cujas estruturas moleculares variaram acentuadamente à medida que a proporção de SF₆ aumentava nas misturas HMDSO/SF₆ e HMDSN/SF₆.

Estas modificações em especial foram providas através da criação de sítios ativos na superfície de polímeros, na recombinação de espécies geradoras de blocos formadores de polímeros e ainda aos efeitos de *etching* por parte de flúor atômico proveniente de quebras nas moléculas de SF₆. Resultado destes fatores foi observado na taxa de deposição dos polímeros

derivados da mistura HMDSO/SF₆ e HMDSN/SF₆, sendo evidente a competição entre mecanismos de polimerização e ablação.

A corrosão nos polímeros derivados de HMDSO e HMDSN, foi sustentada principalmente por efeitos de *etching* no início do processo corrosivo, não obstante poder ter havido competição entre ablação e polimerização no decorrer do processo, aliado ainda à uma possível redução na eficiência do plasma para tempos longos de ataque químico. Isto pode ser refletido no comportamento da taxa de corrosão em função do tempo de exposição do polímero ao meio corrosivo.

A variação da pressão no meio ativo pouco influenciou a taxa de corrosão pelo ataque químico e por último, este ataque apresentou natureza anisotrópica nas superfícies do polímero tanto vertical quanto horizontal.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.J.GORDON e R.A.FORD, "The Chemist's Companion, A Handbook of Practical Data, Techniques and References", Wiley - Interscience, NY, (1972).

A.M.MEARNES, "Insulation thin films formed by glow discharges and radiation techniques", Thin Solid Films, 3, 201 (1969).

A.M.WROBEL, G.CZEREMUSZKIN, H.SZYMANOWSKI e J.KOWALSKI. "Plasma polymerization of carbosilanes, tetramethyilsilane as model monomer for reactivity study of silylmethyl groups", Plasma Chem. Plasma Process 10 (2), 277 (1990).

A.M.WROBEL, M.KRYSZEWSKI e M.GAZICKI., "Oligomeric products in plasma-polymerized organosilicones", J. Macromol. Sci. Chem. A20, 583 (1983).

A.M.WROBEL e M.R.WERTHEIMER. "Plasma polymerized organosilicones and organometallics" in R.d'Agostino (ed). Plasma Deposition Treatment and Etching of Polymers. Academic Press. San Diego CA. 163 (1990).

A.REMES e D.F.WILLIAMS. "Immune response in biocompatibility" Biomaterials, 13, 731 (1992)

A.VILCHE, R.P.MOTA, M.A.B.MORAES, " Plasma etching em filmes finos de polímeros". Rev. Bras. Apl. Vac. 5, 249 (1985).

A.ZAFIROPOULO. "Dry us wet; Plasma etching stripping". Circuits Manufacturing april, 42 (1976).

B.CHAPMAN. "Glow Discharges Process". John Wiley - NY-1980.

CHRISTIANE RAU e W. KULISCH. " Mechanism of plasma polymerization of various silico-organic monomers." Thin Solid Films, 249, 28 (1994)



C.K.COLTON, " Implantable biohybrid artificial organs", Cell transplantation
4, 415(1995).

D'AGOSTINO R. "Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers". Academic
Press.- San Diego, (1990).

D.H.WILLIAMS e I.FLEMING. "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry",
London, Mac Graw-Hill, 36 (1973).

D.L.PAVIA,G.M.LAMPMAN,G.SKRZ Jr., "Introduction to organic laboratory
techniques: a contemporary approach", Philadelphia, Sauders College (1982).

EGITTO, F.D.; VULCANOVICK, V.; TAYLOR, G.N.; Plasma
Deposition, Treatments and Etching of Polymers. Academic Press, London (1990).

E. RADEVA, D. TSANKOV, K. BOBEV and L. SPASSOV, "Fourier Transform
Infrared Analysis of Hexamethyldisiloxane Layers Obtained in Low-Frequency Glow
Discharge". Journal of Applied Polymer Science, 50, 165-171 (1993).

E. SCHODER G. MULLER e K. FRIEDRICH. "Polymer characterization", Munich,
Hancer (1989)

F.G.YAMAGISHI, D.D.GRANGER, A.E.SMITH e L.J.MULLER, "Plasma-
polymerized films as moisture barriers for alkali-halide optics", Thin Solid Films, 84,
427(1981).

H. YASUDA, "Glow discharges polymerization", J .Polym. Sci .Macromol. Rev, 16,
199 (1981).

J.L.GITTLEMA, B.ABELES e A.ROSE, "Ordered states in arrays of fini nickel
particles", Phys.Rev.Let.18, 19 (1973).

J.M.VANDERMAS, "Basic Infrared Spectroscopy", Heyden-Sadtler, London
NY(1970).



J.MULLER e J.WEICHART. "Investigation of the concentration driven permeation of diluted SiO₂, NO₂ and CO in silicon organic membranes prepared by plasma polimerization".

J.of Membranes Science, 86 , 87 (1994).

J.WEICHART e J.MULLER. " Plasma polymeration of silicon organic membranes for gas separation". Surface and Coatings Technology, 59 , 342 (1993).

K.D.LEAVER e B.N.CHAPMAN." Thin Solid Films" - Springer Verlag, NY, 1971.

L.J.BELLAMY."The Infrared Spectrum of Complex Organic Molecules", Wiley, NY (1958).

M.A.CARTER e G.F.GOLDSPRINK." Reactive and chemically assisted ion beam etching of Si and SiO₂" Vacuum, 38, 10 (1988).

M.HORI, H.YAMADA, T.YONEDA, S.MORITA e S.HATTORI, "Plasma polimerized dry-developable resist for synchrotron radiation lithography", J.Electrochem. Soc.134, 707 (1987).

M.HORI, H.YAMADA, T.YAMADA, S.MORITA e S.HATTORI., "Self-Developmente of polymethylmetacrylate by synchrotronradiation exposure ", J.Electrochem. Soc.135, 2649 (1988).

M.YAMADA, J.TAMANO, T.YONEDA, S.MORITA e S.HATTORI, "Electron beam vacuum lithography using a plasma Co-polymerized MMA TMT-resist", J.Appl.Phys.21 , 768 (1982).

N.INAGAKI. Gas selective plasma polymerization membrane. Mol. Liq. Cryst.224, 123(1993).

N.INAGAKI, K.SUZUKI e K.NEJIGAKI, "Glow-discharge polimerization in the mixture of tetramethylsilone and amonia gas", J.Polym.Sci.Polym.Lett.21, 353 (1983).



- N.P.CHEREMISIONOFF, "Emerging technologies and application for polymers", JOM.Jan10 (1990).
- P.K.TIEN, G.SMOLINSKY e R.J.MARTIN, "Thin organosilicon films for integrated optics", Appl.Opt.11, 637 (1972).
- P.SCHREIBER, M.R.WERTHEIMER e A.M.WROBEL, "Thermal modification of plasma-polymerized organosilazane thin films", Thin Solid Films 79, 487 (1980).
- R.D'AGOSTINO, F.CRAMAROSSA, F.FRACASSI,E.DESIMONID, L.SABBATINI, R.G.ZAMBENIN e G.CAPORICCIO."Polymer film formation in C₂F₆-H₂ discharges", Thin Solid Films, 143, 163 (1986).
- R.D'AGOSTINO, F.CRAMAROSSA, V.COLAPRICO e R.D'ETTOLE."Mechanisms of etching and polymerization in radiofrequency-discharges of CF₄-H₂, CF₄--C₂F₄, C₂F₂-H₂, C₃F₈-H₂", J.Appl.Phys.54,1264 (1983).
- R.D.RATNER." New ideas in biomaterials Science - a path to engineered biomaterials.", J.Biomed.Mater.Res, 27, 837 (1993).
- R.P.MOTA, "Estudo do processo de deposição e das propriedades estruturais e ópticas de filmes finos poliméricos preparados em plasmas de C₂H₂, C₂H₂-SF₆ e HMDSO", Tese (Doutorado em Ciências)-UNICAMP (1993).
- R.M.SILVERSTEIN, G.C.BASSLER e T.C.MORRIEL." Spectrometric Identification of Organic Compounds", Wiley & Sons, NY (1974).
- S.F.DURRANT, R.P.MOTA e M.A.B.MORAES."Relationships between the plasma environment and composition and optical-properties of plasma polymerized thin films produced in RF discharges of C₂H₂-SF₆ mixtures", J.Appl.Phys.71, 448 (1992).
- S.MORITA, T.MIZUTANI e M.IEDA."Electron-spin resonance in thin polymer films formed in a glow discharges", J.Appl.Phys.10, 1273 (1971).



Y.CATHERINE e A.ZAMOUCHE. "Glow discharges deposition of tetramethylsilone films", Plasma Chem.Plasma Process., 5(4) 353 (1985).

Y.HETZLER e E.KAY. "Model of bias sputtering applied to control of NB film properties", J.Appl.Phys., 49, 5617 (1978).

Y.OSADA e M.TAKASE. "Plasma polymerized organoliloxane membranes prepared by simultaneous doping of I-2 molecules and the effects on liquid permeability", J.Polym.Sci.Polym.Chem.23, 2425 (1985).

Y.SEGUI e A.BUI. "Gow discharges in hexamethyldisiloxane", J.Appl.Polym.Sci., 20, 1611 (1976).



Apêndice A

Trabalho apresentado no 3º ENCONTRO BRASILEIRO DE FÍSICA DOS PLASMAS, Águas de Lindóia-Brasil

- BARTELEGA, J. M.; KAYAMA, M. E.; ALGATTI, M. A.; ARAMAKI, E.
A.; GODOY, R. ; MOTA, R. P.; Electron Density and Temperature Behavior in
Plasmas used in Polymerization Processes; In: 3º ENCONTRO BRASILEIRO
DE FÍSICA DOS PLASMAS, Águas de Lindóia, SP; (1995).



ELECTRON DENSITY AND TEMPERATURE BEHAVIOR IN PLASMAS USED IN POLYMERIZATION PROCESSES

Joyce Maria de Sylva Tavares Bartolega, Milton Eiji Kayama, Mauricio Antonio Algatti,
Emília Akemi Aramaki, Regiane Godoy, Rogério Pinto Mota
Grupo de Plasmas - Departamento de Física e Química
UNESP - Faculdade de Engenharia Campus de Guaratinguetá
Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333 Caixa Postal: 205
12500-000 Guaratinguetá-S.P.

INTRODUCTION

Plasmas excited by DC discharges inside reactors operating in low pressure have been used since several years ago in material processing such as plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD) and plasma etching. One of the most important parameter to be measured in such kind of discharges is the electronic temperature, since many chemical reactions that occur within plasma environment are started by molecular fragmentation due electron impact. The most usual technique used in electron density and temperature measurements is the electrostatic probe or Langmuir probe [1]. Among the many material processing techniques, plasma polymerization is one of the most studied due to the wide range of applications encompassing microlithography, and surface coating against corrosion [2]. The major problem found with the electrostatic probes in such kind of plasmas is the probe's tip contamination by the polymer, that changes the characteristics current x voltage, giving wrong values for the plasma parameters. In order to overcome these difficulties we used the pulsed probe techniques [3], in electron temperature and density measurements in C_2H_2 plasmas excited by DC discharges. The influence of probe's tip contamination was checked using Ar as a reference gas after each measurement with Acetylene. The pulsed probe technique showed to be reliable allowing the measurement before the film formation over the probe surface.

EXPERIMENTAL SET UP

The plasma reactor has two stainless steel electrodes with 5.5 cm, diameter with 3.0 cm separation. The discharge is excited by a DC power source with variable voltage applied to the cathode up to -2000 V. The electron density and temperature is measured with a single probe with a tungsten tip of 200 μm diameter and 0.5 cm long. The electric circuit used in the experiment is shown in Fig. 1.

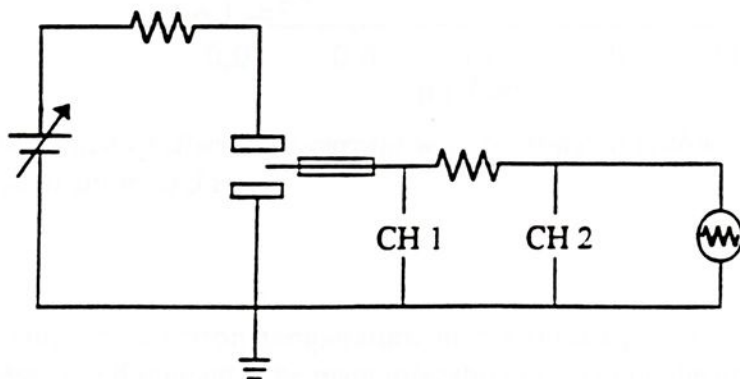


Figure 1 Schematic diagram of the plasma reactor and electric circuit for probe biasing

Two different biasing system was applied, using a DC power source and a sweep waveform generator whose voltage could be varied between -70 to 70 V. The Current x Voltage probe characteristic curve biased by DC and the sweep waveform was observed to have the same characteristics for frequencies ranging from 0 to 10 KHz. This upper value of frequency was used in almost all measurements. The probe current was measured through a 987 K Ω load resistor. The voltage drop at the load resistor terminals was measured by a digital oscilloscope whose signal was stored in a microcomputer for analysis. The electron temperature was obtained in the usual form from the slope of straight line fitted by mean square method of $\ln I \times V$ where I and V are the probe current and voltage, respectively. Different methods can be used to obtain the space potential [4]. In our case the space potential was determined from the intersection of the straight line cited above with the line fitted to the experimental points at positive voltage region. The changes on the characteristic probe signal due the contamination of the probe in discharge with C_2H_2 were checked using Ar as a reference gas after each measurement. In order to minimize contamination of the probe all measurements were performed in time less than 10 seconds right after the start of the glow discharge.

RESULTS AND DISCUSSIONS

All the results were obtained in the abnormal glow phase of the discharge at the central region the positive column. The dependence of the total current is showed in Fig.2. The total current increases with pressure. This behavior is also observed for Acetylene for pressures up to 1 Torr.

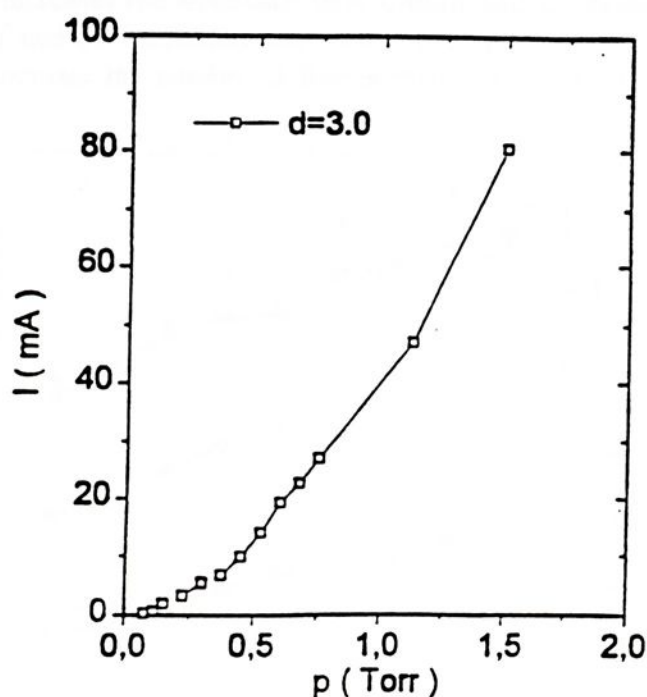


Figure 2 Dependence of discharge current with pressure at cathode voltage of -300 Volts, for electrode gap separation of 3 cm

In the range of electron temperature in the discharge, i.e., lower than 10 eV, elastic collision processes are dominant. The main ionization occurs due the collisions with fast electrons. It is observed that the electronic density increases with pressure and voltage, indicating that in this case the inelastic ionization processes also increases. On the other hand the electronic gas cools off as can be seen in Fig.3.

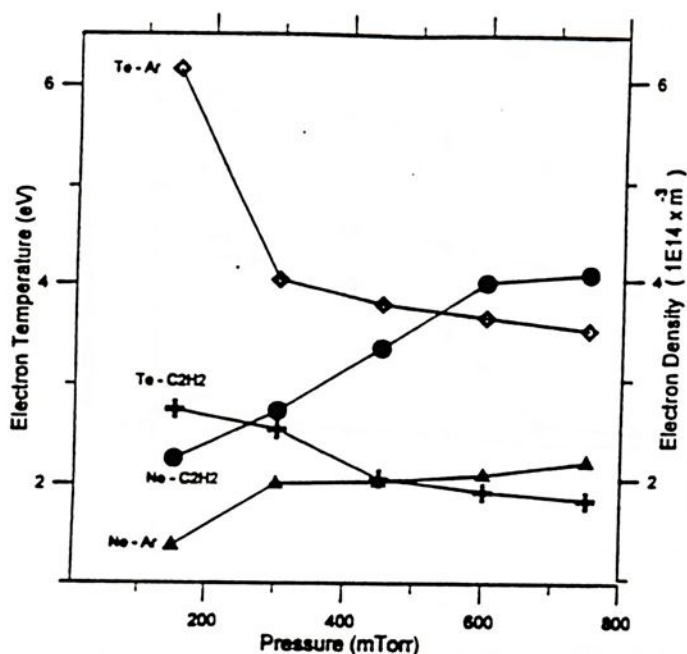


Figure 3 Dependence of electron temperature and density with pressure at cathode voltage of -450 Volts, for electrode gap separation of 3 cm.

Since elastic processes are dominant for the pressure and voltage used in the experiment, when the applied voltage increases the electronic temperature also increases. This occurs mainly due to the low number of inelastic collisions that is not enough to cool off the electronic gas. However it is enough to increase the number of free electrons in the discharge. This behavior is showed in Fig.4.

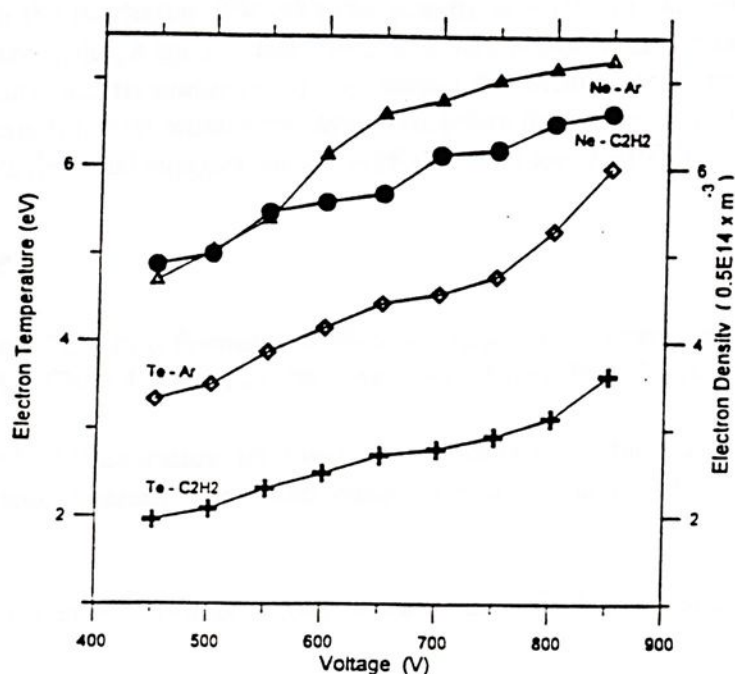


Figure 4 Dependence of electron density and temperature with cathode voltage, for gas pressure of 0.3 Torr

The spatial uniformity is an important parameter in plasmas used for surface coating purposes. This characteristic is obtained in our electrode configuration, as can be observed in Fig.5. This almost flat profile suggests different mechanism for radial losses than ambipolar diffusion [5] are occurring.

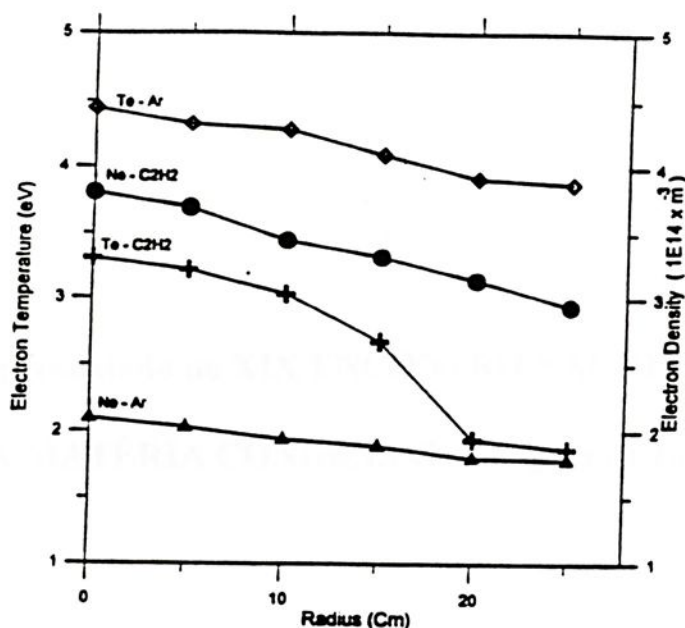


Figure 5 Radial profile of electron density and temperature, for cathode voltage of -450 Volts and gas pressure of 0.3 Torr

SUMMARY

In this work the basic processes on a DC discharge in a plasma reactor was analyzed from the electron temperature and density measurements. These measurements were carried out using pulsed Langmuir probe technique. It was observed that elastic collision processes is the dominant mechanism in the discharge. The electron density is $\approx 10^{14} \text{ m}^{-3}$ and electron temperature up to 10 eV, for applied voltage up to -800 Volts and gas pressure in the range of 0.1 to 0.8 Torr. The electron density and temperature has an almost flat profile at the middle region of the electrode gap. These experimental parameters are appropriate for plasma deposition processes. This work has financial support from CAPES, CNPq and FAPESP.

References

- [1] F. F. Chen, "Electric Probes", in Plasma Diagnostic Techniques, ed. Huddleston, R. H. and Leonard, S. L., Chap.4, pag. 113-200, Academic Press, New York, (1965).
- [2] S. Veprek, "Preparation of Inorganic Materials, Surface Treatment, and Etching in Low Pressure Plasma: Present Status and Future Trends", Plasm. Chem. Plasm. Process., 9, (1), 29S, (1989)
- [3] D. G. Bills et al, "Pulsed Probe Measurements", Journ. Appl. Phys. 33, (1), pag. 29-33, (1962)
- [4] C. V. Goodall and D. Smith, "A comparison of the Methods of Determining Electron Densities in Afterglow Plasmas from Langmuir Probe Characteristics", Plasma Physics, 10, pag. 249-261, (1968)
- [5] E. Nasser, "Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics", pag.410-420, John Wiley, New York, (1971).

Apêndice B

Trabalho apresentado no XIX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, Águas de Lindóia - Brasil

-GODOY, R., CASTRO, S.G., HONDA, R.Y., KAYAMA, M.E., MOTA, R.P. e
ALGATTI, M.A., Hexametildisiloxano/SF₆ polimerizado a plasma.-XIX ENCONTRO
NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, Águas de Lindóia, Brasil; (1996).



HEXAMETILDISILOXANO-SF₆ POLIMERIZADO A PLASMA

Regiane Godoy, *Sandra G. de Castro, Roberto Yzumi Honda, Milton Eiji Kayama
Rogério Pinto Mota e Mauricio Antonio Algatti

Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista,
Campus de Guaratinguetá, 12500-000 Guaratinguetá, SP, Brasil

*Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física Gleb Wataghin,
Universidade Estadual de Campinas, 13081-970 Campinas, SP, Brasil

Palavras-Chave: hexametildisiloxano, polímero, estrutura molecular

Materiais poliméricos podem ser crescidos sob a ação de descargas elétricas em vapores e gases orgânicos mantidos a baixa pressão. Estes polímeros podem adquirir o estado de filme fino de pó e mesmo de óleo, dependendo das condições da descarga, isto é: da potência, tensão, pressão e fluxo de gases, bem como da geometria do reator. Para alguns monômeros, a técnica de polimerização a plasma é possivelmente o único meio de transformá-los em polímeros sólidos. Neste trabalho estudamos a taxa de deposição, a estrutura molecular e a composição de uma mistura de Hexametildisiloxano (HMDSO) e Hexafluoreto de Enxofre (SF₆) polimerizados a plasma. Os polímeros foram crescidos num reator de placas paralelas, onde o plasma foi gerado por corrente contínua de 300 a 1000 volts negativos e a pressão da mistura mantida entre 0,4 e 1,0 mbar. Para cada pressão a fração de SF₆ na mistura HMDSO-SF₆ variou de 10, 20, 40, 60, e 80 %. A taxa de deposição medida por microscopia interferométrica sobre os filmes depositados sobre as lâminas de vidro, variou entre 50 e 110 Å/min., aumentando em função da diminuição de SF₆ na mistura. A estrutura molecular dos filmes poliméricos investigada por espectrofotometria infravermelha, utilizando KBr como substratos, revelou absorções fortes entre 2960 e 2900 cm⁻¹, características de vibrações C-H em CH₂ e CH₃; ligações Si-H em 2150 cm⁻¹ e vibrações Si-CH₂ e Si-CH₃, assim como Si-O-Si e Si-O-C entre 1200 e 800 cm⁻¹. Entre 1500 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹ surge a ligação C-F, e a medida que a proporção de SF₆ é aumentada na mistura há uma substituição dos átomos de hidrogênio pelo de flúor na mistura. A composição elemental destes filmes poliméricos confirmou o aumento na fluoração investigada por espectroscopia ESCA a medida que os polímeros foram crescidos em proporções maiores de SF₆ na mistura.

Apêndice C

**Trabalho apresentado na 49th ANNUAL GASEOUS ELECTRONICS
CONFERENCE, Argonne, Illinois**

MOTA, R.P.; SANTANA, R.G.; ALGATTI, M.A.; HONDA, R.Y.; KAYAMA, M.E.;
Experimental Studies of DC-excited Plasmas Discharges in HMDSN/SF₆
Mixtures, In: 49th ANNUAL GASEOUS ELECTRONICS
CONFERENCE, Argonne, Illinois; (1996).



Experimental Studies of DC-excited Plasma Discharges in HMDSN-SF₆

Mixtures

Rogério Pinto Mota , Regiane Godoy de Santana, Maurício Antonio Algatti ,

Roberto Yzumi Honda , Milton Eiji Kayama (FE - DFQ - UNESP, 12500-000

Guaratinguetá, SP, Brasil)

The study of the structure of thin films from glow discharges and their correlation with discharges parameters is very important for choosing a pre-determined physical property. In this work , we performed measurements of electron temperature using a cylindrical Langmuir probe in DC discharges of HMDSN/SF₆ for several mixtures with the proportion of SF₆ varying from 0 to 50% , at total pressure of 0,6 mBar. The voltage applied cross the discharge was kept constant at 800V. The electron temperature varied from 0.6 to 2.0 eV, presenting a parabolic profile decreasing from the middle towards the edge of electrode. The same behavior was also observed for the film thickness profile. The film growth rate varied from 12 to 155 Å/min., presenting a maximum at 20% SF₆. The FTIR spectra of the polymeric films showed the disappearance of the chemical bonds C-H , S-H, and Si-CH₃ for SF₆ percentages above 30% , and the appearance C-F and Si-F chemical bonds .

Apêndice D

Trabalho submetido à revista “Polymer Preprint” e ao “Plasmas and Polymers Symposium”. São Francisco, California, USA - abril/1997.

R.G.Santana, R.Y.Honda, M.A.Algatti, M.E.Kayama and R.P.Mota,
Deposition and etching of HMDSO/SF₆ plasma polymerized thin films; In
PLASMAS AND POLYMERS SIMPOSIUM. SÃO FRANCISCO / USA-
(1997).



DEPOSITION AND ETCHING OF HMDSO/SF₆ PLASMA POLYMERIZED THIN FILMS

R. G. Santana, R. Y. Honda, M. A. Algatti,
M. E. Kayama and R. P. Mota

UNESP-Universidade Estadual Paulista, Campus de
Guaratinguetá, 12500-000 Guaratinguetá, SP, Brazil

Introduction

Many organic compounds and their mixtures with inorganic compounds do not polymerize by conventional methods because the energy threshold involved is much above of the values attained in such processes. Plasma polymerization is in this case the most profitable technique because the products obtained are stable, pin-hole free and inert to almost organic solvents and mild acids. In this class of polymers we may cite the silicon-contained polymers obtained from DC and RF excited glow discharges. These polymers have been used in many applications encompassing biomaterials, permoselective membranes, photosensors devices and so on [1-4]. In many applications of such polymers is important to characterise their behaviour under action of etching processes. In this paper we present the results of deposition and etching of a mixture of Hexamethyldisiloxane (HMDSO) and Sulphur Hexafluorine (SF₆) in different proportions in order to study the changes in molecular structure of the polymers as function of SF₆ concentration within the discharge. It is also presented the results of etching of plasma polymerized HMDSO under action of a SF₆ DC excited plasma.

Experimental Set-up

It was used in this experiment a small cylindrical Pyrex plasma reactor with 15 cm long and 5 cm of diameter. The discharges were excited between two disk shaped stainless steel electrodes with 2 cm of diameter, whose separation could be controlled in order to keep the plasma homogeneity. The voltage applied to the discharge could be varied between 0 to 2 kV. The plasmas were created under a constant voltage value of 800 V at pressures of 0.6 mbar in atmospheres of HMDSO/ SF₆ at different concentrations of SF₆, varying from 0 to 50%. The polymeric films were deposited over KBr substrates and their structures were investigated using FTIR spectroscopy. The films thickness were investigated using an alpha step Tencor 100 apparatus.



Results and Discussion

It is shown in figure 1 the infrared spectra for plasma polymerized HMDSO/SF₆ for different concentrations of SF₆. The vibrational modes of the HMDSO are listed in table 1. The chemical units SiH, Si-CH₂-Si, and CH₃-Si-CH₃ play an important role in the polymerization mechanism establishing chemical bonds with other structures given origin to highly three dimensional cross-linked polymeric chains. In spite of the absence of oxygen in the mixture composition, it is observed the presence of hydroxyl in polymeric structure through the absorption in 3600 cm⁻¹ and

Tab.1. Vibrational modes of HMDSO. ν, δ, ρ denotes stretching, bending-wag, and bending, respectively.

λ (cm ⁻¹)	specie vibrational mode	λ (cm ⁻¹)	specie vibrational mode
CH ₃		Si-CH ₃	
2960	$\nu^a \text{CH}_3$	1410	$\delta^a \text{CH}_3$
2900	$\nu^s \text{CH}_3$	1260	$\nu^s \text{CH}_3$
2925	$\nu^a \text{CH}_2$	845	$\rho \text{CH}_3, \nu \text{SiC}$
2855	$\nu^s \text{CH}_2$	760	$\rho \text{CH}_3, \nu \text{SiC}$
1460	$\delta^a \text{CH}_2$	885	$\rho \text{CH}_3, \nu \text{SiC}$
Si-CH ₂		805	$\rho \text{CH}_3, \nu \text{SiC}$
1360		775	$\rho \text{CH}_3, \nu \text{SiC}$
1400		OH	
Si-H		3650	νOH
2140	νSiH	3400	νOH
SiOSi		CF ₂	
$\nu^a \text{SiOSi}$		740	amorphous band
1050		520	amorphous band

3400 cm⁻¹. This occurs due the incorporation of oxygen from leaking or water vapour, during the polymerization processes, or during the exposition of the film to the atmospheric environment [5-7]. It is observed in fig.1.b that the introduction of 10% of SF₆ reduces all the absorption associated to plasma polymerized HMDSO. This reduction is accentuated with the increasing of SF₆ concentration, as can be appreciated in figs. 1.c,d,e,f. It is also observed the appearance of a peak in 740 cm⁻¹ associated to CF stretching. This band becomes more intense with the increasing of SF₆. Figure 2 illustrates the competition between the polymerization and etching of HMDSO/SF₆,

during the polymerization processes. It is observed that HMDSO polymerization rate is approximately 90 Å/min. For concentrations above 30% of SF₆, the polymerization practically does not occur. This happens due the high concentration of atomic fluorine within the discharge. It should be stressed here that the deposition rate is higher for SF₆ concentration around 25% than for pure HMDSO plasma. This may be attributed to an increasing in the number of active sites [7,8] due to the presence of energetic particles colliding with the film structure. For a further increasing in SF₆ concentration the etching processes is predominant. In figure 3 is shown the etching rate for HMDSO films exposed to SF₆ DC excited plasmas, kept at 0.6 mbar. It is observed that the etching rate is strongly dependent on the time that the film remains under the action of the plasma. It is clear that the etching processes is predominant at the beginning, due to the recombination of atomic fluorine with H, C, O, and S, for instance. Many of these products may be removed by the vacuum system. Nevertheless many volatile products formed due to atomic fluorine's action may recombine with the film structure producing changes on it and reducing the etching rate.

Acknowledgements

The authors would like to thank FAPESP, CNPq and CAPES for the financial support.

References

1. "Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers", edited by R. D'Agostino, Academic Press, New York, (1990).
2. N.P. Cheremisinoff, JOM, Jan. 10 (1990).
3. J. Muller and J. Weichart, Jour. Memb.Sci. 86, 87, (1994).
4. B. D. Ratner, J. Biomed. Mater. Res. 27, 837, (1993).
5. Y. Catherine and A. Zamouche, Plasm. Chem. Plasm. Proc. 5, 353, (1985).
6. S. Morita, T. Mizutani and M. Ieda, J. Appl. Phys. 10, 1273, (1971).
7. A. M. Wrobel and M. R. Weithemer, "Plasma Polymerized Organosilicones and Organometalics", in "Plasma Deposition, Treatment and Etching of

Polymers", edited by R. D'Agostino, Academic Press, New York, (1990).

8. R. D'Agostino, F. Cramarossa, V. Colapricio and R. D'Ettola, J. Appl. Phys. 54, 1264, (1993).

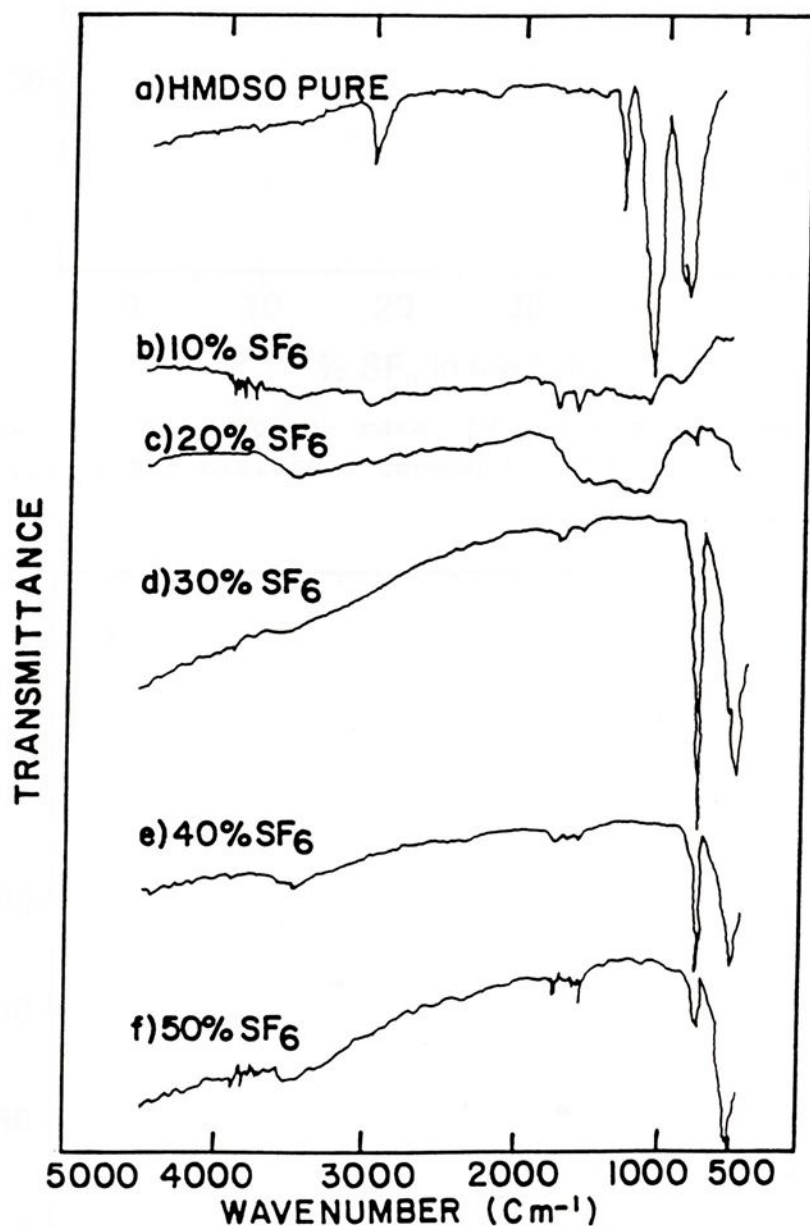


Figure 1. Absorption spectra of plasma polymerized HMDSO/SF₆, for different concentrations of SF₆.

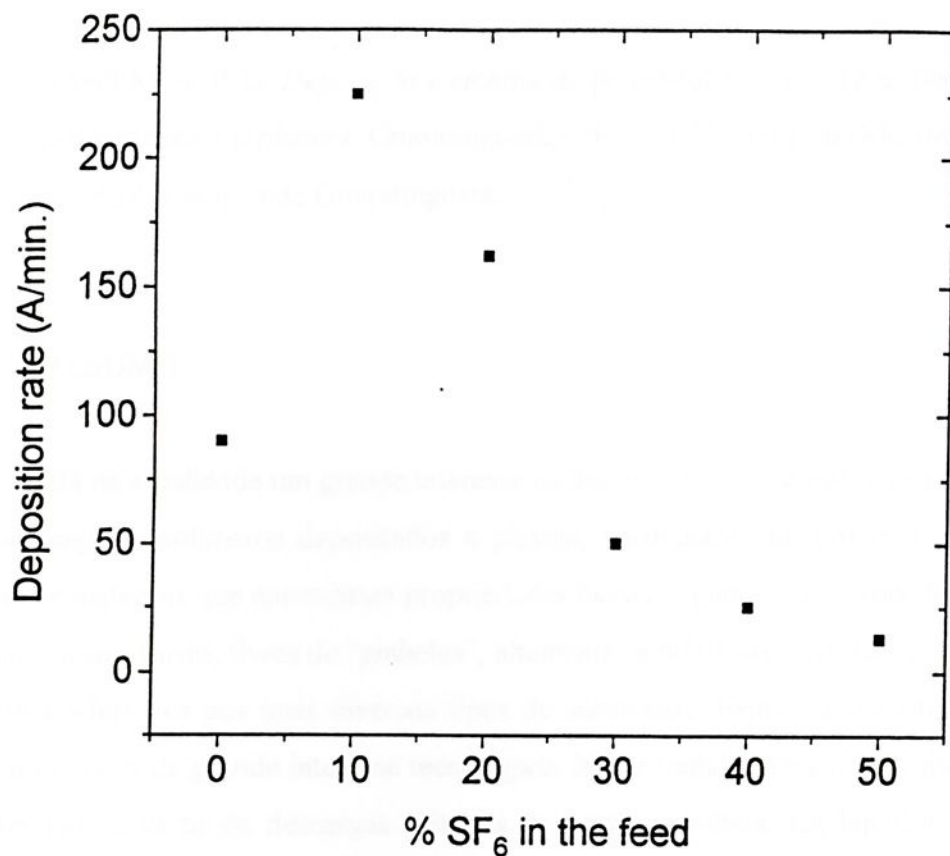


Figure 2. Deposition rate of plasma polymerized HMDSO/SF₆, for different concentrations of SF₆.

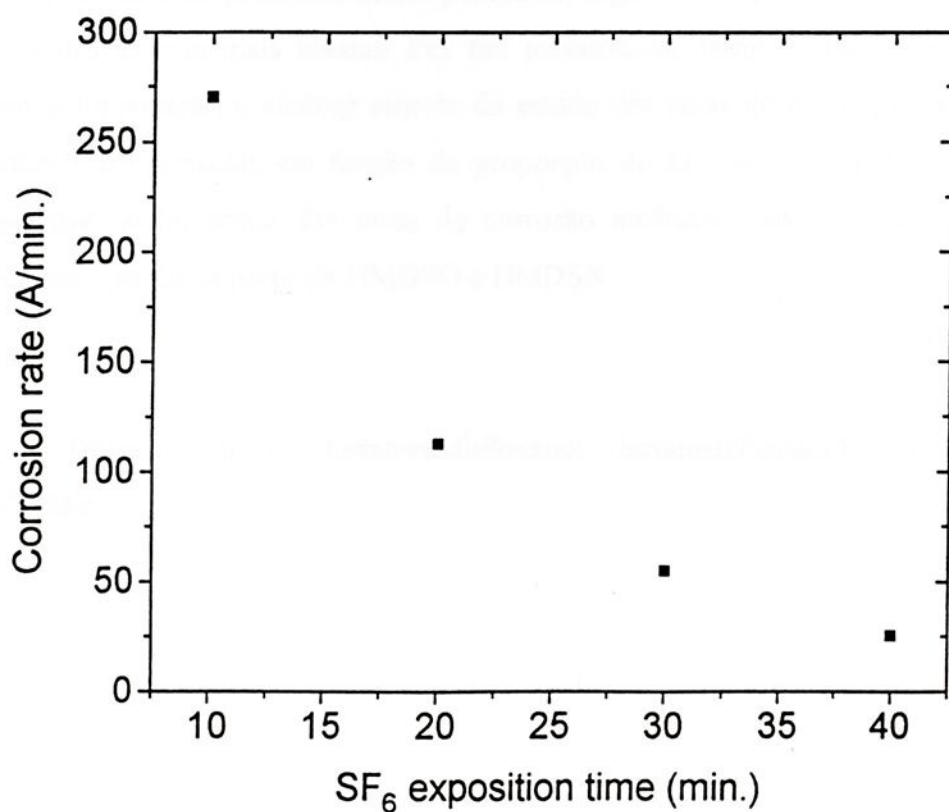


Figure 3. Corrosion rate of plasma polymerized HMDSO films, for different residence time within the SF₆ DC excited plasma.

SANTANA, R.G. *Deposição e etching de hexametildisiloxano e hexametildisilazano polimerizados a plasma*. Guaratinguetá, 1996. 86p. Dissertação (Mestrado em Física) UNESP, Campus de Guaratinguetá.

RESUMO

Há na atualidade um grande interesse na deposição, no tratamento e no ataque químico via *etching* de polímeros depositados a plasma, particularmente por eles constituírem uma classe de materiais que apresentam propriedades físicas e químicas notáveis, tais como inertes à ácidos e bases fortes, livres de “pinholes”, altamente ramificados e entrelaçados, além de serem bastante aderentes aos mais diversos tipos de substratos. Estas características os qualificam portanto como de grande interesse tecnológico. Neste trabalho foram depositados filmes finos poliméricos a partir de descargas elétricas de tensão contínua, em líquidos organometálicos como hexametildisiloxano (HMDSO) e hexametildisilazano (HMDSN), como misturas de HMDSO/SF₆ e HMDSN/SF₆. Utilizou-se espectroscopia infravermelha para investigar os modos vibracionais presentes nestes polímeros, seguido do cálculo das densidades de ligações associadas às principais bandas. Por fim procurou-se discutir os mecanismos competitivos entre polimerização e *etching* através de estudo das taxas de deposições de HMDSO/SF₆ e HMDSN/SF₆ tomadas em função da proporção de SF₆ na mistura durante o processo de deposição, assim como das taxas de corrosão mediante atmosfera de SF₆ atuando sobre polímeros obtidos a partir de HMDSO e HMDSN.

Palavras chave: hexametildisiloxano; hexametildisilazano; polímero; estrutura molecular.



SANTANA, R.G. *Deposition and etching of hexamethyldisiloxane and hexamethyldisilazane polymerized by plasma*. Guaratinguetá, 1996. 86p
(Mestrado em Física) - UNESP, Campus de Guaratinguetá.

ABSTRACT

There is in present time a great interest in deposition, treatment and etching of plasma polymers due they constitute a class of materials that they show physical and chemical notables properties as inert in acids and bases, pinhole free, crosslinking and they are very adherent in several kind of substrates. In this work were deposited hexamethyldisiloxane (HMDSO) and hexamethyldisilazane (HMDSN), HMDSO/SF₆ and HMDSN/SF₆ thin polymer films by glow discharges. It was used infrared spectroscopy to investigate the vibrational modes and integrated absorptions of these polymers. Finally were discussed the competitive mechanisms involving polymerization and etching when these polymers were submited in SF₆ atmospheres.

Key words : hexamethyldisiloxane; hexamethyldisilazane; polymer; molecular structure.



