

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

ESTUDOS ÓPTICOS E ELÉTRICOS
EM PLASMAS DE BENZENO EXCIT.
POR DESC. DE TENSÃO CONTÍNUA

Guaratinguetá
1997



1110000367



***"Estudos Ópticos e Elétricos
em Plasmas de Benzeno
Excitados por Descargas de
Tensão Contínua "***

DEBORAH CRISTINA RIBEIRO DOS SANTOS

63

367

367



"ESTUDOS ÓPTICOS E ELÉTRICOS EM PLASMAS DE BENZENO EXCITADOS
POR DESCARGAS DE TENSÃO CONTÍNUA"

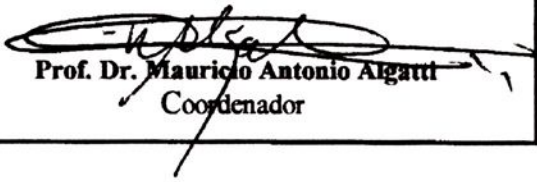
DEBORAH CRISTINA RIBEIRO DOS SANTOS

CARO LEITOR NA
RISQUE O LIVRO

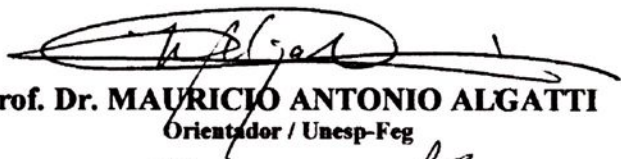
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM FÍSICA"

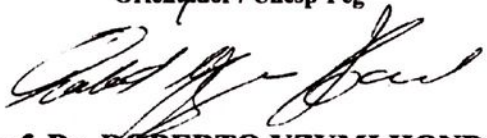
ESPECIALIDADE: FÍSICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA DE PLASMAS

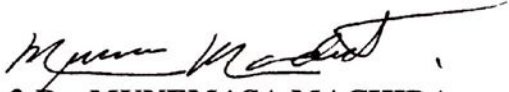
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Mauricio Antonio Algatti
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. MAURICIO ANTONIO ALGATTI
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA
Unesp-Feg


Prof. Dr. MUNEMASA MACHIDA
Unicamp

Maio de 1997

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA

DEBORAH CRISTINA RIBEIRO DOS SANTOS

***“ESTUDOS ÓPTICOS E ELÉTRICOS EM
PLASMAS DE BENZENO EXCITADOS POR
DESCARGAS DE TENSÃO CONTÍNUA”***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação da
Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá,
para obtenção do título de Mestre em Física, na Área de
Concentração em Física de Plasmas

Orientador : Prof. Dr. *Maurício Antonio Algatti*

GUARATINGUETÁ

1997

T533.9 (043)
52372

367



DADOS CURRICULARES

DEBORAH CRISTINA RIBEIRO DOS SANTOS

NASCIMENTO 12.12.1961 - Guaratinguetá / SP

FILIAÇÃO Francisco Ribeiro dos Santos

Maria Aparecida Flôr dos Santos

1980/1984 Curso de Graduação em Engenharia Civil

Universidade de Taubaté

1989/1990 Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Segurança do Trabalho, nível Latucenso, na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP.

1989/1992 Curso de Graduação em Licenciatura em Física

UNESP - Guaratinguetá - SP

1994/1997 Curso de Pós-Graduação, nível de Mestrado em Física,

Área de Física de Plasmas - UNESP - Guaratinguetá-SP



AGRADECIMENTOS

É com muita alegria que termino este trabalho agradecendo sinceramente a todos aqueles que estiveram do meu lado nestes dois anos.

Primeiramente agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Maurício Antonio Algatti, pela confiança, paciência e apoio técnico, e a CAPES pelo apoio financeiro.

Aos professores Rogério Pinto Mota e Roberto Yzumi Honda, pela valiosas discussões sobre os resultados experimentais.

Ao professor Munemassa Machida (Unicamp) pelos empréstimos de equipamentos para espectroscopia ótica, sem os quais seria impossível o término desse trabalho.

A Prof.^a Alaíde Mamada (CTI) e Celso (Unicamp) pelos respectivos empréstimos de equipamentos para as medidas de capacitância e perfilometria.

Aos professores Milton, Emília, Amorim e Sheila, por todo incentivo.

Aos meus amigos Elidiane e Nilson, da Unicamp, pela amizade, incentivo e auxílio em algumas medidas experimentais.

Aos meus amigos do curso: Marcelo, Onadir, Regiane, Patrícia[†], Cibele, Joyce, Brigitte, Flávio, Alexandre e Ricardo, pelo apoio e companheirismo.

Aos meus amigos do laboratório : Robson, Bortoletto, Cristian,



Ana Cláudia, Adriana, Antonio, Geraldo, Teixeira, Fátima e Galhardo, por toda a colaboração.

Ao meu amigo Wisley pelas horas de apoio fraternal, e a disposta e valiosa ajuda nos ensaios da minha apresentação.

Aos meus pais, pela paciência e o incentivo dado para mais uma concretização de minhas metas.

E principalmente a *DEUS*, pelas oportunidades de conhecer pessoas brilhantes e de desenvolver trabalhos que auxiliam a ciência e o ensino.



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
Resumo	XII
Abstract	XIII

Capítulo 1

INTRODUÇÃO	01
------------	----

Capítulo 2

O PLASMA POLIMERIZANTE	04
2.1. Mecanismo de crescimento na polimerização a plasma	04
2.1.1. O processo da ionização	04
2.1.2. A polimerização pelo Crescimento por Etapas Rápidas (PCER)	06
2.2. Os monômeros e radicais livres na polimerização a plasma	08
2.2.1. Os radicais livres	08
2.2.2. Os monômeros	11
2.3. Mecanismos de deposição do polímero a plasma	13
2.4. Tipos de excitações e reatores na polimerização a plasma	16
2.4.1. Descargas luminescentes excitadas por tensão contínua	16
2.4.2. Descargas luminescentes excitadas por tensão variável	18



2.4.3. Tipos de reatores	19
2.4.3.1. Reatores para descargas excitadas por tensão contínua	19
2.4.3.2. Reatores para descargas excitadas por tensão variável	21
2.4.3.3. Efeitos de um campo magnético	22
2.5. Parâmetros da descarga	23
2.5.1. Frequência de excitação	23
2.5.2. Potência aplicada	25
2.5.3. Pressão do plasma	25
2.5.4. Taxa de fluxo do monômero	27

Capítulo 3

DIAGNÓSTICOS ELÉTRICOS E ÓTICOS DO PLASMA POLIMERIZANTE	29
3.1. A sonda de Langmuir	29
3.1.1. Regimes de operação da Sonda de Langmuir	32
3.2. Espectroscopia ótica de emissão actinométrica (EOEA)	35
3.3. Interferometria ótica	39

Capítulo 4

O SISTEMA EXPERIMENTAL	42
4.1. O reator	42
4.2. O sistema de aquisição de dados	45



4.2.1. Da tensão, corrente e potência do plasma	45
4.2.2. Espectroscopia ótica	45
4.2.3. Sonda de Langmuir	45
4.2.4. Interferometria ótica	47
4.3. Capacitores	47
4.3.1. Confeção	47
4.3.2. Condições das deposições	48
4.3.3. Medidas de espessuras	48
4.3.4. Medidas de capacitância	50
4.5. Parâmetros utilizados nas descargas	51

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1. Caracterização elétrica	52
5.1.1. Tensão, corrente e potência do plasma polimerizante de benzeno	52
5.1.2. Temperatura e densidade eletrônica	54
5.2. Caracterização ótica	59
5.2.1. Tendências dos comportamentos das espécies Ar, C, H e CH	59
5.2.2. Evolução temporal da taxa de deposição	65
5.3. Caracterização dielétrica do polímero	67



Capítulo 6

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	69
----------------------------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
----------------------------	----

Apêndice

TRABALHOS PUBLICADOS E APRESENTADOS EM CONGRESSO	76
--	----

LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 1 - Mecanismo do crescimento por etapas rápidas	07
FIGURA 2 - Energias e reações envolvidas na interação de desexcitação	09
FIGURA 3 - Mecanismos envolvidos na deposição dos polímeros	13
FIGURA 4 - Esquema das regiões de uma descarga excitada por tensão contínua	16
FIGURA 5 – Ajuste horizontal e vertical dos eletrodos e posicionamento do substrato entre eles	20
FIGURA 6 – Perfil da distribuição da taxa de deposição	20
FIGURA 7 – Representação do acoplamento indutivo em torno do reator e em torno de um apêndice do reator	22
FIGURA 8 – Efeito da energia média dos elétrons sobre a f. distribuição	24
FIGURA 9 – Curva característica da Sonda de Langmuir	30
FIGURA 10 – Espectro utilizado para a medida da intensidade de argônio	37
FIGURA 11 – Espectro utilizado para o cálculo tendência da concentração relativa de uma espécie em interesse, no caso o hidrogênio	38
FIGURA 12 – Interferência por reflexão ou refração através de um filme fino	39
FIGURA 13 – Esquema do reator e instalação do espectrômetro	43
FIGURA 14 – Fotografia do reator	44
FIGURA 15 – Esquema da instalação da sonda retrátil	46
FIGURA 16 – Esquema do interferômetro para medida da espessura dos filmes	47
FIGURA 17 – Esquema da confecção do capacitor	48
FIGURA 18 – Ilustração do degrau formado por um risco sobre o polímero	49



FIGURA 19 – Esquema da colocação dos substratos sobre o eletrodo	49
FIGURA 20 – Foto do sistema de medição da capacitância	50
FIGURA 21 – Foto do sistema de contato	51
FIGURA 22 – Comportamento da tensão, corrente e potência do plasma de argônio numa descarga de 30 minutos em pressão de 0,3 mbar	53
FIGURA 23 – Comportamento da tensão, corrente e potência desenvolvidos num plasma de benzeno, num ambiente com argônio	53
FIGURA 24 – Dependência da temperatura eletrônica do plasma de benzeno com a potência acoplada a descarga	55
FIGURA 25 – Dependência da densidade eletrônica do plasma de benzeno com a potência acoplada a descarga	56
FIGURA 26 – Dependência temporal da densidade dos elétrons	57
FIGURA 27 – Dependência temporal da temperatura média dos elétrons plasma de benzeno	58
FIGURA 28 – Intensidade relativa de argônio em função da potência acoplada a descarga	60
FIGURA 29 – Concentração relativa de CH em função da potência acoplada a descarga	62
FIGURA 30 – Concentração relativa de carbono em função da potência acoplada a descarga	63
FIGURA 31 – Concentração relativa de hidrogênio em função da potência acoplada a descarga	63
FIGURA 32 – Dependência temporal da concentração relativa de CH	64
FIGURA 33 – Intensidades resultantes da interferência sobre um filme polimérico de benzeno em crescimento numa potência de 20 W e pressão de 0,2 mbar.	65
FIGURA 34 – Evolução temporal da taxa de deposição	66
FIGURA 35 – Comportamento da constante dielétrica dos capacitores de benzeno em função da frequência	67



LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energia Típica das ligações Moleculares	05
Tabela 2 –Energias de Ionização e Dissociação e Energia dos Metaestáveis para os Gases nobres, e algumas molé- culas usadas em polimerização	06
Tabela 3 – Resultados da medidas de capacitância	51
Tabela 4 – Dados espectrais das espécies de interesse	59



Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Polimerização a plasma é um processo onde compostos orgânicos, organometálicos, derivados de siloxanos, e outros, mantidos a baixa pressão e sujeitos à descargas elétricas de tensão contínua ou frequência variável do tipo ondas sonoras, rádio-frequência e microonda, produzem fragmentações, e posterior recombinações, entre espécies geradas por estes gases e/ou vapores, resultando produtos na forma sólida como filmes finos e/ou pós¹⁻³.

Embora trabalhos envolvendo descargas elétricas em vapores orgânicos sejam conhecidos desde 1870⁴, o interesse por tais depósitos sólidos desta categoria de plasmas iniciou-se em 1960, onde o produto sólido resultante destes plasmas orgânicos apresentou uma característica dielétrica que até então era indesejável no comportamento daquelas descargas⁵.

Tais materiais sintetizados na forma sólida, possuem estrutura molecular altamente ramificada e entrelaçada, além de não apresentarem microporos. Estas características tornam estes materiais insolúveis à ácidos e bases. Além disso, esta categoria de material polimérico, como eles são correntemente



conhecidos na literatura, apresentam boa aderência a diversos tipos de substratos⁶⁻⁸.

As propriedades acima mencionadas fazem estes materiais serem altamente promissores ao desenvolvimento tecnológico, em particular eles podem ser usados no tratamento de superfícies resistentes a abrasão e corrosão, na produção de membranas seletivas separadoras de gases, na indústria da preservação de embalagens alimentícias e farmacêuticas, na produção de materiais biocompatíveis, em componentes eletro-eletrônicos, como resistores e capacitores, entre outros⁹⁻²⁰.

Embora a polimerização a plasma esteja sendo bastante estudada, os processos envolvidos nestas descargas são ainda pouco conhecidos, devido às complexidades oriundas das inúmeras reações químicas existentes no ambiente de plasma.

Considerando o caráter promissor neste campo de pesquisa multidisciplinar, este trabalho propôs investigar, através de diagnósticos elétricos e óticos, descargas elétricas sob tensão contínua no vapor de benzeno mantido em baixa pressão, bem como o caráter dielétrico do filme fino resultante deste plasma.

Entre as características elétricas da descarga estudou-se os comportamentos da tensão, corrente e potência elétrica desenvolvidas pelo plasma durante as descargas.

Procurou-se investigar o comportamento da densidade e temperatura dos elétrons gerados por estes plasmas, tomadas em função da pressão e da potência elétrica.



Investigou-se as tendências apresentadas na evolução das espécies químicas, tais como C, H e CH, provenientes da fragmentação do benzeno (C_6H_6), também tomadas em função dos parâmetros pressão e potência.

Procurou-se correlacionar a cinética do crescimento dos filmes poliméricos com a tendência da evolução da taxa de polimerização em função do tempo de deposição.

Por último, foram confeccionados capacitores cujo meio dielétrico era um filme polimérico de benzeno, estudando-se então o comportamento de suas constantes dielétricas, em função da frequência.



Capítulo 2

O PLASMA POLIMERIZANTE

2.1. Mecanismo de crescimento na polimerização a plasma

2.1.1. O processo da ionização

Num sistema de polimerização a plasma, o monômero que pode ser um vapor químico ou um gás reativo, mantido em baixa pressão, entre 10^{-3} a 1 Torr, é geralmente bombeado num fluxo contínuo durante a descarga. Ao ser aplicado um campo elétrico, este transfere energia aos elétrons livres, que pelas colisões inelásticas com as moléculas do monômero geram mais elétrons livres, íons, radicais livres e moléculas em estado excitado, todos altamente reagentes entre si. Após recombinações entre estas espécies, elas podem vir a se depositar sobre os elementos internos do reator, tais como suas paredes, ou ainda reagir com materiais expostos à descarga.

No entanto, todo esse processo de fragmentação do monômero não se trata de simples ionização entre átomos, mas sim de ionizações e fragmentações de moléculas orgânicas complexas, que consomem uma energia



muito grande para se ionizarem, enquanto que sua dissociação consome muito menos energia, como pode ser visto nas tabelas 1 e 2.

Assim, os elétrons de baixa energia e/ou aqueles que sofrem colisões não frontais, não conseguem ionizar as moléculas, contudo são capazes de quebrar as suas ligações gerando os radicais livres que iniciarão as reações químicas do processo.

Portanto, embora a ionização seja fundamental para o estabelecimento do plasma, as dissociações das moléculas ocorrem com maior frequência. Bell estimou a concentração de radicais livres em ordens de grandeza de 5 a 6 vezes maior que a de íons²¹.

Tabela 1 - Energia Típica das Ligações Moleculares²²

Ligações	En. de Dissociação (eV)
C - C	3,61
C = C	6,35
C - H	4,30
C - N	3,17
C = N	9,26
C - O	3,74
C = O	7,78
C - F	5,35
C - Cl	3,52
N - H	4,04
O - H	4,83
O - O	1,52

Tabela 2 - *Energias de Ionização e Dissociação e Energia dos Metaestáveis para os Gases nobres e algumas moléculas usadas em polimerização²²*

Gases	En. Dissociação (eV)	En. Metaestável (eV)	En. Ionização (eV)
He	-	19,8	24,6
Ne	-	16,6	21,6
Ar	-	11,5	15,8
Kr	-	9,90	14,0
Xe	-	8,32	12,1
H ₂	4,5	-	15,6
N ₂	9,8	-	15,5
O ₂	5,1	-	12,5
CH ₄	-	-	12,6
C ₂ H ₂	-	-	11,4
C ₂ H ₄	-	-	10,5
C ₃ H ₆	-	-	11,5
C ₃ H ₈	-	-	11,1
C ₆ H ₆	-	-	-

2.1.2. A Polimerização pelo Crescimento por Etapas Rápidas (PCER)

A polimerização a plasma pode ser representada pelo mecanismo baseado no crescimento por etapas rápidas (PCER), como esquematizado na figura 1.

Neste diagrama esquemático, M representa as espécies neutras do monômero original ou do produto das dissociações, tais como o oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, entre outros. M* e *M* representam as espécies ativadas monofuncionais e difuncionais, respectivamente, que participam das reações químicas criando ligações covalentes. Os subscritos i, j e k indicam os diferentes tamanhos das espécies envolvidas.

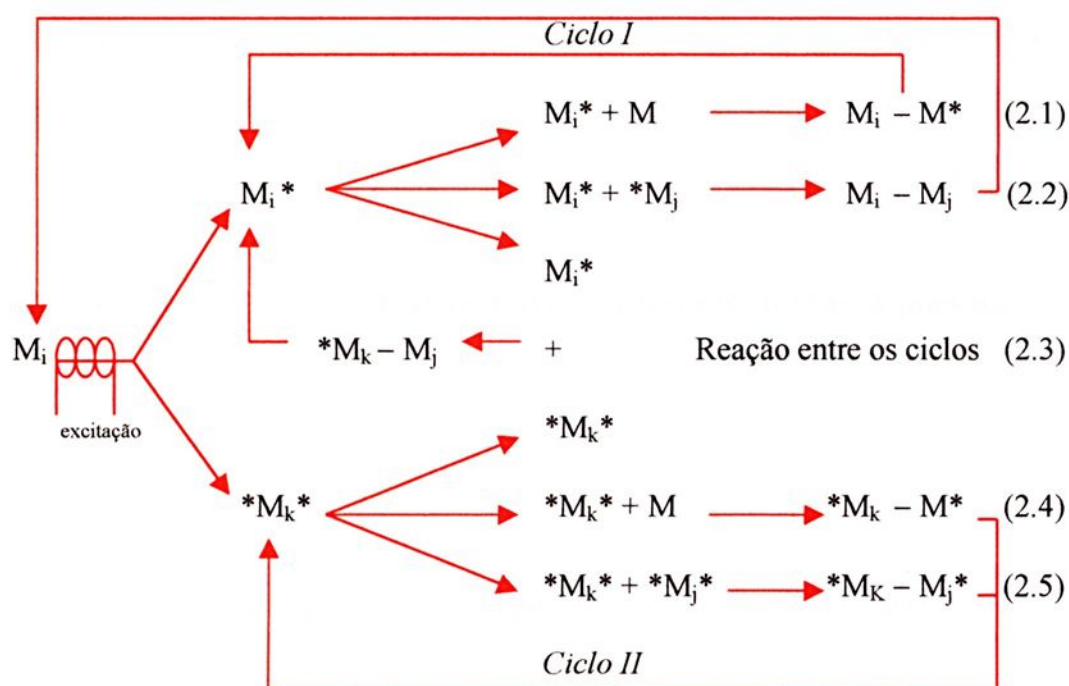


FIGURA 1 - Mecanismo do crescimento por etapas rápidas (PCER)

Observando-se a figura 1, vê-se a existência de dois caminhos de crescimento: o *ciclo I*, das ativações repetidas dos produtos das reações das espécies ativadas monofuncionais, e o *ciclo II*, que corresponde às espécies difuncionais ou multifuncionais.

As reações (2.1) e (2.4) são reações de propagação que representam a adição de uma espécie reativa monofuncional ou multifuncional, gerando uma espécie maior monofuncional ou multifuncional, respectivamente.

As reações (2.2) e (2.3) são reações de terminação para o mecanismo de recombinação, a (2.2) com espécies monofuncionais, e a (2.3) com uma espécie monofuncional e outra multifuncional, isto é, a reação entre os ciclos

A reação (2.5) é uma combinação de reações intermediárias

multifuncionais, que pode ser a mais importante para alguns monômeros sob determinadas condições.

2.2. Os monômeros e radicais livres na polimerização a plasma

2.2.1. Os radicais livres

Um dos aspectos importantes dos polímeros a plasma é a alta concentração de radicais livres presentes em sua estrutura.

De acordo com o mecanismo de crescimento PCER, a formação destes radicais é esperada se assumirmos que as espécies ativadas sejam os próprios radicais, além de que a formação e a dissipação destas espécies ativadas não são necessariamente seqüenciais, não havendo portanto um equilíbrio quantitativo entre elas. Estudos realizados sobre estas formações, atribuíram a sua causa às colisões, principalmente entre as partículas energéticas sobre a superfície e devido a radiação ultravioleta existente no plasma²³⁻²⁴.

Morosoff et ali²⁵ realizaram estudos sobre a formação destes radicais livres utilizando a técnica da ressonância de spin eletrônico (RSE), concluindo que :

- A formação dos spins livres (desemparelhados) pela radiação ultravioleta ocorre principalmente nos primeiros minutos da descarga;
- As espécies energéticas da irradiação ultravioleta no plasma tem menor poder

penetrante que outros processos de irradiação, isto é, ela é restrita à superfície;

- A presença de um meio absorvedor de ultravioleta, como o vidro ou O_2 , entre a sonda RSE e o plasma, reduz substancial ou totalmente os spins livres na sonda.

Se uma molécula do monômero M ganha energia através das colisões com os elétrons, ela se torna uma molécula excitada M^* . Como esta situação não é estável, ela retornará ao seu estado fundamental liberando a energia ganha, na forma de fóton (I), ou por uma reação química (II), como está mostrado esquematicamente na figura 2.

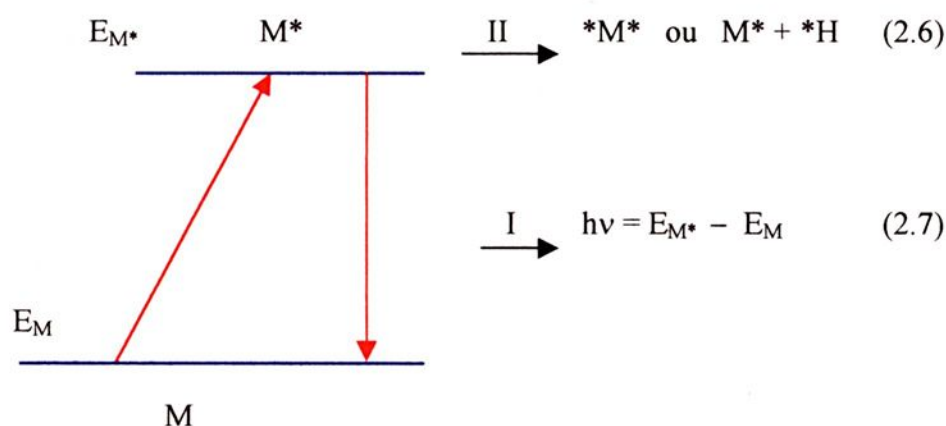


FIGURA 2 - Energias e reações envolvidas na interação de desexcitação

Se chamarmos de ϕ a probabilidade do monômero realizar uma reação química, a probabilidade da emissão do fóton é $1 - \phi$. Assim, a intensidade I_0 desta emissão pode ser dada por²⁵:

$$I_0 = n (1 - \phi) h\nu \quad (2.8)$$

onde n é o número de moléculas excitadas M^* por unidade de tempo.

Logo, quanto mais moléculas excitadas e maior for a energia do estado de excitação, menor é a probabilidade destas moléculas se dissociarem, e consequentemente maior é o efeito da irradiação.

A intensidade de radiação ultravioleta⁴ (UV), expressa pela lei de Beer, depois de passar pelo filme de espessura l é dada por:

$$I = I_0 A e^{-al}, \quad (2.9)$$

sendo I_0 a radiação incidente, A e a constantes de proporcionalidade.

No entanto, a espessura l do filme pode ser dada por :

$$l = r t, \quad (2.10)$$

onde r é a taxa de deposição e t o tempo de exposição .

E o número de spins livres, representativo dos radicais, é proporcional ao tempo de exposição, sendo dado por :

$$dS = k I dt, \quad (2.11)$$

onde k é a quantidade de energia para a formação de spins .

Assim , o número de spins depois da polimerização é :

$$S = (k I_0 A / a r) (1 - e^{-art}), \quad (2.12)$$

que se aproxima de um valor constante a medida que o tempo aumenta.

Se o expoente art for muito grande, temos :

$$S = k I_0 A / a r, \quad (2.13)$$



indicando que após uma determinada espessura, a radiação não atinge mais o substrato.

2.2.2. Os monômeros

Na polimerização a plasma, todos os tipos de monômeros são polimerizáveis, e com taxas de deposição que podem ser superiores às polimerizações realizadas por outros processos.

Os tipos de monômeros mais comumente encontrados são²⁶ :

- a) *Hidrocarbonetos* – eles não precisam conter estruturas polimerizantes. Pertencem a estes grupos os etano, metano, ciclohexano, etileno, acetileno e benzeno .
- b) *Hidrocarbonetos com grupos polares* – são monômeros, tais como piridino, vinil-piridino ou alilamino, que juntamente com N_2 e/ou H_2O e um hidrocarboneto, particularmente o acetileno, formam polímeros hidrofílicos .
- c) *Fluorocarbonetos* – são utilizados principalmente nos processos de "etching" a plasma, embora admitam polimerizações altamente aderentes entre o polímero e alguma superfície.
- d) *Monômeros com silício* – são os siloxanos e silazanos, lineares e cíclicos, bem como os silanos .
- e) *Monômeros com metais* – são compostos organometálicos voláteis ou monômeros convencionais em combinação com metais atômicos, evaporados ou depositados via "sputtering", para produzir filmes poliméricos a plasma contendo metais.



O fator importante na escolha do monômero é a sua estrutura, pois é ela que determina a quantidade de radicais livres que farão parte do polímero.

Os hidrocarbonetos são classificados em três grupos:

- I. Estruturas com ligações triplas ou estruturas aromáticas, inclusive o benzeno;
- II. Estruturas cíclicas com ligações duplas;
- III. Hidrocarbonetos saturados.

Estes três grupos podem apresentar diferentes taxas de deposição, mesmo que sejam realizadas polimerizações com monômeros de pesos moleculares semelhantes e sob as mesmas condições de descarga elétrica.

Os hidrocarbonetos dos grupos I e II formam radicais pela quebra de uma ligação covalente, portanto não havendo desprendimento de hidrogênio.

As estruturas aromáticas formam polímeros com maior quantidade de radicais livres e com menores efeitos de irradiação.

As estruturas cíclicas formam polímeros com um nível moderado de radicais livres e irradiação também moderada.

Já os hidrocarbonetos do grupo III, que produzem radicais com maior desprendimento de hidrogênio, são os que formam polímeros com maiores efeitos de irradiação e menores concentrações de radicais livres.



2.3. Mecanismos de deposição do polímero a plasma

A deposição dos polímeros a plasma ocorre principalmente quando uma partícula colide com uma superfície, substrato ou paredes do reator, e não consegue saltar de volta, ou porque ela perde energia cinética ou porque forma uma ligação química com um átomo ou molécula desta superfície.

No entanto, como mencionado anteriormente, muitas reações ocorrem simultaneamente no sistema de polimerização a plasma, e dois processos opostos compartilham durante a formação do polímero: a polimerização propriamente dita e a ablação. Assim, o mecanismo geral da polimerização segue o esquema mostrado na figura 3²⁷.

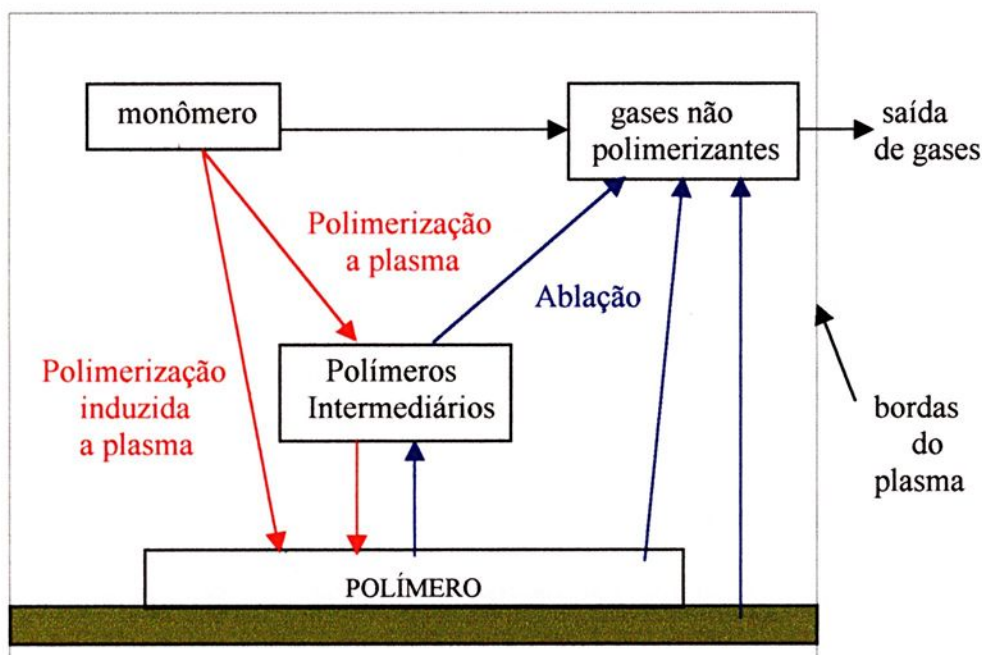


FIGURA 3 - *Mecanismos envolvidos na deposição dos polímeros*

A ablação consiste num processo de remoção de partículas, tanto de materiais depositados quanto de átomos ou moléculas, causando os processos "*sputtering*" e "*etching*", definidos a seguir:

1. "*Sputtering*" – é processo físico onde há transferência de momentum entre íons energéticos e alguma superfície, provocando portanto a retirada de partículas desta superfície.
2. "*Etching*" – é o processo, no qual espécies reativas colidem com uma superfície, formando reação química entre esta espécie e a superfície, cujo resultado é a formação de produto volátil que é expelido pelo sistema de vácuo.

Normalmente a ablação tende a diminuir a polimerização, no entanto este processo pode contribuir com ela, pois o material ablado que não for retirado do sistema pelo fluxo dos gases, pode sofrer novas fragmentações e voltar a se depositar.

A taxa de deposição do filme polimérico é portanto o resultado da taxa da polimerização menos a taxa da ablação.

Pelo mecanismo apresentado podemos identificar dois processos de polimerização :

1. *Polimerização induzida a plasma* – consiste numa polimerização onde o polímero é formado a partir da repetição das unidades moleculares do monômero. Esta polimerização é comumente conhecida por polimerização molecular.



2. *Polimerização a plasma* - consiste na fragmentação das moléculas do monômero resultando num polímero cuja estrutura molecular é bastante diferente daquela do monômero, e em especial, o polímero é completamente desordenado. Esta polimerização é também conhecida como polimerização atômica, sendo dominante no processo a plasma, particularmente pelas altas energias envolvidas neste processo, ao contrário de energias bem mais baixas, pelo menos dez vezes menores, existente em polimerizações por meios químicos.

A polimerização a plasma pode criar *polímeros intermediários*, em alguma região suspensa da descarga ou numa superfície sólida, gerando assim filmes finos.

Os *polímeros intermediários* são macromoléculas que, se não sofrerem nova fragmentação, se depositarão sobre o substrato, sob a ação do próprio peso molecular.

Este processo de fragmentação envolve reações químicas que geralmente estão associadas com uma energia de ativação ΔE , conforme a equação:



onde a constante de equilíbrio da reação é dada por

$$k = \beta e [-\Delta E / RT], \quad (2.15)$$

sendo β = fator pré-exponencial

R = constante dos gases

T = temperatura da reação

2.4. Tipos de excitações e reatores na polimerização a plasma

Diferentes tipos de excitações e reatores são utilizados em polimerizações a plasma com o objetivo de se conseguir melhores condições de descarga para se obter taxas de deposições mais uniformes e polímeros com propriedades melhoradas.

Apresentaremos aqui os mais geralmente usados.

2.4.1. Descargas luminescentes excitadas por tensão contínua

Estabelecida a descarga entre dois eletrodos paralelos, pode-se visualizar várias zonas escuras e claras²⁸, onde as taxas de polimerização e características físicas e químicas dos polímeros são diferentes. Isto é ilustrado no esquema da figura 4.

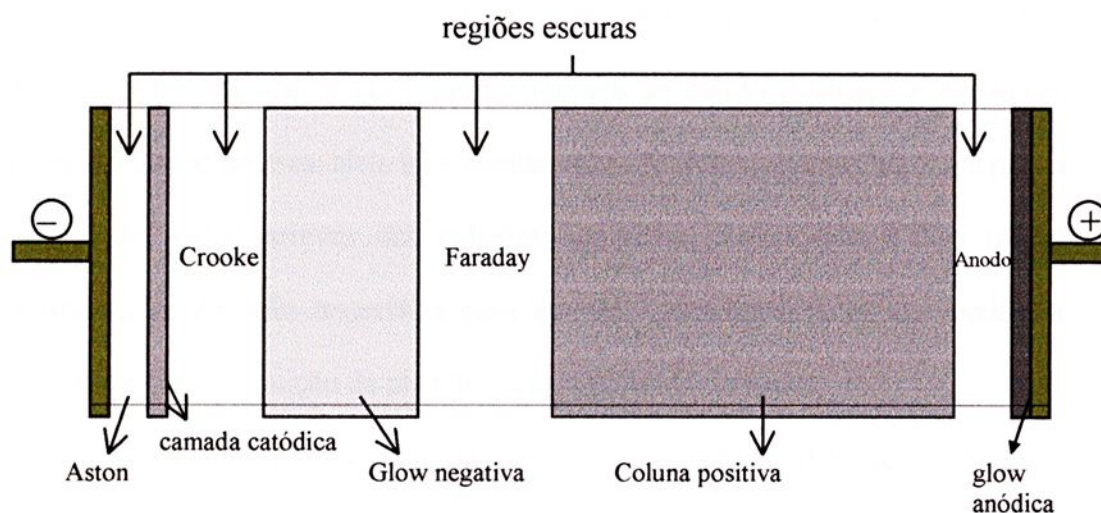


FIGURA 4 - Esquema das regiões de uma descarga excitada por tensão contínua

Seu mecanismo está relacionado com o bombardeamento do catodo pelos íons positivos, que geram elétrons secundários, que acelerados pela repulsão ganham energia para ionizar as moléculas do monômero por colisões inelásticas.

A região onde há a atração dos íons e repulsão dos elétrons, encontra-se entre o catodo e a região do "*glow*" negativo, denominada região escura de Crooke.

A região do "*glow*" negativo tem uma alta concentração de íons positivos formados pelas colisões com os elétrons energéticos que saem da região de Crooke.

Além dos íons, há também moléculas em estados excitados, bem como íons negativos (combinação de neutrons e elétrons) e radicais livres (íons positivos e elétrons), o que explica sua emissão de uma luz brilhante.

A coluna positiva é a região onde o gás encontra-se parcialmente ionizado, com o mesmo número de cargas positivas e negativas, além das cargas neutras. Nela há a regeneração dos íons e elétrons perdidos para a parede do reator, através das colisões ionizantes. Assim, ela é uma região uniforme, porém não necessária para manter a descarga, tanto que pode ser eliminada por diminuição da pressão ou alongamento do reator.

Logo, a região onde ocorre maior taxa de deposição é a região do "*glow*" negativo, ou região emissora de luz, onde há uma alta densidade de elétrons energéticos.



2.4.2. Descargas luminescentes excitadas por tensão variável

São as descargas onde a polaridade dos eletrodos é alternada, e neste caso o mecanismo de geração de cargas é dependente da frequência desta alternância. Em frequências baixas, na faixa de 60 Hz, seu comportamento é semelhante ao "*glow*" de tensão contínua. Em frequências maiores, os íons não conseguem se deslocar muito, devido a alternância da polaridade do campo²⁸.

Assim, estas descargas permitem uma redução significativa na perda de elétrons e íons para as paredes do reator, o que também permite uma diminuição da tensão para manter a descarga.

Nelas, o mecanismo que permite que os elétrons ganhem energia suficiente para a ionização ou dissociação das ligações está relacionada com suas colisões elásticas com as moléculas do gás, devido ao movimento oscilatório imposto pelo campo. Assim eles ganham energia em cada colisão, até adquirirem energia suficiente para realizarem colisões inelásticas com os átomos do gás, sendo algumas destas responsáveis pela ionização.

Desta forma como os elétrons não adquirem energia diretamente do campo elétrico alternado, este mecanismo não necessita de eletrodos condutores em contato com o plasma. Por isso as descargas de frequência variável, como rádio-frequência, podem ser iniciadas e mantidas por eletrodos ou bobinas do lado de fora do reator.

Esta transferência de energia do campo elétrico para os elétrons em alta frequência é do mesmo tipo que ocorre para as descargas de microondas.



2.4.3. Tipos de reatores

As polimerizações a plasma geralmente empregam reatores no formato de tubos cilíndricos, nos quais são colocados eletrodos internos ou externos, conforme o tipo de descarga de tensão, contínua ou variável.

2.4.3.1. Reatores para descargas excitadas por tensão contínua

As descargas de tensão contínua utilizam eletrodos internos, nas quais o plasma fica normalmente confinado entre eles. Os eletrodos são duas placas paralelas, preferencialmente planas e circulares que caracterizam o acoplamento capacitivo.

Os eletrodos podem ser ajustados horizontal ou verticalmente, como podem ser vistos na figura 5, mas suficientemente próximos e com seus diâmetros de forma a garantir um campo elétrico uniforme.

A saída do sistema de bombeamento geralmente é na base, e a entrada do monômero pode ser feita na base, no centro ou sobre os eletrodos. Nestes sistemas, onde o volume total do reator é maior que o volume ocupado pelo plasma, próximo de um fator de 10, a forma do reator é desprezível, bem como a direção do fluxo dos gases, pois o transporte das partículas é por difusão das massas.

A desvantagem deste sistema é que não se pode determinar a quantidade de monômero que entra ou se desvia da região entre os eletrodos, a não ser que se introduza o monômero diretamente entre eles.

Os polímeros podem ser depositados num substrato sobre um

dos eletrodos ou entre os dois eletrodos, como mostra a figura 5, porém as taxas de deposição são maiores próximas a superfície dos eletrodos, onde plasma é mais intenso.

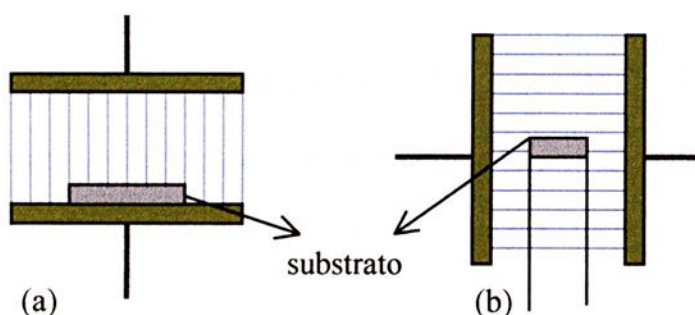


FIGURA 5 – *Ajuste horizontal (a) e vertical (b) dos eletrodos e posicionamento do substrato entre eles*

Devido ao transporte difusional das massas, que aumenta em direção ao centro dos eletrodos, a taxa de deposição diminui em direção às bordas, conforme é ilustrado na figura 6. Portanto não há uniformidade na deposição se o substrato for estacionário, o que pode ser agravado com sistemas em altas pressões.

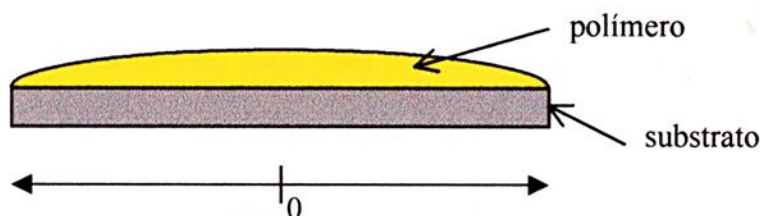


FIGURA 6 - *Perfil da distribuição da taxa de deposição*

Assim, estas taxas tendem a diminuir quando a pressão do sistema diminui, pois o transporte difusional aumenta⁴, como pode ser verificado nas eq.(2.16) e (2.17):

$$x^2 = 2 D t \quad (2.16)$$

$$D = D_0 (T/T_0)^n (p_0/p) \quad (2.17)$$

onde x é o transporte difusional da partícula, D é o coeficiente de difusão na pressão p e temperatura T , t é o tempo do transporte, D_0 é o coeficiente de difusão nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), isto é : $p_0 = 760$ Torr e $T_0 = 273$ K.

2.4.3.2. Reatores para descargas excitadas por tensão variável

As descargas alternadas, que utilizam frequências relativamente altas, não precisam ter eletrodos internos, mas eles devem ser colocados do lado de fora. Os eletrodos devem ser curvados para se ajustarem ao tubo cilíndrico, e criarem um campo perpendicular ao eixo do reator, ou eles podem ser colocados em torno deste, como dois anéis, criando um campo paralelo.

Em qualquer um dos casos, o monômero deve entrar por um lado e sair por outro.

Um outro arranjo é feito colocando-se uma bobina em torno do reator, criando-se um campo elétrico entre suas pontas, como é ilustrado na figura 7(a). Neste caso, denominado acoplamento indutivo, a descarga é mais intensa sob as bobinas, por isso um modo alternativo seria colocar a bobina num apêndice do reator principal, como mostra a figura 7(b).

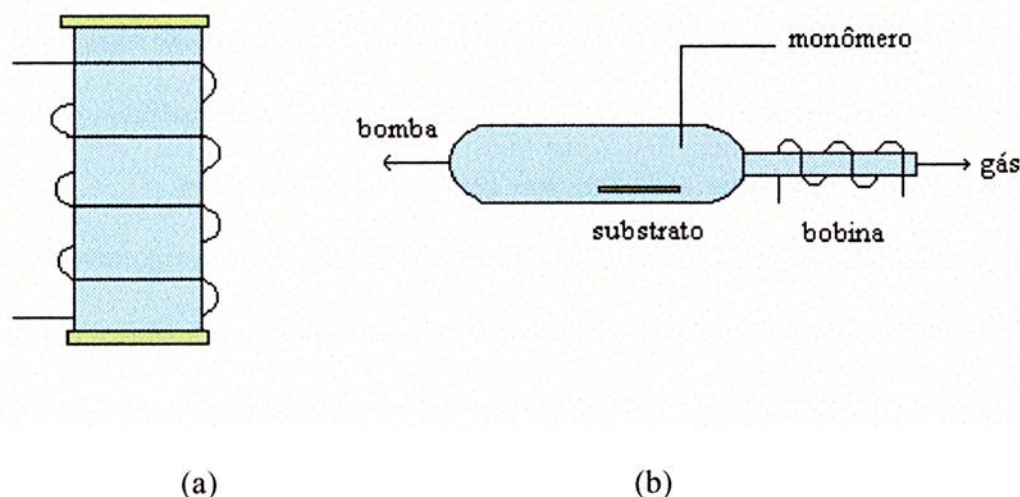


FIGURA 7 Representação do acoplamento indutivo em torno do reator (a) e em torno de um apêndice do reator (b).

Assim, embora o fluxo do monômero se desvie do apêndice, o plasma se propaga para dentro do reator. Como a ativação das espécies do plasma é realizada dentro do apêndice, pode-se introduzir por este os gases.

2.4.3.3. Efeitos de um campo magnético

Descargas excitadas por meio de uma *magnetron*, geralmente utilizam bobinas que criam um campo magnético com linhas perpendiculares ao campo elétrico da descarga, forçando os elétrons a terem órbitas cicloidais entre os eletrodos, o que resulta em maiores concentrações de elétrons dentro da descarga.

A *magnetron* é um dispositivo que gera ondas eletromagnéticas na região de microondas, como por exemplo a frequência de 2,45 GHz, comumente empregada em fornos de microonda.

As vantagens deste acoplamento são:

1. Aumento das taxas de deposições em pressões abaixo de 300 – 400 mTorr;
2. Sustentação da descarga em pressões extremamente baixas (1 – 10 mTorr);
3. Melhor confinamento do plasma entre os eletrodos em baixas pressões.

No entanto, na maioria dos trabalhos realizados, verificou-se uma não homogeneidade nas taxas de deposição, bem como nas propriedades dos polímeros resultantes. Ela aparece não somente em relação a frequência aplicada, mas principalmente em relação ao local da deposição, sobre o eletrodo ou entre os eletrodos.

2.5. Parâmetros da descarga

São considerados os parâmetros da descarga os valores estabelecidos para as possíveis variáveis do sistema. Geralmente as mais utilizadas, por serem mais facilmente medidos, são:

- a) Frequência de excitação;
- b) Potência aplicada;
- c) Pressão dos gases e/ou vapores;
- d) Taxa de fluxo do(s) monômero(s);

2.5.1. Frequência de excitação

O efeito da frequência sobre a polimerização foi observado principalmente em relação a taxa de deposição, a qual é maior nas frequências abaixo de 500 KHz.



Acredita-se que isto seja devido a região "glow" negativa presente no plasma, que contém uma alta densidade de íons e espécies ativadas que bombardeiam o catodo, enquanto as frequências acima de 500 KHz estejam relacionadas com a "glow" positiva das descargas excitadas por tensão contínua. Por isso, trabalha-se com as descargas de rádio-frequência nas frequências maiores que 500 KHz, evitando o contato excessivo com as espécies energéticas do plasma.

A deposição foi observada também em relação a posição do substrato, sobre o eletrodo e entre os eletrodos, verificando-se que as deposições são quase as mesmas com descargas em rádio-frequência, mas são maiores sobre o eletrodo quando em frequências baixas.

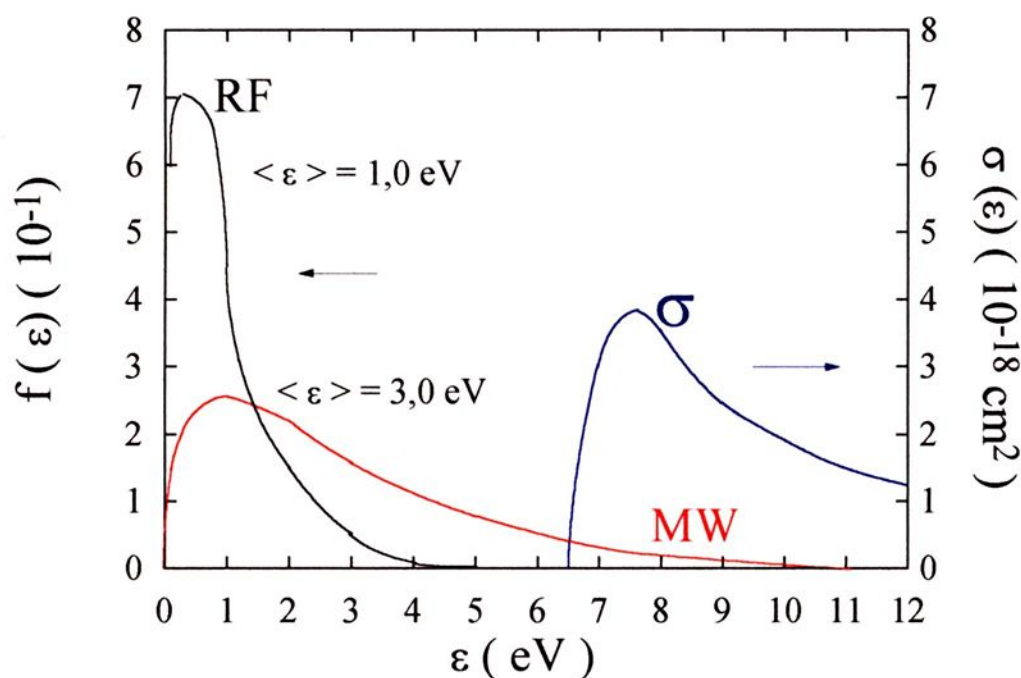


FIGURA 8 - Efeito da Frequência sobre os elétrons e a função distribuição²⁶

Estudos realizados em alta frequência, rádio-frequência e microondas, verificaram uma maior taxa de deposição nas descargas com microondas do que em rádio-frequência, de até cinco vezes.

O aumento nas taxas de deposição nos plasmas gerados por microondas foi atribuído a forma da curva da distribuição das energias dos elétrons, na qual a população relativamente alta de elétrons é encontrada na “cauda” de alta energia para microondas do que para rádio-frequência, como pode ser visto na figura 8.

2.5.2. Potência aplicada

Em descargas de tensão contínua, a potência está relacionada com a diferença de potencial ou a densidade de corrente entre os eletrodos, que alteram a densidade de elétrons sobre os eletrodos, e consequentemente, o bombardeamento destes pelos íons .

Em descargas de rádio-frequência é suficiente uma alteração da corrente para alterar a densidade dos elétrons no plasma. No entanto, se o acoplamento for indutivo, a região “*glow*” de melhores deposições pode ficar confinada sob a bobina em potências baixas, ou se expandir para sua vizinhança em potências altas .

A intensidade da potência em combinação com a pressão do sistema é um importante fator na determinação da região “*glow*” da descarga, pois a variação destes fatores alteram o volume, e consequentemente a intensidade desta região onde se tem as maiores taxas de deposição .



2.5.3. Pressão do plasma

Denomina-se pressão do plasma P_G a pressão encontrada no sistema quando o plasma é estabelecido, que geralmente não é a mesma pressão P_0 fixada antes da descarga. Isto porque o número de moléculas do sistema é diferente com ou sem a presença do plasma. Assim, P_G pode ser maior ou menor que P_0 , mas raramente será igual.

Sob condições de plasma, as moléculas do monômero se fragmentam, e parte destas moléculas, ou se polimerizam, ou são arrastadas do reator pelo sistema de bombeamento. Se o valor de P_G for maior que P_0 significa que está havendo uma formação de partículas não polimerizáveis, e se o valor de P_G for menor que P_0 significa que está havendo polimerização, o que é um grande indicador das características de ionização de um monômero.

Costuma-se usar a relação P_G/P_0 , representada por δ , geralmente encontradas nos trabalhos sobre as taxas de deposição dos monômeros.

É importante reconhecer que P_G é um fator mais importante que P_0 , mas que sob condições de descarga "glow", é muito difícil controlá-lo. Além disso, não é sempre possível controlá-la sem alterar o fluxo do monômero, o que implicaria na alteração do número de moléculas dentro do plasma, isto é, mudaria as condições preestabelecidas da descarga. Mas esta dificuldade é muito dependente do monômero.

A mudança na pressão do sistema implicaria também na mudança do volume do plasma, e portanto alteraria a taxa de deposição e os locais da deposição dentro do reator.



Para se medir a pressão, requer um equipamento que não sofra influência da potência da descarga, principalmente em frequências altas, e também que sua leitura seja independente da natureza do monômero. No entanto, alguns medidores eletrônicos não o são, como é o caso do *Pirani*, e conseqüentemente não oferecem um alto grau de precisão, pois na maioria dos casos a composição dos gases dentro do reator é desconhecida.

Para haver uma boa polimerização deve-se garantir que a energia dos elétrons seja relativamente alta, de acordo com a figura 8, o livre caminho médio das partículas seja pequeno e o tempo de permanência das partículas no plasma seja longo.

2.5.4. Taxa de fluxo do monômero

Uma alteração da taxa de fluxo de um monômero está diretamente relacionada com uma alteração do tempo de permanência das moléculas dentro do plasma, considerando-se todos os outros parâmetros constantes, e portanto mostra um efeito sobre a taxa de deposição do polímero.

A direção do fluxo é determinada pelas posições de entrada do monômero e saída dos gases para a bomba, podendo ser ao longo ou contra a direção de entrada.

Yasuda e Hirotsu²⁹ pesquisaram, a distribuição da deposição de polímeros numa polimerização de acetileno em diferentes taxas de fluxo e em diferentes pressões. Para isto usaram um reator tubular com acoplamento de rádio-frequência, onde havia um aproveitamento de 100% do monômero.



Eles observaram que :

- distribuições mais uniformes em taxas de fluxo baixas e pressões baixas;
- taxas de deposição ligeiramente maiores na região "*downstream*" da entrada do monômero;
- taxa de distribuição tendendo a um ponto máximo em fluxos maiores com pressões maiores;
- a adição de um gás inerte muda drasticamente a distribuição;
- monômeros menos reativos apresentam uma distribuição mais nivelada e uniforme;
- o melhoramento da deposição por adição de um gás inerte é altamente dependente da natureza do monômero.

No entanto costuma-se usar parâmetro combinado W/F , isto é, a proporção entre a potência da descarga (W) e o fluxo (F), que indica um aspecto qualitativo de uma descarga .

Desta forma, diz-se que as propriedades físicas e químicas dos polímeros a plasma permanecerão constantes se esta proporção permanecer constante, além das outras condições da descarga, tais como os parâmetros do reator, frequência e natureza do monômero .



Capítulo 3

DIAGNÓSTICOS ELÉTRICOS E ÓTICOS DO PLASMA POLIMERIZANTE

3.1. A Sonda de Langmuir

A sonda de Langmuir ou sonda eletrostática trata-se de um dispositivo simples usado para diagnóstico eletrônico de plasmas, pois permite a determinação de sua temperatura, densidade, potencial e a função distribuição de energia de seus elétrons³⁰.

Esta técnica consiste em introduzir um pequeno fio metálico dentro do plasma, em torno do qual forma-se uma bainha com um potencial negativo que aumenta em sua direção, de forma a repelir os elétrons. Nestas condições, como os elétrons possuem mais mobilidade que os íons, as quantidades destas partículas que chegam até a sonda é a mesma, estando a sonda num potencial denominado *potencial flutuante* (V_f).

Polarizando esta sonda com um potencial menor que V_f , há uma



redução da corrente dos elétrons, devido ao efeito da repulsão coulombiana. Deixando seu potencial mais negativo, a corrente dos elétrons torna-se um valor constante e desprezível, enquanto que a corrente de íons atinge a saturação, pois seu aumento ocorre simultaneamente devido às forças atrativas.

Da mesma forma, polarizando-se a sonda com um potencial positivo, a corrente dos íons diminui enquanto a corrente eletrônica aumenta. Aumentando-se mais este potencial, a corrente de íons torna-se desprezível e a corrente dos elétrons atinge a saturação, sendo que em V_P , denominado potencial espacial, a sonda encontra-se no mesmo potencial do plasma.

Isto pode ser observado pela curva característica da sonda, apresentada na figura 9.

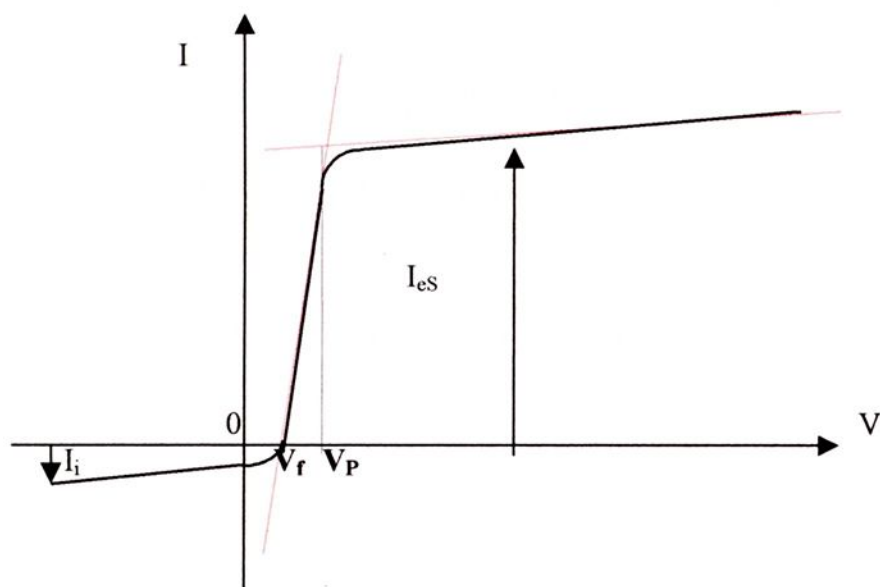


FIGURA 9 - Curva Característica da Sonda de Langmuir

Se a densidade de corrente na sonda (I_s) é a soma das densidades de correntes dos íons (I_i) e corrente dos elétrons (I_e), com potencial $V < 0$ temos:

$$I_s = I_e - I_i \quad (3.1)$$

mas $I_e = I_{es} \exp (e V / k T_e), \quad (3.2)$

onde I_{es} = corrente de saturação dos elétrons

e = carga do elétron

V = potencial do plasma

k = constante de Boltzmann

T_e = temperatura eletrônica

Assim, determinamos a temperatura dos elétrons pela seguinte

relação :

$$T_e = \frac{e}{k} \left\{ \frac{d}{dV} [\ln(I_s + I_i)] \right\} \quad (3.3)$$

cuj solução é relativamente simples fazendo-se um gráfico $\ln (I_s + I_i)$ versus V .

Conhecendo-se T_e , calcula-se a densidade de elétrons pela

relação:

$$n_e = \frac{I_{es}}{e} \left(\frac{2\pi m_e}{k T_e} \right)^{1/2}, \quad (3.4)$$

na qual m_e representa a massa do elétron e I_{es} é o valor da corrente dos elétrons na região da saturação.

No entanto, a relativa simplicidade da utilização desta técnica é envolvida por uma teoria complexa e restrita a determinadas condições.

3.1.1. Regimes de operação da Sonda de Langmuir¹²

Seis diferentes regimes de operação da Sonda de Langmuir são identificados de acordo com o comprimento de Debye λ_D , o livre caminho médio λ , o raio da sonda R , e o número de Knudsen K_n definido como:

$$K_n = \frac{\lambda}{R} \quad (3.5)$$

Quando $K_n \gg 1$, a sonda é identificada como uma sonda de Langmuir Clássica, podendo operar em três regimes:

- Bainha fina convencional, quando $\lambda \gg R \gg \lambda_D$.
- Bainha espessa - Movimento Orbital, quando $\lambda \gg \lambda_D \gg R$.
- Bainha espessa colisional, quando $\lambda_D \gg \lambda \gg R$.

Quando $K_n \ll 1$, a sonda é identificada como uma sonda de Langmuir em regime contínuo, podendo operar em outros três regimes:

- Bainha fina colisional, quando $R \gg \lambda_D \gg \lambda$.
- Bainha espessa colisional, quando $\lambda_D \gg R \gg \lambda$.
- Bainha fina não colisional, quando $R \gg \lambda \gg \lambda_D$.

De acordo com as condições experimentais deste trabalho, o regime considerado na operação da sonda foi o de bainha fina convencional, sendo assumidas as seguintes condições:

- Ausência de campos magnéticos no plasma;

- O plasma ser constituído por íons e elétrons, de forma haver uma neutralidade de cargas fora da bainha da sonda;
- O plasma encontrar-se no regime estacionário;
- As velocidades das partículas serem muito menores que a velocidade da luz;
- A distribuição de energia dos elétrons e íons ser maxwelliana;
- O livre caminho médio dos elétrons e íons ser maior que a espessura da bainha da sonda, de forma não ocorrem colisões nesta região.

Considerando-se uma sonda cilíndrica posicionada no plano yz, onde a corrente coletada seja devido a todas contribuições das várias espécies de partículas existentes no plasma, temos que a corrente dos elétrons é dada por:

$$I_e(V) = n_e e A \int_{v_{\min}}^{\infty} dv_x v_x \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{-m_e v_x^2}{2k T_e} \right), \quad (3.6)$$

onde e , n_e , m_e , e T_e correspondem respectivamente a carga, densidade, massa e temperatura dos elétrons; A é a área total de coleta da sonda; e v é a velocidade dos elétrons na direção normal à superfície da sonda.

Desenvolvendo temos que a corrente de saturação eletrônica é :

$$I_{es} = -neA \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2}, \quad (3.7)$$

obtida na curva característica da sonda, através do potencial correspondente a V_p .

A corrente de saturação dos íons é dada aproximadamente por:

$$I_{is} = neA \left(\frac{2kT_e}{m_i} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

E o potencial flutuante V_f por :

$$V_f = \frac{-kT_e}{e} \ln \left(\frac{m_i}{4\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

A temperatura eletrônica T_e e a densidade eletrônica n_e são tiradas respectivamente de :

$$\frac{d \ln |I|}{dV} = \frac{e}{kT_e} \quad (3.10)$$

$$I_{es} = -n_e e A \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (3.11)$$

3.2. Espectroscopia Ótica de Emissão Actinométrica (EOEA)

A Espectroscopia Ótica de Emissão Actinométrica (EOEA) é uma das técnicas dentre as mais utilizadas para diagnósticos de plasmas, pois ela permite a determinação da concentração de átomos e moléculas presentes na descarga, num tempo real e sem interferência no processo.

Esta técnica, desenvolvida por Coburn e Chen³¹, consiste em comparar as emissões óticas das espécies reativas do plasma, com as emissões óticas de um gás inerte, denominado *actinômetro*, que é acrescentado ao(s) monômero(s) e monitorado juntamente com este. Geralmente os gases usados são ou hélio (He), ou argônio (Ar) e às vezes o nitrogênio (N₂), sempre em pequenas proporções, no máximo de 3%, para não modificar os parâmetros da descarga.

Quando estas emissões óticas são de origem atômica, seus fótons apresentam energias diferentes, de forma que os espectro atômicos são compostos por linhas de emissão. Quando são de origem moleculares, seus fótons apresentam energias muito próximas, de modo que os espectros moleculares são compostos por bandas.

Estas emissões são captadas, identificadas e separadas pelo espectrômetro monocromador, de acordo com seus comprimentos de onda, que as transformam em sinais elétricos e as enviam para o sistema de aquisição.

Considerando que o principal processo de excitação das espécies presentes no plasma é o impacto eletrônico³², o processo para geração e extinção de uma emissão ótica é:





onde e , X , X^* e $h\nu$ representam respectivamente os elétrons, as espécies no estado fundamental, as espécies em estados excitados e a energia do fóton.

Num estado estável, a intensidade da emissão I_X é diretamente proporcional a concentração das espécies excitadas N_X^* , isto é,

$$I_X = k N_X^*, \quad (3.14)$$

onde k é uma constante de proporcionalidade.

No entanto, a concentração das espécies excitadas relaciona-se com a concentração das espécies no estado fundamental pela relação:

$$N_X^* = \eta_X N_X, \quad (3.15)$$

sendo η_X a eficiência da excitação das espécies X , dada pela expressão :

$$\eta_X = \int_0^{\infty} f_e(E) E^{1/2} \sigma_X(E) dE \quad (3.16)$$

onde f_e é a função distribuição da energia dos elétrons, E é a energia dos elétrons e σ_X é a seção de choque de excitação.

Substituindo-se as equações (3.15) e (3.16) na equação (3.14),

temos:

$$I_X = k_X N_X \int_0^{\infty} f_e(E) E^{1/2} \sigma_X(E) dE \quad (3.17)$$

Da mesma forma, para o actinômetro A

$$I_A = k_A [N_A] \int_0^{\infty} f_e(E) E^{1/2} \sigma_A(E) dE \quad (3.18)$$

Assumindo que o limiar de excitação das transições do monômero e do actinômetro estejam próximas, de forma que os elétrons

responsáveis pela excitação dos dois sejam os mesmos, as seções de choque das equações (3.17) e (3.18) são aproximadamente iguais, e consequentemente a eficiência de excitação de ambos são aproximadamente iguais.

Logo, a razão entre as estas equações é dada por :

$$\frac{I_X}{I_A} = k_0 \frac{N_X}{N_A} \quad (3.19)$$

Como N_A é constante, temos que a concentração relativa da espécie X pode ser determinada pela relação :

$$N_X = \frac{I_X}{I_A} \quad (3.20)$$

sendo I_X e I_A facilmente obtidas através das intensidades coletadas pelo espectrômetro, como pode ser visualizado nas figuras 10 e 11.

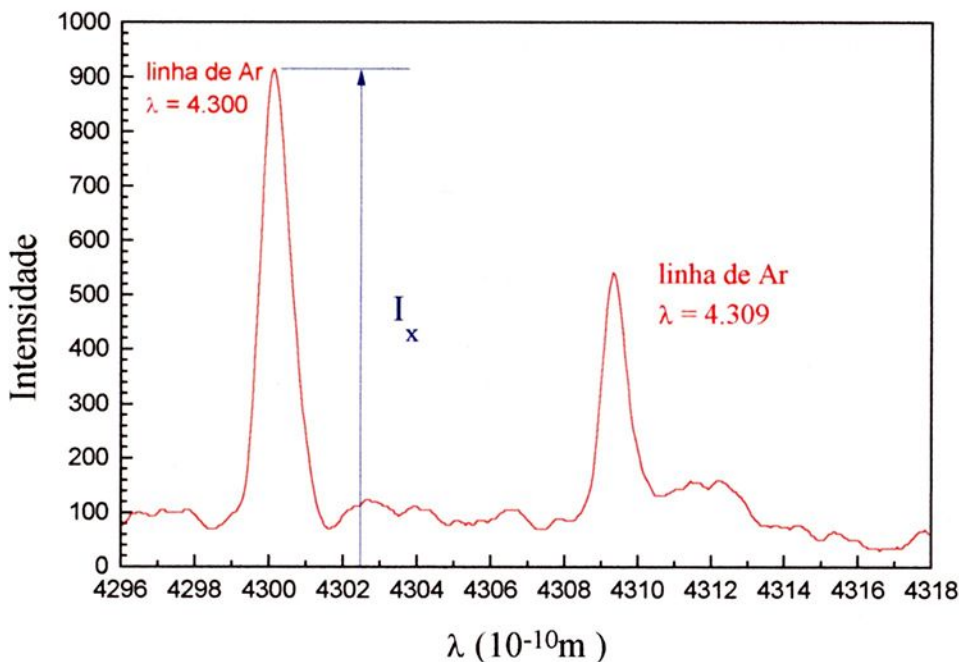


FIGURA 10 - Espectro utilizado para a medida da intensidade de argônio

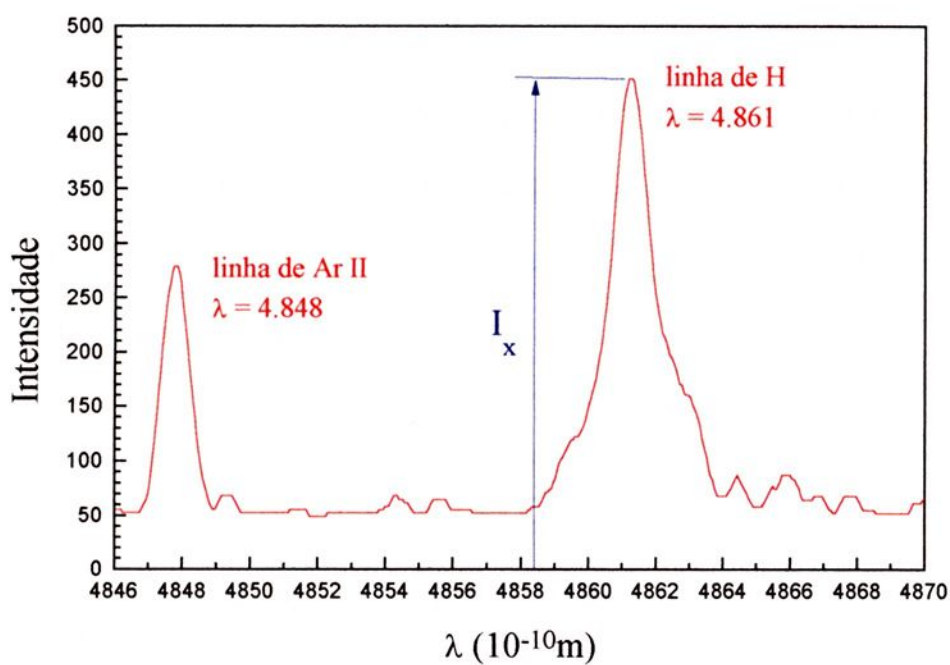


FIGURA 11 - Espectro utilizado para o cálculo da tendência da concentração relativa de uma espécie de interesse, no caso o hidrogênio.

3.3. Interferometria Ótica

A interferometria ótica é uma técnica de diagnóstico que permite a determinação da espessura de um filme e da evolução da taxa de deposição do polímero durante a descarga, sem causar modificações nos parâmetros do plasma, isto é, ela é uma técnica não intrusiva.

Ela consiste na aplicação do fenômeno de interferência de dois ou mais movimentos ondulatórios coincidentes no espaço e no tempo³³⁻³⁴, como o caso de ondas incidentes, refletidas e refratadas na superfície de um filme fino, o que pode ser visto na figura 11.

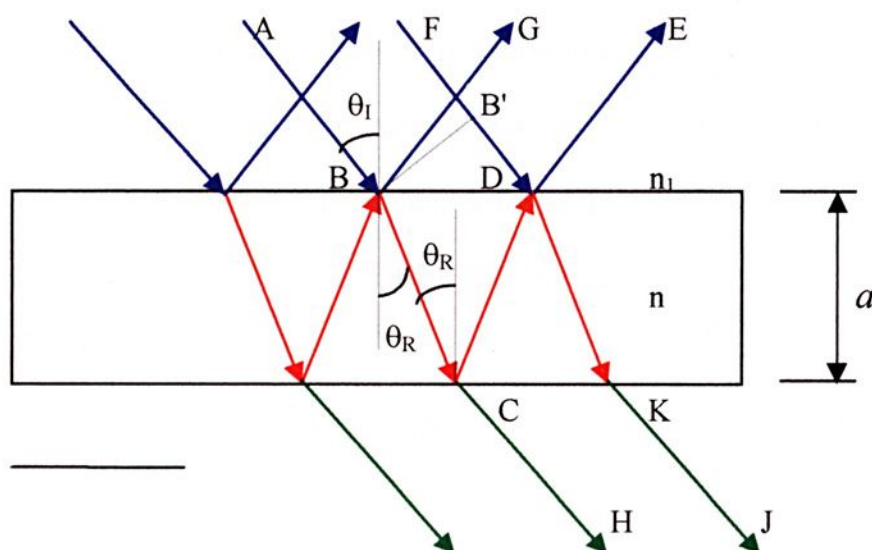


FIGURA 12 - Interferência por reflexão ou refração através de um filme fino

Nesta figura, ondas planas incidem sobre um filme fino de espessura a , com um ângulo de incidência θ_I . Parte de um raio incidente, tal como AB, é refletida segundo BG, e parte é refratada segundo BC. O raio BC por sua

vez é parcialmente refletido em C segundo CD, e parcialmente transmitido segundo CH. O raio CD é novamente refletido em D segundo DK, superpondo-se com o raio refratado de FD e parcialmente transmitido segundo DE, superpondo-se ao raio resultante da reflexão de FD. Da mesma forma, o raio refletido BG também contém contribuições de diversos raios vindos da esquerda. Portanto o fenômeno da interferência ocorre com os raios refletidos e refratados.

Como os raios que interferem não têm todos as mesmas intensidades, pois sofrem sucessivas reflexões e refrações, o máximo de interferência por reflexão ou refração ocorre quando a diferença de fase δ entre os raios sucessivos satisfaz a equação :

$$\delta = 2 N \pi \quad (3.21)$$

onde N é um número inteiro positivo ou negativo, determinando uma interferência *construtiva* ou uma interferência *destrutiva*, respectivamente.

Para calcular δ para a interferência por reflexão, vamos considerar os raios AB e FD. Construindo a frente de onda BB', a diferença de fase ao longo de DE é devida aos tempos diferentes necessários para seguir os caminhos B'D e BCD.

Pela figura 12, vemos que :

$$B'D = BD \operatorname{sen} \theta_I \quad (3.22)$$

$$BD = 2a \operatorname{tg} \theta_R \quad (3.23)$$

Aplicando a lei de Snell, $n_I \operatorname{sen} \theta_I = n \operatorname{sen} \theta_R$, onde $n_I=1$, pois o índice de refração é assumido ser o do vácuo. Substituindo-se a eq.(3.22) na eq.(3.23), temos : $B'D = 2an \operatorname{sen}^2 \theta_R / \cos \theta_R$ (3.24)

Também vemos que :

$$BCD = 2BC = 2a / \cos \theta_R \quad (3.25)$$

Os tempos para a onda se mover em cada um destes trechos B'D

e CD, são respectivamente , $t_1 = B'D/c$ e $t_2 = BCD/v$, onde $v = c/n$ e c é a velocidade da luz.

$$\text{Portanto} \quad t_1 = 2 a n \sin^2 \theta_R / c \cos \theta_R \quad (3.26)$$

$$\text{e} \quad t_2 = 2a / c \cos \theta_R \quad (3.27)$$

Logo, a diferença de tempo é :

$$t_2 - t_1 = (2a n \cos \theta_R) / c \quad (3.28)$$

E a diferença de fase, desde que $\lambda = 2\pi c / \omega$, é :

$$\delta = \omega (t_2 - t_1) = (2 a n \omega \cos \theta_R) / c = (4\pi a n \cos \theta_R) / \lambda \quad (3.29)$$

No entanto, essa não é a diferença de fase total, pois se $n > 1$, há uma mudança de fase de π para o raio FD, quando ele é refletido em D, mas não para o raio BC quando é refletido em C; ocorrendo o contrário se $n < 1$. Então, em cada caso devemos escrever :

$$\delta = (4\pi a n \cos \theta_R / \lambda) + \pi \quad (3.30)$$

Fazendo $\delta = 2N\pi$, onde N é um inteiro, obtemos como condição para uma interferência construtiva nas ondas refletidas :

$$2 a n \cos \theta_R = (N - \frac{1}{2}) \lambda, \quad (3.31)$$

onde a é a espessura do filme, n é o coeficiente de refração da amostra, θ_R é o ângulo de refração, e λ é o comprimento de onda da luz incidente, utilizada para a determinação da espessura num filme num determinado instante.

Para determinação da evolução temporal da taxa de deposição da/dt , temos que :

$$da / dt = \alpha dN / dt, \quad (3.32)$$

onde $\alpha = \lambda / 2n \cos \theta_R$.



Capítulo 4

O SISTEMA EXPERIMENTAL

Descrevemos aqui o sistema experimental utilizado para o plasma polimerizante, seguido dos arranjos utilizados nos diagnósticos óticos e elétricos.

4.1. O reator

O reator utilizado é de formato cilíndrico, medindo 176 mm de diâmetro e 400 mm de altura, constituído de vidro Pyrex de 5,0 mm de espessura, contendo entradas de acesso para sonda, medidores de pressão e janelas óticas, como é mostrado nas figuras 13 e 14.

Os seus eletrodos, de aço inoxidável, são planos e circulares, com 55 mm de diâmetro, dispostos paralelamente na posição horizontal, sendo o eletrodo superior fixo e o inferior móvel, o que garante o ajuste da distância entre eles. No eletrodo superior está conectada a fonte e o eletrodo inferior está aterrado.

A saída para o sistema de vácuo e a entrada de gases e vapores orgânicos localizam-se na base do reator.



367



O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica *Edwards*, modelo E2M8, com palhetas rotativas de duplo estágio e com capacidade de bombeamento de 200 l/min, conectada a uma bomba difusora *Tokio Vacuum Machinery*, modelo OFJ-25, com capacidade de bombeamento de 320 l/min, sendo a mesma refrigerada a água.

A admissão dos gases e vapores orgânicos é feita através de tubulações metálicas, cujos fluxos são controlados por válvulas tipo agulha, modelo LV5, e as pressões determinadas através de um medidor tipo *Pirani*.

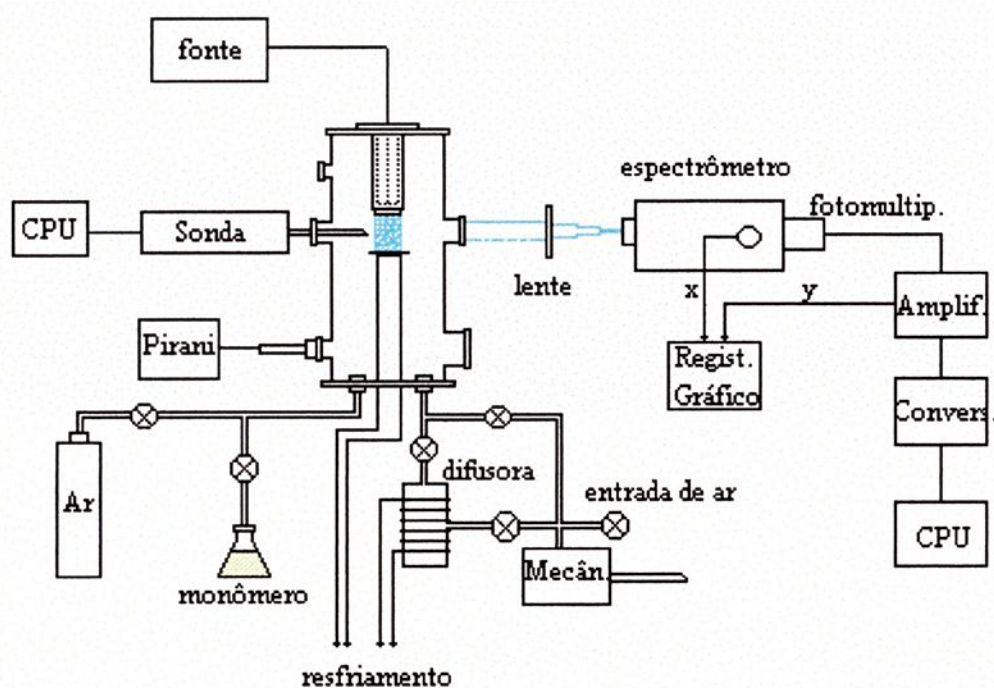


FIGURA 13 – Esquema do reator e instalação do espectrômetro

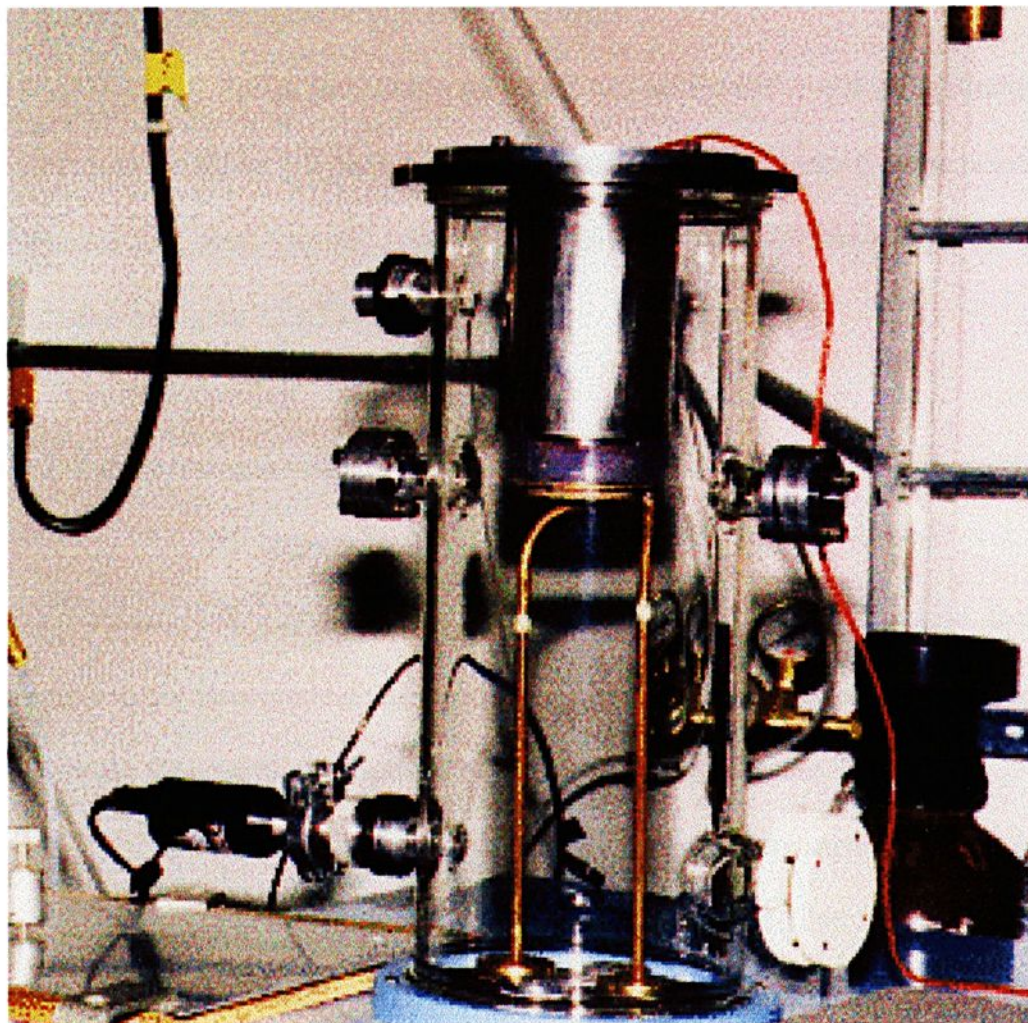


FIGURA 14 - *Fotografia do reator*

4.2. O sistema de aquisição de dados

4.2.1. Da tensão, corrente e potência do plasma

Foram acoplados ao reator um voltímetro e um amperímetro, como mostra a figura 15, para medidas de suas tensões, correntes e conseqüentes potências, em descargas de aproximadamente 30 minutos, como mostram os resultados na figura 22 e 23 do capítulo 5.

4.2.2. Espectroscopia ótica

O espectrômetro utilizado foi um *Zeiss*, modelo PGS-2, transformado num espectrômetro monocromador com 2m de distância focal constituído por uma grade de difração de 651 linhas/ mm. O movimento da grade de difração foi controlado por um motor de passo fabricado pela *Sanyo*.

Como ilustrado na figura 13, na saída do espectrômetro está acoplada uma fotomultiplicadora *Hamamatsu*, modelo R-1246, com resposta espectral entre 300 e 650 nm, cujos sinais são amplificados por um amplificador de ganho regulável de 0 a 1000 e um eletrômetro *Keithley Instruments*, modelo 610-CR. O sinal foi automaticamente transferido para um microcomputador PC-486, onde foi processado.

4.2.3. Sonda de Langmuir

Para evitar problemas da contaminação da superfície da sonda pelo plasma polimerizante, utilizou-se uma sonda retrátil controlada por um

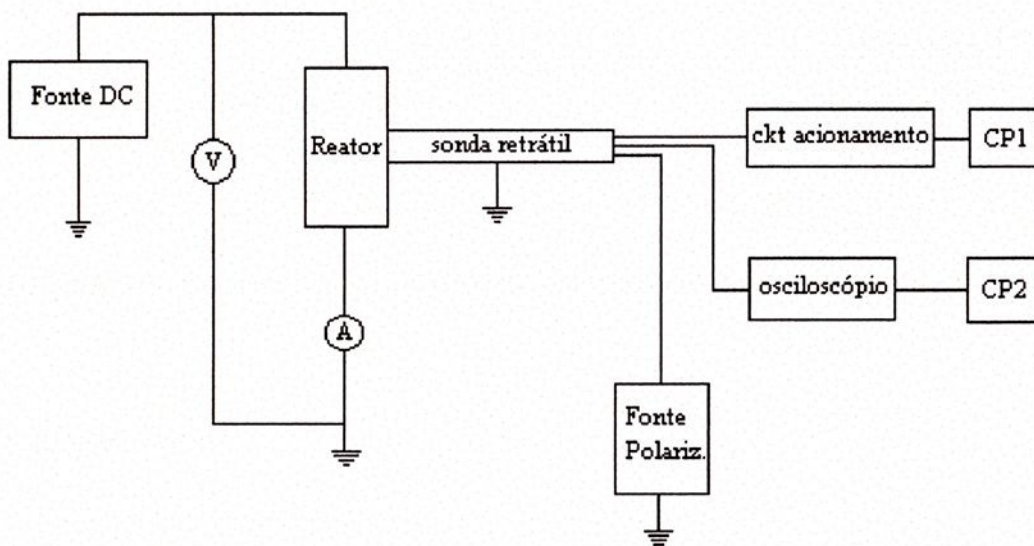


circuito de acionamento acoplado a um PC-386, que garantiu sua curta exposição ao plasma em períodos da ordem de décimos de segundo.

A montagem experimental está ilustrada na figura 15.

Para a polarização da sonda utilizou-se um gerador de rampas cuja tensão variou de -100 a $+100$ V em 10 ms, sendo que os sinais tanto da sonda como os do gerador foram medidos por um osciloscópio digital *Tektronix*, modelo 310, sendo a aquisição dos dados feita através de uma interface serial RS-232 e processados num PC-486.

A sonda de Langmuir utilizada foi confeccionada com Tungstênio, tendo 0,13 mm de diâmetro e 7,00 mm de comprimento, posicionada no centro do plasma e a 2 cm do eletrodo superior.



CP1 - computador de acionamento da sonda
CP2 - computador de registros dos sinais do osciloscópio

FIGURA 15 - Esquema da instalação da sonda retrátil

4.2.4. Interferometria ótica

No sistema ótico utilizou-se um laser de gás hélio-neônio *Uniphase*, modelo 1.508 P-O, cujo feixe detectado pelo fotodetetor, foi transformado num sinal, que amplificado por um eletrômetro *Keithley Instruments*, modelo 610-CR, foi captado pelo registrador XT *Hewlett Packard*, modelo 7.100 BM.

Este sistema é visto na figura 16 .

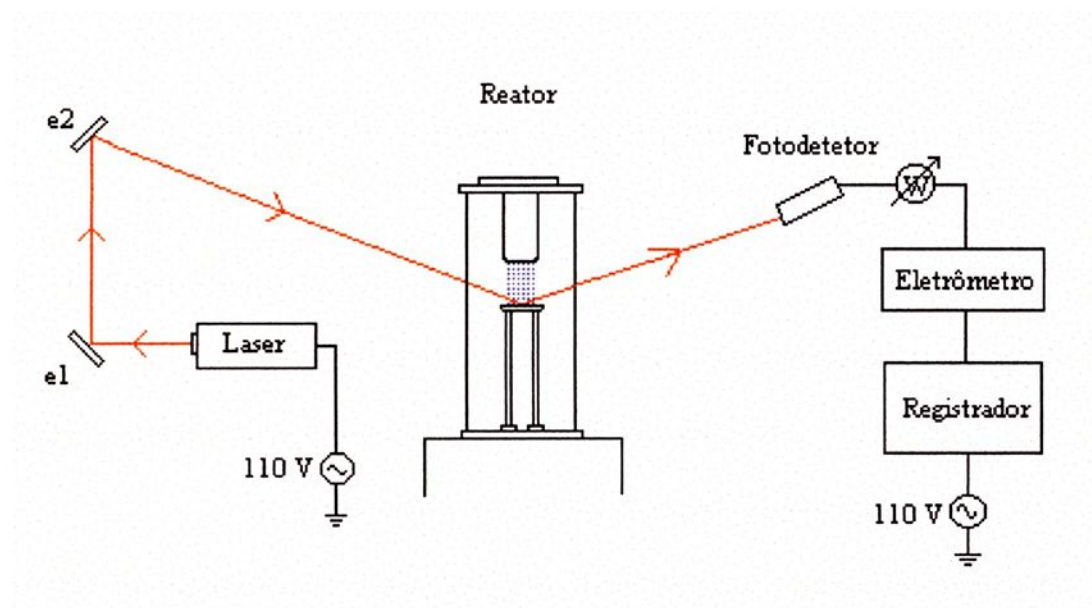


FIGURA 16 - Esquema do interferômetro para medida de espessura dos filmes

4.3. Capacitores

4.3.1. Confeção

A confecção dos capacitores foi feita a partir de substratos de vidro, previamente cobertos por alumínio, onde depositou-se filmes de Benzeno em diferentes espessuras, sendo os conjuntos substrato/alumínio/polímero

novamente cobertos por alumínio, de forma a confeccionar capacitores no formato de placas paralelas, como pode ser visto na figura 17.

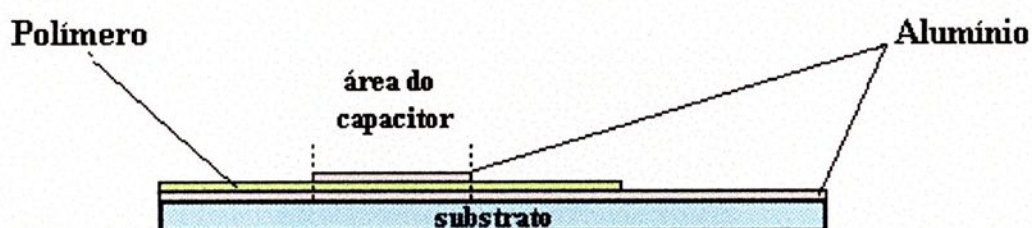


FIGURA 17 - *Esquema da confecção do capacitor*

4.3.2. Condições das deposições

Os polímeros foram depositados num substrato sobre o eletrodo inferior, sendo a distância entre os eletrodos fixada em 3 cm .

A potência aplicada foi 20 W numa pressão de 0,2 mbar, com tempos de exposição de 15 a 45 minutos, o que permitiu espessuras variando de 0,4 a 1,2 μm . Estas condições garantiram a boa estabilidade da descarga e uma boa aderência do filme ao substrato.

4.3.3. Medidas de espessuras

As medidas de espessuras foram feitas através da técnica perfilométrica, que consiste em fazer pequenos riscos sobre o polímero, sendo suas profundidades medidas por uma micro-agulha de um Perfilômetro *Alpha Step*

Tencor 100. Esta agulha, deslizando sobre o polímero, encontra o degrau formado pelo risco e mede sua profundidade, através da diferença de altura entre a superfície do polímero e a superfície do substrato, como mostra a figura 18.

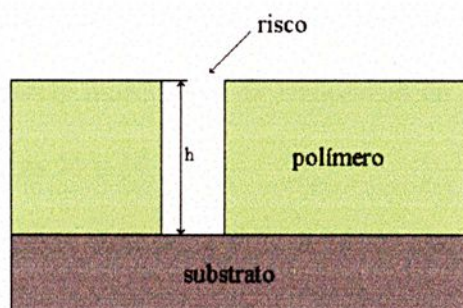


FIGURA 18 - Ilustração do degrau formado por um risco sobre o polímero

Como os polímeros para a confecção dos capacitores não podiam sofrer nenhum tipo de dano em sua estrutura, foi depositado junto com estes um outro filme de benzeno, na posição simétrica, de forma a garantir que a taxa de deposição fosse a mesma, o que pode ser visualizado na figura 19.

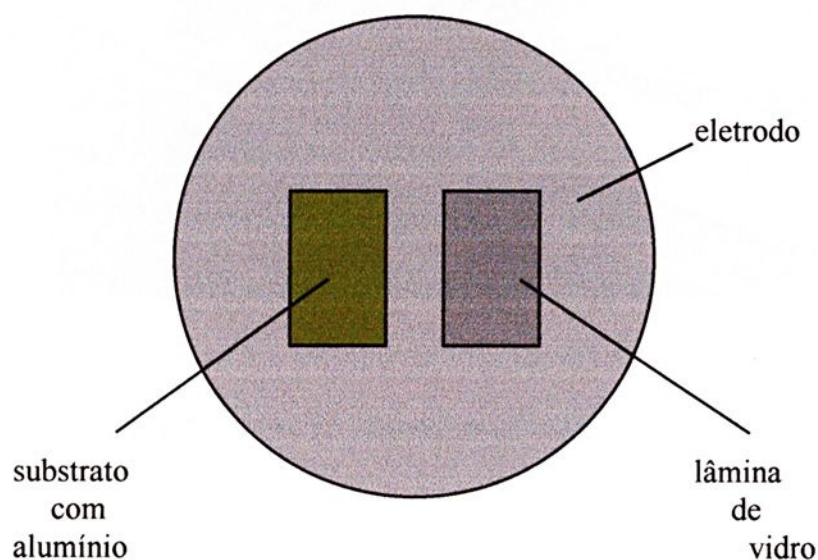


FIGURA 19 - Esquema da colocação dos substratos sobre o eletrodo

4.3.4. Medidas de capacitância

As capacitâncias foram medidas com o auxílio de um microscópio e micro-pinças eletrônicas conectadas a uma ponte de Schering *Hewlett Packard*, operando numa faixa de frequência de 100 Hz a 100 kHz, como pode ser visto nas figuras 20 e 21.

Os valores das constantes dielétricas e suas respectivas medidas de capacitância são mostradas na tabela 3.

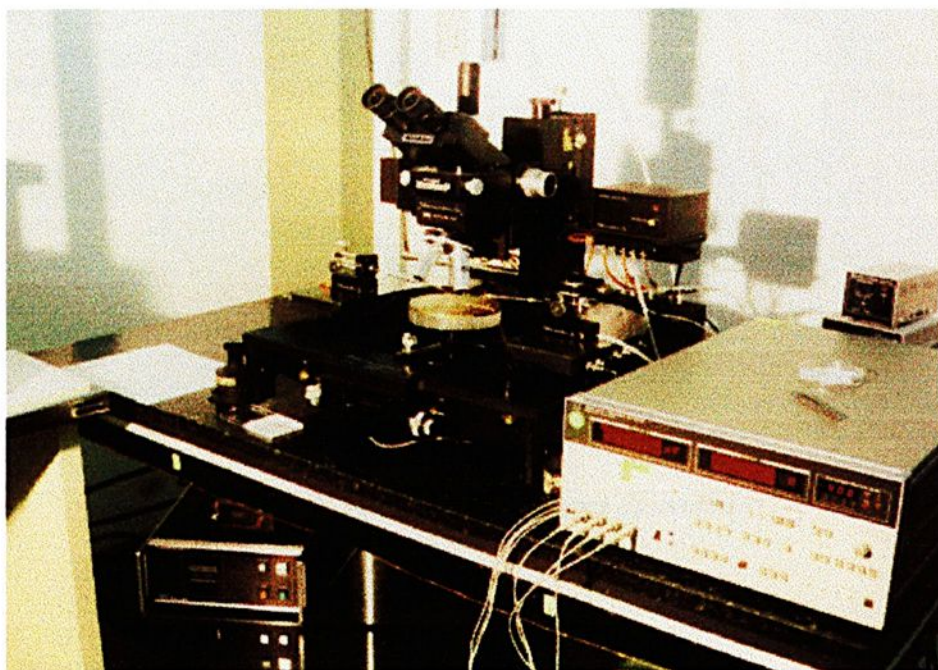


FIGURA 20 - Foto do sistema de medição da capacitância

Tabela 3 - Resultados das medidas de capacitância

Tempo da deposição (min)	Espessura (Å)	Capacitância (nF)	Const. Dielétrica (ϵ/ϵ_0)
15	3.600	0,7	0,3
30	4.500	8,9	4,5
45	11.500	3,7	4,8



FIGURA 21 – Foto do sistema de contato

4.5. Parâmetros utilizados nas descargas

Para uma pressão fixa de 0,2 mbar, variou-se a potência de 5 a 25 W, e para uma potência fixa de 10 W variou-se a pressão de 0,2 mbar a 0,8 mbar .

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização elétrica

5.1.1. Tensão, corrente e potência do plasma polimerizante de benzeno

A figura 22 apresenta a potência, corrente e tensão aplicada a descarga durante 30 minutos para um plasma de argônio, conforme o arranjo experimental mostrado na figura 15. Observa-se que estas grandezas permanecem aproximadamente constantes, em decorrência do plasma ser neutro do ponto de vista químico, portanto mantendo-se constante a resistividade do conjunto eletrodos-coluna de plasma.

A figura 23 apresenta a potência, corrente e tensão aplicada num plasma de benzeno, conforme o mesmo arranjo da figura 15. A medida que ocorre o processo de polimerização, a resistência dos eletrodos aumenta em decorrência do recobrimento dos mesmos pelo polímero isolante. Este aumento da resistência elétrica do conjunto plasma-eletrodo acoplado em paralelo com o voltímetro V, faz com que a diferença de potencial no conjunto eletrodo-coluna de plasma, seja

determinado pela resistência do voltímetro.

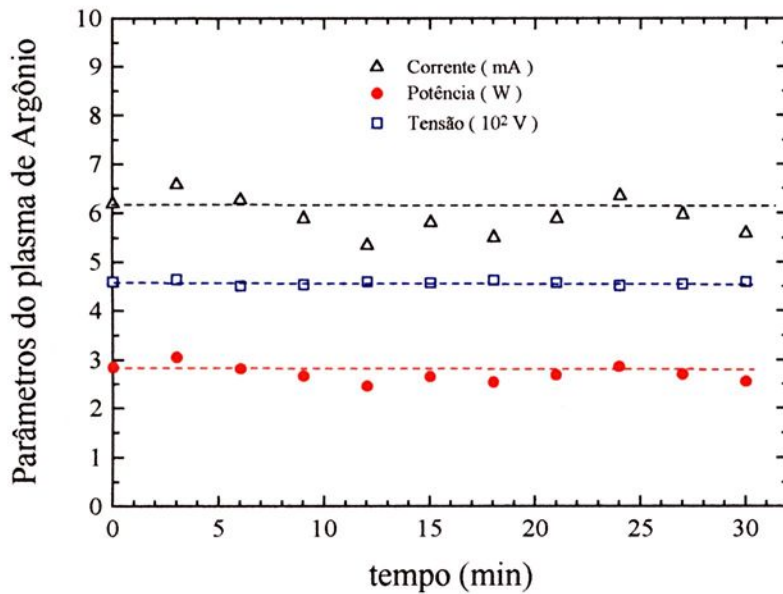


FIGURA 22 Comportamento da tensão, corrente e potência do plasma de argônio numa descarga de 30 minutos em pressão de 0,3 mbar.

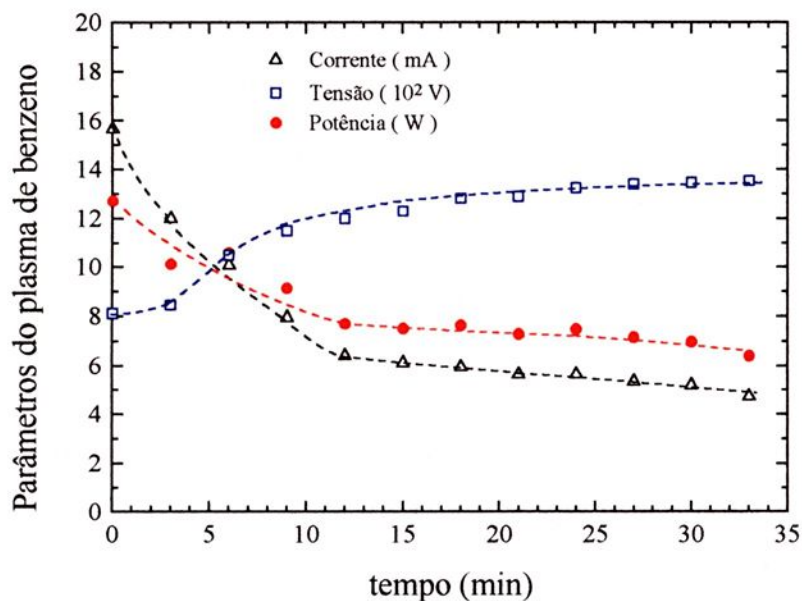


FIGURA 23 – Comportamento da tensão, corrente e potência desenvolvidos num plasma de benzeno.

Assim temos um aumento da tensão aplicada ao conjunto, conforme apresentado na figura 23.

O aumento da camada do polímero depositado sobre o eletrodo provoca um decréscimo na corrente no plasma, reduzindo a potência acoplada ao mesmo. Devemos salientar ainda que o aumento da resistência do eletrodo faz com que parte considerável da queda de tensão ocorra sobre o filme depositado. Consequentemente, o campo elétrico na região na coluna de plasma deve diminuir sensivelmente, contribuindo para a redução da potência dissipada no mesmo. Isto explica ainda a intensa emissão de luz nos pontos em que ocorre a ruptura do filme sobre o eletrodo.

5.1.2 Temperatura e densidade eletrônica

As medidas eletrônicas no plasma de benzeno, mantido a uma pressão de 0,2 mbar, foram feitas utilizando uma sonda de Langmuir pulsada e retrátil, para evitar a contaminação em decorrência da formação de polímero ao contato com regiões internas a câmara de vácuo, incluindo a ponta da própria sonda. Esta contaminação, ou seja, a formação do polímero com característica altamente dielétrica, ocorre rapidamente devido ao caráter reativo do plasma. Por esta razão o tempo de residência típico para a sonda foi de ordem de 10 ms, suficiente para que o polímero não se depositasse sobre ela.

A figura 24 mostra a dependência da temperatura eletrônica em função da potência acoplada ao plasma. Observa-se que a temperatura média dos

elétrons aumenta de 0,6 para 1,1 eV no intervalo de potência de 5 a 20 W.

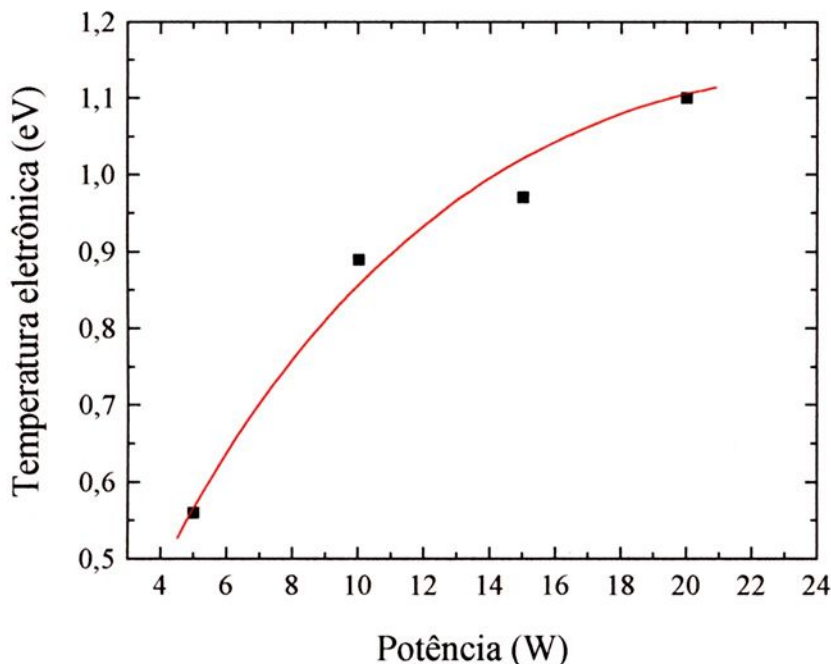


FIGURA 24 – Dependência da temperatura eletrônica do plasma de benzeno com a potência acoplada a descarga

Para estes plasmas frios, com temperaturas eletrônica média abaixo de 5 eV, os processos colisionais elásticos são predominantes sobre os processos inelásticos, estando os elétrons responsáveis por este processo, localizados na cauda de alta energia da função distribuição. Uma ilustração deste fenômeno pode ser apreciada na figura 8, no capítulo 2. Estes elétrons são os responsáveis pelos processos de fragmentação molecular e de ionização, como o observado em experimentos previamente realizados com acetileno nas mesmas condições experimentais³⁵⁻³⁶.

Na figura 25 é apresentada a dependência da densidade

eletrônica com a potência acoplada ao reator. Observa-se que a densidade decresce de $1,6 \times 10^{14}$ para $9 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$ para a potência aumentando de 5 para 20 W.

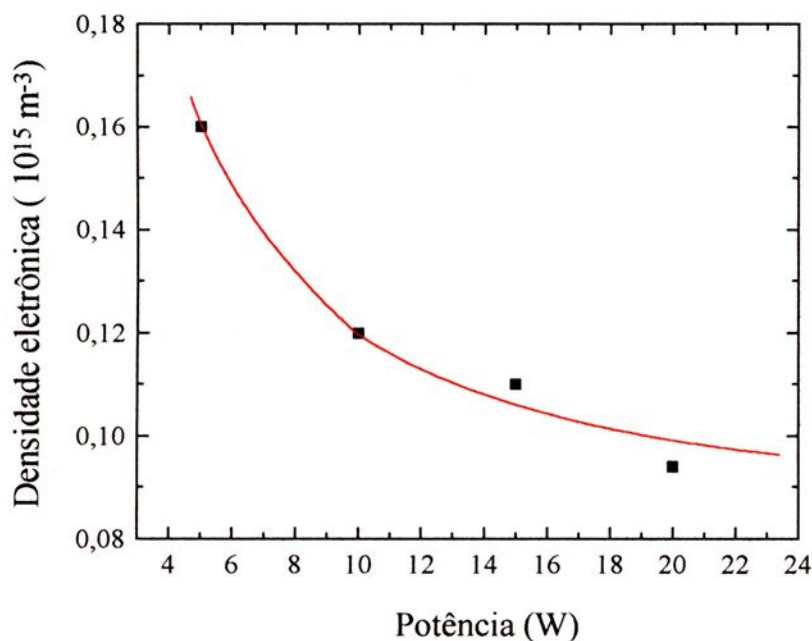


FIGURA 25 – Dependência da densidade eletrônica do plasma de benzeno com a potência acoplada a descarga

Este resultado é consistente com o comportamento da temperatura eletrônica apresentada na figura 24, uma vez que a ocorrência de processos inelásticos favorece a captura eletrônica na neutralização das espécies químicas fragmentadas com ligações químicas desbalanceadas.

A figura 26 apresenta a dependência temporal da densidade eletrônica para o plasma de benzeno. Observa-se que a mesma decresce de $1,4 \times 10^{14}$ para $1,1 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ transcorridos cerca de 26 minutos. Este decréscimo

resulta essencialmente do processo de deposição dos filmes sobre os eletrodos, o qual acarreta a diminuição da queda de tensão ao longo da coluna de plasma, com a conseqüente redução da corrente. Os valores relativamente baixos de campo elétrico favorecem os processos elásticos, os quais não acarretam ionização, e conseqüentemente não contribuem para o aumento da densidade eletrônica.

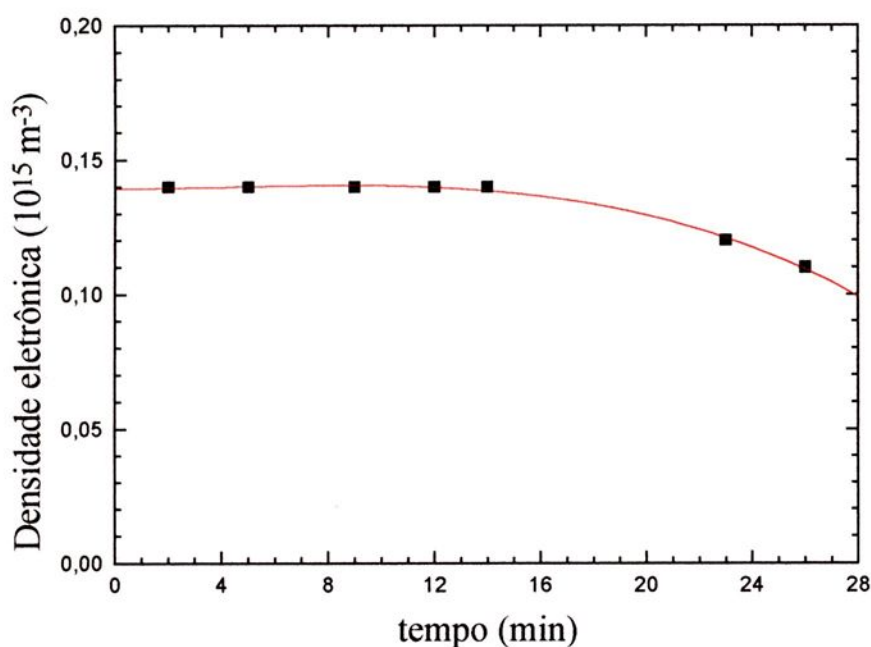


FIGURA 26 - Dependência temporal da densidade eletrônica

A figura 27 apresenta a dependência temporal da temperatura eletrônica média. Observa-se que a taxa de crescimento da mesma é mais pronunciada nos primeiros minutos, quando o processo de polimerização é mais acentuado. Este envolve basicamente recombinações entre as espécies químicas com a captura eletrônica, a qual remove da descarga os elétrons de baixa

temperatura, contribuindo portanto para o aumento da temperatura média eletrônica.

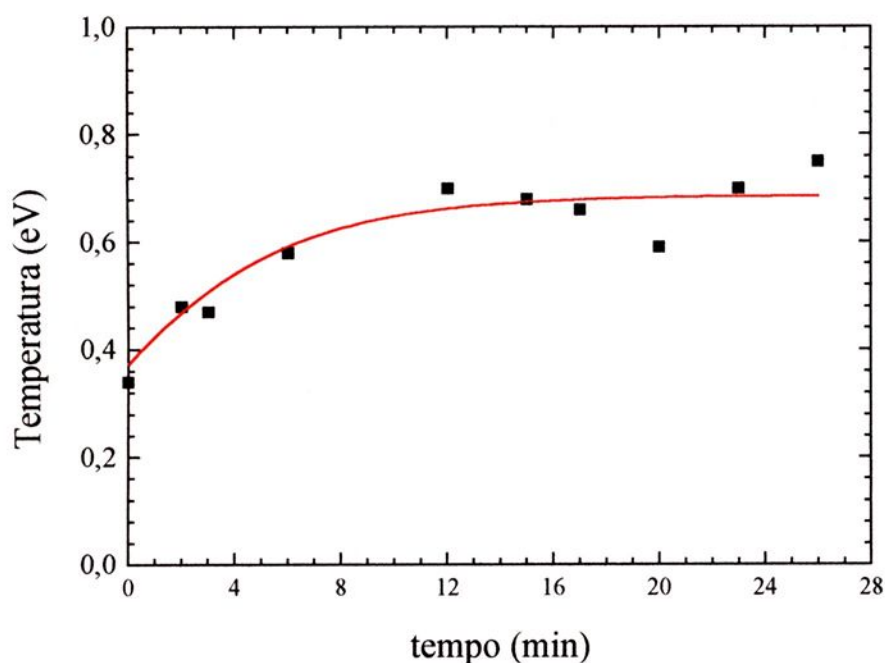


FIGURA 27 – Dependência temporal da temperatura média dos elétrons num plasma de benzeno

O processo de deposição do polímero sobre os eletrodos diminui significativamente a taxa de crescimento do filme, como veremos na análise das medidas interferométricas. Este decréscimo resulta num processo de equilíbrio da temperatura média devido a compensação entre os elétrons frios removidos da descarga e os elétrons criados nos processos de fragmentação molecular.

5.2. Caracterização ótica

5.2.1. Tendências dos comportamentos das espécies Ar, C, H e CH .

Entre os vários canais responsáveis pelos mecanismos de excitação, ionização e fragmentação molecular dos plasmas polimerizantes estão os impactos por íons, moléculas, radicais e principalmente colisões provenientes dos elétrons livres, que é aliás a fonte mais intensa e preponderante de fragmentação molecular.

Nesta seção são apresentados e discutidos a evolução de espécies químicas, diretamente ligadas a formação do polímero, tais como H, C e CH, provenientes da fragmentação das moléculas de benzeno, bem como o comportamento do actinômetro argônio.

Estas espécies, juntamente com seus comprimentos de ondas, suas transições e limiares de excitação, estão sumarizados na tabela 4.

Tabela 4 - Dados espectrais das espécies de interesse

Espécie	λ (nm)	Transição	Limiar de excitação (eV)
Ar	430.0	$4s [1\ 1/2]^0 - 5p [2\ 1/2]$	13.47
H	486.1	$2p^2\ P^0 - 4d^2\ D$	12.09
CH	431.4	$A^2\ \Delta - x^1\ \pi$	< 11.0
C	477.1	$3s^2\ P^0 - 4p^3\ P$	< 11.0

As medidas óticas foram feitas com argônio mantido a 3% na descarga de benzeno/argônio, cujo percentual está relacionado com as pressões parciais relativas para o experimento, isto é, manteve-se o argônio a 3% numa pressão total fixa de 0,2 mbar. A potência elétrica variou de 0 a 25 W.

Está mostrado na figura 28 a dependência da intensidade relativa emitida pelo argônio em 430,0 nm, em função da potência acoplada ao plasma. Pode se ver que a intensidade relativa aumenta com a potência até um máximo próximo a 20 W. Este resultado mostra que processos colisionais eletrônicos inelásticos são eficientes na excitação do argônio, o que concorda com os resultados mostrados nas figuras 24 e 25, referentes a temperatura e densidade eletrônica³⁷.

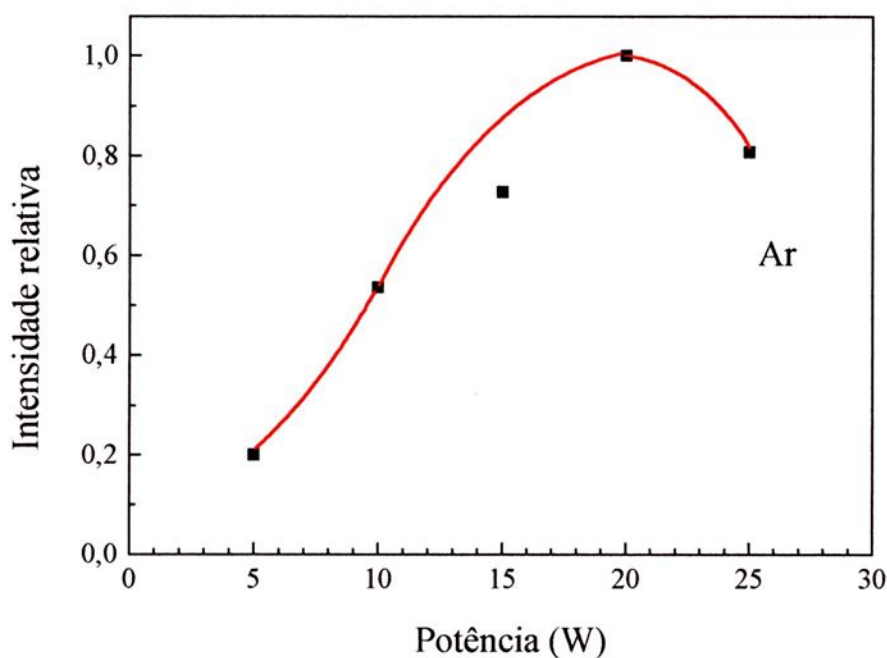


FIGURA 28 – *Intensidade relativa do argônio em função da potência acoplada a descarga*

No entanto a atividade A do plasma, aumenta com a potência até próximo de 20 W, e decresce após este valor, o que é um reflexo das alterações da densidade média dos elétrons $\bar{\rho}$ e/ou da energia ionizante média $\bar{E}$ destes elétrons, resultando na expressão:

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

definida por Durante et alli³⁸, para caracterizar modificações na função distribuição de elétrons no plasma.

Logo o comportamento apresentado pela intensidade relativa de emissão do argônio, obtido da eq.(3.7), isto é, $I_A = k_A \eta_A N_A$, é reflexo de alterações na atividade do plasma no intervalo de potência de 0 a 20 W. E a menos de uma constante, considerando-se que a concentração do argônio é mantida constante, a curva apresentada na figura 28 representa a eficiência de excitação do plasma. Pode-se inferir que a partir de 20 W outros canais passam a competir de maneira eficaz no processo de resfriamento eletrônico, acarretando a diminuição da emissão do argônio em 430 nm.

Isto indica que a monitoração da intensidade relativa emitida pelo actinômetro dá o indicativo da natureza dos processos eletrônicos ocorrendo dentro da descarga, que é importante para caracterizar a tendência da concentração relativa das espécies químicas dentro do plasma de benzeno.

A figura 29 mostra a dependência da concentração relativa CH dentro da descarga, tomada em função da potência acoplada a descarga. Verifica-se nesta figura uma tendência de aumento na concentração relativa da espécie CH entre 0 e 25 W de potência aplicada, que pode ser atribuída a um aumento na

atividade do plasma , que resulta numa maior taxa de fragmentação de espécies químicas produzindo radicais livres, que desempenham um importante papel na constituição dos blocos formadores de polímero.

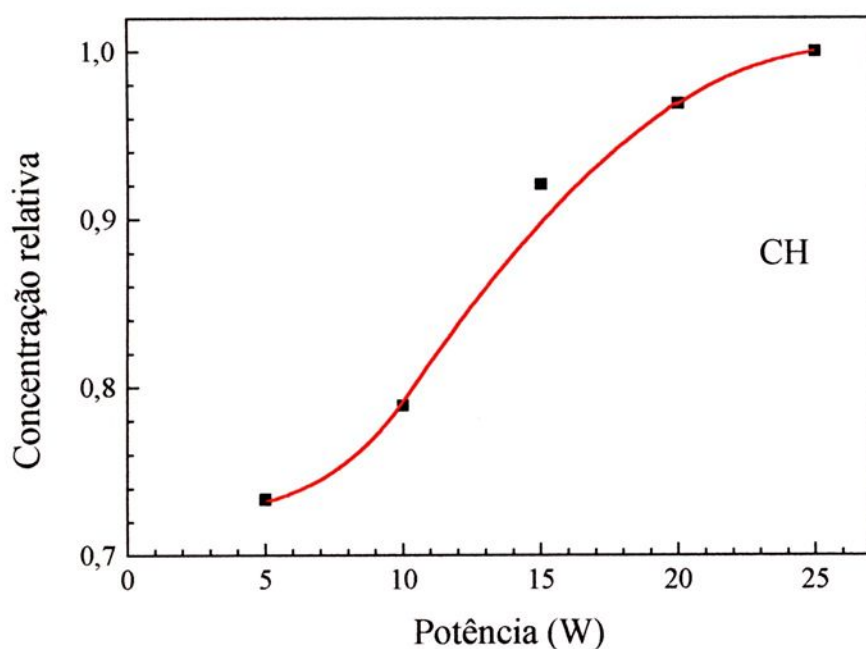


FIGURA 29 – *Concentração relativa de CH em função da potência acoplada ao plasma*

Nas figuras 30 e 31 estão ilustradas as tendências relativas dos comportamentos das espécies hidrogênio e carbono, respectivamente, ambas tomadas em função da potência acoplada ao plasma.

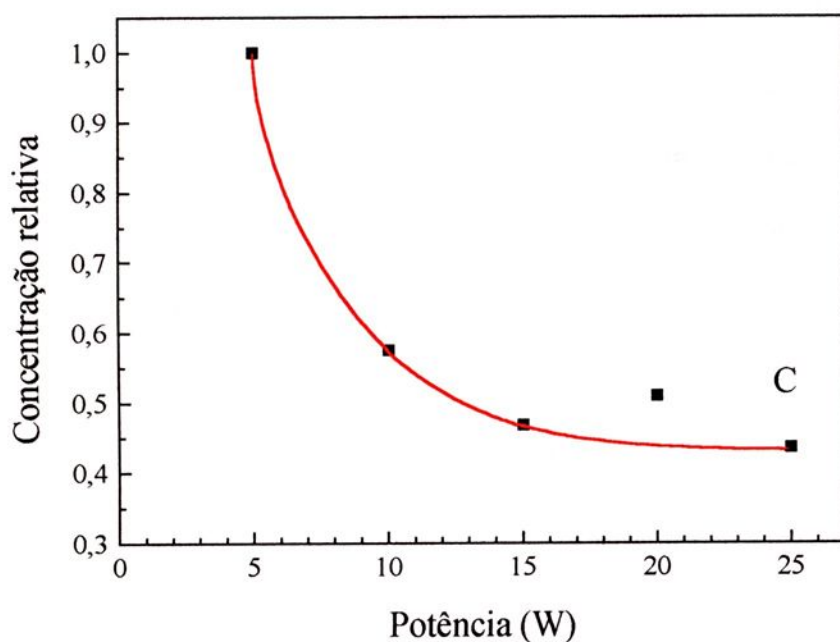


FIGURA 30 – Concentração relativa de carbono em função da potência acoplada a descarga

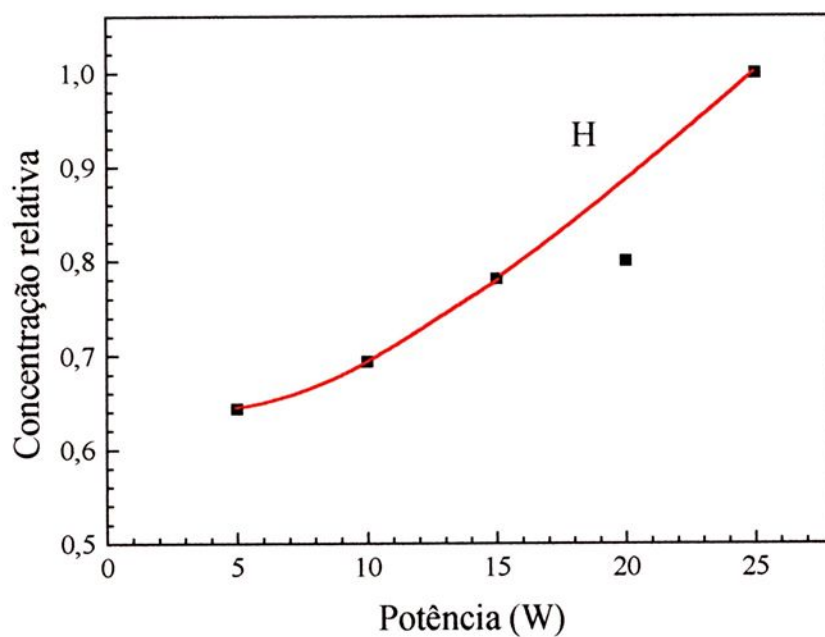


FIGURA 31 – Concentração relativa de hidrogênio em função da potência acoplada a descarga

Observou-se que a concentração relativa de hidrogênio aumenta continuamente com a potência, enquanto que o carbono decresce, provavelmente porque a fragmentação molecular do benzeno, pelas colisões eletrônicas, é muito mais efetiva na produção de átomos de hidrogênio do que na de átomos de carbono. Esta característica é devido a uma maior energia de ligação entre átomos de carbono, do que a energia de ligação de hidrogênio, como pode ser visto na tabela I.

A figura 32 mostra o comportamento de evolução temporal da concentração relativa do radical CH numa descarga típica de benzeno, tomada a 0,2 mbar e potência de 15 W. Observa-se que este radical, um dos responsáveis pelo crescimento da estrutura polimérica, decresce ao longo do tempo, provavelmente devido a uma redução na taxa de fragmentação molecular do monômero, em decorrência da queda de potência na descarga, como pode ser visto na figura 23 , e ainda devido a redução do campo elétrico na coluna do plasma.

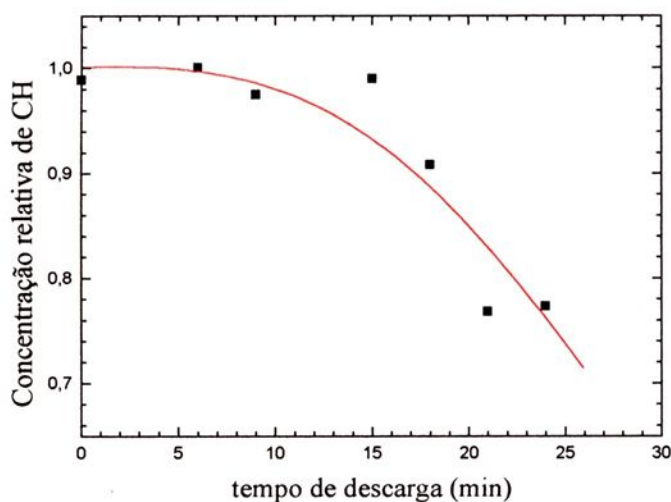


FIGURA 32 – Dependência temporal da concentração relativa de CH

5.2.2. Evolução temporal da taxa de deposição

Nesta seção é discutido o comportamento da taxa de deposição do benzeno, a partir da análise "in situ" da descarga, por meio de interferometria ótica.

O aumento da separação entre os vales e picos visualizados na figura 33, reflete o decréscimo da taxa de formação do polímero, constatada na figura 34, obtida a partir da figura 33 e da eq.(3.25) apresentada no capítulo 3.

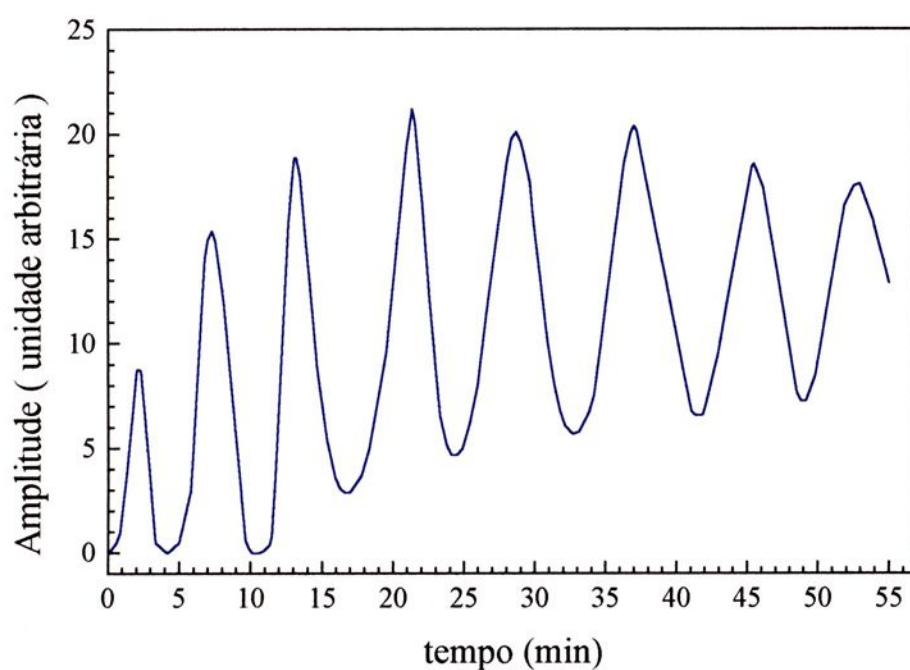


FIGURA 33 – *Intensidades resultantes da interferência sobre um filme polimérico de benzeno em crescimento numa potência de 20W e pressão de 0,2 mbar*

Verifica-se pela figura 34 um comportamento não linear para a taxa de deposição, e a queda de dN/dt no decorrer da descarga pode ser interpretada como uma redução na probabilidade de recombinações das espécies CH presentes na descarga, o que pode ser visto no decréscimo deste radical num tempo de descarga de 25 minutos, mostrado na figura 32.

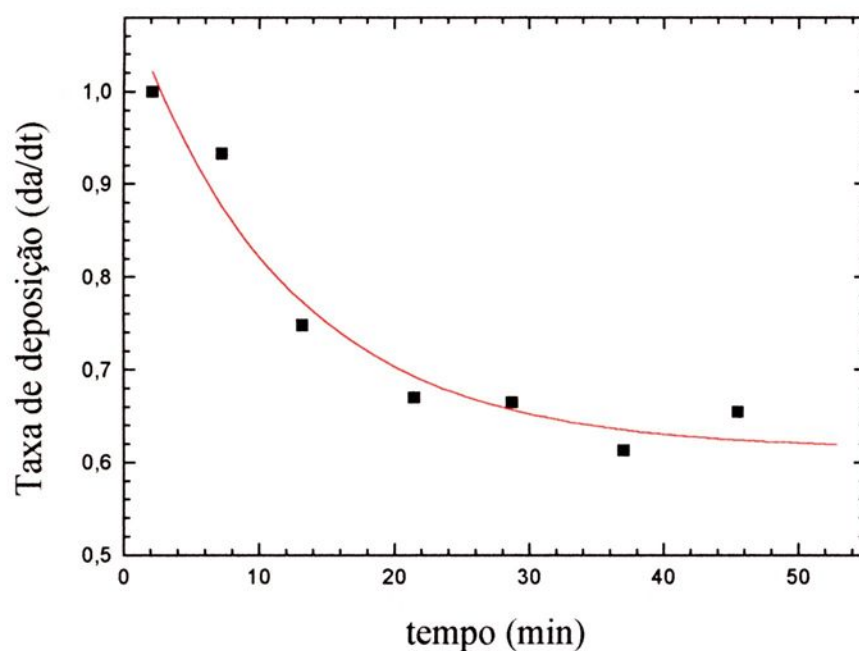


FIGURA 34 – *Evolução temporal da taxa de deposição*

5.3. Caracterização dielétrica do polímero

Está mostrado na figura 35 o comportamento típico para a constante dielétrica em função da frequência em filmes poliméricos processados em plasmas de benzeno. Os dados mostram que a constante dielétrica relativa permanece aproximadamente constante em 4,8 até atingir a frequência de 10 KHz, e apresenta uma ressonância em torno de 25 KHz.

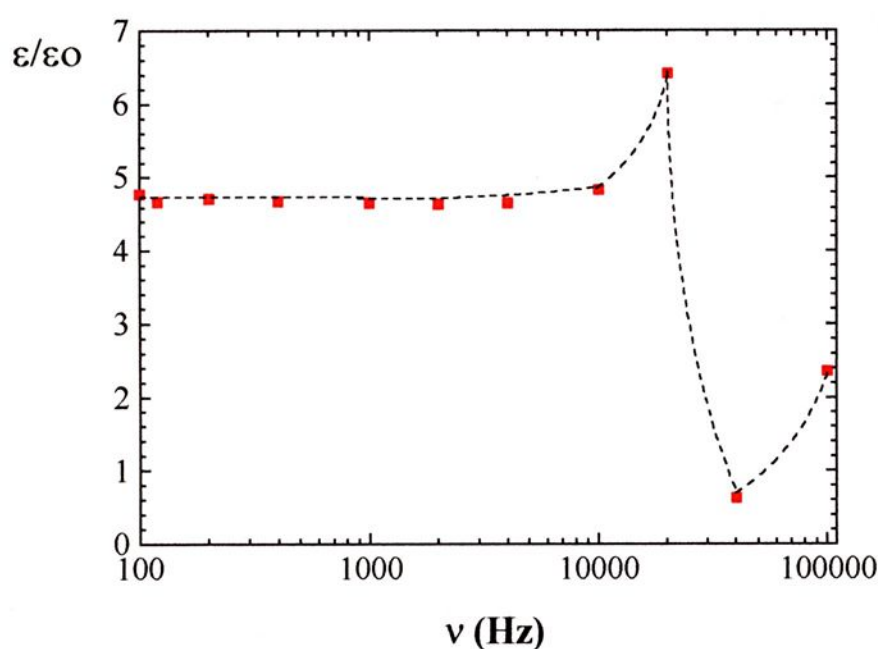


FIGURA 35 – *Comportamento da constante dielétrica dos capacitores de benzeno em função da frequência*

Devido à complexidade da estrutura molecular do benzeno polimerizado a plasma, ou ainda de qualquer outro polímero derivado de hidrocarboneto, não existe até então um modelo satisfatório para explicar tal comportamento. No entanto sabe-se que, filmes polimerizados a plasma possuem certa quantidade de grupos polares, independentemente do tipo de monômero usado na polimerização, sendo que estes grupos participam do mecanismo de relaxação dielétrica. Porém é muito difícil relacionar esta relaxação a movimentos segmentais das cadeias poliméricas, particularmente pelo fato da estrutura ou nível organizacional do polímero não ser bem definido, devido a sua natureza altamente ramificada e entrelaçada, o que dificulta um movimento segmental ao longo de alguma cadeia. Associado a este fato, os filmes polimerizados a plasma contém ainda uma considerável quantidade de radicais livres, e a maioria destes polímeros apresentam um alto nível de instauração.

O benzeno polimerizado contém uma alta concentração relativa de ligações duplas, cuja complexidade torna difícil uma interpretação para a relaxação observada.

Resultados semelhantes aos nossos foram obtidos por Tibbit et alli³⁹, ao analisar o comportamento da constante dielétrica e da perda dielétrica em polímeros processados a plasma, a partir de descargas em etileno, acetileno e etano, cobrindo a frequência de 10^2 a 10^5 Hz.



Capítulo 6

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente estudo evidenciou a viabilidade de se efetuar o processo de polimerização a plasma do Benzeno a partir de descargas DC.

A espectroscopia ótica de emissão actinométrica utilizada conjuntamente com a Sonda de Langmuir pulsada e retrátil permitiu correlacionar o comportamento das densidades relativas das diferentes espécies químicas como CH, C, e H, as quais constituem os blocos elementares formadores das cadeias poliméricas com a densidade e temperatura eletrônica. Estes resultados quando analisados conjuntamente com a taxa de deposição dos filmes permitem uma melhor compreensão da cinética do processo de formação do filme polimérico. Os resultados obtidos confirmam que quando a taxa de produção da espécie CH decresce na descarga, a taxa de crescimento do filme também decresce, confirmando a importância desta espécie como bloco elementar na formação do filme. Os resultados obtidos para a temperatura e densidade eletrônica confirmam a importância dos processos de fragmentação molecular por impacto eletrônico no



processo de polimerização a plasma.

As medidas simultâneas da tensão, corrente e potência acoplada a descarga evidenciaram a influência do processo de contaminação dos eletrodos pelo polímero na cinética de crescimento dos filmes poliméricos sobre os diferentes substratos utilizados. Este estudo paramétrico da descarga é fundamental para o controle do processo de polimerização a plasma bem como para a reprodutibilidade do mesmo.

É importante salientar neste ponto que a taxa de crescimento dos filmes poliméricos irá determinar a estrutura final do filme e conseqüentemente as propriedades físicas e químicas dos mesmos.

O estudo realizado revelou ainda que as diferentes condições experimentais utilizadas, i.e., potência, pressão, corrente, tensão, etc., resultaram em filmes poliméricos com constantes dielétricas diferentes, porém estáveis até 10 kHz, e com uma ressonância entre 10 kHz e 100 kHz, sendo tal comportamento reprodutível em todas as condições experimentadas.

Estudos posteriores a serem realizados permitirão correlacionar as propriedades mecânicas (tensão residual e adesão) com as propriedades térmicas (difusividade e condutividade) e as características estruturais dos polímeros de Benzeno, bem como com a cinética química desenvolvida no interior da descarga.

Serão realizados ainda estudos envolvendo o processo de polimerização do Benzeno em descargas DC e RF utilizando diagnósticos óticos, elétricos e espectroscopia de massa para podermos investigar o papel da frequência na cinética química desenvolvida no processo de polimerização a



plasma correlacionando as propriedades da descarga com as propriedades estruturais dos filmes. A espectroscopia de massa utilizada conjuntamente com as sondas de Langmuir e espectroscopia ótica de emissão permitirão uma análise *in situ* do processo de polimerização a plasma abrindo a perspectiva de um controle preciso deste processo, o que sem dúvida alguma será fundamental para qualquer aplicação industrial em larga escala.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- **HOLLANDL, OJHA, S. M.**, *Thin Solid Films*, **40**, (1977) p. 31
- [2]- **DURRANT, S. F., RANGEL, E. C., CRUZ, N. C., CASTRO, S. G. C., MORAES, M. A. B.**, *Amorphous Hydrogenated Fluorinated Carbon Films Produced by PECVD*, *Thin Solid Films*, **86**, (1996) p. 443.
- [3]- **DEL NERY, S. M., MOTA, R. P., ALGATTI, M. A., LEITE, N. F.**, *Thermal Diffusivity Measurements in C₂H₂ Plasma Polymerized Films Using Photoacoustic Techniques*, *Journ. Mat. Sci. Letters*, **15**, (1996) p.590.
- [4]- **YASUDA, H.**, *Plasma Polymerization*, Academic Press, INC, Orlando, 1985.
- [5]- **GOODMAN, J.**, *Jour. Polym. Sci.*, **44**(1960) p. 551.
- [6]- **SHARMA, A. S., YASUDA, H.**, *Jour. Vac. Sci. Technol.*, **21**(1982) p.994.
- [7]- **DUPOUY, B. K., RAMALHO, C. Z., CIOFFI, M. O. H., MOTA, R. P., ALGATTI, M. A., HONDA, R. Y., VOORWALD, H. J. C.**, *Mechanical Properties of Silicon Contained Plasma Polymerized Films*, Trabalho apresentado no "1997 International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films", San diego, Ca, USA (1997).



- [8]- RAMALHO, C. Z., CIOFFI, M. O. H., KLAFFKE, B., MOTA, R. P.,
HONDA, R. Y., ALGATTI, M. A., VOORWALD, H. J. C.,
KAYAMA, M. E., *Study of the Mechanical Stability of HMDSN Plasma
Polymerized Thin Films*, Polymer Preprints, **38**(1997) p. 1010.
- [9]- SCHEREIBER, P., WERTHEIMER, M. R., WROBEL, A. M., *Thin
Solid Films*, **72**(1990) p.487.
- [10]- INAGAKI, N., J. Appl. Polym. Symp., **42**(1988) p. 327.
- [11]- WEICHART, J., MÜLLER, J., J. Membr. Sci., **86**(1994) p. 87.
- [12]- CHINN, J. A., Biomaterials, **13**(1992) p. 322.
- [13]- VIENKEN, J., DIAMANTAGLAN, M., HAHN, C., KAMUSEWITZ,
PAUL, D., Artif. Organs, **19**(1995) p. 398.
- [14]- McMILLIN, C. R., Rubber Chemistry and Technology, **67**(1994) p. 417.
- [15]- RATNER, B. D., J. Biomed. Mater. Res., **27**(1993) p. 837.
- [16]- MEARNUS, A. M., Thin Solid Films, **3**(1969) p. 201.
- [17]- SEGUI, Y., BUI, A., J. Appl. Polym. Sci. **20**(1976) p. 1611.
- [18]- SULLIVAN, C. T., BOOTH, B. L., HUSAIN, A., IEEE Circuits Devi-
ces, **8**(1992) p. 27.
- [19]- HAALAND, P. D., CLARSON, S. J., Trends Polym. Sci., **1**(1993) p. 40.
- [20]- HAALAND, P. D., TARGOVE, J., Appl. Phys. Lett., **61**(1992) p. 34.
- [21]- BELL, A. T., SHEN, M., Macromolecules, **7**(1974) p. 277.
- [22]- SHIOSAWA, T., *Tese de Mestrado- Tensão Mecânica Residual em
Filmes Finos de Polímeros Depositados em Plasmas de Acetileno*, UNI-
CAMP, 1992.
- [23]- HANSEN, R. H., SCHONHOM, H., J. Polym. Sci. B, **4**(1966) p. 203.



- [24]- HUDIS, M., J. Appl. Polym. Sci., **16**(1972) p. 2397.
- [25]- MOROSOFF, N., CRIST, P., BUMGARNER, M., HSU, T., YASUDA, H., Journ. Macromol. Sci. Chem. A, **10**(1976) p. 451.
- [26]- d'AGOSTINO, R., *Plasma Deposition Treatment and Etching of Polymers*, Academic Press, Nova York, 1990.
- [27]- YASUDA, H., J. Polym. Macromol. Rev., **16**(1981) p. 199.
- [28]- CHAPMAN, B., *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, Nova York, 1980.
- [29]- YASUDA, H., HIROTSU, T., Journ. Polym. Sci. Polym. Chem. **15**(1977) p. 2749.
- [30]- LANGMUIR, I., MOTT-SMITH, H. M., *The Theory of Collectors in Gaseous Discharges*, Phys. Rev., **28**(1926) p. 727.
- [31]- COBURN, J., CHEN, M., *Optical Emission Spectroscopy of Reactive Plasmas*, Journ. Appl. Phys., **51**(1980) p.3134.
- [32]- d'AGOSTINO, R., CRAMAROSSA, F., BENEDICTS, S., FERRARO, G., *Spectroscopic Diagnostics of CF₄-O₂ Plasmas During Si and SiO₂ Etching Processes*, J. Appl. Phys. **52**(1981) p. 1259.
- [33]- ALONSO, M., FINN, E. J., *Física - volume II - Campos e Ondas*, Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1972.
- [34]- HEAVENS, O. S., *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover Publications, INC, Nova York, 1991.



- [35]- BARTELEGA, J. M., KAYAMA, M. E., HONDA, R. Y., ALGATTI M. A., MOTA, R. P., ARAMAKI, E. A., *Breakdown Characteristics of Argon and Acetylene in a Plasma Reactor with non uniform gap*, Proceedings do 3º Encontro Brasileiro de Física dos Plasmas, 1(1995)p.19, Águas de Lindóia, SP, Br.
- [36]- TEIXEIRA, J. C., ALGATTI, M. A., MOTA, R. P., ARAMAKI, E. A., KAYAMA, M. E., *Optical and Electrical study of Ar-C₂H₂ and N₂-C₂H₂ RF-Excited Plasmas in a small Cylindrical Reactor*, Proceeding da 1994 International Conference on Plasma Physics, 3(1994) p. 353.
- [37]- SANTOS, D. C. R., SANTOS, F. P., MOTA, R. P., HONDA, R. Y., ALGATTI, M. A., *Optical and Electrical Diagnostics measurements in Plasmas Generated in Aromatic Compounds* - aceito para publicação em Surface and Coatings Technology, 1997.
- [38]- DURRANT, S. F., MOTA, R. P., MORAES, M. A. B., *Fluorinated Polymer Films from RF Plasmas Containing Benzene and Sulfur Hexafluoride Mixtures*, Thin Solid Films, 220(1992) p. 295.
- [39]- TIBBITT, J. M., BELL, A. T., SHEN, M., J. Macromol. Sci. Chem. A, 10(1976) p. 519.



Apêndice

TRABALHOS PUBLICADOS E
APRESENTADOS EM CONGRESSO



"Medidas de Capacitância em Hexametildisilazano e Benzeno polimerizados a plasma" por D. C. R. Santos, M. A. Priante, J. R. R. Bortoleto, R. P. Mota e M. A. Algatti.

Trabalho apresentado no *XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, 396, (1996).



ESTUDOS ESTRUTURAIS E LIMAR DE FRATURA EM SILOXANOS POLIMERIZADOS A PLASMA

Cibele Maria Zerbinatti Ramalho, Brigitte Klaffke Dupouy, Cristian Cley Paterniani Rita, Robinson Carlos Teixeira, Rogério Pinto Mota, Roberto Yzumi Honda, Mauricio Antonio Algatti e Herman Jacobus Cornelis Voorwald

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

Palavras-Chave: fratura, siloxanos, polímeros

Dentro da classe de novos materiais encontram-se em crescente interesse acadêmico e tecnológico, os polímeros orgânicos e seus derivados obtidos em descargas elétricas de baixa em gases e/ou vapores orgânicos, excitados por corrente contínua ou frequência variável. Neste trabalho discutiremos a estrutura molecular, a adesão, a morfologia de superfície associada ao dobramento de filmes finos de hexametildisiloxano (HMDSO) depositados sobre substratos de vidro, cobre e alumínio, este último utilizado em aeronáutica. Os filmes foram sintetizados num reator cilíndrico mantido a pressão de vapor de HMDSO entre 0,4 e 1,0 mbar, cuja a descarga foi excitada por valores de tensão contínua variando entre 300 a 1000V negativos acoplado a dois eletrodos planos e circulares medindo 8cm de diâmetro e espaçados até 4cm. Nos parâmetros acima, os filmes apresentaram espessuras entre 2000 a 30000 Å, correspondendo a taxas de deposição na faixa de 2 a 12 Å/seg, medidas por perfilometria e microscopia interferométrica. A estrutura molecular foi evidenciada por espectrofotometria infravermelha na região entre 5000 e 400 cm^{-1} , revelando absorções fortes entre 2960 e 2900 cm^{-1} , características de estiramentos simétricos e assimétricos em grupos CH_2 e CH_3 . Em 1260 cm^{-1} o estiramento da ligação Si-CH_3 , forte absorção devido a Si-O-Si e Si-O-C entre 1200 e 1000 cm^{-1} e deformação assimétrica C-H em Si-CH_2 em 840 cm^{-1} e deformação simétrica CH em Si-CH_2 em 796 cm^{-1} . Os filmes se mostraram bastante aderentes aos substratos de vidro e metálicos, resistindo ao teste "Scott Tape", não se desgrudando dos substratos quando sobre eles foi aplicada carga acima de 10 Newtons, tanto para os filmes depositados sobre substratos rugosos quando polidos. Os pares filme/substratos foram submetidos a condições de dobramento gerando ângulos entre 0 e 180° que após análise por banco metalográfico apresentavam variações nos tamanhos de grão ao longo da região da dobra em condições diferenciadas para os vários parâmetros em que os filmes foram depositados.

MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA EM HEXAMETILDISILAZANO E BENZENO POLIMERIZADOS A PLASMA

*Madalena Alice Priante, Deborah Cristina Ribeiro dos Santos,
José Roberto Ribeiro Bortoleto, Rogério Pinto Mota e Mauricio Antonio Algatti*

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

Palavras-Chave: capacitância, polímeros, plasma

Polímeros obtidos a partir de descargas excitadas por corrente contínua e rádio frequência em atmosferas contendo vapores orgânicos, siloxanos e compostos organo-metálicos a baixa pressão no interior de reatores de eletrodos de placa paralelas tem sido utilizados em uma ampla gama de aplicações compreendendo a indústria de microeletrônica, a confecção de membranas permoseletivas utilizadas na separação de gases, bem como no revestimento de superfícies sujeitas a presença de atmosferas corrosivas. Os polímeros processados a plasma apresentam propriedades notáveis sendo inertes a maioria dos solventes orgânicos, bem como aos ácidos moderados apresentando uma estrutura livre de "pinholes". Tais propriedades decorrem principalmente do fato da cadeia polimérica ser altamente entrelaçada. Estes polímeros podem ser utilizados ainda na confecção de microcapacitores de grande estabilidade. Neste trabalho efetuamos medidas da capacitância de capacitores de placas paralelas obtidos a partir de descargas excitadas por DC e RF em atmosferas de Hexametildisilazane (HMDSN) e Benzeno em pressões variando de 20 a 100 mTorr. As capacitâncias foram medidas utilizando-se um circuito na configuração de ponte de Schering alimentada por um oscilador operando na faixa de frequência de 100 Hz a 100 KHz. Os resultados obtidos indicam que a capacitância permanece constante nesta faixa de frequência sendo a constante dielétrica da ordem de 2,3. Os capacitores confeccionados apresentaram espessuras variando entre 0,5 μm a 2,0 μm e capacitâncias variando entre 25 a 100 pF.

(UNESP-PROPP, FUNDUNESP)

Cópia do Trabalho apresentado no *"1997 International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films"* e publicado em *"Surface and Coatings Technology"*.





Optical and electrical diagnostics measurements of plasmas generated in aromatic compounds

D.C.R. Santos, F.P. Santos, R.P. Mota, R.Y. Honda, M.A. Algatti*

DFQ-FE-UNESP, Campus de Guaratinguetá, Av. Ariberto Pereira da Cunha 333, 12500-000, Guaratinguetá, SP, Brazil

Abstract

Plasmas generated in dc discharges in aromatic compounds have been used for several years in polymerization processes. The chemical kinetics developed in such a plasma environment are extremely complicated. Therefore it is extremely important to set up optical and electrical diagnostics in order to establish the kinetics of the film growth. In this work we studied dc plasmas generated in low-pressure atmospheres of benzene for different values of gas pressure and power coupled to the discharge. The pressure range varied from 0.2 to 1.0 mbar for electric power running from 4 to 25 W. The main chemical species observed within the discharge were CH, H and C. It was observed that the CH relative concentration increases continuously with the power in the range investigated. The electron temperature varied from 0.5 to 2.0 eV with the increase of the power, for a fixed value of gas pressure. The relative dielectric constant of the plasma-polymerized benzene was kept around 4.8 from 100 Hz to 10 kHz, presenting a resonance near 25 kHz. This electric behaviour of the film was the same for different conditions of polymeric film deposition. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Benzene plasma; Actinometry; Electronic temperature; Polymerization process

1. Introduction

The chemical kinetics within the plasmas used in materials processing technology is highly dependent on electron temperature and density, since several important processes are driven essentially by electronic collisions [1]. In plasma polymerization processes the molecular fragmentation as well as the recombination processes are directly assisted by electrons. Therefore it is extremely important to monitor the kinetics of electrons within the discharge in order to achieve a good control of the materials processing within the plasma environment. The understanding of the kinetics of the plasma polymerization are important for further correlation of the physical properties of the films with the conditions in which they were processed.

Plasma-polymerized films present a highly cross-linked three-dimensional pinhole-free structure that gives them a good dielectric characteristic, hence opening the possibility for using such polymers in manufacturing of capacitors and resistors [2-5]. In fact this class of polymers have been used in a broad range of applications such as thermal sensors,

permselective membranes, anti-corrosive protecting coatings, biocompatible materials and many more [6-10].

In this paper, the electrical and optical behaviour of a dc-excited benzene plasma was studied. Electron density and temperature were measured using pulsed Langmuir probe technique [11]. A simultaneous optical measurement using actinometric optical emission spectroscopy was carried out [12,13]. These measurements allowed one to correlate the electrical and optical properties of the discharge in order to understand the kinetics of the polymerization processes. The polymeric films obtained presented a dielectric constant with a resonance around 25 kHz.

2. Experimental

The experimental setup is composed of a cylindrical Pyrex chamber of 17 cm in diameter and 40 cm in height with two disc-shaped parallel stainless-steel electrodes of 7 cm diameter whose separation could be controlled in order to keep the plasma homogeneity. The typical separation used in this experiments was 3 cm. The vacuum inside the plasma chamber is kept by a rotary vane vacuum pump with a pumping speed of 12 m³/h. Before starting each experi-

* Corresponding author. Tel.: +55 12 5252800101; fax: +55 12 5252466; e-mail: algatti@feg.unesp.br

ment, the chamber was purged several times with Argon and pumped down to 10^{-5} Torr by a diffusion pump with a pumping speed of $19.3 \text{ m}^3/\text{h}$. The 99.99% pure benzene, kept in a small Pyrex bulb (10 cm^3) was admitted into the chamber through a needle valve and flowmeters. The 99.999% argon was fed into the plasma in a concentration kept at 3% of the mixture. The discharge was excited by a dc power supply operating in a voltage range between 0 and -2 kV. The vacuum was monitored by a Pirani gauge.

The electrical measurements were performed using the pulsed Langmuir probe technique in which the probe was biased by a voltage ramp varying from -100 V to +100 V in 10 ms to avoid the probe tip from being contaminated. The probe's current-versus-voltage characteristic for each run was stored in a personal computer for further analysis.

The actinometric optical spectroscopy consisted of introducing a small amount of neutral species, such as argon, for example, in a small concentration (no more than 3%) so that the presence of the actinometer does not change the plasma's properties. This method allows monitoring of simultaneous emission lines of the actinometer and the chemical species of the unknown. The desired condition is to find the existence of an optical transition for both actinometer and the chemical species with the same energy threshold for excitation by electronic impact. This is to ensure that the same class of electrons will excite the actinometer and the unknown chemical species. Therefore the relative concentration of the chemical species is given simply by the product of the concentration of the actinometer and the rate between the light intensity emitted by the chemical species and the actinometer [14].

The optical emission of Ar and the chemical species was measured using an optical spectrometer Zeiss PGS-2 with 2 m of focal distance, and optical dispersion of 0.74 nm/mm (single pass) provided with a Hamamatsu photomultiplier and a step motor for diffraction grating movement controlled by a personal computer. The data were collected through an A/D converter and stored for further analysis.

The relative dielectric constant of plasma-polymerized benzene films was determined through measurements of the frequency dependence of capacitance using a bridge circuit from Hewlett-Packard. The capacitors were grown over Pyrex substrates previously covered by aluminium films. The typical thickness of the dielectric benzene films varied from 0.8 to $1.0 \text{ }\mu\text{m}$.

3. Results and discussion

The electrical measurements were carried out using the pulsed Langmuir probe technique in order to avoid the probe's tip contamination due to polymerization processes which change the probe's current $\times$ voltage characteristic. The contamination occurs very rapidly since the benzene plasma is extremely reactive. The Langmuir probe used in

retractile mechanism which was able to insert the probe and retract it with typical residence time of 10 ms. Therefore the probe's characteristic current $\times$ voltage was swept by a pulse generator that provided a ramp waveform varying from -100 V to +100 V in 10 ms. The data were taken completely synchronized with the movement of the probe within the plasma. The probe's movement and the storage of the data were performed by a PentiumTM computer [15].

Fig. 1 shows the electron temperature dependence on the electric power coupled to the plasma chamber. It is observed that the mean electron temperature increases from about 0.6 eV to 1.1 eV for power varying from 5 W to 20 W. For these cold plasmas with mean electronic temperature below 5 eV, elastic processes are predominant over the inelastic one, the electrons located at the high-energy tail of the electron energy distribution being responsible for the molecular fragmentation and the ionization processes [16], as already observed in a previous experiment carried out with acetylene under similar conditions [17].

Fig. 2 shows the dependence of electron density on power coupled to the plasma chamber. It is observed that the electron density decreases from $1.6 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ to $9 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$ for power increasing from 5 to 20 W. This result is consistent with the behaviour of the electron temperature presented in Fig. 1, since the occurrence of electronic inelastic processes favours the electron trapping in the neutralization of fragmented species with chemical bonds unbalanced.

Some chemical species play an important role in polymerization processes, since they constitute the main building blocks of the polymer structure. Among those, one may cite C, H and CH, whose relative concentration was monitored in the experiment. Table 1 presents the wavelength and the energy threshold for excitation by electronic impact for C, H and CH.

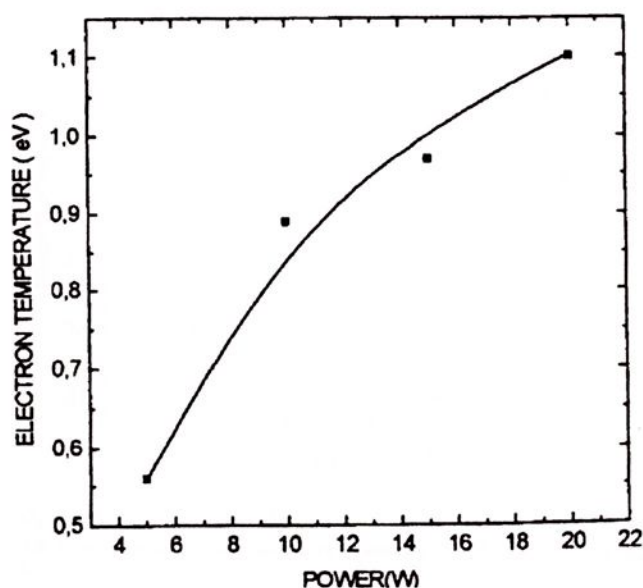


Fig. 1. Electron temperature dependence on electric power coupled to the

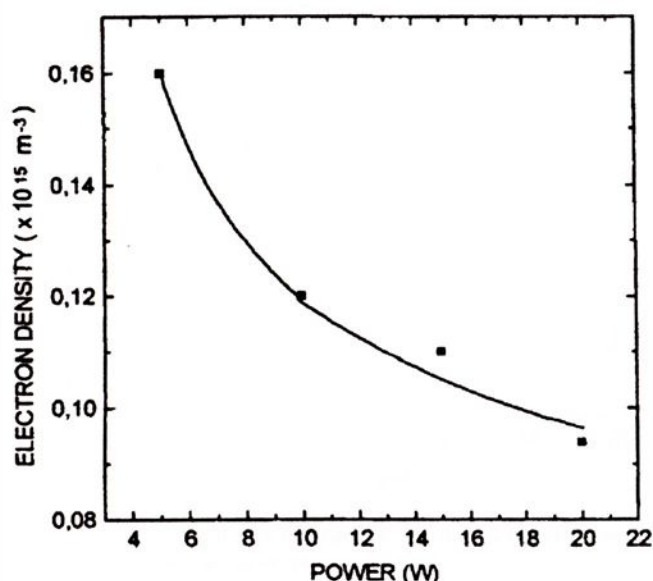


Fig. 2. Electron density dependence on electric power coupled to the plasma chamber for a dc-excited benzene plasma.

The light intensity emitted by a chemical species resulted from excitation by electronic impact is given by [12,18]:

$$I_X = K_X N_X \eta_X = K'_X N_X \int_0^\infty \sigma(E) N_e(E) dE \quad (1)$$

where N_X is the concentration of the chemical species, X in the ground state, η_X is the quantum efficiency for excitation by electronic impact and $N_e(E)dE = E^{1/2}f_e(E)dE$ is the number of electrons with energy between E and $E + dE$. $f_e(E)$ is the electron energy distribution function, $\sigma(E)$ is the cross-section for excitation by electronic impact and K_X , K'_X are constants. Since the Ar concentration remains constant within the discharge, the change in the intensity of light emitted by Ar is due to electron energy distribution change that also plays an important role over the kinetics of the reactive chemical species within the plasma. Another important parameter for plasma characterization as proposed by Mota et al. [19] is the so-called plasma activity given by the product of mean electronic density by mean electronic energy. This parameter gives an indication of the change in the number of electrons and how this figure affects the electron mean energy in the plasma. Sometimes this parameter is much more effective in characterization of the plasma kinetics [20,21].

The dependence of the relative intensity emitted by Argon (430.0 nm) on the electric power coupled to the

plasma chamber is shown in Fig. 3. It can be seen that the relative intensity increases with power reaching a maximum around 20 W. These results show that the electronic inelastic processes are efficient in Ar excitation in the power range explored in the experiment, being completely consistent with the results shown in Figs. 1 and 2 for electron temperature and density. Therefore the plasma activity is more intense for power lower than 20 W, decreasing after this value. In fact the plasma activity dependence on electric power coupled to the plasma follows closely the same behaviour presented by argon. It should be stressed at this point that the monitoring of relative intensity emitted by the actinometer gives an indication of the nature of the electronic processes occurring within the discharge. This understanding is important for characterization of the reactive chemical species concentration within the plasma environment. Fig. 4 shows the dependence of the CH relative concentration within the discharge on the power coupled to the plasma chamber. It is observed that the concentration increases with the power. This may be attributed to the increasing of the plasma activity which results in a higher fragmentation rate of the chemical species, producing free radicals that play an important role in polymeric film's building blocks, e.g. the CH [22]. Fig. 5 shows the dependence of relative concentration of C and H on the electric power coupled to the plasma chamber. It is observed that the concentration of H increases continuously with power, and C decreases. This is indicative of the molecular fragmentation of benzene by electronic collisions being much more effective in producing free hydrogen atoms than free carbon atoms. This characteristic is due to the higher value of the binding energy of carbon in benzene molecules than hydrogen in benzene.

Fig. 6 shows the dependence of the relative dielectric constant of the plasma-polymerized benzene on frequency for time-varying electric fields of 100 Hz to 100 kHz. The data show that the relative dielectric constant remains

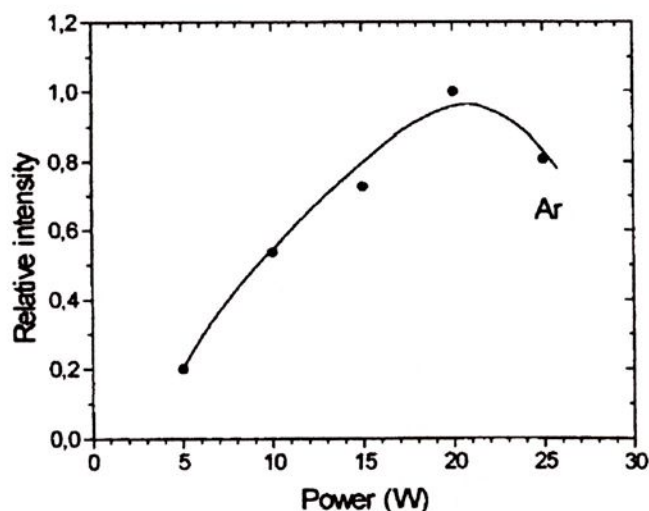


Fig. 3. Relative intensity of the light emitted by the actinometer Ar at 430.0 nm as a function of the electric power coupled to the plasma chamber.

Table 1

Spectral data of species of interest in the experiment

Species	λ (nm)	Threshold energy (eV)
Ar	430.0	13.47
H	486.1	12.09
CH	431.4	<11.0
C	477.1	<11.0

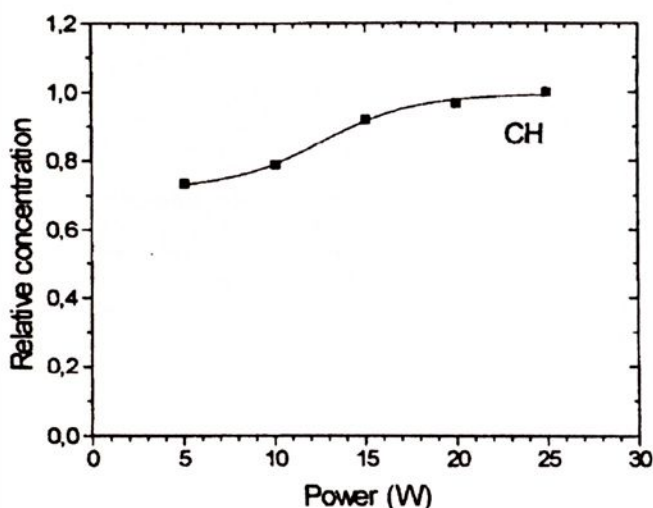


Fig. 4. Relative concentration of the chemical species CH as a function of the electric power coupled to the plasma chamber.

always approx. 4.8 up to 20 kHz, showing a resonance close to 25 kHz. This behaviour was the same for all the samples investigated. Due to the extremely complicated structure of plasma-polymerized benzene, there is at this time no satisfactory model to explain such behaviour. In spite of this fact, it seems that plasma-polymerized benzene is a very stable dielectric with reproducible electrical properties which make it useful in small-capacitor manufacturing.

4. Conclusions

The present paper presented results concerning the optical and electrical diagnostics of dc-excited plasmas used for benzene polymerization. The films obtained in such processes are stable, presenting a highly cross-linked structure with no pinholes and a relative dielectric constant of around

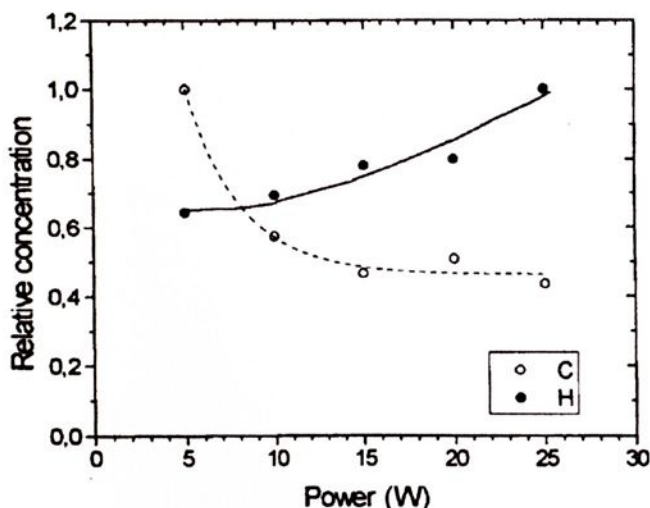


Fig. 5. Relative concentration of the chemical species C and H as a function of the electric power coupled to the plasma chamber.

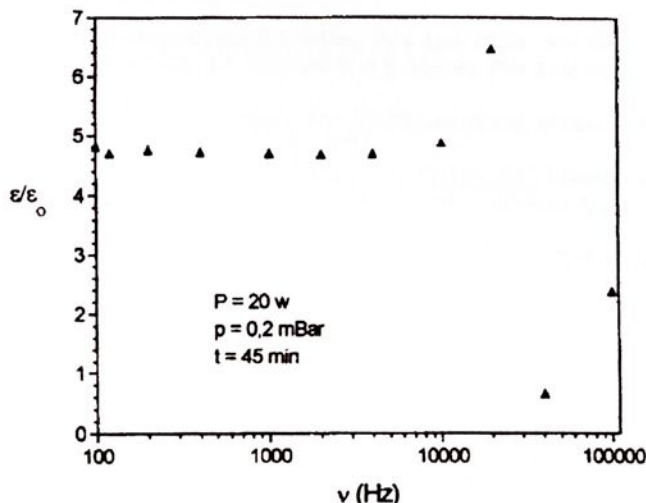


Fig. 6. Relative dielectric constant dependence on frequency for plasma-polymerized benzene films.

4.8. The data obtained for electrical and optical measurements confirmed the hypothesis that the polymerization processes of benzene molecules is essentially driven by elastic and inelastic electronic processes. Simultaneous measurements of optical emission of Ar and the chemical species that constitute the building blocks of the polymeric films, as well as the electron temperature and density, showed that the plasma conditions set in our experiments are completely reproducible.

Acknowledgements

We would like to acknowledge the financial support provided by FAPESP and CNPq, and thank CTI-Campinas for technical assistance during the measurements of capacitance.

References

- [1] B. Chapman, *Glow Discharges Processes*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
- [2] K.D. Leaver and B.N. Chapman, *Thin Films*, Springer Verlag, New York, 1971.
- [3] S. Morita and S. Hattori, in R. d'Agostino (ed.), *Plasmas Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, Academic Press, New York, 1990.
- [4] A. Bradley and P. Hammes, *J. Electro-Chem. Soc.*, 110 (1963) 15.
- [5] N.P. Cheremisinoff, *J. Minerals*, 42 (1990) 10.
- [6] E.J. Hsieh and R.Y. Shimada, *Solid-State Electron.*, 12 (1969) 493.
- [7] T. Kashiwagi, K. Okabe and K. Okita, *J. Membr. Sci.*, 36 (1988) 353.
- [8] J. Muller and J. Weichert, *J. Membr. Sci.*, 86 (1994) 87.
- [9] F.G. Yamagishi, D.D. Grangen, A.E. Schimits and L.J. Müller, *Thin Solid Films*, 24 (1981) 427.
- [10] B.D. Ratner, *J. Biomed. Mater. Res.*, 27 (1993) 837.
- [11] I. Langmuir and H.M. Mott-Smith, *Phys. Rev.*, 28 (1926) 727.
- [12] J.W. Cobourn and M. Shen, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 3134.
- [13] R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. de Benedicts and G. Ferraro, *J. Appl. Phys.*, 52 (1981) 3.

- [14] S.F. Durrant, R.P. Mota and M.A.B. Moraes, *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 448.
- [15] R.P. Mota, M.E. Kayama, J.M. Bartelega, J.C. Teixeira, M.A. Algatti and E.A. Aramaki, in P.H. Sakanaka (ed.), *1994 International Conference on Plasma Physics*, vol. 3, INPE, São Paulo, Brazil, 1994, p. 325.
- [16] J.M. Bartelega, M.E. Kayama, R.Y. Honda, M.A. Algatti, R.P. Mota and E.A. Aramaki, in A. Montes (ed.), *3rd Brazilian Conference on Plasma Physics*, vol. 1, INPE, São Paulo, Brazil, 1995, p. 19.
- [17] J.C. Teixeira, M.A. Algatti, R.P. Mota, E.A. Aramaki and M.E. Kayama, in P.H. Sakanaka (ed.), *1994 International Conference on Plasma Physics*, vol. 3, INPE, São Paulo, Brazil, 1994, p. 353.
- [18] R.A. Gottscho and T.A. Miller, *Pure Appl. Chem.*, **56** (1984) 189.
- [19] S.F. Durrant, R.P. Mota and M.A.B. Moraes, *Thin Solid Films*, **220** (1992) 295.
- [20] R.P. Mota, T. Shiosawa, S.F. Durrant and M.A.B. Moraes, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13** (1995) 2747.
- [21] L.F.C. Nascimento, R.P. Mota, G.P. Valença, J.C. Teixeira, M.A. Algatti, R.Y. Honda and J.R.R. Bortoleto, *Planetary Space Sci.*, (1997) in press.
- [22] R. d'Agostino, F. Cramarossa, V. Colaprico and R. d'Ettole, *J. Appl. Phys.*, **54** (1981) 1284.

