

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

ESTUDO DA CINÉTICA QUÍMICA EM
PLASMAS POLIM. UTILIZANDO-SE
DIAGN. ÓPTICOS E ELÉTRICOS

Guaratinguetá
1998



***"Estudo da Cinética Química
em Plasmas Polimerizantes
Utilizando-se Diagnósticos
Ópticos e Elétricos"***

FLÁVIO DE PAULA SANTOS

84

"ESTUDO DA CINÉTICA QUÍMICA EM PLASMAS POLIMERIZANTES
UTILIZANDO-SE DIAGNÓSTICOS ÓPTICOS E ELÉTRICOS"

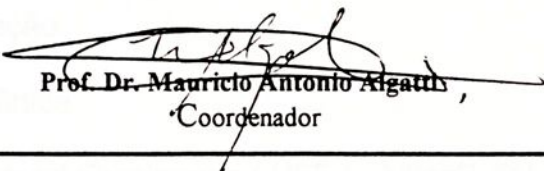
FLÁVIO DE PAULA SANTOS

CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO

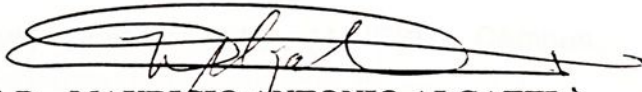
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM FÍSICA"

ESPECIALIDADE: FÍSICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA APLICADA

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. NÉLIA FERREIRA LEITE
INPE/SJC

364

T 555.9...15(043)
S 237e

Março de 1998

364
FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA

DADOS CURRICULARES**FLAVIO DE PAULA SANTOS**

NASCIMENTO	12.1.1964 - RIO DE JANEIRO / RJ
FILIAÇÃO	Maximo Flavio de Paula Santos Terezinha Ramos de Paula Santos
1982/1987	Curso de Graduação Engenharia Mecânica Universidade Federal Fluminense (UFF) - Niterói, RJ
1994/1996	Curso de Graduação Licenciatura em Física Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Guaratinguetá - SP .
1995/1997	Curso de Pós - Graduação em Física de Plasmas, nível de Mestrado, na Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Guaratinguetá - SP



AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível devido a colaboração de pessoas de extrema capacidade humana e profissional, as quais manifesto minha mais sincera gratidão:

ao Prof. Dr. Mauricio Algatti, meu orientador, pela idealização deste trabalho, apoio humano e intelectual, principalmente nos momentos críticos;

ao Prof. Dr. Roberto Honda, pela dedicação e intensa ajuda na realização dos experimentos, bem como no desenvolvimento da sonda retrátil, mecanismo que permitiu maior confiabilidade nos resultados;

ao Prof. Dr. Milton Kayama, pelo auxílio no estudo das sondas de Langmuir;

Aos meus pais, que permitiram, através de seu esforço e apoio, que esta etapa de minha vida fosse possível.

À minha esposa e minha filha, razões do meu sucesso, pelo amor, carinho e compreensão durante todos os momentos.

de Física e Química, em especial, aos técnicos José Benedito Galhardo, Fátima Aparecida Pereira e Tiago Raimundo da Silva, pelo trabalho junto aos equipamentos que utilizei nas experiências;

aos amigos José Roberto Bortoletto, José Carlos Teixeira e Robinson Carlos Teixeira, pela ajuda na obtenção dos dados e pelo projeto e ajuste da sonda retrátil;

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível devido à colaboração de pessoas de extrema capacidade humana e profissional as quais manifesto minha imensa gratidão :

ao Prof. Dr. Maurício Algatti, meu orientador, pela idealização deste trabalho , apoio humano e intelectual, principalmente, nos momentos críticos;

ao Prof. Dr. Roberto Honda, pela dedicação e intensa ajuda na realização dos experimentos, bem como no desenvolvimento da sonda retrátil, mecanismo que permitiu maior confiabilidade nos resultados;

ao Prof. Dr. Milton Kayama, pelo auxílio no estudo das sondas de Langmuir e pela confecção do software SINPRO, que permitiu a análise mais rápida dos dados experimentais;

aos demais professores e funcionários do Departamento de Física e Química, em especial, aos técnicos José Benedito Galhardo, Fátima Aparecida Peixoto e Tiago Raimundo da Silva, pelo trabalho junto aos equipamentos que utilizei nas experiências;

aos amigos José Roberto Bortoletto, José Carlos Teixeira e Robinson Carlos Teixeira, pela ajuda na obtenção dos dados e pelo projeto e ajuste da sonda retrátil;



aos amigos da Pós - Graduação, Ricardo Del Santi,
Onadir, Débora e Marcelo, pelo incentivo e amizade no transcorrer dos
cursos e dos experimentos.

*"Se sonhar um pouco é perigoso, a solução para isso
não é sonhar menos - é sonhar mais"*

Marcel Proust, escritor francês



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	11
Resumo	12
1 INTRODUÇÃO	14
2 POLIMERIZAÇÃO A PLASMA	18
2.1 Aspectos Gerais	18
2.2 Mecanismo de Ablação	22
3 ARRANJO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE DIAGNÓSTICOS	25
3.1 Descargas Elétricas	25
3.2 Técnicas de Diagnóstico	26
3.3 Método da Sonificação	26
3.4 Arranjo Experimental	27
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	28
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	31
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33
Apêndices	35
Abstract	38

"Se sonhar um pouco é perigoso, a solução para isso

não é sonhar menos - é sonhar mais"

Marcel Proust, escritor francês

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	11
Resumo	12
1 INTRODUÇÃO	14
2 POLIMERIZAÇÃO A PLASMA	18
2.1 Aspectos Gerais	18
2.2 Mecanismo de Ablação	22
3 ARRANJO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE DIAGNÓSTICOS.....	25
3.1 Descargas Elétricas	25
3.2 Técnicas de Diagnósticos	29
3.3 Método da Sonda de Langmuir	34
3.4 Arranjo Experimental	39
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES	53
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	61
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
Apêndices	70
<i>Abstract</i>	84
Figura 8 - Componentes do reator: catodo, anodo, porta- substrato, eletrodo de compensação e tubo de alumínio	42
Figura 9 - Sonda de Langmuir Retrátil	43
Figura 10 - Filtro para RF aberto	46
Figura 11 - Eletrodo de compensação	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura baseada em cálculos de densidade de entrelaçamento e concentração de grupos funcionais para um polímero de etileno formado a plasma. Os dados de espectroscopia por infravermelho forneceram informações sobre a estrutura.	19
Figura 2 - Captura de elétrons e outras reações que ocorrem em um reator de processamento a plasma.	21
Figura 3 - Esquema de mecanismo de polimerização a plasma, excitado por descarga luminescente (Glow), evidenciando o processo de ablação.....	24
Figura 4 - Zonas de uma descarga Glow	26
Figura 5 - Esquema de Sonda de Langmuir	34
Figura 6 - Gráfico Tensão x Corrente	36
Figura 7 - Reator de processamento a plasma, em operação com argônio, cuja alimentação foi feita por radiofrequência. Observe que acoplado ao reator estão instrumentos de medida e coleta de dados.....	41
Figura 8 - Componentes do reator : catodo, anodo, porta- substrato, eletrodo de compensação e tubo de alumínio.	42
Figura 9 - Sonda de Langmuir Retrátil.	45
Figura 10 - Filtro para RF aberto	46
Figura 11 - Eletrodo de compensação	47

- Figura 12 - Fotografia da tela do microcomputador exibindo a saída gráfica característica do programa SINPRO, mostrando os resultados I (corrente) x V (tensão), $\ln I$ x V e I^2 x V 49
- Figura 13 - Fotografia da tela do microcomputador evidenciando as distorções provocadas no programa SINPRO pela interferência da radiofrequência no sinal da sonda.....50
- Figura 14 - Diagrama de blocos do aparato experimental..... 50
- Figura 15 - Relação Temperatura Eletrônica x Pressão de um plasma de argônio excitado por RF, utilizando uma potência média de 2 W e com resistência do potenciômetro de 136 K Ω 54
- Figura 16 - Relação Densidade Eletrônica x Pressão de um plasma de argônio excitado por RF, utilizando uma potência média de 2 W e com resistência do potenciômetro de 136 K Ω 55
- Figura 17 - Temperatura Eletrônica x Pressão (a) e Densidade x pressão (b) de um plasma de argônio excitado por RF, utilizando uma potência média de 2 W e com resistência do potenciômetro de 166 K Ω 56
- Figura 18 - Temperatura Eletrônica x Potência (a) e Densidade x Potência (b) de um plasma de argônio excitado por RF, utilizando uma pressão de 1,0 mbar..... 57
- Figura 19 - Temperatura Eletrônica x Potência (a) e Densidade x Potência (b) de um plasma de argônio excitado por RF, utilizando uma pressão de 1,0 mbar..... 58

Figura 20 - Intensidade relativa de radiação luminosa emitida pelo argônio (actinômetro) com comprimento de onda de 430 nm em função da potência acoplada ao reator de processamento a plasma.....60

Figura 21 - Foto do novo reator desenvolvido pelo Grupo de Plasmas.. 63

Tabela 2 - Comparação de valores de Temperatura e Densidade Eletrônicas para plasmas excitados por DC e RF 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos Mecanismos de Crescimento.....	22
Tabela 2 - Comparação de valores de Temperatura e Densidade Eletrônicas para plasmas excitados por DC e RF	59



SANTOS, F. P. *Estudo da cinética química de plasmas polimerizantes utilizando-se diagnósticos ópticos e elétricos*. Guaratinguetá, 1997. 85p. Dissertação (Mestrado em Física) - **UNESP**, Campus de Guaratinguetá.

RESUMO

O controle dos parâmetros da polimerização a plasma é um requisito muito importante na obtenção de reprodutibilidade das propriedades químicas e físicas de filmes finos. Entre estes parâmetros, a temperatura e a densidade eletrônicas são de grande importância pois os diversos processos que levam à fragmentação molecular são originados por colisões eletrônicas elásticas e inelásticas com as espécies químicas no interior da descarga. Portanto, a utilização *in situ* de diagnósticos elétricos e ópticos durante os processos de polimerização a plasma é fundamental para o melhor entendimento das cinética química que ocorrem em cada meio. Neste trabalho foi realizado espectroscopia ótica de emissão actinométrica simultaneamente com a técnica da Sonda de Langmuir pulsada a fim de acompanhar as tendências das populações das diferentes espécies químicas, bem como o comportamento da densidade e temperatura eletrônicas com a pressão do gás e a potência acoplada ao reator de processamento de materiais a plasma. Os resultados dos experimentos levam a concluir que a densidade e temperatura eletrônicas médias estão relacionadas com o comportamento

das tendências do CH , H e C em função da pressão e da potência. Aparentemente os processos inelásticos são eficazes na fragmentação molecular bem como no resfriamento do gás de elétrons livres. Pela mesma razão, conclui-se que os processos elásticos são eficazes no aquecimento do gás de elétrons livres. Os resultados estão também de acordo com o comportamento da densidade eletrônica na descarga. É razoável pressupor que o controle do comportamento eletrônico e sua correlação com as tendências seguidas pelas espécies químicas no plasma é essencial para o entendimento e posterior simulação do processo de polimerização a plasma do benzeno.

Palavras-chave : Sonda de Langmuir, temperatura e densidade eletrônica

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O mundo atual traz consigo uma série de inovações e idéias que tornam o ser humano cada vez mais um elemento da natureza que busca respostas para as mais diversas dúvidas sobre o próprio mundo que o cerca. Neste contexto, o papel da pesquisa científica tem se sobressaído uma vez que tal sede de se descobrir os "porquês" tem atraído centenas de pessoas para esta área.

Uma das áreas que se desenvolveram bastante nos últimos 40 anos foi da pesquisa de novos materiais, em primeira instância para fins bélicos e, posteriormente, como forma de melhorar a vida do ser humano sobre o planeta ou até fora dele. Dentre as técnicas utilizadas na síntese e tratamento de novos materiais destaca-se o *processamento a plasma*. A principal razão do uso do plasma pela indústria, a despeito do alto custo de geração e manutenção, é que se obtém resultados que não podem ser conseguidos por técnicas convencionais ¹⁻⁶.

O termo *Plasma* é utilizado para descrever uma grande variedade de substâncias macroscopicamente neutras, contendo muitos elétrons livres e átomos e moléculas ionizadas interagindo, que exibem um comportamento coletivo devido à presença de forças coulombianas de ação à distância⁷. Dentre suas aplicações no meio industrial está a produção de revestimentos que venham a modificar as características de um material qualquer. Tais revestimentos possuem determinadas

particularidades do gás utilizado, podendo ser formado por estruturas denominadas *Polímeros*^{8,9}.

Em primeira instância os processos de formação de filmes em materiais estavam diretamente relacionados com fenômenos associados às descargas elétricas, existindo, entretanto, pouca atenção em relação às propriedades destes materiais, bem como a análise do processo em si. A partir dos anos 60, a formação de materiais a plasma a partir de atmosferas de compostos orgânicos foi entendida como uma síntese de polímeros, sendo denominada "*Polimerização a Plasma*" quando utilizada na deposição de materiais. Na década seguinte, a atenção voltou-se para o estudo do processo propriamente dito, embora tal fato não despertasse muito interesse no meio acadêmico⁹.

Atualmente, o conceito de polimerização voltou-se para o estudo de processos a nível molecular, baseando-se na variação do tamanho das moléculas e o re-arranjo de átomos durante o processo. Contudo, na polimerização a plasma, a formação da cadeia de compostos - os polímeros - está relacionada a um processo atômico e não molecular, onde as ligações covalentes entre os átomos produzem reações diversas. O estudo destas reações deu origem a métodos como *deposição por vapor químico*, *deposição assistida a vapor iônico*, *deposição através de sputtering*¹⁰⁻¹³, etc.

Em termos da utilização de tais processos nos meios fabris, pode-se citar¹⁰⁻¹³ :

- fabricação de circuitos integrados e outros componentes eletrônicos;

- endurecimento de ferramentas;

- produção de materiais biocompatíveis e embalagens para indústria farmacêutica;

- deposição de revestimentos anticorrosivos;

- produção de cerâmicas supercondutoras;

- produção de novos compostos químicos e novos materiais.

É importante, contudo, frisar que o processo exige que para obter-se uma excelente qualidade do filme ou do material produzidos deve existir um controle rigoroso deste processo de polimerização, o que torna-se difícil face à complexidade do processo.

Para executar o controle do processo faz-se necessário estabelecer uma série de diagnósticos ópticos e elétricos que em concomitância com as teorias de cinética química podem fornecer informações mais precisas sobre as estruturas formadas ou em formação. A compreensão da cinética química, sendo esta dependente dos parâmetros do plasma, é fundamental para o controle e repetitibilidade do processo.

As propriedades físicas e químicas dos filmes dependem essencialmente das estruturas dos mesmos, as quais são determinadas

pelas espécies químicas geradas no interior da descarga, bem como pelos processos de recombinação das mesmas.

No capítulo 2 faz-se uma síntese sobre as características gerais dos polímeros e dos mecanismos de polimerização convencional e a plasma, evidenciando suas diferenças. Ainda neste capítulo, o mecanismo de *Ablação* é apresentado, mostrando sua relação com os parâmetros do processo de polimerização.

No capítulo 3 apresenta-se uma descrição sobre o tipo de descarga elétrica utilizada nas experiências e as técnicas para monitoramento das características do plasma.

Ainda neste capítulo, os equipamentos usados nas experiências são mostrados tanto em suas características individuais quanto na sua função dentro de todo sistema de geração do plasma e de aquisição de dados.

No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais obtidos segundo o que foi desenvolvido no capítulo anterior. Estes dados também são analisados neste capítulo.

No capítulo 5, as conclusões sobre este estudo são apresentadas, além de propostas para trabalhos futuros, incluindo a utilização do reator construído em aço inoxidável cujo projeto foi desenvolvido paralelamente a este trabalho.



CAPÍTULO 2 - POLIMERIZAÇÃO A PLASMA

2.1 - Aspectos Gerais

Polímeros, por definição, são compostos carbônicos formados por vários monômeros compondo uma cadeia repetitiva.

Para obter-se um polímero faz-se necessário o uso de técnicas que, em algumas situações, têm um grau de complexidade relativamente alto. Existem, portanto, inúmeras maneiras de se obter tais compostos e que estão intrinsecamente ligadas às propriedades que são requeridas para cada substância formada.

O processo de polimerização pode ser realizado, basicamente, de duas formas : a convencional ou utilizando o plasma como meio de reação.

No primeiro caso, a produção de filmes poliméricos deve, necessariamente, seguir uma série de etapas ¹⁴⁻¹⁶ :

- a - síntese de um monômero;
- b - polimerização do monômero para formar um polímero ou uma forma intermediária a ser processada posteriormente;
- c - preparação da solução de revestimento;
- d - limpeza e / ou condicionamento da superfície do substrato;
- e - aplicação do revestimento;

f - secagem do revestimento;

g - "cura" do revestimento.

No caso da polimerização a plasma, estes passos (etapas) podem ser suprimidos, uma vez que se usa um gás simples que produz uma cobertura com características de estrutura entrelaçada e ramificada e que pode ser esquematizado do seguinte modo :

material inicial $\xrightarrow{\text{excitação}}$ espécies reativas $\xrightarrow{\text{crescimento}}$ polímero
(monômero)

Os polímeros formados a plasma constituem um filme com características extremamente importantes :

- excelente adesão aos materiais do substrato;
- forte resistência a ataques químicos.

A figura a seguir mostra um exemplo de estrutura de um polímero formado a plasma :

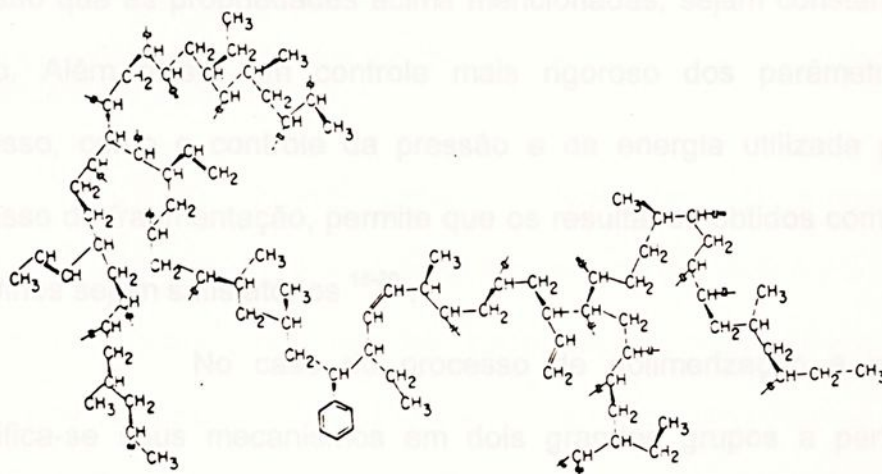


Figura 1 - Estrutura baseada em cálculos de densidade de entrelaçamento e concentração de grupos funcionais para um polímero de etileno formado a plasma. Os dados de espectroscopia por infravermelho forneceram informações sobre a estrutura ¹⁷.

Os dois processos, portanto, possuem particularidades que os distinguem entre si. Enquanto no processo convencional a velocidade da reação é função, principalmente, do tipo de monômero de partida, no processo a plasma outras variáveis, como a energia aplicada, influenciam decisivamente na reação.

As reações químicas que ocorrem sob as condições de plasma são, geralmente, muito complexas e de difícil observação por métodos convencionais. Tais reações, quando da produção de filmes ultra-finos, os dotam de propriedades próprias, como permeabilidade, resistividade e constante dielétrica inalteráveis com o tempo.

É bom lembrar, entretanto, que do ponto de vista técnico é muito difícil preparar um filme perfeito com uma espessura abaixo do valor crítico, ou seja, um valor abaixo do qual não se possa garantir com precisão que as propriedades acima mencionadas, sejam constantes no tempo. Além disso, um controle mais rigoroso dos parâmetros do processo, como o controle da pressão e da energia utilizada para o processo de fragmentação, permite que os resultados obtidos com filmes ultra-finos sejam satisfatórios ¹⁸⁻²⁰.

No caso do processo de polimerização a plasma, classifica-se seus mecanismos em dois grandes grupos a partir das reações de crescimento ¹⁸⁻²⁰:

- polimerização por crescimento em etapas (passos);



- polimerização por crescimento em cadeia :

a - polimerização por adição de radicais livres ou de íons;

b - polimerização por radiação.

A figura a seguir mostra esquematicamente o processo de polimerização, evidenciando a produção e captura de espécies reativas numa câmara (reator) de processamento a plasma.

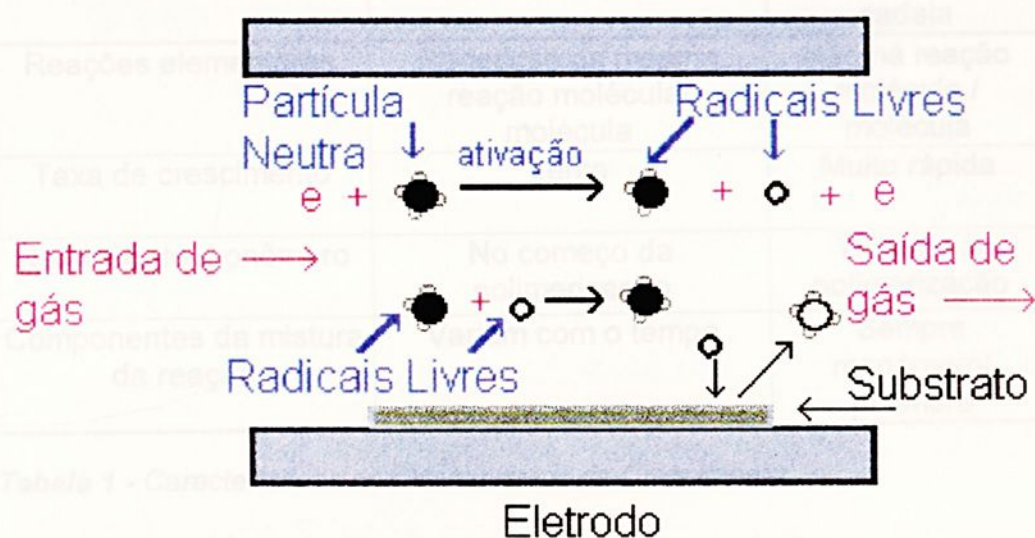


Figura 2 - Captura de elétrons e outras reações que ocorrem em um reator de processamento a plasma.

No primeiro caso, ou seja, na polimerização por crescimento em etapas, o polímero é formado em etapas idênticas, com a mesma reação ocorrendo diversas vezes. Desta forma podemos garantir que todos os reagentes e os produtos possam ser identificados. Isto faz com que os valores de energia utilizados em cada etapa do processo sejam semelhantes.

No segundo caso, uma grande cadeia molecular é formada, no meio reativo, por uma série de passos consecutivos num curtíssimo espaço de tempo.

A seguir encontra-se uma tabela que resume as características dos mecanismos descritos acima.

Característica	Polimerização por crescimento em etapas	Polimerização por crescimento em cadeia
Reações elementares	Repetição da mesma reação molécula/molécula	Não há reação molécula / molécula
Taxa de crescimento	Lenta	Muito rápida
Redução de monômero	No começo da polimerização	Durante a polimerização
Componentes da mistura da reação	Variam com o tempo	Sempre monômero/polímero

Tabela 1 - Características dos Mecanismos de Crescimento.

2.2 - Mecanismo de Ablação

É importante notar que nos processos de polimerização a plasma ou convencional, existe uma intrínseca relação entre a taxa de deposição dos polímeros e o tipo de mecanismo utilizado, determinando assim as características do filme obtido. Além disso, existem outros fatores que podem influenciar no processo de deposição, como ²¹⁻²⁷ :

- a localização da fonte de energia;

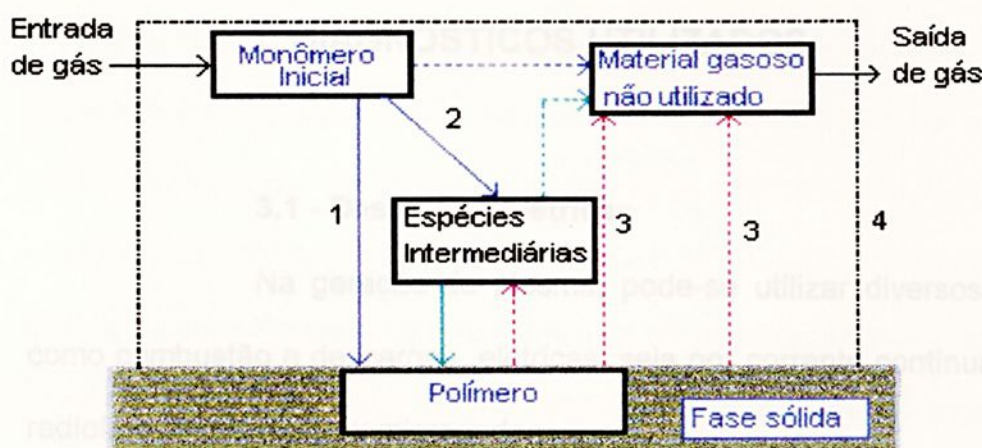
- a geometria do reator (localização dos eletrodos em relação ao ponto de injeção do monômero e em relação ao ponto de deposição sobre o substrato);

- a pressão ambiente;
- a reatividade das espécies químicas.
- a temperatura do substrato.

Muitas reações ocorrem simultaneamente num sistema de polimerização a plasma. Desta forma, não só ocorre deposição neste sistema como pode existir um processo de remoção de material conhecido como *Ablação*. O equilíbrio entre os processos de deposição e ablação é determinado pela tensão aplicada e pelo fluxo de material introduzido no sistema.

Observando a Figura 3, verifica-se que assim que o plasma é gerado forma-se uma mistura entre o monômero original, espécies ionizadas, espécies excitadas, fragmentos e outros componentes que não participam da formação do polímero. Repare que uma das linhas pontilhadas indica a remoção de material por ablação que pode ser ejetado do reator, através do sistema de vácuo, ou retornar à reação.

CAPÍTULO 3 - ARRANJO EXPERIMENTAL



- 1 Polimerização induzida a plasma
- 2 Polimerização a plasma
- 3 Ablação
- 4 Fronteira do plasma

Figura 3 - Esquema do mecanismo de polimerização a plasma, excitado por descarga luminescente (Glow), evidenciando o processo de ablação.

O balanço entre os processos de formação de polímeros e ablação, portanto, depende :

- da natureza química do monômero;
- da natureza do material da parede e dos eletrodos;
- do tipo de substrato;
- das condições de descarga, em especial, da densidade de energia de plasma;
- do fluxo de material para o sistema;
- do processo de fragmentação do monômero.

CAPÍTULO 3 - ARRANJO EXPERIMENTAL E DIAGNÓSTICOS UTILIZADOS

3.1 - Descargas Elétricas

Na geração do plasma, pode-se utilizar diversos meios como combustão e descargas elétricas, seja por corrente contínua (DC), radiofrequência (RF) ou microondas.

No caso de descargas por DC, o custo de aplicação em termos industriais, que requerem cerca de KW ou MW de energia, é da ordem de 10 a 50 cents por watt, ao passo que no caso da utilização de RF, este custo eleva-se até 5 dólares por watt. Em contrapartida, a utilização da radiofrequência permite que o plasma seja mantido através da corrente de deslocamento, eliminando a necessidade de eletrodos em contato com o mesmo. Isto permite, em alguns processos, que o controle de impurezas no produto final seja feito com mais eficiência, além de manter por um tempo maior as condições de confiabilidade, de reprodução de resultados e, enfim, de eficiência do reator de processamento. Entretanto, é importante ressaltar a necessidade de métodos de confinamento do plasma a fim de que outros tipos de impurezas como, por exemplo, material retirado das paredes do reator por processo de *sputtering*, não prejudiquem a eficácia do processo .



Quando a descarga, seja por RF ou DC, produz um intenso brilho ao ionizar o gás, denomina-se descarga "Glow" (Luminescente). Neste fenômeno ocorre a multiplicação de elétrons devido ao aumento de energia dos chamados *elétrons primários*, o que provoca seu movimento através do campo elétrico aplicado, de tal forma que seja capaz de energizar as moléculas do gás, tornando-as instáveis. Posteriormente há emissão de radiação, inclusive na forma luminosa, que está ligada diretamente às características de tensão e corrente da descarga.

A figura 4 a seguir representa esquematicamente as zonas de uma descarga tipo Glow²⁸:

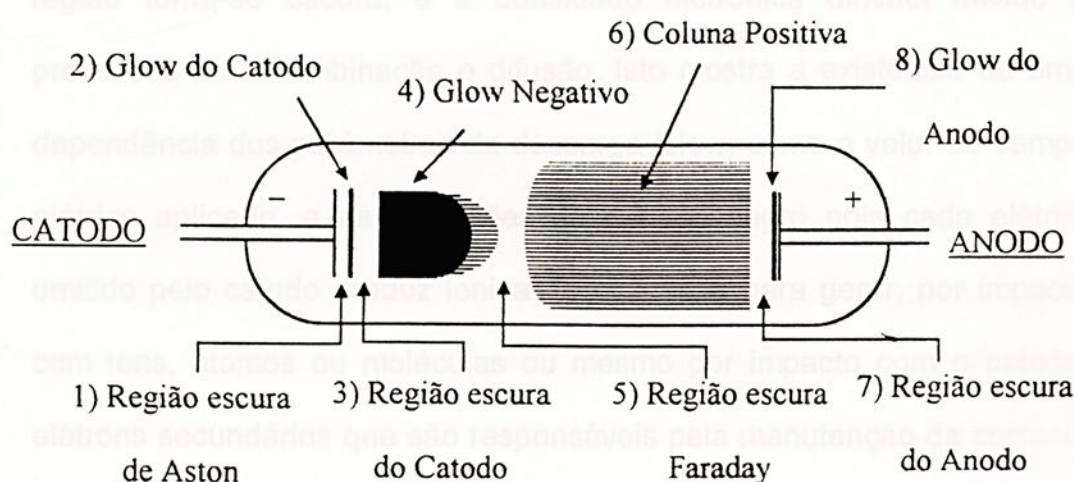


Figura 4 - Zonas de uma descarga Glow

Na região definida como espaço escuro de Aston, os elétrons possuem baixa densidade e/ ou baixa energia e, portanto, tem

baixa probabilidade de excitar o gás. Em contrapartida, na região do "Glow" do catodo a densidade de íons aumenta, provocando o aparecimento de intenso brilho que, em função da pressão ou do tipo de gás utilizado, pode sobrepor-se ao espaço de Aston.

Após o "Glow" do catodo encontra-se uma região denominada espaço escuro do catodo onde o campo elétrico possui uma intensidade moderada, acelerando, desta forma, os elétrons vindos do catodo. Estes, na região conhecida como "Glow" negativo, produzem ionização e grande excitação, provocando intenso brilho.

Na região escura de Faraday, o campo elétrico responsável pela aceleração dos elétrons é pequeno, fato pelo qual a região torna-se escura, e a densidade eletrônica diminui devido a processos de recombinação e difusão. Isto mostra a existência de uma dependência dos parâmetros da descarga Glow, como o valor do campo elétrico aplicado, e as condições do espaço negro pois cada elétron emitido pelo catodo produz ionização suficiente para gerar, por impacto com íons, átomos ou moléculas ou mesmo por impacto com o catodo, elétrons secundários que são responsáveis pela manutenção da corrente elétrica no plasma.

Quando o campo elétrico atinge um valor constante e pequeno, suficiente para manter o grau de ionização do processo, inicia-se a região da coluna positiva onde a característica de um plasma é mais

marcante, ou seja, a densidade de elétrons é aproximadamente igual à densidade de íons gerando uma neutralidade de cargas do processo.

De acordo com a figura anterior, verifica-se que ao reduzirmos a pressão a coluna negativa e o espaço negro de Faraday expandem-se sobre a coluna positiva, que pode inclusive desaparecer.

Outro dado relevante é que a distância entre os eletrodos tem influência sobre o comprimento da coluna positiva tal que se a distância diminui, a coluna positiva também diminui, embora as outras regiões do plasma permaneçam inalteradas.

Na região da coluna negativa, a densidade do plasma é cerca de 10 a 100 vezes maior que na coluna positiva pois os processos de excitação eletrônica são mais freqüentes naquela região devido à grande quantidade de íons presentes, diferentemente das outras regiões onde há predominância de elétrons.

A componente axial de campo elétrico na região de coluna positiva é constante, o que torna parâmetros como densidade de partículas e de corrente e temperatura variando somente radialmente. Esta parte do plasma possui campo elétrico de valor baixo, que indica que a ionização pode ocorrer devido a processos de colisão.

Nas proximidades do anodo podem ocorrer ou não duas regiões conhecidas como região escura do anodo e "Glow" do anodo, sendo dependentes do tipo de gás empregado e das condições da descarga utilizada.



Este tipo de descarga permite fazer um acompanhamento dos processos de fragmentação e deposição pela variação de intensidade da radiação emitida, o que facilita a identificação das possíveis espécies químicas em formação ou formadas pelo plasma.

3.2 - Técnicas de Diagnóstico

Os polímeros a plasma, devido a sua complexibilidade na formação de estruturas, exigem técnicas de caracterização diversas que levem a nortear completamente as características geométricas, físicas e químicas dos filmes depositados. Estas técnicas devem possuir algumas características, a saber ²⁹:

- diagnósticos *in situ*, para verificar o próprio processo de deposição;
- devem selecionar ou identificar as espécies envolvidas;
- devem monitorar os parâmetros de processo, plasma e filme simultaneamente;
- devem ter alta resolução espacial e temporal.

Contudo, uma característica de tais técnicas deve ser fundamental na análise do processo : o fato de interferir ou não no meio reativo. Neste caso, elas são classificadas como *intrusivas* e *não intrusivas*, respectivamente ²⁹⁻³³.

Estas técnicas podem ser agrupadas em dois blocos, diferenciados pelo local onde está sendo feito o controle. Entretanto, é bom salientar que apesar de possuírem características distintas, as técnicas fornecem dados complementares que auxiliam na interpretação dos resultados obtidos. Desta forma, pode-se dividir tais técnicas em :

a - Técnicas de diagnóstico do filme depositado a plasma:

- ESCA ou XPS - Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X;
- Ângulo de Contato;
- Ressonância Magnética Nuclear (NMR);
- Pirólise;
- Análise de Elemento (Elemental);
- Espectroscopia por Infravermelho;
- Microscopia de Transmissão Eletrônica(TEM);

b - Técnicas de diagnóstico do plasma :

- Espectroscopia de emissão Ótica;
- Espectroscopia de massa;
- Fluorescência induzida a laser;
- Sonda de Langmuir.

Cada um dos métodos relacionados anteriormente possui particularidades em relação aos processos e são utilizados de acordo com a característica que se deseja medir.

Neste trabalho procurou-se verificar quais as espécies químicas que estariam presentes durante a reação e que, provavelmente, formariam o filme sobre o substrato. Neste caso, a técnica utilizada nos experimentos foi a da *Espectroscopia Ótica de Emissão Actinométrica*.

A técnica ²⁹⁻³³ consiste na inserção de gases inertes (actinômetros) na descarga, em pequenas quantidades que não alterem as propriedades da mesma, sendo então monitorada a emissão do actinômetro concomitantemente com a emissão de uma espécie que se deseje investigar. Para certas condições, previamente satisfeitas, as intensidades das linhas emitidas pelo actinômetro e pela espécie química apresentam uma relação de proporcionalidade direta com as populações dos mesmos na descarga, possibilitando-se desta feita a determinação quantitativa da população da espécie química de interesse.

A emissão de radiação luminosa ocorre durante a quebra das ligações entre moléculas, na ejeção de elétrons via processo de colisão ou no decaimento de uma espécie química excitada a níveis de energia estáveis. Desta forma pode-se associar a luminescência da reação aos tipos de compostos, isto é, gases que são inseridos no ambiente de reação.



Pode-se, então, assumir que o processo possa ser descrito, esquematicamente, da seguinte forma :



onde e , X , X^* e M representam, respectivamente, elétrons, espécies no estado fundamental de energia, espécies no estado excitado de energia e um terceiro corpo, que pode ser o actinômetro.

No estado fundamental, a intensidade de emissão de X , I_x está relacionada com a concentração de X , N_x , e a concentração de espécies neutras N através da expressão :

$$I_x \propto N_x \eta_x / (1 + N K_q / A_x) \quad (3.2.4)$$

onde η_x representa a eficiência de excitação de X por elétrons de maior energia, K_q e A_x são, respectivamente, o coeficiente de ativação colisional e a probabilidade de transição e emissão espontânea de radiação de X^* . No regime de baixas pressões, assume-se que :

$$I_x \propto N_x \eta_x \quad (3.2.5)$$



De forma similar obtém-se :

$$I_{act} \propto N_{act} \eta_{act} \quad (3.2.6)$$

onde I_{act} é a intensidade de emissão do actinômetro, N_{act} sua respectiva concentração e η_{act} seu coeficiente de eficiência de excitação.

Se as eficiências das espécies emitidas e do actinômetro não são influenciadas pela variação dos parâmetros da descarga, as equações 3.2.5 e 3.2.6 podem ser comparadas, obtendo-se então :

$$I_x / I_{act} \propto N_x / N_{act} \quad (3.2.7)$$

A equação 3.2.7 permite medir concentrações de X pela variação de I_x / I_{act} , supondo que N_{act} seja conhecida ou mantida constante. Contudo, é importante lembrar que a validade desta equação pode ser prejudicada devido a diferenças de seções de choque entre os átomos das espécies emitidas e do actinômetro.

A análise da emissão é feita por um espectrógrafo que consiste basicamente de um jogo de espelhos que direciona o feixe luminoso à grade de difração.

Acoplado ao espectrógrafo, no caso deste trabalho, encontra-se uma fotomultiplicadora, que transforma o sinal luminoso em elétrico e o amplifica a fim de ser codificado e melhor trabalhado posteriormente.

3.3 - Método da Sonda de Langmuir

O método da *Sonda de Langmuir*³⁴⁻³⁷ é um processo do tipo intrusivo onde uma sonda metálica é colocada em contato com o plasma e dele capta algumas informações que possam determinar, por exemplo, a temperatura e densidades médias eletrônicas resultantes dos diversos processos de fragmentação e recombinação na região do plasma.

A figura 5 mostra um esquema em corte de uma sonda de Langmuir produzida no laboratório e utilizada nos experimentos a seguir :

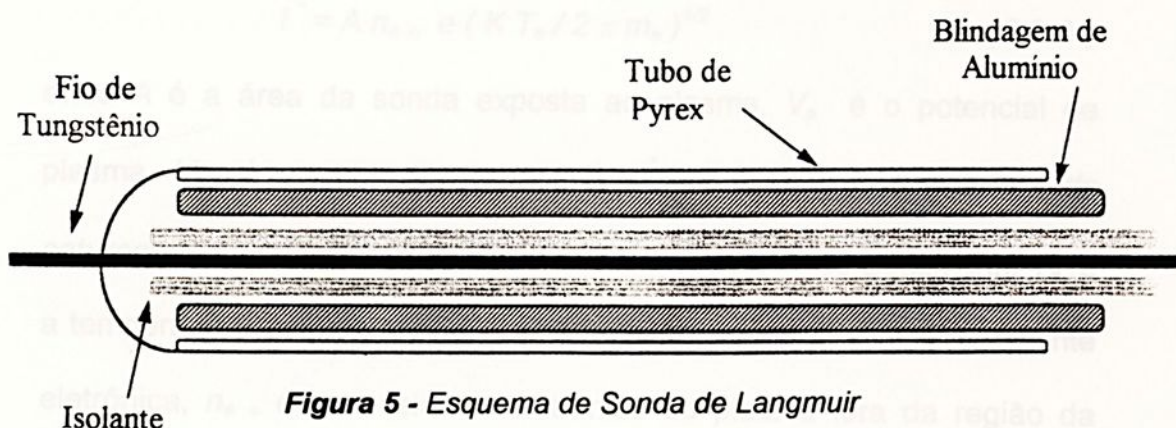


Figura 5 - Esquema de Sonda de Langmuir

O princípio básico de funcionamento da sonda consiste na medida de corrente elétrica, em função do potencial da sonda em relação ao potencial do plasma.

A corrente coletada pela sonda consiste em uma combinação de correntes iônica e eletrônica do plasma e uma corrente

secundária produzida por bombardeamento de íons, elétrons e fótons na sonda .

Em termos quantitativos (ver Apêndice "B") pode-se obter, respectivamente, expressões para *densidade de corrente e corrente de elétrons* :

$$J = e n_e (m_e / 2 \pi K T_e)^{3/2} \int_{(V_p - V_s)}^{\infty} \exp (- m_e v^2 / 2 K T_e) v_x dv_x \quad (3.3.1)$$

$$I_e = I^* \exp [- e (V_p - V_s) / T_e] \quad (3.3.2)$$

$$I^* = A n_{e\infty} e (K T_e / 2 \pi m_e)^{1/2} \quad (3.3.3)$$

onde A é a área da sonda exposta ao plasma, V_p é o potencial de plasma, V_s é o potencial da sonda, I^* é denominada *corrente de saturação*, m_e é a massa do elétron, K é a constante de Boltzmann, T_e é a temperatura eletrônica média, e é a carga do elétron, I_e é a corrente eletrônica, $n_{e\infty}$ é a densidade eletrônica do plasma fora da região da bainha e n_e é a densidade eletrônica do plasma na região da bainha.

Estes elementos podem ser visualizados através do gráfico tensão x corrente mostrado na figura 6 :

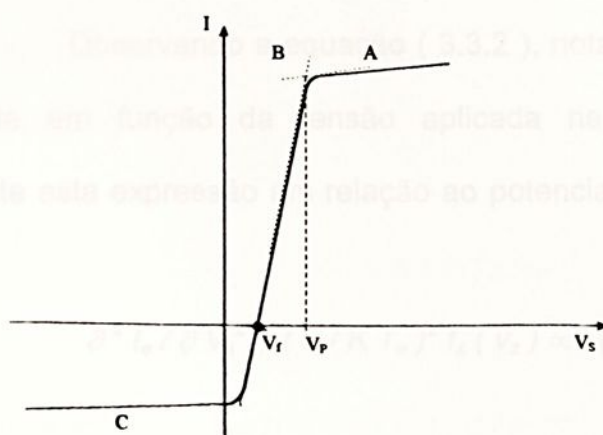


Figura 6 - Gráfico Tensão x Corrente

A partir da análise destas equações e dos dados obtidos, pode-se ter uma boa idéia sobre alguns parâmetros do plasma como temperatura e densidade eletrônicas e potencial de plasma, assumindo que :

- a função distribuição de elétrons seja Maxwelliana;
- a densidade do plasma seja suficientemente alta de forma que a bainha seja pequena em relação às dimensões da sonda;
- a superfície da sonda esteja limpa;
- a emissão de elétrons secundários seja pequena e que o livre caminho médio seja grande em comparação com as dimensões da sonda.

Um outro fator de extrema importância na utilização da sonda de Langmuir é o estudo da distribuição de energia dos elétrons, a partir dos dados de corrente e tensão.

Observando a equação (3.3.2), notamos a dependência da corrente em função da tensão aplicada na sonda. Derivando parcialmente esta expressão em relação ao potencial da sonda, obtém-se :

$$\partial^2 I_e / \partial V_s^2 = (e / K T_e)^2 f_z (v_z) \propto f(\varepsilon) \quad (3.3.4)$$

onde $f_z (v_z)$ é a função distribuição de velocidade do elétron e $f(\varepsilon)$ é a função distribuição de energia deste.

Portanto, a função distribuição de energia está diretamente ligada à variações de corrente e potencial que interferem significativamente com a sonda.

Aplicando a função logaritmo natural à equação (3.3.2) e desenvolvendo-a, tem-se :

$$1 / T_e \propto \Delta \ln I / \Delta V \quad (3.3.5)$$

Portanto a temperatura eletrônica pode ser obtida através do gráfico $\ln I \times V$ pelo cálculo da tangente ao mesmo.

Através das expressões mostradas anteriormente pode-se ter uma noção da corrente eletrônica que passa pela sonda. No entanto, é bom lembrar que a corrente total coletada pela sonda é a soma das correntes iônica e eletrônica. A primeira pode ser avaliada através da

expressão da *corrente de Bohm* ³⁸, considerando que a temperatura eletrônica, neste caso, é maior que a temperatura iônica :

$$I_i^* \approx 0,6 n_{i\infty} e A (K T_e / m_i) \quad (3.3.6)$$

onde m_i é a massa do íon e $n_{i\infty}$ é a densidade de íons fora da região da bacia.

Para o cálculo da densidade de elétrons, pode-se recorrer à expressão (3.3.2) ou à distribuição de Boltzmann ³⁸ :

$$n_e(V) = n_0 \exp [e (V - V_0) / K T_e] \quad (3.3.7)$$

onde n_0 e V_0 são, respectivamente, a densidade e o potencial de plasma na fronteira da bacia, K é a constante de Boltzmann e T_e é a temperatura eletrônica.

Outro fator que pode ser avaliado através das características de tensão e corrente é o denominado *Potencial Flutuante*. Este é definido como o potencial em que a corrente total que a sonda conduz é igual a zero. Isto faz com que exista um balanço entre correntes iônica e eletrônica para a sonda.

Assumindo presentes no plasma somente íons positivos e elétrons e que a temperatura eletrônica é maior que a iônica, pode-se obter a expressão do potencial flutuante :

$$V_f = V_p - (K T_e / e) \ln [(0,6)^{-1} (m_i / 2\pi m_e)^{1/2}] \quad (3.3.8)$$

onde V_f é o potencial flutuante, V_p é o potencial do plasma, K é a constante de Boltzmann, T_e é a temperatura eletrônica, e é a carga do elétron e m_i e m_e são, respectivamente, as massas dos íons e elétrons.

Estes dados combinados podem fornecer parâmetros de controle das características de deposição, bem como dos possíveis produtos formados pelo plasma.

3.4 - Arranjo Experimental

As técnicas para processamento a plasma requerem equipamentos cujo desenvolvimento tecnológico tem um grau elevado de complexidade. Isto ocorre devido às diversas variáveis que influenciam todo o processo e que precisam ser monitoradas corretamente para facilitar e fornecer mais subsídios para etapa de análise destes resultados.

Os reatores que utilizam plasma no processo, por exemplo, de deposição de materiais, trabalham sob condições em que existem em seu interior um número pequeno de partículas, a uma pressão baixíssima, ou seja, existe em seu interior uma atmosfera

rarefeita - vácuo. Além disto o reator deve possuir um sistema de blindagem que permita o confinamento do volume do plasma na região entre os eletrodos de tal forma que possíveis perdas decorrentes da fuga de partículas, resultantes dos diversos processos de excitação e fragmentação molecular, sejam minimizadas.

Existem vários tipos de reatores que se enquadram às exigências dos processos a plasma, dentre os quais podemos citar os que utilizam eletrodos cilíndricos ("placas") e que podem ser refrigerados a água.

Atualmente, os centros de pesquisa por todo o planeta têm utilizado reatores feitos basicamente de metal, em especial, de aço inoxidável não-magnético, em geral da série 300 (304, 316, 316L, etc.).

Tais tipos de reatores possibilitam um tempo médio de utilização maior em relação àqueles construídos em Pyrex, evitando o risco de pequenos acidentes no manuseio, além de poderem acoplar diversos tipos de instrumentos de medida, sem o risco de danificar o reator. A fixação destes instrumentos pode ser feita, desta forma, de um modo mais fácil.

As experiências realizadas neste trabalho envolvem a caracterização do plasma, ponto base para controle dos processos de formação de polímeros e de produção de filmes finos, utilizando atmosferas de gases nobres (argônio e hélio), hidrocarbonetos (acetileno) e compostos aromáticos (benzeno) num reator de placas

paralelas cujo corpo foi confeccionado em Pyrex, como mostrado na figura 7, com diâmetro de 176 mm e altura (comprimento) de 400 mm. Possui entradas laterais para acoplamento de sondas, para monitoramento óptico e para acoplamento de medidores de pressão tipo Pirani e Penning.



Figura 7 - Reator de processamento a plasma, em operação com argônio, cuja alimentação foi feita por radiofrequência. Observe que acoplado ao reator estão instrumentos de medida e coleta de dados.

O catodo, como mostra a figura 8, foi construído em aço inoxidável e o anodo, em cobre, com um porta-substrato feito também de aço inox, todos com diâmetro igual a 55 mm. Esta montagem foi realizada com uma distância entre eletrodos de aproximadamente 30 mm. É

importante ressaltar que o eletrodo superior (catodo) era fixo e possuía um isolamento elétrico feito por um anel de teflon. Já o eletrodo inferior (anodo), apresentado na figura 8, era móvel, o que permitiu a regulação da distância entre os eletrodos.



Figura 8 - Componentes do reator : catodo, anodo, porta- substrato, eletrodo de compensação e tubo de alumínio.

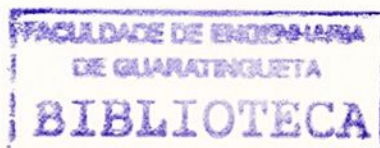
Na parte inferior do reator foram colocadas entradas para injeção de gás, bem como para bombeamento para se efetuar o vácuo do sistema. Este era produzido através de uma bomba mecânica de palhetas rotativas com capacidade de bombeamento de aproximadamente $12 \text{ m}^3/\text{h}$ e uma bomba difusora cuja vazão era de 320 l/min . A bomba difusora era acionada para produzir pressões mais baixas que as produzida pela bomba mecânica, alterando substancialmente o processo de deposição,

pois tornava o ambiente dentro do reator livre de partículas não desejáveis para a reação e aumentava o livre caminho médio das partículas, com consequente aumento do tempo de residência destas no plasma.

O controle de entrada dos gases era feito por válvulas tipo agulha e a pressão era monitorada por medidores tipo Pirani e Penning. No caso deste trabalho, optou-se pelo uso de medidores do tipo Pirani, que foram recobertos, posteriormente, com alumínio devido à forte influência da radiofrequência utilizada no processo.

No interior do reator foi colocado um tubo de alumínio cuja função era de reduzir os depósitos de partículas nas paredes do reator, produzidas durante os processos, facilitando a limpeza deste, além de confinar melhor o plasma, favorecendo o mecanismo de "quebra" das ligações moleculares. É importante ressaltar que todo este material, antes de qualquer experiência, foi devidamente limpo, utilizando como solventes acetona e álcool etílico.

A alimentação do sistema foi feita ora por corrente contínua, ora por radiofrequência (RF), com o intuito de se comparar os resultados obtidos com a teoria. Inicialmente utilizou-se uma fonte de RF operando na frequência de 10 MHz. Posteriormente foi adotada uma outra fonte cuja faixa de potência era de 100 W mas que devido a problemas de "casamento" de impedâncias no sistema só conseguiu-se acoplar cerca de 25 W.



Para fazer a coleta de dados das experiências foram utilizados os métodos de *Espectroscopia Ótica de Emissão Actinométrica* utilizando um monocromador Zeiss PGS2 de dois metros de distância focal, inteiramente automatizado no Laboratório de Plasmas ³⁹, e de *Sonda de Langmuir*.

Esta foi construída com um mecanismo de avanço e recuo controlado por computador, utilizando o programa SONDA4, desenvolvido pelo Grupo de Plasmas. Tal mecanismo possui como principal vantagem a redução da contaminação da sonda pelos polímeros formados durante o processo. Este depósito forma um filme de alta resistência elétrica e dificulta a aquisição de dados pela sonda.

A sonda - batizada por seus construtores de *sonda retrátil* - consiste basicamente de um núcleo metálico envolto por duas bobinas que recebem o pulso elétrico vindo da placa de controle (ver Apêndice "A"), controlada por computador. Estas bobinas, através da ação do campo magnético produzido, acionam a sonda, introduzindo e retirando-a do plasma.

A fim de evitar que o plasma contaminasse a sonda mesmo quando recuada, foi construída uma "janela" de vidro que confinava a sonda, protegendo-a quando não estivesse coletando dados.

A figura 9 mostra uma fotografia da sonda retrátil retirada do reator.

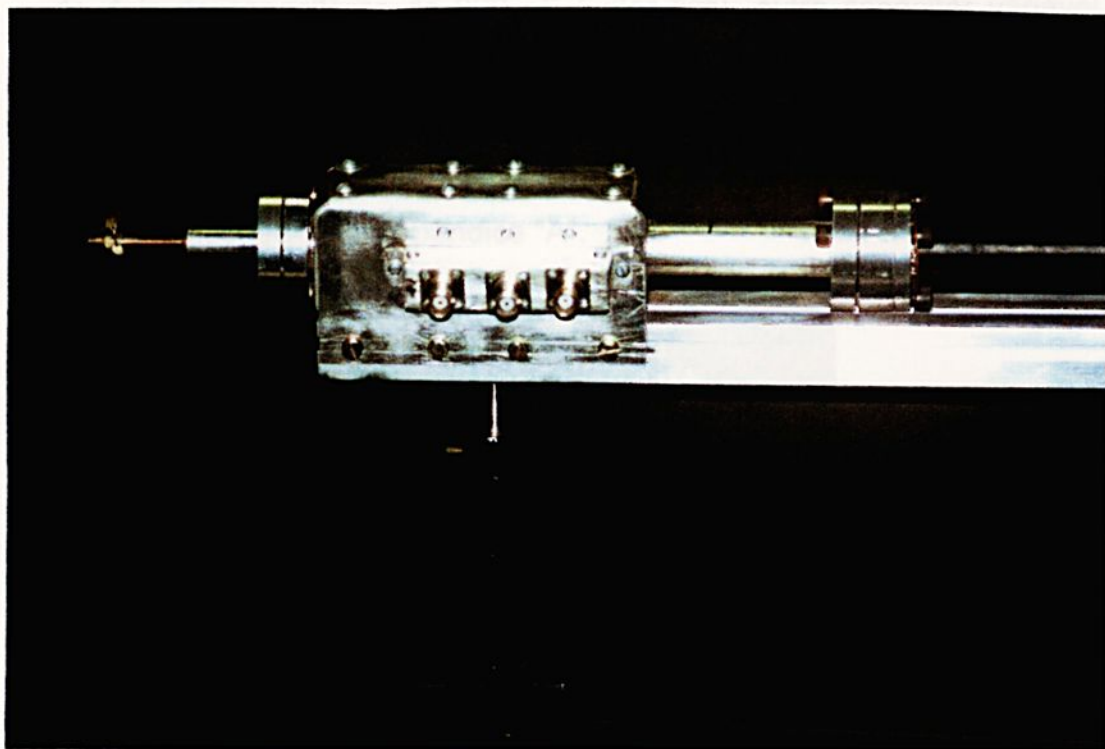


Figura 9 - Sonda de Langmuir Retrátil

Nas experiências realizadas no laboratório, a sonda foi polarizada positivamente a fim de coletar, de acordo com área exposta da sonda ao plasma, o maior número de partículas e que permitisse a avaliação da corrente elétrica gerada pelo plasma. A polarização da sonda foi realizada por uma fonte de tensão auxiliar e um gerador de pulsos triangulares.

Em função da utilização de radiofrequência para produzir o plasma, foi necessário a confecção de um filtro que bloqueasse, em parte, a incômoda presença de "ruídos" que atrapalhavam a análise

correta dos dados obtidos. Este filtro basicamente foi construído a partir de dois de capacitores de 220 pF (valor fixo), outro capacitor variável, ajustado em 17 pF e dois indutores variáveis ajustados para operarem numa faixa de 2,0 a 5,6 μH . A figura 10 mostra o filtro e seu esquema elétrico encontra-se no Apêndice "A".

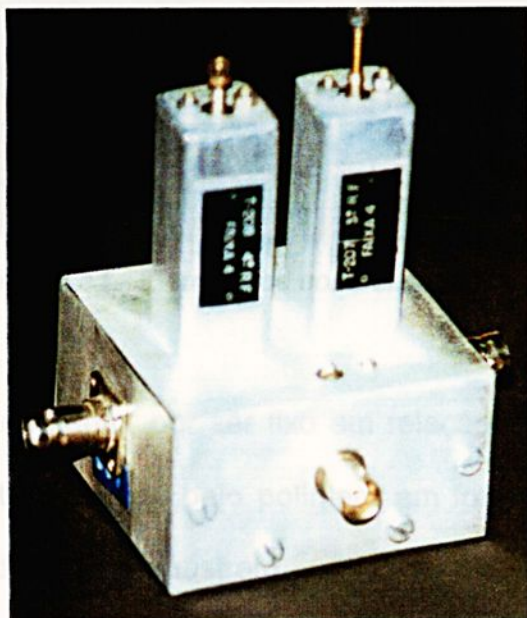


Figura 10 - Filtro para RF

E importante lembrar que a idéia do filtro era de permitir a passagem de sinal DC e bloquear todo sinal devido à RF, fato que não ocorreu na sua plenitude.

Outro artifício necessário à execução da experiência foi a montagem de um *eletrodo de compensação* ⁴⁰ fixo a fim de manter a oscilação do potencial da sonda em consonância com o potencial (flutuante) do plasma. Este eletrodo, disposto no sistema de aquisição conforme mostra a figura 14, parte do princípio que o plasma tem uma

determinada capacitância que pode ser comparável a um outro capacitor (no caso, o próprio eletrodo), previamente determinado através de cálculos. Tal relação entre capacitâncias produz o efeito de compensação. A figura 11 apresenta o eletrodo de compensação.

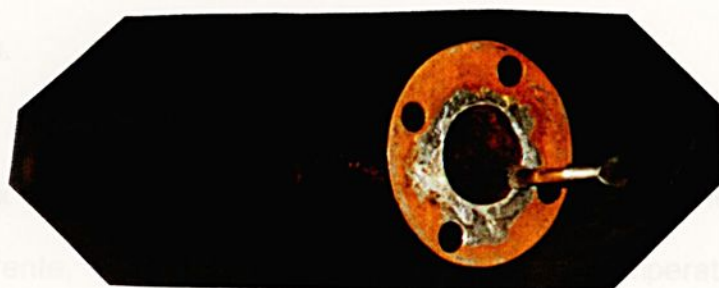


Figura 11 - Eletrodo de compensação

Entretanto, por ser fixo em relação ao reator, o eletrodo era continuamente revestido pelo polímero em formação no plasma, tal qual catodo, anodo e porta-substrato.

Os sinais gerados no reator e, posteriormente, filtrados, bem como os sinais do gerador de pulsos, eram enviados a um outro circuito RC (ver Apêndice "A") que fornecia um valor de resistência variável, regulando o valor de corrente coletado pela sonda.

O circuito descrito estava interligado com um osciloscópio digital de dois canais Tektroniks modelo TD310, 50 MHz e $2,0 \times 10^8$ amostragens/segundo, que realizava uma varredura temporal em torno de $2,5 \mu\text{s}$.

Após serem analisados pelo osciloscópio, os dados eram repassados a um computador Pentium 166 MHz por um programa de aquisição de dados - TDS12 - e armazenados em arquivos ASCII, .DAT . Posteriormente, estes dados eram retrabalhados através de outro software - o programa SINPRO - desenvolvido pelo Prof. Dr. Milton Kayama.

O programa utiliza-se dos arquivos .DAT e plota gráficos tensão x corrente, tensão x logaritmo da corrente e tensão x quadrado da corrente, obtendo resultados diretos de temperatura eletrônica, densidade eletrônica e potencial de plasma, partindo do princípio de que a distribuição é Maxwelliana.

A figura 12 apresenta uma foto da tela do microcomputador executando a saída característica do programa SINPRO.

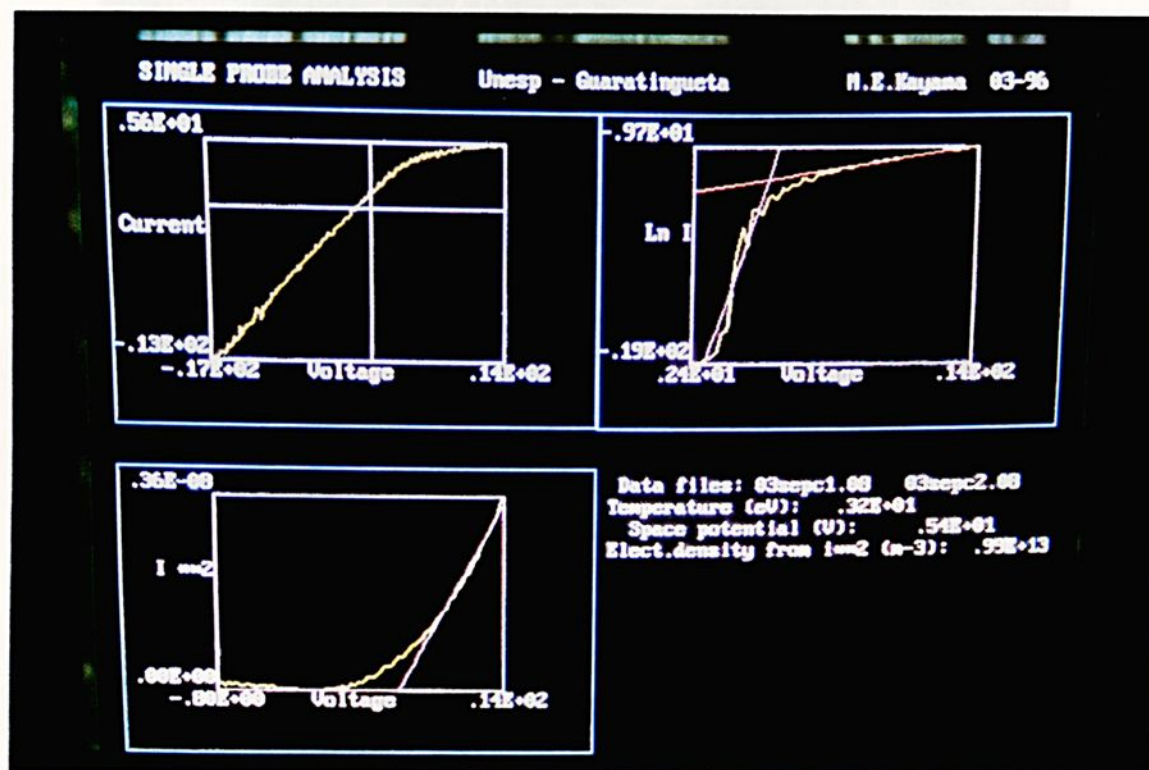


Figura 12 - Fotografia da tela do microcomputador exibindo a saída gráfica característica do programa SINPRO, mostrando os resultados I (corrente) $\times V$ (tensão), $\ln I \times V$ e $I^2 \times V$.

Os resultados obtidos somente se tornaram viáveis a partir da utilização do filtro e do eletrodo de compensação, que possibilitaram uma análise do sinal com uma redução expressiva da distorção provocada pela radiofrequência, como mostra a figura 13.

Os equipamentos para aquisição de dados foram postos dentro de uma sala blindada tipo Gaiola de Faraday a fim de que fossem protegidos da influência da radiofrequência, bem como para facilitar o acesso rápido a todos os equipamentos durante a experiência.

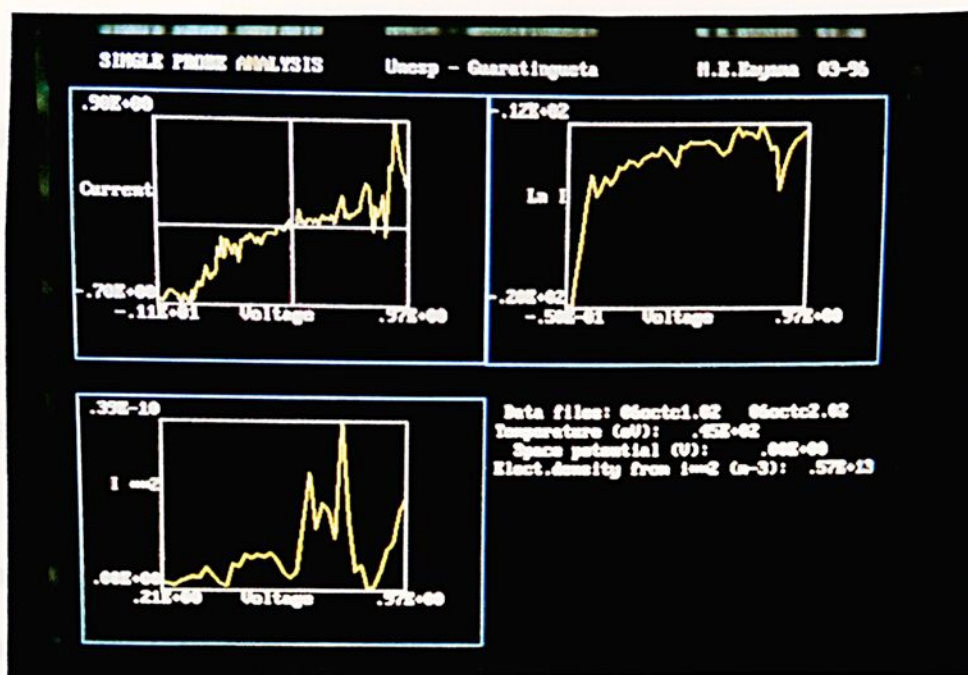


Figura 13 - Fotografia da tela do microcomputador evidenciando as distorções provocadas no programa SINPRO pela interferência da radiofrequência no sinal da sonda.

A seguir, encontra-se um esquema do equipamento utilizado nas experiências:

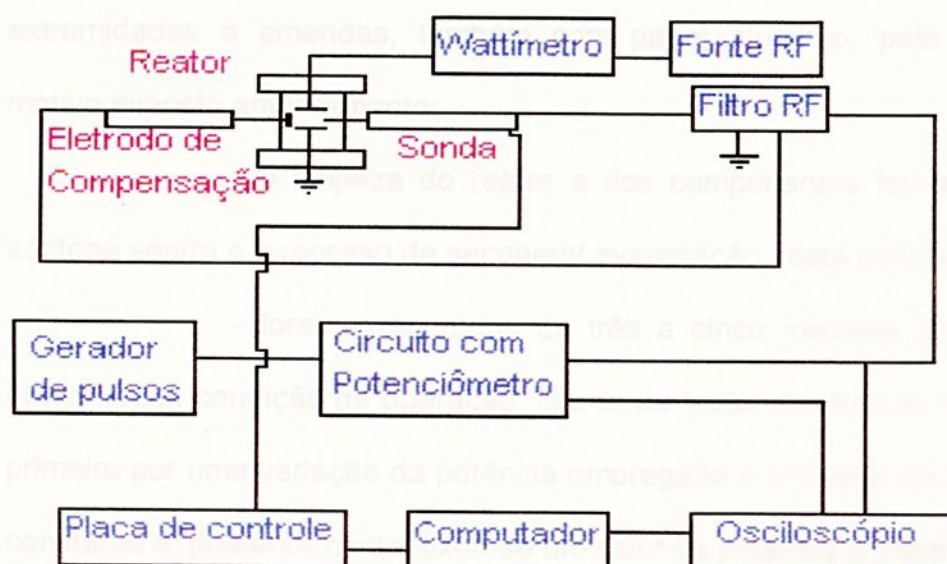


Figura 14 - Diagrama de bloco do aparato experimental.

Para iniciar-se a coleta de dados, foram fixadas algumas etapas :

- o gerador de pulsos foi ajustado para uma tensão da ordem de 15 V, sendo necessário adicionar uma tensão extra de aproximadamente 90 - 100 V, a fim de polarizar corretamente a sonda.

Tais pulsos eram do tipo triangular;

- foi necessário a colocação de capacitores na entrada do osciloscópio a fim de filtrar resquícios de interferência que porventura chegassem através dos cabos ou das linhas de transmissão, como, por exemplo, altas frequências;

- houve a necessidade de recobrir os cabos de aquisição de dados, bem como os de controle da sonda, com papel alumínio, que serviu para melhorar a blindagem contra o sinal de radiofrequência. Os tubos de cobre utilizados como guia dos cabos foram lacrados em suas extremidades e emendas, também com papel alumínio, pelo mesmo motivo exposto anteriormente;

- a limpeza do reator e dos componentes foi feita com acetona sendo o processo de secagem/ evaporação desta natural;

- foram executadas de três a cinco medidas para uma determinada condição de operação, isto é, de teste, sendo que optou-se primeiro por uma variação da potência empregada a um valor de pressão constante e, posteriormente, fixou-se um valor de potência e conseqüente variação da pressão.

Os resultados destes experimentos são mostrados a seguir através de gráficos em que cada ponto é o resultado da análise segundo os procedimentos descritos anteriormente. Observe, também, que algumas medidas foram feitas com descarga DC, o que serviu e servirá de base para correlações entre o tipo de descarga e outros parâmetros do plasma.

A seguir é mostrada uma tabela comparativa entre os valores de densidade e temperatura para os plasmas de um mesmo gás, para descargas DC e RF.

No gráfico da figura 15 apresenta-se a distribuição de temperatura eletrônica em função da pressão. Verifica-se um aumento na temperatura pois, abaixo de 10 eV, os processos de colisões elásticas são predominantes na descarga.

Próximo de 0,5 mbar de pressão o comportamento da temperatura começa a se modificar, indicando a existência de saturação eletrônica ou pelo fato de a livre caminho médio estar diminuindo devido ao aumento do número de partículas presentes na região onde ocorre a reação. Isto faz com que a energia média adquirida pelos elétrons entre colisões seja reduzida, assim como a temperatura média.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

E DISCUSSÕES

A análise dos dados obtidos nos experimentos com argônio e benzeno são mostrados a seguir através de gráficos temperatura eletrônica x pressão, densidade eletrônica x pressão, temperatura eletrônica x potência aplicada e densidade eletrônica x potência aplicada. A seguir é mostrada uma tabela comparativa entre os valores de densidade e temperatura para os plasmas de um mesmo gás, para descargas DC e RF.

No gráfico da figura 15 apresenta-se a distribuição de temperatura eletrônica em função da pressão. Verifica-se um aumento na temperatura pois, abaixo de 10 eV, os processos de colisões elásticas são predominantes na descarga.

Próximo de 0.6 mbar de pressão o comportamento da temperatura começa a se modificar, indicando a existência de saturação eletrônica ou pelo fato de o livre caminho médio estar diminuindo devido ao aumento do número de partículas presentes na região onde ocorre a reação. Isto faz com que a energia média adquirida pelos elétrons entre colisões seja reduzida, assim como a temperatura média.

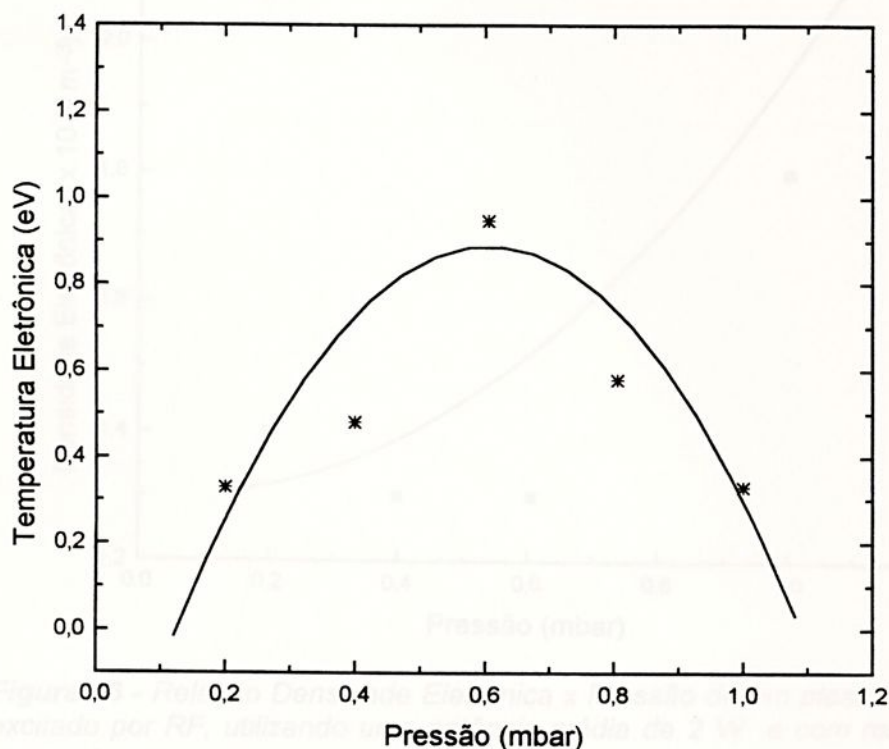


Figura 15 - Relação Temperatura Eletrônica x Pressão de um plasma de argônio excitado por RF, utilizando uma potência média de 2 W e com resistência do potenciômetro de 136 K Ω .

No caso da densidade eletrônica, apresentada na figura 16, observa-se um aumento na quantidade de partículas presentes o que pode indicar que, mesmo com a redução da temperatura, partículas continuam sendo geradas; neste caso, provavelmente, os processos de colisão envolvidos são do tipo inelástico.

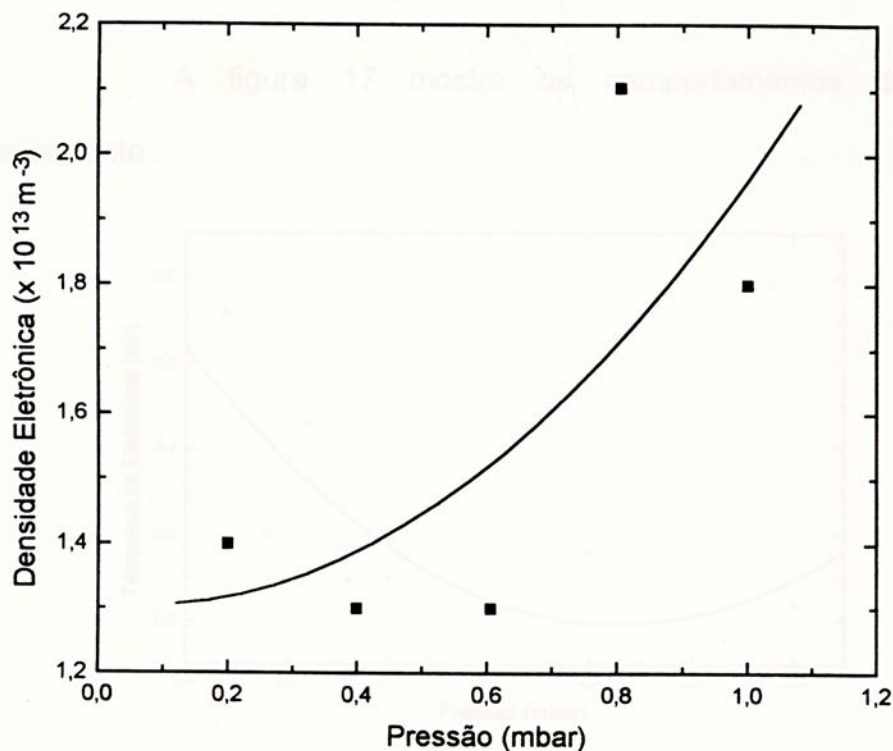


Figura 16 - Relação Densidade Eletrônica x Pressão de um plasma de argônio excitado por RF, utilizando uma potência média de 2 W e com resistência do potenciômetro de 136 K Ω .

Alterando-se o valor da resistência no potenciômetro e utilizando pressões de 0,2 a 3,0 mbar, o comportamento da temperatura e densidade eletrônicas apresenta-se com características inversas, isto é, variam de modo inverso uma em relação à outra. Tais tipos de características também podem ser verificadas na comparação entre as figuras 14 e 15, a partir de 0,6 mbar de pressão. No caso densidade eletrônica a geração de partículas por processos de fragmentação atinge um valor máximo. Isto é um indicativo de que a energia utilizada já não é suficiente para fragmentar um número maior de espécies e o número de colisões inelásticas aumenta devido à redução expressiva do livre caminho médio.

A figura 17 mostra os comportamentos descritos anteriormente.

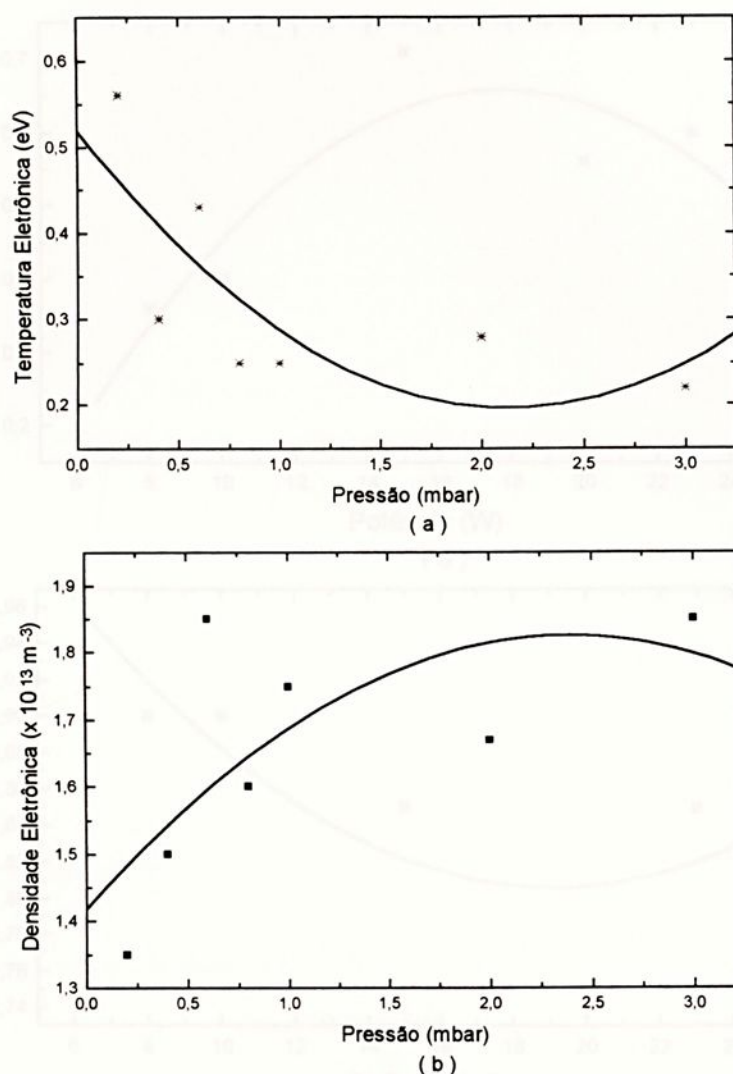


Figura 17- Temperatura Eletrônica x Pressão (a) e Densidade x pressão (b) de um plasma de argônio excitado por RF, utilizando uma potência média de 2 W e com a resistência do potenciômetro de 166 K Ω .

Outro parâmetro que influenciou no comportamento da temperatura e densidade eletrônicas foi a potência aplicada ao plasma, como mostra a figura 18. Observe que em torno de 18 a 20 W de potência aplicada há uma mudança na distribuição das duas

características, o que pode ser indicativo de saturação de energia utilizada pelas espécies químicas durante o processo de fragmentação.

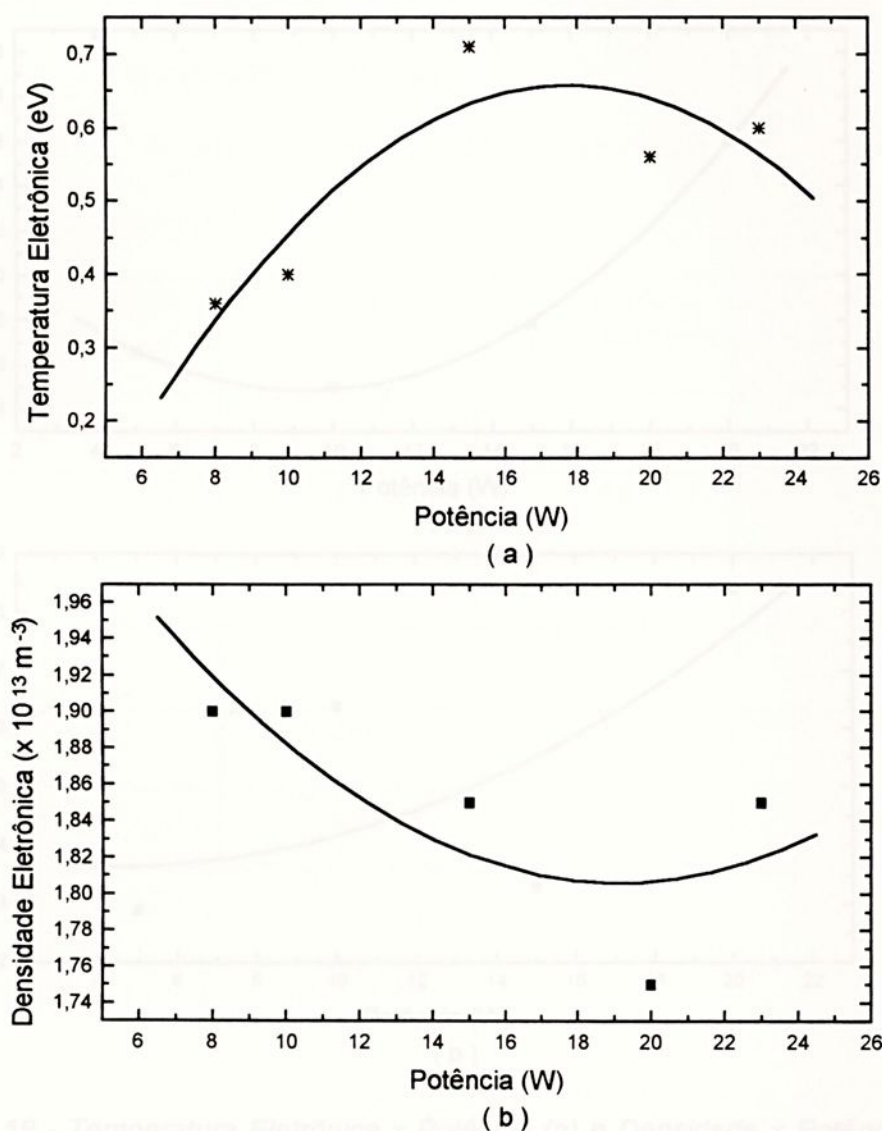


Figura 18 - Temperatura Eletrônica x Potência (a) e Densidade x Potência (b) de um plasma de argônio excitado por RF, utilizando uma pressão de 1,0 mbar.

No caso de compostos orgânicos, como o benzeno, como mostra a figura 19, os processos de recombinação, ionização e

fragmentação podem ser responsáveis pelo aumento de temperatura e densidade eletrônicas ao se elevar os valores de potência aplicada.

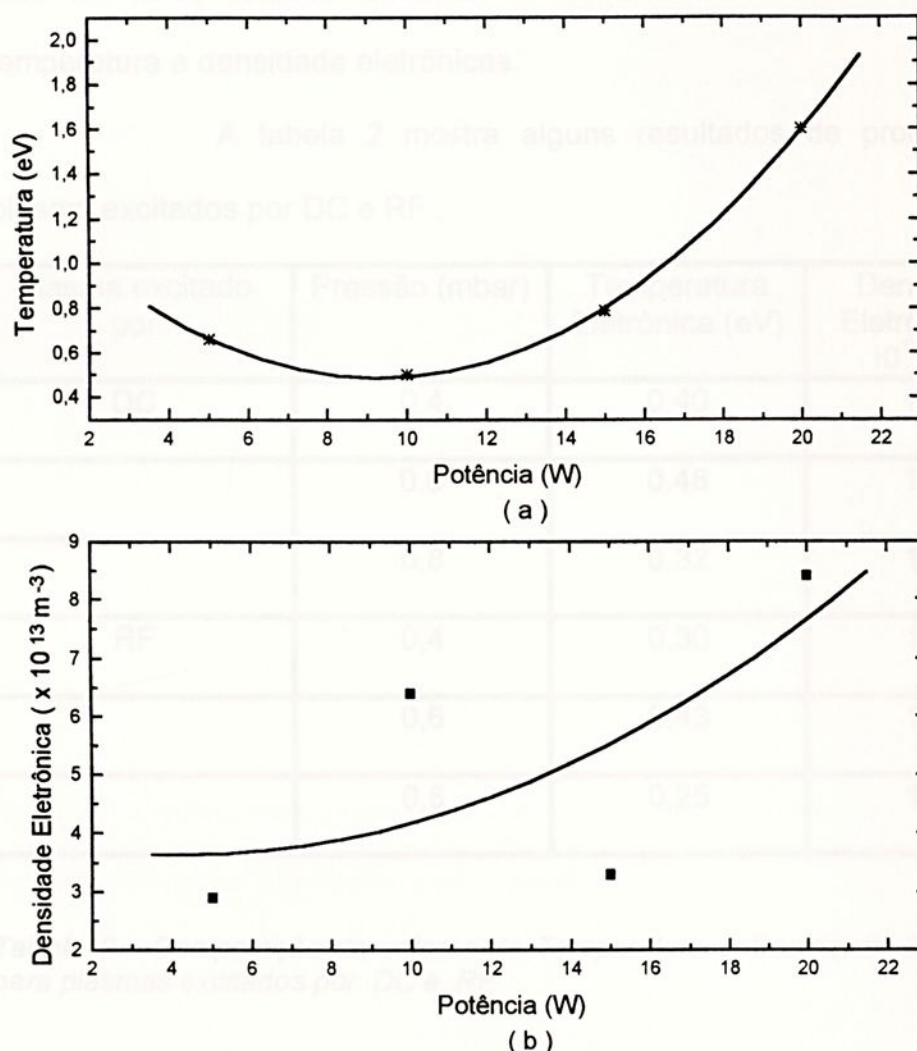


Figura 19 - Temperatura Eletrônica x Potência (a) e Densidade x Potência (b) de um plasma de benzeno excitado por RF, utilizando uma pressão de 0,2 mbar.

Em termos comparativos, os processos utilizando corrente contínua ou radiofrequência produziram resultados próximos; no entanto foi necessário a colocação do filtro de RF, descrito anteriormente,

pois a interferência da radio-frequência no sinal que provém da sonda não permite que se avalie corretamente os dados obtidos. A utilização do filtro melhorou consideravelmente a confiabilidade nos resultados de temperatura e densidade eletrônicas.

A tabela 2 mostra alguns resultados de processos a plasma excitados por DC e RF .

Plasma excitado por	Pressão (mbar)	Temperatura Eletrônica (eV)	Densidade Eletrônica (x 10^{13} m^{-3})
DC	0,4	0,40	1,05
	0,6	0,48	1,80
	0,8	0,32	1,51
RF	0,4	0,30	1,50
	0,6	0,43	1,85
	0,8	0,25	1,60

Tabela 2 - Comparação de valores de Temperatura e Densidade Eletrônicas para plasmas excitados por DC e RF

Além da avaliação feita por meio do método da sonda de Langmuir que proporcionou a obtenção dos resultados mostrados anteriormente, foi realizada a análise actinométrica dos compostos utilizados que, no caso deste experimento, era o benzeno.

Os resultados da análise da intensidade de emissão relativa de radiação do actinômetro em função da potência aplicada, que

segundo a equação (3.2.7) pode fornecer dados sobre as concentrações das espécies formadas durante a reação, são mostrados na figura 20 ⁴¹ :

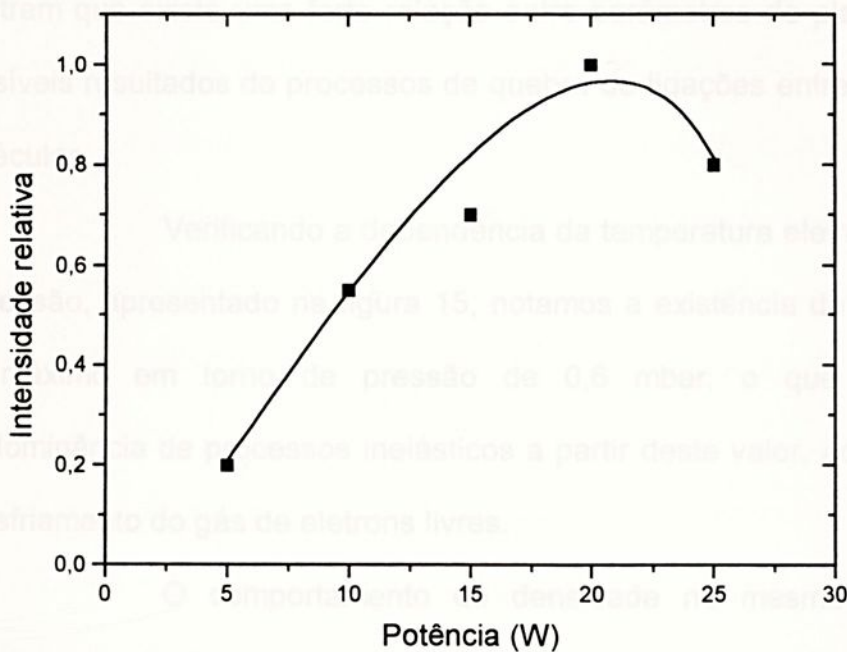


Figura 20 - Intensidade relativa de radiação luminosa emitida pelo argônio (actinômetro) com comprimento de onda de 430 nm em função da potência acoplada ao reator de processamento a plasma.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

As experiências realizadas com argônio e benzeno mostram que existe uma forte relação entre parâmetros do plasma e os possíveis resultados de processos de quebra de ligações entre átomos e moléculas.

Verificando a dependência da temperatura eletrônica com a pressão, apresentado na figura 15, notamos a existência de um ponto de máximo em torno de pressão de 0,6 mbar, o que indica a predominância de processos inelásticos a partir deste valor, acarretando o resfriamento do gás de elétrons livres.

O comportamento da densidade na mesma faixa de pressão mostra que os processos elásticos e inelásticos contribuem na média para um aumento da população eletrônica evidenciando a predominância de processos colisionais com a liberação de elétrons.

No caso dos gráficos da página 56, observa-se que para valores de pressão maiores que 1,5 mbar a densidade de elétrons tende a atingir um valor máximo e a reduzir-se, pois com a diminuição gradativa do livre caminho médio, os elétrons ejetados já não têm energia suficiente para liberar outros elétrons em processos colisionais, nem quebrar mais ligações químicas.

A dependência da temperatura e densidade médias de elétrons com a potência, apresentado na figura 19, mostra um

comportamento similar ao comportamento das respectivas grandezas com a pressão. Entretanto, seria razoável supor que à medida que a potência aplicada atingisse valores cada vez maiores, os valores da energia térmica média fossem igualmente maiores. Contudo devido ao fato da densidade de elétrons aumentar a partir de um determinado valor de potência, provavelmente ocorram os mesmos fenômenos descritos anteriormente, sendo que o "excesso" de energia aplicada, pode ser perdido na forma de radiação eletromagnética, visível ou não, emitida nos processos de relaxação de graus de liberdade, excitados durante as reações químicas.

Diferentemente dos resultados anteriores que utilizavam o argônio, que é um gás não reativo, os gráficos da página 58 mostram que para o processo de polimerização que utiliza compostos orgânicos, como o benzeno, o comportamento de temperatura e densidade de elétrons têm características semelhantes pois os processos de recombinação e novas quebras de ligação propiciam tal efeito. Estes processos de recombinação podem afetar diretamente a deposição do filme, como pode ser visto na figura 19. É claro que não se pode negar a influência do trajeto das partículas (elétrons, íons, radicais e moléculas) que provavelmente possam colidir sob diversos ângulos e que possam produzir novas estruturas poliméricas.

Ressalto que este trabalho procurou demonstrar de um maneira compacta os conceitos de polimerização utilizando o plasma

como meio, tentando confirmar os pressupostos teóricos com experiências, dentro das condições que o equipamento permitia.

Em paralelo a este trabalho desenvolvi em conjunto com demais membros do Grupo de Plasmas o projeto de um novo reator de processamento, todo construído em aço inoxidável, cuja foto é apresentada na figura 21. O projeto ainda não está todo encerrado.

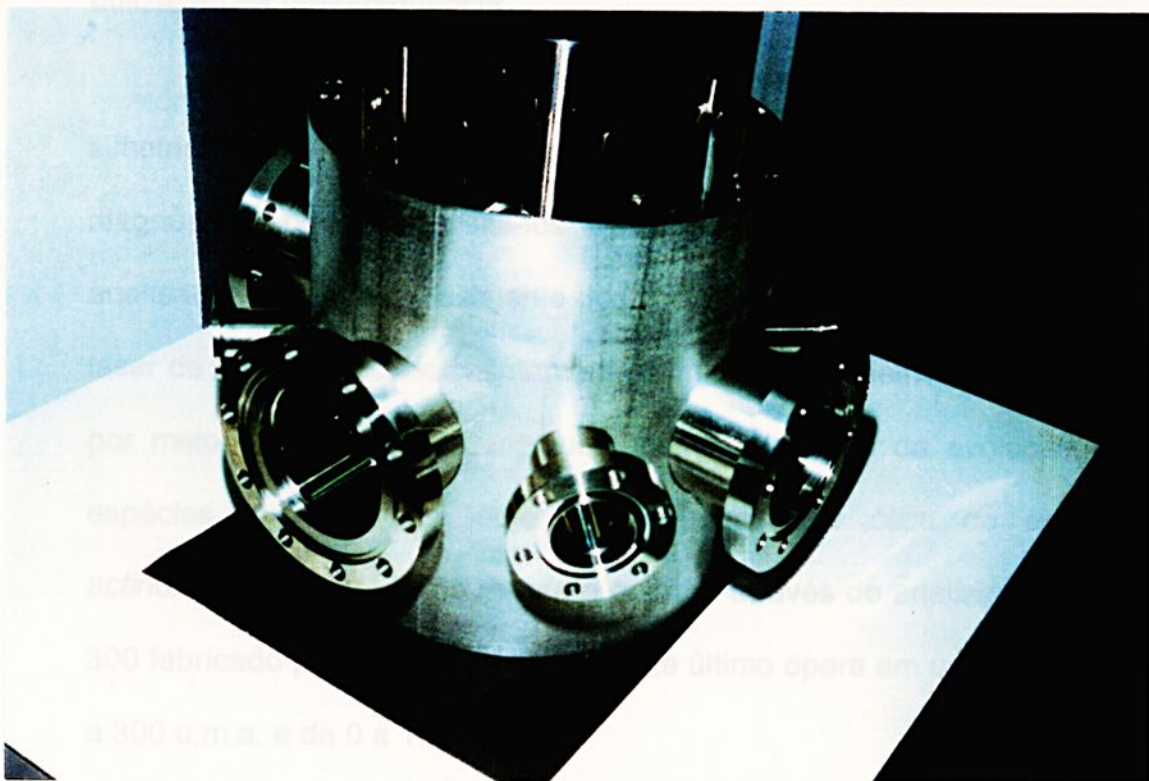


Figura 21 - Foto do novo reator desenvolvido pelo Grupo de Plasmas

A utilização deste tipo de reator permite que se crie com mais facilidade meios de confinar o plasma numa região onde a contaminação deste por impurezas, por exemplo, seja reduzida. Além disso, a fixação de instrumentos de medidas e diagnósticos torna-se mais segura, evitando o risco de dano ao corpo do reator.

Outra vantagem do uso do reator em questão é a possibilidade de se fazer uma blindagem mais eficiente, reduzindo a emissão de radiação para fora do reator, principalmente no caso da utilização de radiofrequência.

O projeto permite que, devido às oito "janelas" colocadas simetricamente entre si, possa-se acoplar vários equipamentos para diagnóstico, podendo utilizá-los simultaneamente. Neste caso, serão analisadas a taxa de crescimento dos filmes por meio de interferometria a laser de *He - Ne*, concomitantemente com a análise elétrica da descarga por meio de sondas de Langmuir, acompanhamento da evolução das espécies químicas por meio de *espectroscopia ótica de emissão actinométrica* e análise de massa e energia através do analisador EQP - 300 fabricado pela empresa HIDEN. Este último opera em uma faixa de 1 a 300 u.m.a. e de 0 a 100 eV.

Portanto, os diagnósticos obtidos neste reator possibilitarão uma melhor compreensão da cinética química desenvolvida nos processos de polimerização a plasma.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SHOHET, J. L. ; *"Plasma-Aided Manufacturing"*; Trans. Plasm. Sci. **19**, 725, (1991).
- 2 D'AGOSTINO, R.; *"Processes of Deposition and Etching in Plasma"*; notas do curso apresentado pelo professor R. D'Agostino, da Universidade de Bari, Itália, no XIII CBRAVIC, I Encontro Latino Americano de Plasmas Frios, IFGW-UNICAMP, 28 e 29 de julho de 1992.
- 3 MANOS, D. M.; FLAMM, D. L.; *"Plasma Etching, an Introduction"*, Academic Press, New York, (1989).
- 4 BUNSHAH, R. F.; *"Critical Issues in Plasma-Assisted Vapor Deposition Processes"*; Trans. Plasm. Sci. **18**, 846, (1990).
- 5 GRAVES, D. B.; *"Plasma Processing"*, IEEE Trans. Plasm. Sci. **22**, 31, (1994).
- 6 GOTTSCHO, R.; *"Plasmas Make Progress"*; Physics World, March 1993, pag. 39.
- 7 BITTENCOURT, J.A.; *"Fundamentals of Plasma Physics"*, co - editada pela FAPESP, (1995).
- 8 SCHRAM, D. C.; VAN DER MULLEN, J. A. M.; VAN DER SANDEN, M. C. M.; *"Plasma Processing and Chemistry"*, Plasm. Phys. Controll. Fus. **36**, Supp. (12)B, B65, (1994).

- 9 YASUDA, H.; *"Plasma Polimerization"*; Academic Press, New York, (1985) e *"Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers"*; edited by Riccardo d'Agostino; Academic Press, New York, (1990).
- 10 OSADA, Y.; TAKASE, M.; Journ. Polym. Sci.: Polym. Chem. **23**, 2425, (1985).
- 11 GITTLEMAN, J. L.; ABELES, B., ROSE, A.; Phys. Rev. Lett. **27**, 19, (1975).
- 12 CRAIGHEAD, H. G.; BARTYNSKI, R.; BUHRMAN, R. A.; WOJCIK L.; and SIEVES J.; Solar Energy Materials, **1**, 105, (1979).
- 13 KASHIWAGI, T.; OKABE, K.; OKITA, K.; Journ. Membr. Sci. **36**, 353, (1988).
- 14 MOTA, R. P.; *"Estudo do Processo de Deposição e das Propriedades Estruturais de Filmes Poliméricos Preparados em Plasmas de C_2H_2 , $C_2H_2-SF_6$ e Hexametildisiloxano"*; Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, (1992).
- 15 YAMAGISHI, F. G.; D. D. GRANGER, D. D.; SHMITZ, A. E.; MILLER, L. J.; Thin Solid Films, **24**, 427, (1981).
- 16 HOLLAGAN, J. R.; WYDEVEN, T.; JOHNSON, C. C.; App. Opt. **13**, 1844, (1974).
- 17 MOROSOFF, N.; *"An introduction to plasma polimerization"*; in *"Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers"*, edited by Riccardo d'Agostino; Academic Press, New York, (1990)."
- 18 Idem a 8



- 19** SCHREIBER, P.; WERTHEIMER, M. R.; WROBEL, A. M.; Thin Solid Films, **72**, 487, (1980).
- 20** INAGAKI, N.; SUZUKI, K; NEJIGAKI, K; Journ. Polym. Sci.: Polym. Lett. **21**, 353, (1983).
- 21** HSIEH, E. J.; SHIMODA, R. Y.; Solid State Electron. **12**, 493, (1969).
- 22** GREGOR, L. V.; IBM Journal; march, (1968).
- 23** HORI, M.; YAMADA, H.; YONEDA, T.; MORITA, S.; HATTORI, S.; Journ. Electrochem. Soc. **134**, 707, (1987).
- 24** HORI, M.; YAMADA, H.; YONEDA, T.; MORITA, S.; HATTORI, S.; Journ. Electrochem. Soc. **135**, 2649, (1988).
- 25** YAMADA, H.; TAMANO, J.; YONEDA, T.; MORITA, S.; HATTORI, S.; Jap. Journ. Appl. Phys. **21**, 768, (1982).
- 26** TIEN, P. K.; SMOLINSKY, G. R.; MARTIN, R. J.; Appl. Opt. **11**, 637, (1972).
- 27** CHEREMISINOFF, N. P.; JOM, jan., 10, (1990).
- 28** CHAPMAN, B.; "Glow Discharge Processes"; New York; John Wiley & Sons, (1980).
- 29** KROESEN, G. M. W.; DE HOOG, F. J.; "In-Situ Diagnostics for Plasma Surface Processing", Appl. Phys. A, **56**, 479, (1993).
- 30** MÖLLER, W.; "Plasma and Surface Modeling of the Deposition of Hydrogenated Carbon Films from Low-Pressure Methane Plasmas", Appl. Phys. A, **56**, 527, (1993).



- 31** COBURN, J. W.; CHEN, M.; *"Optical Emission Spectroscopy of Reactive Plasmas: A Method for Correlating Emission Intensities to Reactive Particle Density"*, Journ. Appl. Phys. **51**, 3134, (1980).
- 32** D'AGOSTINO, R.; CRAMAROSSA, F.; DE BENEDICTIS, S.; FERRARO, G.; *"Spectroscopic Diagnostics of CF₄-O₂ Plasmas During Si and SiO₂ Etching"*, Journ. Appl. Phys. **52**, 1259, (1981).
- 33** D'AGOSTINO, R.; CRAMAROSSA, F.; DE BENEDICTIS, S.; FRACASSI, F.; LÁSKA, L.; MASEK, K.; *"On the Use of Actinometric Emission Spectroscopy in SF₆-O₂ Radiofrequency Discharges: Theoretical and Experimental Analysis"*, Plasm. Chem. Plasm. Process. **5**, 239, (1985).
- 34** DE BENEDICTIS, S.; D'AGOSTINO, R.; CRAMAROSSA, F.; *"Infrared and Visible Emission Analysis of 20% CO-He Radio-Frequency Discharges"*, Journ. Appl. Phys. **56**, 3198, (1984).
- 35** HERSHKOWITZ, N.; *"How Langmuir Probes Work"*, em *"Plasma Diagnostics: Discharge Parameters and Chemistry"*; editado por Orlando Auciello e Daniel Flamm, Academic Press, New York, pag. 113, (1989).
- 36** CHEN, F.; *"Electric Probes"*; em *"Plasma Diagnostic Techniques"*, editado por Richard H. Huddlestone e Stanley L. Leonard, Academic Press, New York, pag. 113, (1965).
- 37** SUDIT, I. D.; WOODS, R. C.; *"A Workstation based Langmuir Probe System for Low-pressure DC Plasmas"*; Rev. Sci. Instrum. **64**, 2440, (1993).

38 OHSAWA, A.; OHUCHI, M.; KUBOTA, T.; *"Improved RF-driven Probe System for RF discharge Plasma Diagnostics"*; Meas. Sci. Technol. **2**, 801, (1991).

39 TEIXEIRA, J. C.; *"Estudo de Plasmas Polimerizantes por espectroscopia Óptica de Emissão Actinométrica"*; Tese de Mestrado a ser apresentada junto ao Curso de Pós-Graduação em Física de Plasmas, da UNESP, Campus de Guaratinguetá, Março de 1996.

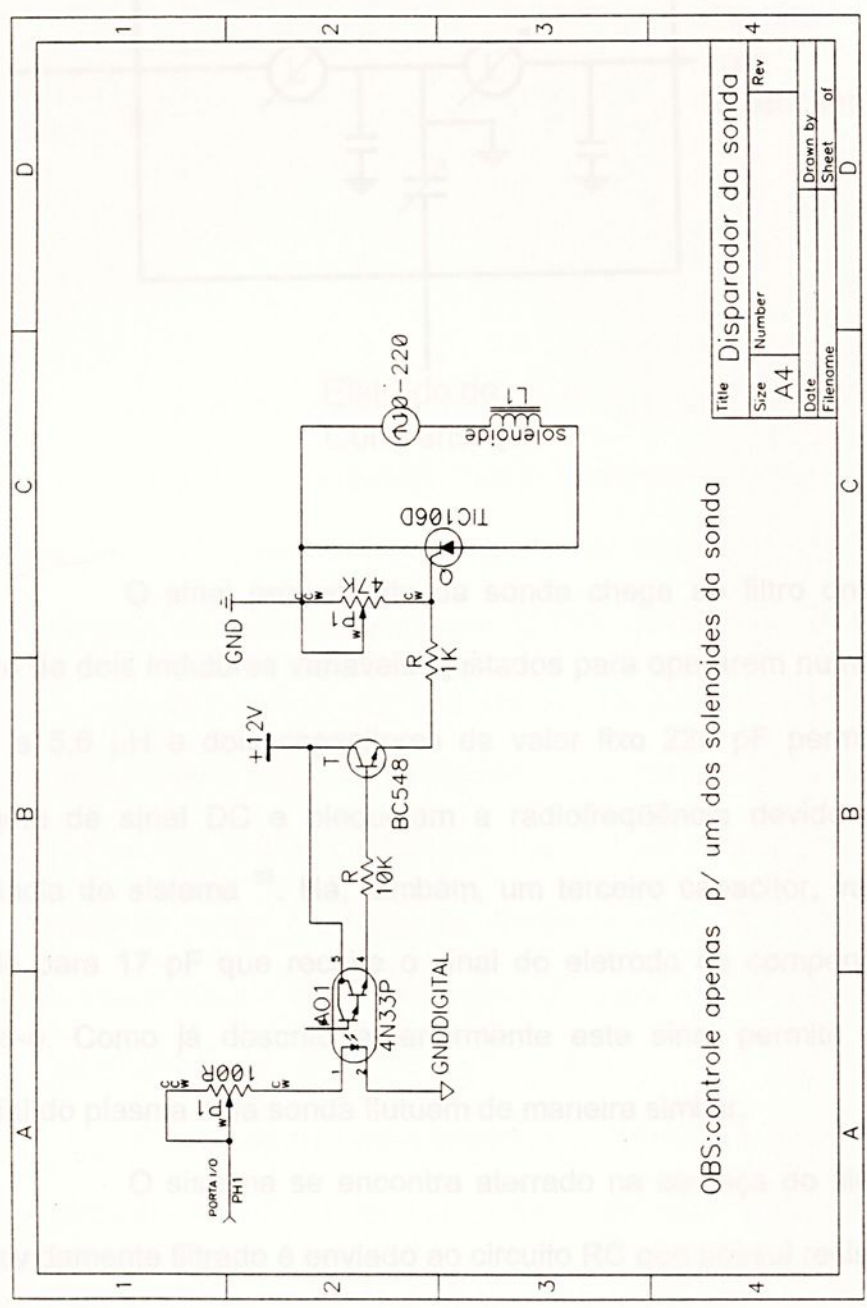
40 CHATTERTON, P. A.; REES, J. A.; WU, W. L.; AL-ASSADI, K.; *"A self compensating Langmuir probe for use in rf (13.56 MHz) plasma systems"*, Vacuum, **42**, 489, (1991).

41 SANTOS, D.C.R.; SANTOS, F.P.; MOTA, R.P.; HONDA, R.Y.; ALGATTI, M.A.; *"Optical and eletrical diagnostics measurements of plasmas generated in aromatic compounds"*, Surface & Coatings Technology, 686, (1997).



APÊNDICE "A"

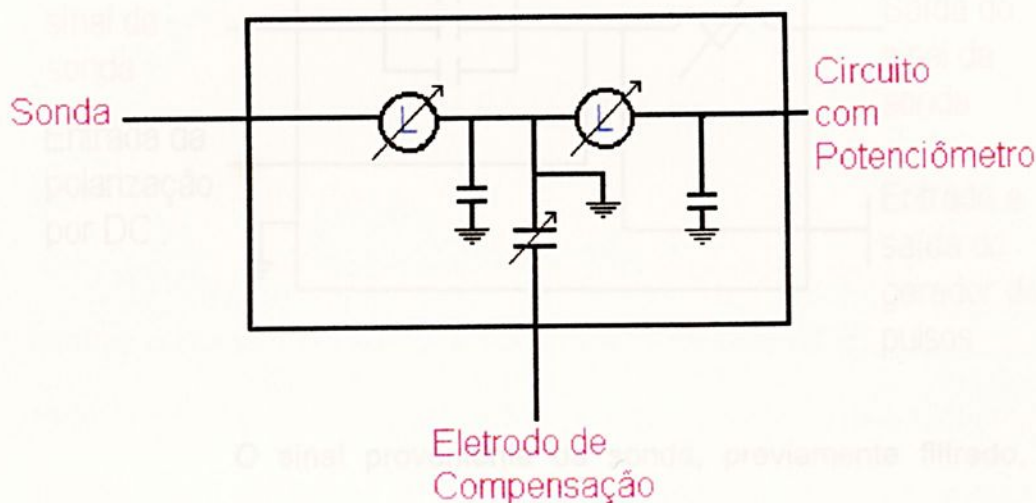
CIRCUITO DE ACIONAMENTO DA Sonda



OBS: controle apenas p/ um dos solenóides da sonda

Title		Disparador da sonda	
Size	Number	Rev	
A4			
Date	Drawn by	Sheet	of
	Filename		

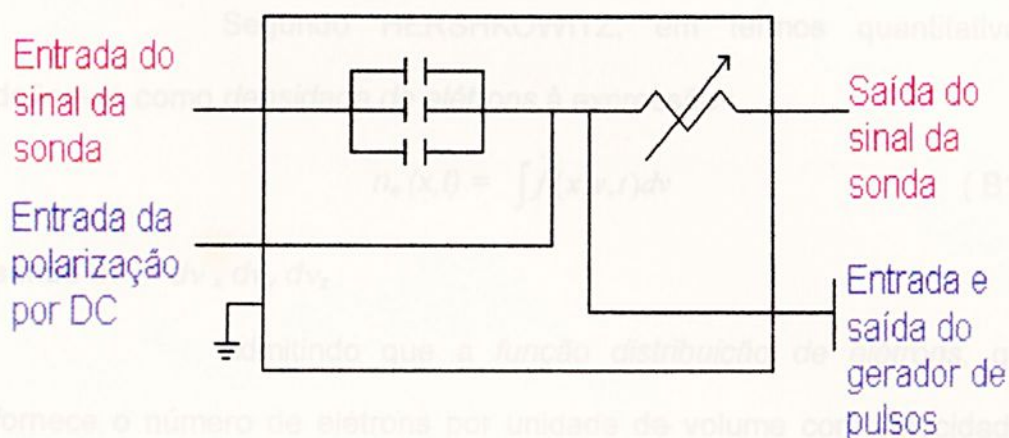
ESQUEMA ELÉTRICO DO FILTRO DE RF



O sinal proveniente da sonda chega ao filtro onde um conjunto de dois indutores variáveis ajustados para operarem numa faixa de 2,0 a 5,6 μH e dois capacitores de valor fixo 220 pF permitem a passagem de sinal DC e bloqueiam a radiofrequência devido à alta impedância do sistema ³⁹. Há, também, um terceiro capacitor, variável, ajustado para 17 pF que recebe o sinal do eletrodo de compensação, filtrando-o. Como já descrito anteriormente este sinal permite que o potencial do plasma e da sonda flutuem de maneira similar.

O sistema se encontra aterrado na carcaça do filtro e o sinal devidamente filtrado é enviado ao circuito RC que possui resistência variável.

ESQUEMA ELÉTRICO DO CIRCUITO RC



O sinal proveniente da sonda, previamente filtrado, é inserido no circuito RC, sofrendo nova filtragem através de três capacitores de 1 pF. Posteriormente este sinal atravessa um resistor variável, que pode trabalhar numa faixa de $2,8 \, \Omega$ a $222,8 \, K\Omega$, onde pode-se avaliar o valor da corrente coletada pela sonda. Isto é possível pois o sinal após atravessar o resistor é enviado ao osciloscópio, no qual pode-se visualizar na tela deste a diferença entre os sinais do gerador de pulsos e o sinal da sonda. Os dados de tensão e o valor de resistência do circuito RC são enviados ao microcomputador para serem processados no programa SINPRO.

Existe, ainda, uma entrada para polarização DC adicional caso a produzida pelo gerador de pulsos não seja suficiente para provocar uma diferença de potencial visível no osciloscópio.

APÊNDICE "B"

Segundo HERSHKOWITZ, em termos quantitativos, define-se como *densidade de elétrons* a expressão :

$$n_e(x,t) = \int f(x,v,t) dv \quad (B1)$$

sendo $dv = dv_x dv_y dv_z$

Admitindo que a *função distribuição de elétrons*, que fornece o número de elétrons por unidade de volume com velocidades entre v e $v + dv$ em uma posição x e em um tempo t , seja isotrópica e explicitando a densidade em termos de coordenadas esféricas, temos :

$$n_e = 4\pi (2/m_e^3)^{1/2} \int f(\varepsilon) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (B2)$$

onde m_e é a massa do elétron e ε é energia cinética deste.

Supondo que a função distribuição seja Maxwelliana, a equação transforma-se em :

$$f(x, v, t) = n_e (m_e / 2\pi K T_e)^{3/2} \exp(-m_e v^2 / 2 K T_e) \quad (B3)$$

onde K é a constante de Boltzmann e T_e é a temperatura eletrônica média.

Neste ponto faz-se necessário definir a *densidade de corrente* J :

$$J = I_e / A \quad (B4)$$

onde I é a corrente e A , a área da sonda exposta ao plasma.

De uma forma mais genérica :

$$J = e \int f(x, v, t) v_z dv_z \quad (\text{B } 5)$$

$$J = e \int n_e (m_e / 2\pi K T_e)^{3/2} \exp(-m_e v^2 / 2 K T_e) v_z dv_z \quad (\text{B } 6)$$

Como a densidade de corrente está relacionada com o potencial da sonda temos :

$$J(V_{\text{sonda}}) = e n_e (m_e / 2\pi K T_e)^{3/2} \int_{v_{\min}}^{\infty} \exp(-m_e v^2 / 2 K T_e) v_z dv_z \quad (\text{B } 7)$$

$$v_{\min} = [2 e (V_p - V_s) / m]^{1/2} \quad (\text{B } 8)$$

$$I_e = I^* \exp[-e (V_p - V_s) / K T_e] \quad (\text{B } 9)$$

$$I^* = A n_{e\infty} e (K T_e / 2\pi m_e)^{1/2} \quad (\text{B } 10)$$

onde A é a área da sonda exposta ao plasma, V_p é o potencial de plasma, V_s é o potencial da sonda, I^* é denominada *corrente de saturação*, m_e é a massa do elétron, K é a constante de Boltzmann, T_e é a temperatura eletrônica média, e é a carga do elétron, I_e é a corrente eletrônica, $n_{e\infty}$ é a densidade eletrônica do plasma fora da região da bainha e n_e é a densidade eletrônica do plasma na região da bainha.

Observando as expressões anteriores, nota-se a dependência da corrente em função da tensão aplicada na sonda.

Derivando parcialmente a expressão da corrente eletrônica em relação ao potencial da sonda, tem-se :

$$\partial I_e / \partial V_s = (e / K T_e) I^* \exp [-e (V_p - V_s) / K T_e] \quad (\text{B } 11)$$

Mas :

$$I^* \exp [-e (V_p - V_s) / K T_e] = I_e \quad (\text{B } 12)$$

Logo :

$$\partial I_e / \partial V_s = (e / K T_e) I_e = (e / K T_e) f_z(v_z) \propto f(\varepsilon) \quad (\text{B } 13)$$

Derivando novamente :

$$\partial^2 I_e / \partial V_s^2 = (e / K T_e)^2 f_z(v_z) \propto f(\varepsilon) \quad (\text{B } 14)$$

Portanto, a função distribuição de energia está diretamente ligada à variações de corrente e potencial que interfere objetivamente com a sonda. Como a energia da partícula é, também, de natureza térmica, pode-se determinar a temperatura média dos elétrons aplicando a função logaritmo natural à equação (B9) :

$$\ln I_e = \ln \{ I^* \exp [-e (V_p - V_s) / K T_e] \} \quad (\text{B } 15)$$

$$\ln I_e = \ln I^* + \ln \{ \exp [-e (V_p - V_s) / K T_e] \} \quad (\text{B } 16)$$

$$\ln I_e - \ln I^* = \ln \{ \exp [-e (V_p - V_s) / K T_e] \} \quad (\text{B } 17)$$

$$T_e = e (V_s - V_p) / K (\ln I_e - \ln I^*) \quad (\text{B } 18)$$

$$T_e^{-1} = K (\ln I_e - \ln I^*) / e (V_s - V_p) = K \Delta \ln I / e \Delta V \quad (\text{B } 19)$$

potencial em que a corrente total que a sonda conduz é igual a zero. Isto

faz com que exista um $T_e^{-1} \propto \Delta \ln I / \Delta V$ antes iônica e eletrônica (B20)

sonda. Este resultado pode ser obtido através do gráfico $\ln I \times V$ pelo cálculo da tangente a este gráfico.

Através das expressões mostradas anteriormente pode-se ter uma noção da corrente eletrônica que passa pela sonda. No entanto, é bom lembrar que a corrente total coletada pela sonda é a soma das correntes iônica e eletrônica. A primeira pode ser avaliada através da expressão da *corrente de Bohm*, considerando que a temperatura eletrônica, neste caso, é maior que a temperatura iônica :

onde V_0 é o potencial flutuante.

$$I_i^* \approx 0,6 n_{i\infty} e A (K T_e / m_i)^{1/2} \quad (\text{B21})$$

onde m_i é a massa do íon e $n_{i\infty}$ é a densidade de íons.

Para o cálculo da densidade de elétrons, pode-se recorrer à equação (B10) ou à distribuição de Boltzmann :

$$n_e(V) = n_0 \exp [e (V - V_0) / K T_e] \quad (\text{B22})$$

onde n_0 e V_0 são , respectivamente, a densidade e o potencial de plasma na extremidade da bainha.

Outro ponto que pode ser avaliado através das características de tensão e corrente é denominado *Potencial Flutuante*. Este é definido como o

potencial em que a corrente total que a sonda conduz é igual a zero. Isto faz com que exista um balanço entre correntes iônica e eletrônica na sonda.

Assumindo presentes no plasma somente íons e elétrons e que a temperatura eletrônica é maior que a iônica, tem-se :

$$I_e = I_i^* \quad (B23)$$

$$n_{e\infty} (K T_e / 2\pi m_e)^{1/2} \exp[- e (V_p - V_f) / K T_e] = 0,6 n_{i\infty} (K T_e / m_i)^{1/2} \quad (B24)$$

onde V_f é o potencial flutuante.

Escrevendo de uma outra forma obtemos:

$$V_f = V_p - (K T_e / e) \ln [(0.6)^{-1} (m_i / 2\pi m_e)^{1/2}] \quad (B25)$$

APÊNDICE "C"

D.C.R. Santos, R.P. Santos, R.P. Lima, R.Y. Honda, M.A. Abreu*

UNIFESP-USP, Centro de Desenvolvimento de Materiais e Superfícies, Av. 2400-000, São Carlos, SP, Brasil

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

Introdução

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

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

semiconductive membranes, anti-reflective processing coatings, biocompatible materials and many more [6-10].

In this paper, the electrical and optical behaviour of a dc excited hexamer plasma was studied. Electron density and temperature were measured using pulsed Langmuir probe technique [11]. A simultaneous optical interferometry using acousto-optic optical emission spectroscopy was carried out [12,13]. These measurements allowed us to correlate the electrical and optical properties of the discharge in order to understand the kinetics of the polymerization process. The polymeric film obtained presented a dielectric constant with a resonance around 2.5 kHz.

2. Experimento

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 1.2 m³/h. Before starting each experi-

*Corresponding author. Tel.: +55 (51) 33206191, fax: +55 (51) 33212406, e-mail: rps@ufes.br





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 $+100 \text{ V}$ 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 the experiment was provided with a computer-controlled

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 $+100 \text{ V}$ 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.

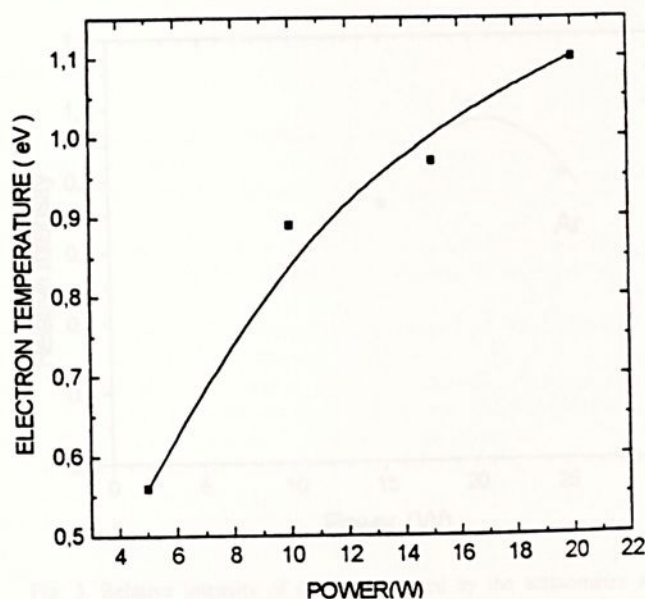


Fig. 1. Electron temperature dependence on electric power coupled to the plasma chamber for a dc-excited benzene plasma.

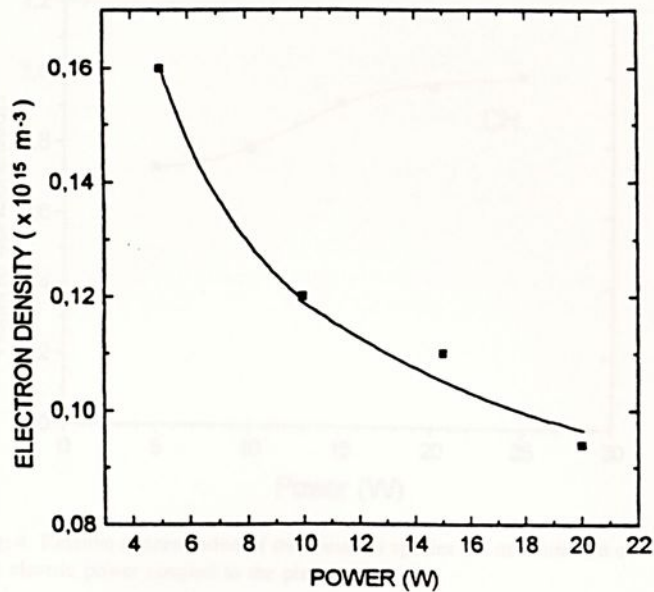


Fig. 2. Electron density dependence on electric power coupled to the plasma chamber for a dc-excited benzene plasma.

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

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

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

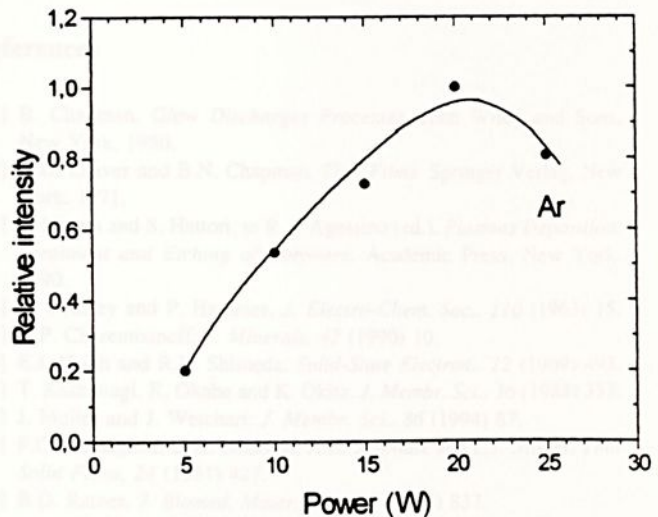


Fig. 3. Relative intensity of the light emitted by the actinometer Ar at 430.0 nm as a function of the electric power coupled to the plasma chamber.

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

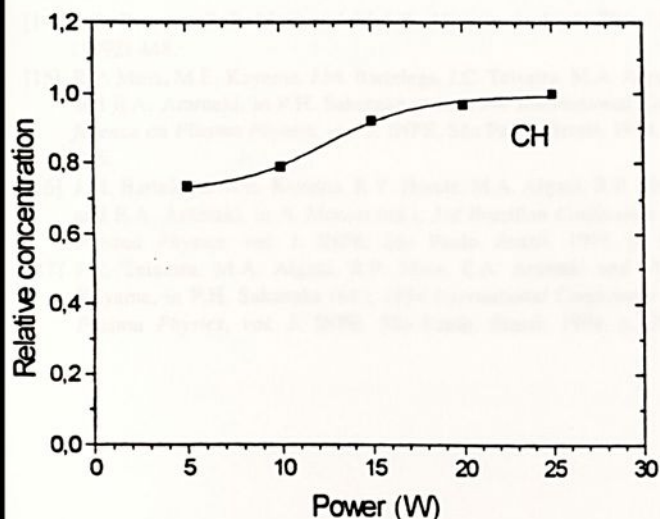


Fig. 4. Relative concentration of the chemical species CH as a function of the electric power coupled to the plasma chamber.

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

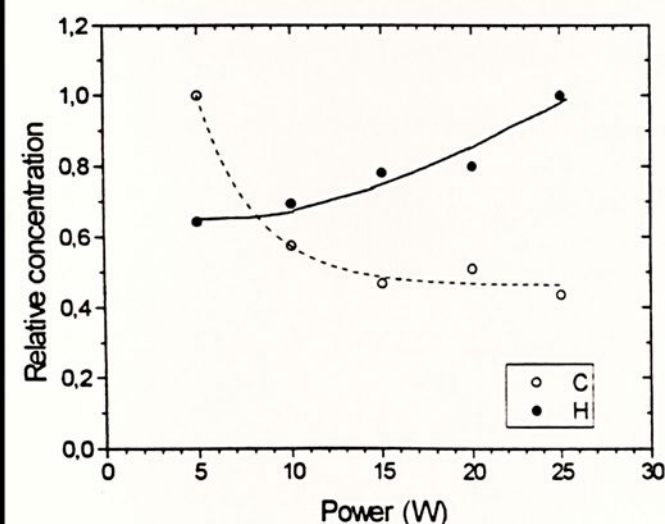


Fig. 5. Relative concentration of the chemical species C and H as a function of the electric power coupled to the plasma chamber.

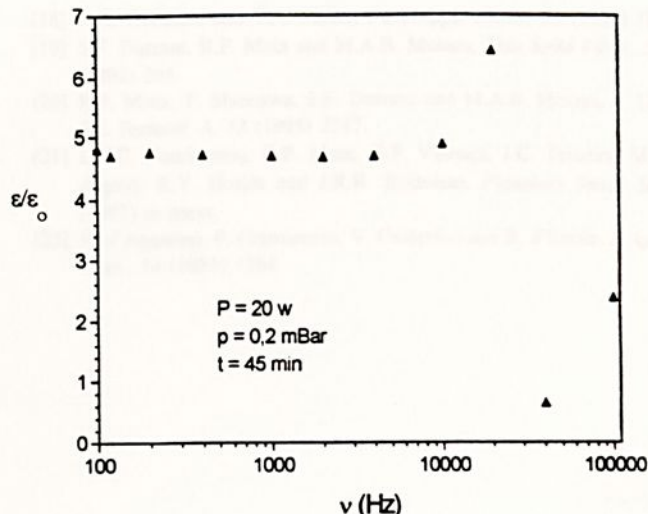


Fig. 6. Relative dielectric constant dependence on frequency for plasma-polymerized benzene films.

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. Weichart, *J. Membr. Sci.*, 86 (1994) 87.
- [9] F.G. Yamagishi, D.D. Grangen, A.E. Schmitz 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.

ABSTRACT

Plasma polymerization parameters control is a very important task for reproducible attainment of chemical and physical thin film properties. Among these parameters electron density and temperature are the most important since many processes leading to molecular fragmentation are driven by elastic and inelastic electronic collisions with the chemical species within the discharge. Therefore the use of in situ electrical and optical diagnostics during the plasma polymerization process is fundamental for the better understanding of the chemical kinetics that occurs in such environment. In this work we carried out simultaneous optical emission spectroscopy simultaneously with pulsed Langmuir probe technique in order to follow the trends of the populations of different species as well as the electron density and temperature variations with the pressure and electric power coupled to the plasma chamber. The results from the experiments allow one to conclude that the trend of electron density and temperature are closely related to the behavior of the trends of OI, H α , C I for pressure and power. It is seen

SANTOS, F. P. *Study of the chemical kinetics of plasma polymerization process using optical and electrical diagnostics.* Guaratinguetá, 1997. 85p.
Dissertação (Mestrado em Física) - **UNESP**, Campus de Guaratinguetá.

ABSTRACT

Plasma polymerization parameters control is a very important task for reproducibility attainment of chemical and physical thin films properties. Among these parameters electron density and temperature are the most important since many processes leading to molecular fragmentation are driven by elastic and inelastic electronic collisions with the chemical species within the discharge. Therefore the use of *in situ* electrical and optical diagnostics during the plasma polymerization process is fundamental for the better understanding of the chemical kinetics that occurs in such environment. In this work was carried out actinometric optical emission spectroscopy simultaneously with pulsed Langmuir probe technique in order to follow the trends of the populations for different chemical species as well as the electronic density and temperature behaviour with gas pressure and electric power coupled to the plasma chamber. The results from the experiments allow one to conclude that the mean electronic density and temperature are closely related to the behaviour of the trends of CH, H, C for pressure and power. It is seen

that the inelastic processes are profitable in molecular fragmentation as well as in free electron gas cooling. The same reasoning allows one to conclude that the elastic processes are profitable in free electron gas heating. The results are also in agreement with the electron density behaviour within the discharge. It seems quite reasonable that the control of the electronic behaviour and its correlation with the trends followed by the chemical species within the plasma is essential for the understanding and for further simulation of the benzene plasma polymerization process.

Keywords : Langmuir probe; electron temperature and density



