

TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL EM FILMES DE POLÍMEROS
DEPOSITADOS EM PLASMA DE ACETILENO

TADASHI SHIOSAWA

ORIENTADOR: PROF. MÁRIO ANTONIO BICA DE MORAES

*Este exemplar corresponde à versão final
da tese de mestrado defendida pelo Sr.
Tadashi Shiosawa e aprovada pela Comissão
Examinadora.
Campinas, 01 de julho de 1992.
Mário Bica de Moraes*

Tese apresentada no Instituto de
Física "GLEB WATAGHIN" - UNICAMP,
para obtenção do título de Mestre
em Física. 18/12/1992

CM00028301-9

UNIDADE:	IF		
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP/M		
	SH 64T		
V.			
TOMBO EL:	16991		
PROC.	215/92		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO C\$	20.000,00		
DATA	21/07/92		
N.º CPD			

M/TM/296

A meus pais, Tsugio e Fumie Shiosawa
minha esposa Alice
e meu filho Thiago

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Mário Antonio Bica de Moraes pela orientação desta tese.

Ao Carlos Salles Lambert pelas sugestões e participação na preparação das amostras e medidas da tensão mecânica.

Ao Jair Scarmínio pelas sugestões dadas na construção do sistema de medida da tensão mecânica.

Ao Edjar Martins Teles pelo apoio, observações e discussões que ajudaram na qualidade deste trabalho.

Ao Álvaro Guedes Soares pela manutenção do trabalho da Central de Criogenia, o que me possibilitou dedicar mais tempo na finalização desta tese.

Ao Rogério Pinto Mota pelas atividades conjuntas realizadas no decorrer do desenvolvimento do trabalho desta tese.

Ao Tony Sadahito China pela ajuda na parte eletrônica.

Ao Luiz Bonugli pela contribuição no desenvolvimento do sistema óptico de medida do raio de curvatura

Ao Edu (bar do bambu) pelo ambiente de descontração e amizade.

... a coisa não está no outro lado, na chegada; ela está é na travessia, enquanto se vai indo... A gente navega, sem prestar atenção, esperando chegar lá pra encontrar no depois, sem saber que a coisa vai com a gente no agora, mesma canoa, e é só chegar que ela trata de sumir...

Guimarães Rosa

RESUMO

Esta tese relata um estudo da tensão mecânica residual σ de filmes depositados em plasmas de descargas de corrente contínua e de radio frequência de acetileno. O trabalho é dividido em duas etapas. Inicialmente estuda-se o comportamento de σ em função dos parâmetros da descarga (pressão de acetileno e potência da descarga aplicada ao plasma) e da espessura dos filmes. Na segunda etapa estuda-se a evolução de σ com o tempo em filmes submetidos a vários ambientes: ar, nitrogênio oxigênio e vácuo. As medidas de σ foram realizadas pelo método da flexão do sistema filme-substrato, empregando a técnica da medida do raio de curvatura, pela reflexão de um feixe de laser He-Ne. Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro tipo "soda lime" (0,15 mm de espessura). Logo após a deposição, as amostras foram colocadas dentro de uma câmara em que se podia fazer vácuo ou admitir gases, ou ainda variar a umidade relativa ambiente em seu interior. Na maioria das amostras foi observado aumento de σ com o tempo. Em algumas amostras expostas ao ar, a tensão aumentou em mais de uma ordem de grandeza. Quando expostas ao oxigênio também foi observada uma evolução acentuada de σ . Verificou-se também um aumento considerável de σ com algumas amostras mantidas em vácuo. No entanto, observou-se que a influência de nitrogênio em σ foi insignificante. A tensão mecânica residual e sua evolução no tempo depende das condições de preparação do filme (tipo de descarga, se DC ou RF, pressão e potência da mesma). Os resultados sugerem que reações químicas após a deposição, envolvendo radicais livres armazenados no filme, ocupam um papel importante na variação de da tensão mecânica residual.

ABSTRACT

This thesis describes a study on the residual mechanical stress, σ , of polymer films prepared in dc and rf glow discharge plasmas of acetylene. In the first part of the work we report the behavior of σ as a function of film thickness and discharge parameters (acetylene pressure and power applied to the discharge). In the second part we study the time evolution of the stress in various ambients: air, oxygen, nitrogen and vacuum. Measurements were carried out by the bending method, using a He-Ne laser. The polymer films were deposited on thin soda lime glass substrates. After deposition the specimens were mounted in a chamber that could be evacuated or filled with air, oxygen and nitrogen. A steady rise in the stress during time periods of several hours following film deposition was observed in most of the samples studied. Stress increments of more than one order of magnitude were detected in some of the films upon exposure to air. Pronounced stress increments were also observed during exposure to oxygen. Rises in the stress were detected even in a vacuum ambient. Nitrogen exposure was found to have little effect on the stress. The effect of the moisture content of the air on the stress was also examined. The evolution of the stress was found to depend also on the film preparation conditions. The results strongly suggest that post plasma reactions involving active chemical species trapped in the film during deposition play an important role in the development of the stress.

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO.....	01
2 - MECANISMO DE CRESCIMENTO E DEPOSIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO A PLASMA.	04
2.1 INTRODUÇÃO.....	04
2.2 MECANISMO GERAL DA POLIMERIZAÇÃO.....	05
2.3 PRINCÍPIO DE CRESCIMENTO DA CADEIA POR ETAPAS DE REAÇÕES RÁPIDAS.....	09
2.4 COMPETIÇÃO ENTRE ABLAÇÃO E POLIMERIZAÇÃO.....	11
2.5 MECANISMO DE DEPOSIÇÃO DO POLÍMERO.....	12
3 - TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL EM FILMES DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO FLEXÍVEIS.....	15
3.1 INTRODUÇÃO.....	15
3.2 MECANISMO BÁSICO DE GERAÇÃO DE TENSÃO MECÂNICA.....	16
3.3 CÁLCULO DA TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL σ EM FILMES FINOS PELO MÉTODO DA FLEXÃO.....	18
A) DEFORMAÇÃO ϵ_x DE UMA BARRA RETANGULAR.....	19
B) CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO.....	21
C) DESLOCAMENTO DO PLANO NEUTRO QUANDO É DEPOSITADO UM FILME SOBRE UMA DAS FACES DA BARRA.....	22
D) CÁLCULO DA FORÇA RESULTANTE NO FILME.....	25

4 - MÉTODO EXPERIMENTAL.....	28
4.1 SISTEMAS DE DEPOSIÇÃO.....	28
A) DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE DESCARGA DC.....	28
B) DESCRIÇÃO DO SISTEMA POR DESCARGA RF.....	30
4.2 SISTEMA DE MEDIDA DE TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL.....	32
4.3 MEDIDA DA ESPESURA DO FILME.....	37
4.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS ERROS NA MEDIDA DE σ	38
4.5 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO.....	39
A) OBTENÇÃO DOS SUBSTRATOS EM FORMA DE TIRA DE VIDRO.....	39
B) LIMPEZA DO SUBSTRATO.....	40
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES - I DEPENDÊNCIA DA TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL COM OS PARÂMETROS DA DEPOSIÇÃO.....	42
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE DEPOSIÇÃO QUANTO A TAXA DE DEPOSIÇÃO.....	43
5.2 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO INICIAL SOBRE A TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL.....	47
B) INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA APLICADA NO PLASMA SOBRE A TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL.....	51
6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES II- EVOLUÇÃO DA TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL COM O TEMPO EM VÁRIOS AMBIENTES.....	55
6.1 EVOLUÇÃO DA TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL EM VÁCUO.....	56
6.2 EVOLUÇÃO DA TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL EM AR AMBIENTE.....	58
6.3 INFLUÊNCIA DO VAPOR D'ÁGUA SOBRE A TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL.....	65
6.4 EVOLUÇÃO DA TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL σ EM ATMOSFERA DE OXIGÊNIO E NITROGÊNIO.....	67

7	- CONCLUSÕES	71
8	- REFERÊNCIAS	74
9	- APÊNDICE 1	77

INTRODUÇÃO

Um aspecto crítico em filmes obtidos por polimerização a plasma é a sua adesão ao substrato. É comum observar, dependendo das condições de preparação do filme, trincas e descolamento dos substratos mesmo que estes sejam cuidadosamente limpos antes da deposição. As forças de adesão do filme ao substrato, nem sempre são suficientes para sobrepor às forças elásticas resultantes da tensão mecânica que surge no filme. Dessa forma, o estudo sobre a dependência da tensão mecânica dos filmes com os parâmetros da deposição, e a evolução da tensão com o tempo após a deposição, torna-se importante, principalmente quando se pretende aplicá-los tecnologicamente.

Apesar de um grande número de estudos sobre tensões mecânicas em filmes metálicos [1], semi condutores [2], dielétricos e amorfos [3] terem sido realizados, são poucos os trabalhos sobre as tensões mecânicas em polímeros obtidos a plasma. Yasuda, Hirotsu e Olf

[4-6], estudaram as tensões em polímeros obtidos a plasma em função da taxa de deposição, da espessura e da razão das concentrações relativas dos gases presentes na descarga. Em todos os filmes, as tensões observadas foram de natureza compressiva ou nulas.

A natureza compressiva da tensão σ é interpretada como sendo devido a incorporação no filme de espécies reativas geradas no plasma (íons, moléculas excitadas e radicais livres) que se interpõem nas cadeias poliméricas produzindo um efeito expansivo (efeito cunha). Uma outra possível fonte de variação do volume do filme são as reações, após a deposição, entre as espécies reativas armazenadas no filme. Como mostra o estudo por ressonância de spin de elétron (ESR) [7], polímeros obtidos a plasma podem conter, dependendo das condições de descarga e do material inicial (monômero), uma grande concentração de radicais livres. Reações envolvendo estes radicais livres resultam na modificação da estrutura polimérica provocando alterações no volume do filme e conseqüentemente variação da tensão mecânica.

Os resultados dos estudos feito por Morosoff e colaboradores [8] para diversos filmes polimerizados a plasma mostraram , de filme para filme, uma larga faixa de variação da concentração de radicais livres. A comparação entre um filme polimerizado por acetileno (PPA) e outro polimerizado por tetrametildisiloxano (PPTMDS) mostrou que a concentração de radicais livres no PPA pode ser até cem vezes maior que a do PPTMDS. Yasuda e colaboradores [6] estudando as tensões mecânicas de filmes obtidos com esses dois monômeros e nas mesmas condições de polimerização observaram tensões de 0.038GPa para o PPA

enquanto que para o PPTMDS a tensão foi nula. Estes resultados indicam que os radicais livres armazenados no filme desempenham um papel muito importante nas tensões dos filmes obtidos a plasma.

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento das tensões mecânicas com as condições de deposição e espessura de filmes de acetileno polimerizado, obtidos em descargas de corrente contínua (DC) e de radio frequência (RF). As condições de deposição (pressão do gás e potência de descarga) e a natureza da descarga (DC ou RF) influenciam no mecanismo de polimerização e na cinética de deposição, gerando filmes com diferentes estruturas poliméricas e conseqüentemente com valores de tensão σ diferenciados para cada condição. Consta ainda dos objetivos deste trabalho, o estudo da variação de σ com o tempo em filmes mantidos em vácuo, expostos ao ar ambiente, e em atmosferas de oxigênio e nitrogênio. A grande concentração de radicais livres, encontradas nos polímeros obtidos a partir de plasmas de acetileno, sugere que este material é particularmente interessante para estudos de tensão mecânica.

MECANISMO DE CRESCIMENTO E DEPOSIÇÃO DE POLÍMEROS OBTIDOS A PLASMA

I. INTRODUÇÃO

Polimerização a plasma é um processo para obtenção de um tipo de material polimérico através de descargas luminescentes em gases e vapores orgânicos a baixa pressão, produzindo materiais diferentes dos polímeros obtidos pelos processos químicos convencionais .

Há muito tempo já se sabe que plasmas de gases orgânicos formam depósitos sólidos [9]. Somente a partir de 1960, a descarga elétrica num vapor orgânico foi reconhecida como um meio de sintetizar polímeros, e o processo ficou reconhecido como polimerização a plasma [10]. Do ponto de vista acadêmico, este processo é considerado como uma extensão da polimerização e do ponto de vista prático como uma técnica para preparar filmes finos.

A polimerização a plasma possibilita a obtenção de filmes com grande uniformidade em espessura, sem "voids" ou "pinholes"

[11]. Algumas aplicações tecnológicas significativas desses materiais são exemplificadas por litografia de circuitos integrados [12], membranas permo-seletivas [13], acumuladores elétricos de baixo peso específico [14] e tratamento anti-corrosivo de superfícies [15]. Maiores informações destas aplicações poderão ser encontradas nos artigos de revisão [16-19].

As propriedades deste material dependem principalmente, da natureza do material a partir do qual se produz a polimerização (monômero) [8], e das condições de polimerização (pressão e fluxo do gás e potência de descarga elétrica).

Este capítulo descreve a cinética do mecanismo de crescimento da cadeia na polimerização a plasma e o mecanismo de deposição do filme.

2.2. MECANISMO GERAL DE POLIMERIZAÇÃO A PLASMA

Num plasma de descarga luminescente, geralmente chamado de plasma de baixa temperatura (energia cinética média dos elétrons entre 2 e 4 eV), a distribuição de velocidade dos elétrons segue aproximadamente a distribuição de Maxwell. Os elétrons do plasma podem provocar ionização, excitação ou quebrar ligações químicas nas moléculas orgânicas criando espécies quimicamente ativas, (átomos e moléculas excitadas, íons e radicais livres) que poderão iniciar um processo de reações.

A tabela I fornece as energias típicas de ligação e a tabela II o potencial de ionização de algumas moléculas utilizadas

como monômeros na polimerização a plasma. Associando estes dados com as energias típicas dos elétrons existentes neste plasma podemos notar que a cisão de ligações deve ocorrer com maior frequência que a formação de íons. Bell [20] estimou que a concentração de radicais livres no plasma é 5 ou 6 vezes maior que a de íons.

Tabela I

Energias de ligação típicas. Obtidos de Yasuda (7)

ligação	energia de ligação E(eV)
C-C	3.61
C=C	6.35
C-H	4.30
C-N	3.17
C=N	9.26
C-O	3.74
C=O	7.78
C-F	5.35
C-Cl	3.52
N-H	4.04
O-H	4.83
O-O	1.52

Tabela II

Potencial de ionização de algumas moléculas utilizadas como monômeros para polimerização a plasma [21]

molécula	Potencial de ionização (eV)
$C H_4$	12,6
$C_2 H_2$	11,4
$C_2 H_4$	10,5
$C_3 H_6$	11,5
$C_3 H_8$	11,1
$C_8 H_8$	8,0

Assim que o plasma é criado, a fase gasosa luminescente torna-se uma mistura complexa do monômero original, radicais livres, espécies ionizadas, espécies excitadas e outros produtos gasosos que não participam na formação de polímeros. Nesta complexa mistura, vários processos químicos tomam lugar, e para a formação do filme identificam-se dois caminhos principais, conforme é mostrado na Fig.1.

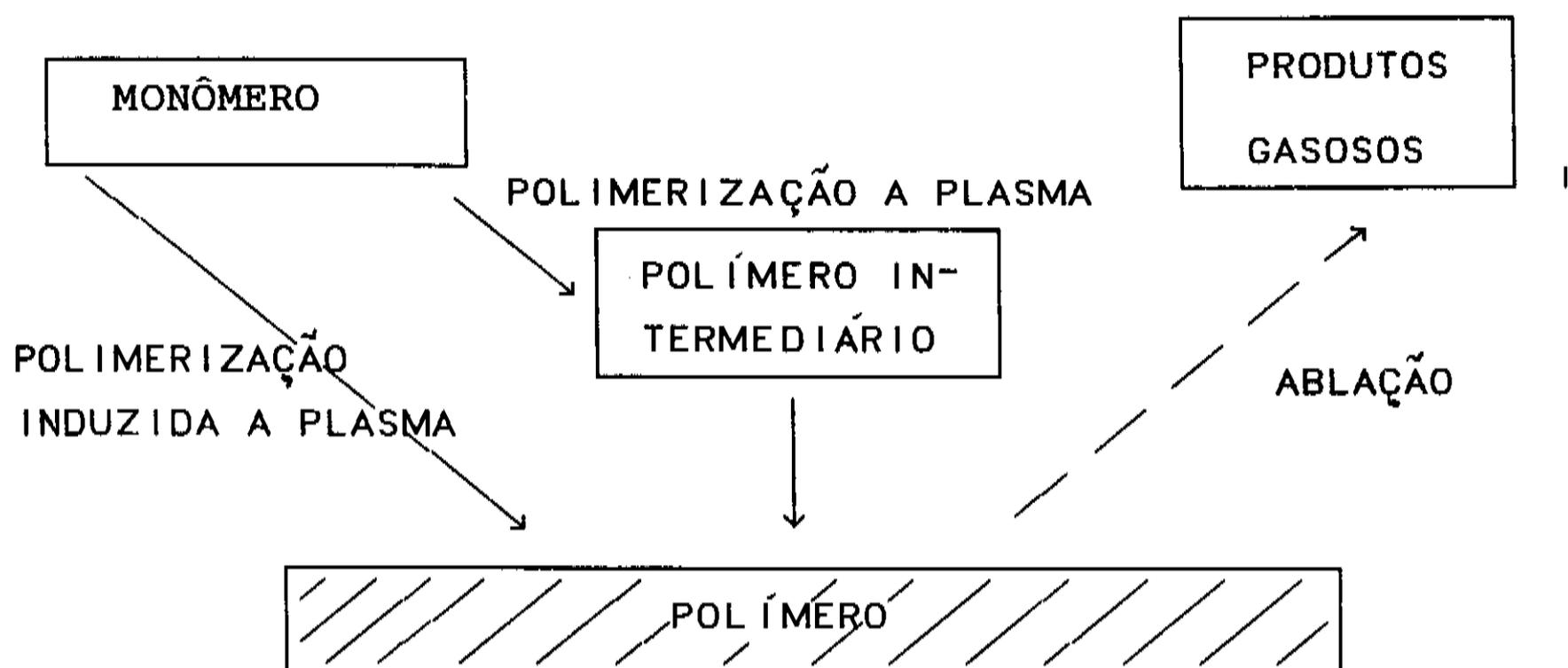
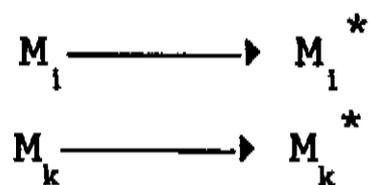


Fig. 1 Mecanismo geral da polimerização a plasma. Adaptado de Yasuda [22]

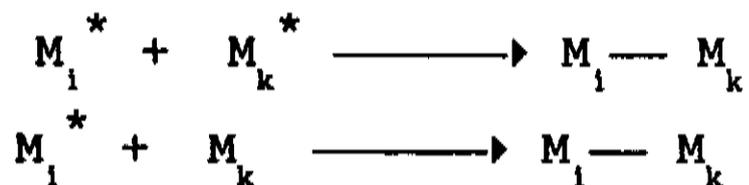
O caminho direto constitui a *polimerização induzida pelo plasma*, e o outro passando por uma fase intermediária é a *polimerização a plasma propriamente dita*. A polimerização induzida é essencialmente uma polimerização convencional das espécies reativas formadas na descarga elétrica. Para que ocorra este tipo de polimerização, o material de partida deve possuir estrutura polimerizável com ligação dupla ou tripla. Neste caso a estrutura do monômero é conservada no polímero.

A *polimerização a plasma propriamente dita* é também conhecida como polimerização atômica pelo fato de que nesta fase o monômero sofre extensa fragmentação e um rearranjo estrutural entre os átomos na fase intermediária. As reações que aí ocorrem podem ser representadas por:

Iniciação ou reiniciação



Propagação e Terminação



onde i e k são o número de unidades repetidas (isto é $i=1$ e $k=1$ para o material de partida) e M^* representa espécies reativas que podem ser um íon de qualquer carga, uma molécula excitada, ou um radical livre, produzido de M mas que não necessariamente retenha a mesma estrutura molecular do material de partida original.

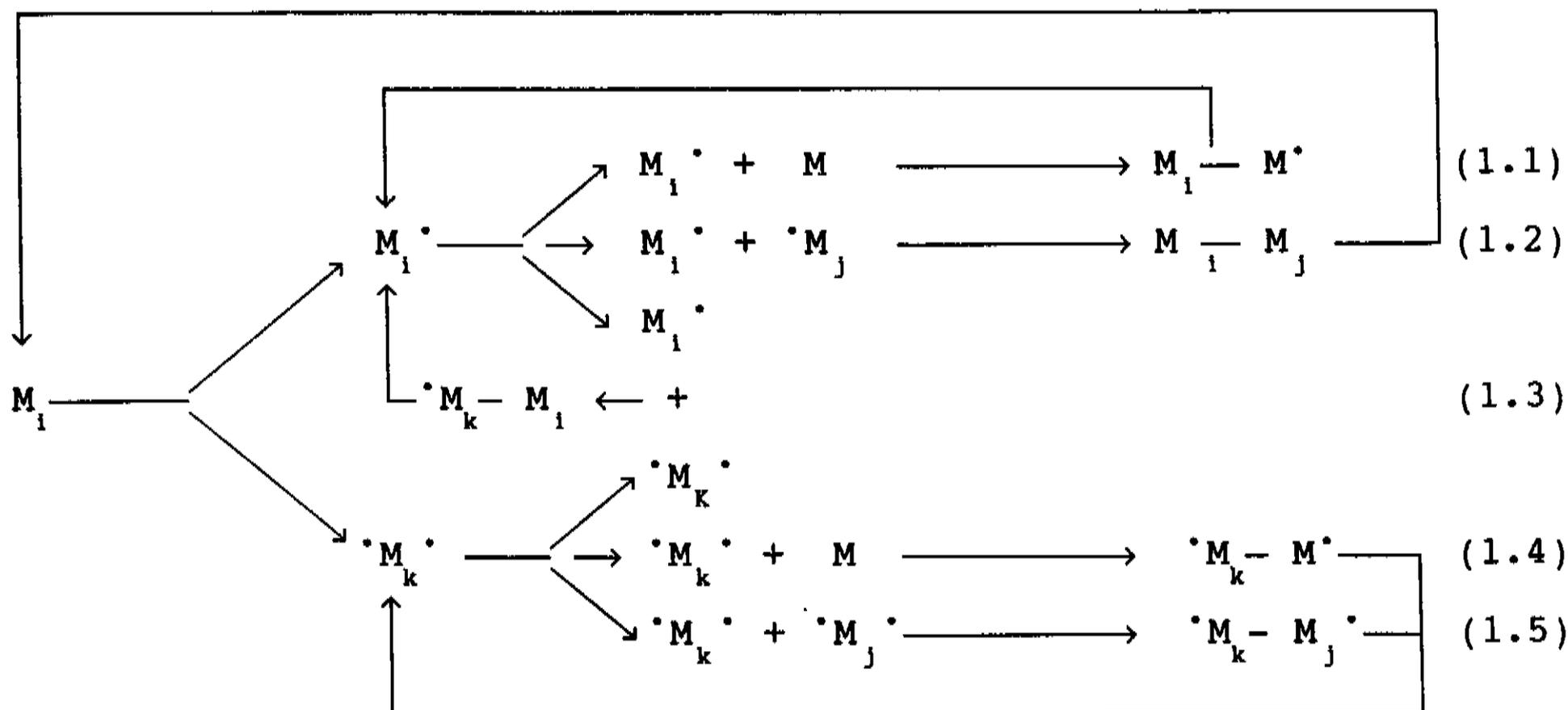
Se a espécie reativa representada por M^* for um radical livre R^* , a reação dada por $M_i^* + M_k^* \longrightarrow M_i - M_k$ é essencialmente um processo de terminação de cadeia que ocorre com a incorporação de um radical livre. Este processo não contribuiria para o crescimento da cadeia sem que o produto desta reação sofresse uma nova influência do plasma tornando-o novamente reativo. Yasuda e Lamaze [23] verificaram que no plasma sempre ocorre a reativação do produto desse tipo de reação.

2.3 PRINCÍPIO DE CRESCIMENTO DA CADEIA POR ETAPAS DE REAÇÕES RÁPIDAS

Os mecanismos de reações baseados no princípio de crescimento da cadeia através de várias etapas de reações rápidas são mostrados na Fig.2. M refere-se a espécies neutras que podem ser a molécula do monômero original ou qualquer produto resultante da dissociação incluindo hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fluor etc. As

espécies ativadas capazes de participar de uma reação química e criar

Ciclo I



Ciclo II

Fig.2 Diagrama esquemático das reações de crescimento na polimerização a plasma. Obtido de Yasuda [7].

uma ligação covalente são especificadas por $M \cdot$ e por $\cdot M$, espécies monofuncionais e difuncionais, respectivamente. Os índices i , j e k meramente indicam a diferença dos tamanhos das espécies envolvidas.

Na figura 2 vemos que a polimerização na fase gasosa do plasma contém dois caminhos em que ocorrem as etapas de reações de crescimento. O ciclo I corresponde a repetidas ativações dos produtos de reações de espécies monofuncionais ativadas e o ciclo II corresponde às espécies ativadas difuncionais ou multifuncionais tais como $\cdot CH_2 \cdot$ e $\cdot CF_2 \cdot$ observados em plasma de compostos orgânicos [24].

As reações 1.1 e 1.4 são essencialmente as mesmas e

correspondem à primeira etapa de propagação de reação pelo mecanismo de adição, isto é, uma espécie monofuncional ou difuncional reage com uma neutra resultando em uma espécie maior monofuncional (ou difuncional) respectivamente.

As reações 1.2 e 1.3 são um processo de terminação pelo mecanismo de recombinação. A diferença entre elas é que o reagente da última é um bifuncional. A reação 1.5 é uma combinação de dois bifuncionais intermediários.

As espécies ativadas M^* que podem reagir de acordo com 1.2 a 1.5, não precisam ser necessariamente radicais livres. As reações entre as espécies iônicas também podem ser representadas por esse mesmo esquema ($M_1^+ + M_k^- \longrightarrow M_1-M_k$).

2.4 Competição entre "Ablação" e Polimerização

No contexto do mecanismo geral de polimerização, ablação é um processo que ocorre simultaneamente com a polimerização. Polimerização e ablação são processos competitivos entre si. Enquanto o primeiro atua na direção de formação de polímero o segundo age como destruidor do polímero depositado.

O processo de ablação ocorre de duas maneiras distintas: por "sputtering" ou por "etching" do material sólido depositado. No processo de sputtering, causado pelos íons mais pesados do plasma, espécies atômicas e fragmentos moleculares são ejetados do filme depositado. A taxa de ablação por sputtering (dada por exemplo em $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) depende entre outros fatores, do potencial do substrato

em relação ao plasma. Evidentemente, quanto mais positivo for o plasma (com relação ao substrato) maior será esta taxa.

Já no processo de "etching", ao contrário do processo de sputtering, há reação química propriamente dita. As espécies reativas eventualmente existentes no plasma, tais como fluor atômico e oxigênio atômico reagem com o polímero formando espécies voláteis (CF_4 , H_2O , CO , CO_2 , etc.) que desorvem do filme. Já foi também observado que hidrogênio pode ter ação de etching nos polímeros [7].

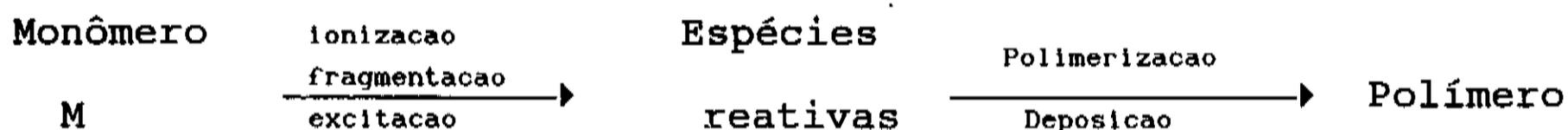
2.5. Mecanismo de Deposição do polímero

Quaisquer espécies envolvidas no ciclo 1 e 2 do mecanismo de polimerização da Fig.2 podem ser depositadas. A deposição ocorre quando a partícula incidente se fixa ou permanece na superfície com a qual ela colidiu. Tal deposição pode resultar de uma perda de energia cinética, e/ou formação de uma ligação química com um átomo ou molécula. Dessa forma podemos definir então o coeficiente de deposição como sendo a razão entre o número de partículas depositadas e o número de partículas incidentes; este coeficiente é uma função das propriedades das espécies envolvidas (massa, energia cinética, reatividade química, etc.) e da temperatura da superfície. Deve ser notado que a incidência de partículas energéticas sobre o substrato pode gerar temperaturas relativamente altas, dependendo da natureza do gás empregado na polimerização, pressão e potência aplicada à descarga. A temperatura ambiente do plasma onde ocorre a polimerização varia tipicamente entre 380 a 400K que permanece razoavelmente

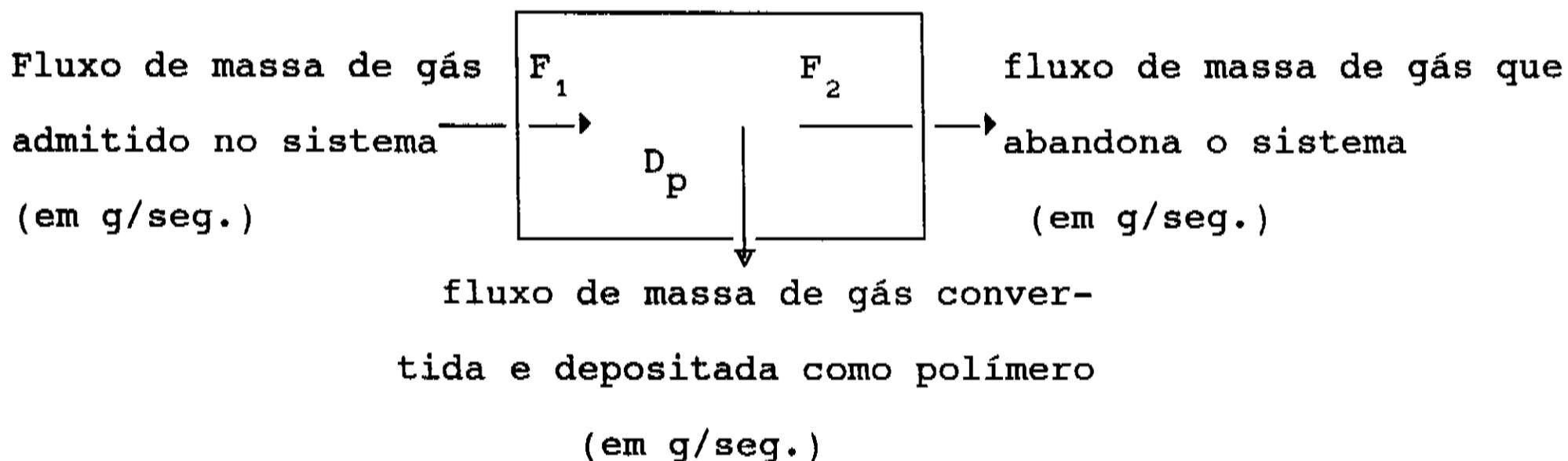
constante após a estabilização da descarga [25].

Resumindo, na polimerização a plasma, numerosos tipos de espécies quimicamente reativas podem contribuir para a formação de polímeros, embora sob determinadas condições a abundância de uma determinada espécie predomine sobre outra, dependendo da natureza do monômero utilizado. A polimerização a plasma pode ser representada pelo seguinte diagrama:

polimerização à plasma



Com o plasma já estabelecido, o balanço de massa pode ser representado pelas seguintes taxas:



O fluxo F_1 de massa de gás admitido no sistema, sofre inúmeras fragmentações dividindo-se em várias espécies reativas e são

denotadas por $f_1^{(1)}$. F_1 pode então ter a seguinte expressão:

$$F_1 = f_1^{(1)} + f_1^{(2)} + f_1^{(3)} + \dots + f_1^{(n)} = \sum_{i=1}^n f_1^{(i)}$$

F_2 corresponde a todas as espécies denotadas por $f_2^{(j)}$ que não participaram ou não reagiram para a formação do polímero e abandonaram o sistema

$$F_2 = f_2^{(1)} + f_2^{(2)} + f_2^{(3)} + \dots + f_2^{(m)} = \sum_{j=1}^m f_2^{(j)}$$

Portanto as taxas de massas podem ser relacionadas por:

$$F_1 = D_P + F_2$$

TENSÃO MECÂNICA EM FILMES DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATOS FLEXÍVEIS

3.1 INTRODUÇÃO

A maioria dos filmes finos, independente do processo de deposição, apresentam tensão mecânica interna σ . Esta tensão pode ser compressiva (filme tende a se expandir na direção paralela à superfície) ou tensiva (filme tende a se contrair). Filmes em tensão compressiva podem, num caso extremo, descolar-se do substrato [26]. Nos filmes em tensão tensiva as forças podem ser suficientemente grandes para exceder o limite elástico do filme e provocar trincas.

Certamente a estabilidade mecânica do filme está fortemente relacionada com a tensão mecânica interna, o que tem motivado muitos estudos sobre esta questão. Além disso, um outro fator motiva seu estudo: existe uma correlação entre a tensão mecânica e as propriedades do filme depositado, possibilitando com isso o controle ou a modificação das propriedades dos materiais.

Atualmente existe uma vasta literatura sobre tensão mecânica em filmes finos. Revisões sobre este assunto foram feitas por Scheuerman [27], Hoffman [28], Campbell [29], Buckel [30], Kinoshita [31], e Chopra [32]. Uma grande variedade de técnicas foram empregadas na medida da tensão mecânica interna, sendo muito utilizada a técnica da deflexão do substrato. Essa deflexão pode ser medida por métodos ópticos [33-35], capacitivos [36] ou eletro-mecânicos [37].

Neste capítulo iremos deduzir uma relação entre a tensão mecânica interna do filme e a modificação do raio de curvatura do substrato induzida pela mesma.

3.2 Mecanismo Básico de geração de Tensão Mecânica

A tensão mecânica interna observada em filmes finos está relacionada com diversos fatores tais como a variação na micro estrutura do filme, a densidade de defeitos que ficam armazenados no filme no processo de crescimento [32], e a incorporação de gases e reações químicas envolvendo as espécies químicas depositadas [38]. Todos estes fatores contribuem para que ocorram rearranjos atômicos durante e após a deposição o que de alguma forma altera a tensão.

O mecanismo de formação da tensão mecânica interna de um filme é ilustrado através das figuras 3.1 e 3.2. Se o filme, durante ou após a deposição tender a contrair-se (diminuir seu volume) Fig. 3.1a, nele ficará armazenado uma tensão de tração porque o vínculo com o substrato impede parcialmente esta alteração. O substrato

curvar-se-á ficando o filme na parte côncava Fig. 3.1b. Se o filme durante ou após a deposição tender a dilatar-se (aumentar seu volume) Fig. 3.2a, nele ficará armazenando uma tensão de compressão. O substrato irá curvar-se ficando o filme na parte convexa Fig. 3.2b.

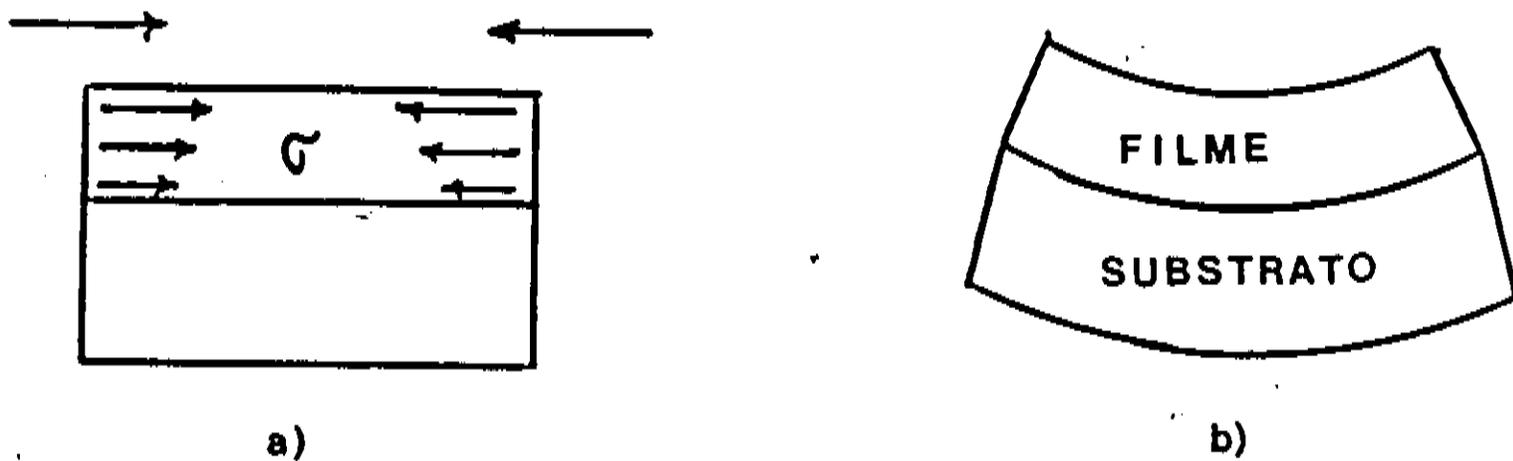


Fig. 3.1 a) Tensão mecânica interna σ gerada no interior do filme devido a contração de seu volume. b) Flexão do sistema filme-substrato devido a tensão de tração.

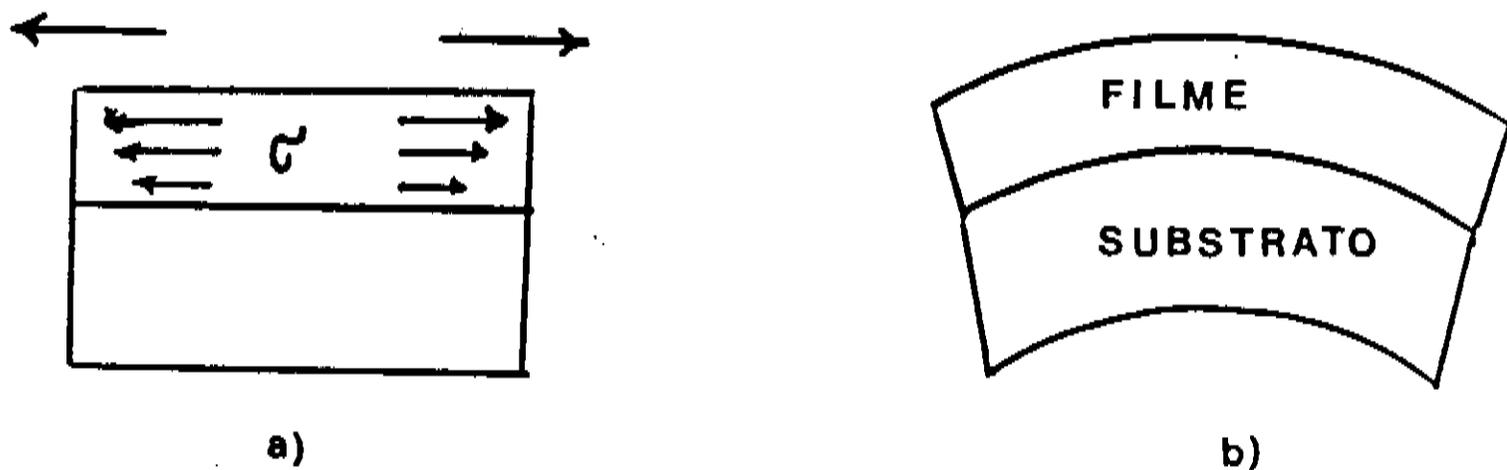


Fig. 3.2 a) Tensão mecânica σ gerada no interior do filme devido a dilatação de seu volume. b) Flexão do sistema filme-substrato devido a tensão de compressão.

3.3 Cálculo da Tensão Mecânica Interna σ em Filmes Finos pelo Método da Flexão

Nosso objetivo é relacionar a tensão mecânica com a modificação do raio de curvatura do substrato, induzida pelo filme. Começamos considerando a *Lei de Hooke* generalizada, traduzida por um conjunto de equações que relacionam tensões e deformações no interior do material elástico e isotrópico [39].

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \mu (\sigma_y + \sigma_z)]$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E} [\sigma_y - \mu (\sigma_z + \sigma_x)]$$

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \mu (\sigma_x + \sigma_y)]$$

onde ε e σ são respectivamente a deformação relativa e a tensão; os índices x, y, z se referem às tres direções ortogonais e E e μ são respectivamente o *Módulo de Young* e a *Razão de Poisson*.

Considerando-se apenas uma distribuição isotrópica e planar de tensões tal que $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$ e $\sigma_z = 0$, deduz-se facilmente que:

$$\boxed{\sigma = \frac{E}{1 - \mu} \varepsilon} \quad (1)$$

onde $\varepsilon = \varepsilon_x = \varepsilon_y$

3.3a Deformação ϵ_x de uma Barra Retangular

A figura 3.3a mostra dois segmentos iguais (\overline{IJ} e \overline{MN}) de uma barra retangular em corte de comprimento L antes da flexão, sendo \overline{MN} localizado no plano neutro. A distância entre os segmentos é z . A fig.3.3b mostra estes mesmos segmentos deformados após a flexão da barra. Suponhamos que a deformação seja de tal forma que os segmentos \overline{IJ} e \overline{MN} passem a constituir arcos de círculos concêntricos: $\widehat{I_1J_1}$ e $\widehat{M_1N_1}$. Como o segmento está no plano neutro, então: $\overline{MN} = \widehat{M_1N_1} = \overline{IJ}$

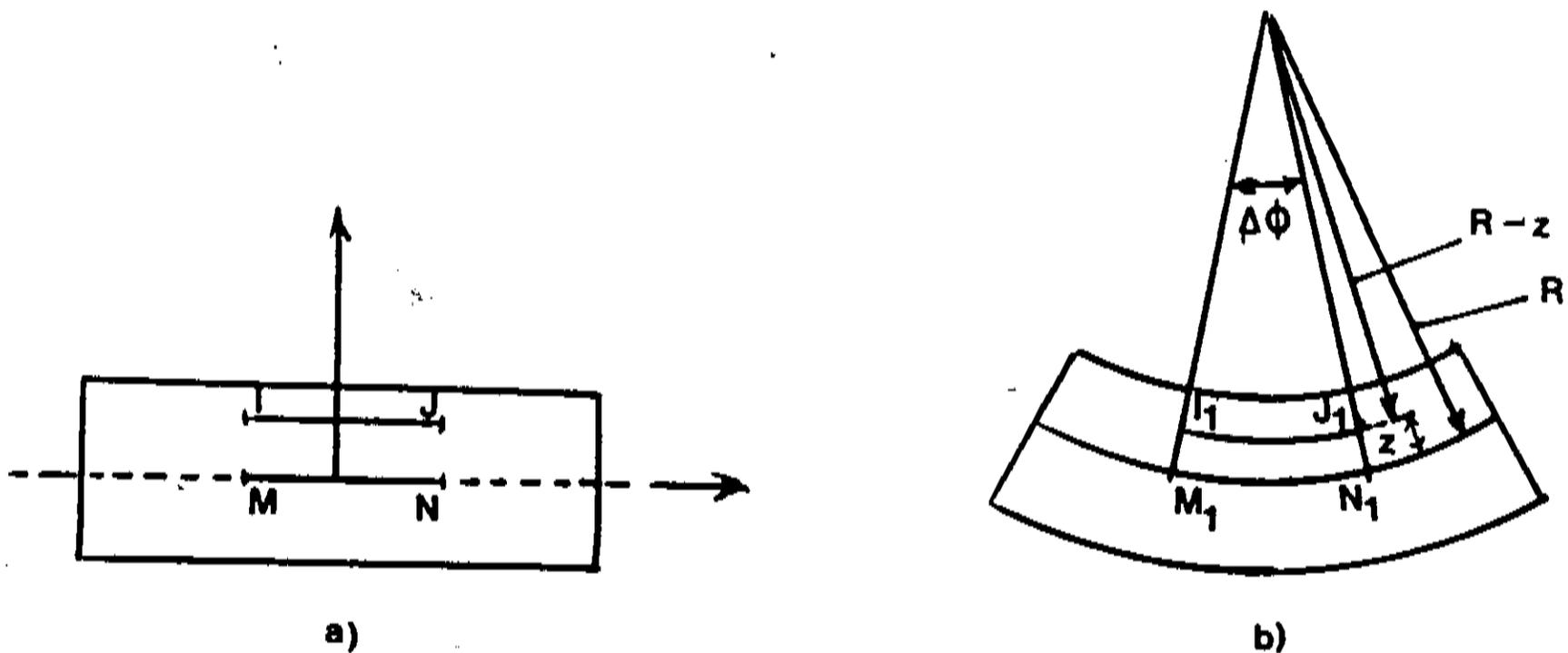


Fig. 3.3 a) Barra retangular de comprimento L sem deformação; b) mesma barra, porém deformada por flexão.

Portanto a deformação do segmento \overline{IJ} da barra pode ser escrita do seguinte modo:

$$\varepsilon = \frac{\widehat{I_1 J_1} - \overline{IJ}}{\overline{IJ}} = \frac{\widehat{I_1 J_1} - \widehat{M_1 N_1}}{\widehat{M_1 N_1}} \quad (2)$$

Os arcos de circunferência pode ser expresso em termos do ângulo $\Delta\phi$

$$\widehat{M_1 N_1} = R \Delta\phi \quad (3)$$

Logo pela observação da Fig. 3.3b podemos concluir que:

$$\widehat{I_1 J_1} = (R - z) \Delta\phi \quad (4)$$

Substituindo (3) e (4) em (2) temos

$$\varepsilon = -\frac{z}{R} \quad (5)$$

Aplicando esta expressão na equação (1) tem-se:

$$\sigma = \frac{E}{1-\mu} \left[-\frac{z}{R} \right] \quad (6)$$

3.3b Condições de Equilíbrio

A fig. 3.4 mostra a componente da força na direção x agindo num elemento de área ΔA na seção reta de uma barra retangular em equilíbrio, flexionada. O sistema de coordenadas tem origem no plano neutro.

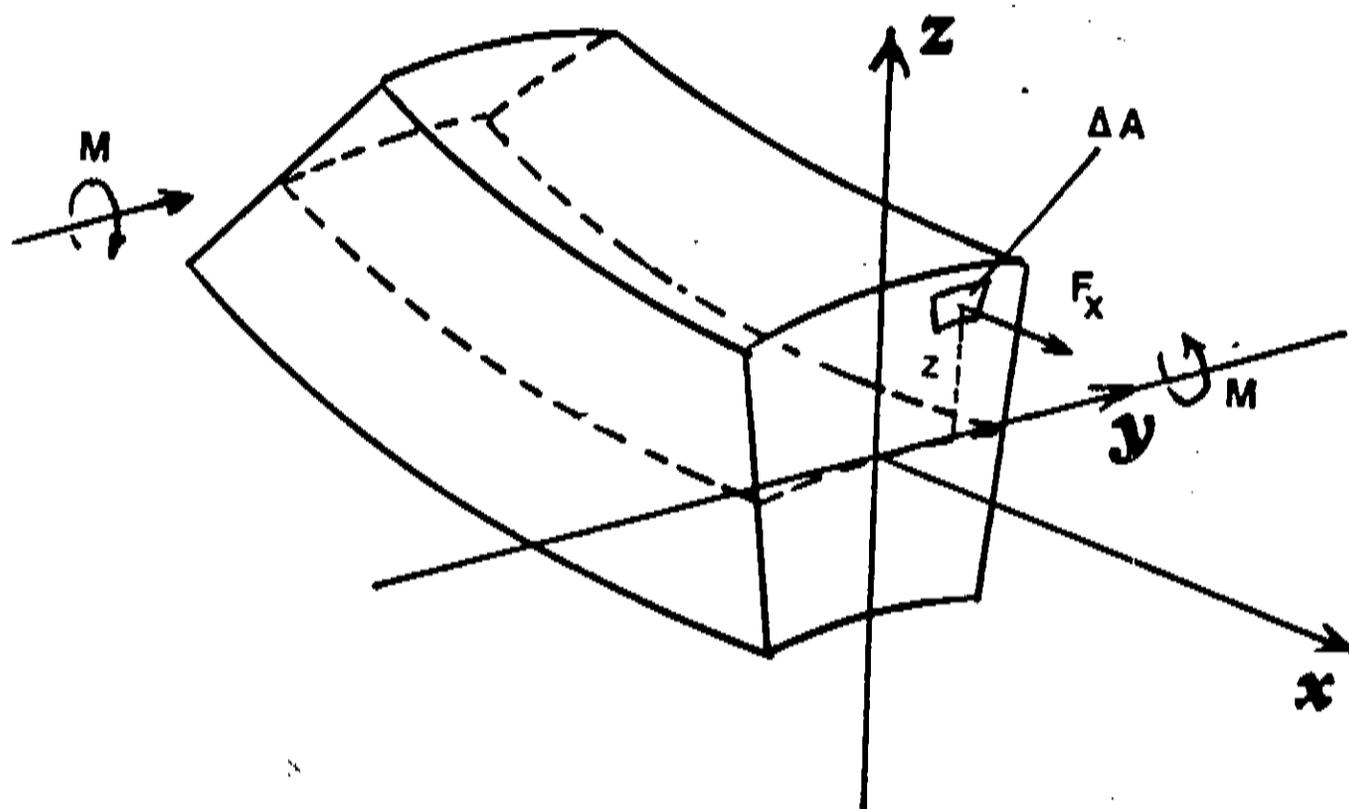


Fig. 3.4 Seção reta de uma barra flexionada e força agindo no elemento de área ΔA .

Como a barra está em equilíbrio, a força total agindo na mesma é nula. Os momentos em relação aos eixos x e z talb 5wm são nulos. Supondo que só exista componente da tensão ao longo da direção x e que a tensão varie somente com a coordenada z , o momento que flexiona o

sistema em torno do eixo y poderá ser escrito na seguinte forma:

$$\sum M_y = \int \sigma_x z \, dA$$

onde a integral é calculada sobre toda a área da seção transversal.

3.3c Deslocamento do Plano Neutro quando é depositado um filme sobre uma das faces da barra

Considerando a barra como um substrato de espessura t_s e largura L , sobre o qual se deposita um filme de espessura t_f haverá o deslocamento do plano neutro como veremos a seguir. Este deslocamento é calculado lembrando que a condição de equilíbrio

$$\sum F_x = 0$$

sendo F_x a componente da força ao longo do eixo x.

O plano neutro de um substrato retangular (sem o filme) e não tensionado está definido na Fig.3.5a. Quando se deposita o filme a tensão mecânica deste último, deforma o sistema filme-substrato, e o plano neutro desloca-se de um valor δ em relação a sua posição original, conforme mostra a Fig. 3.5b.

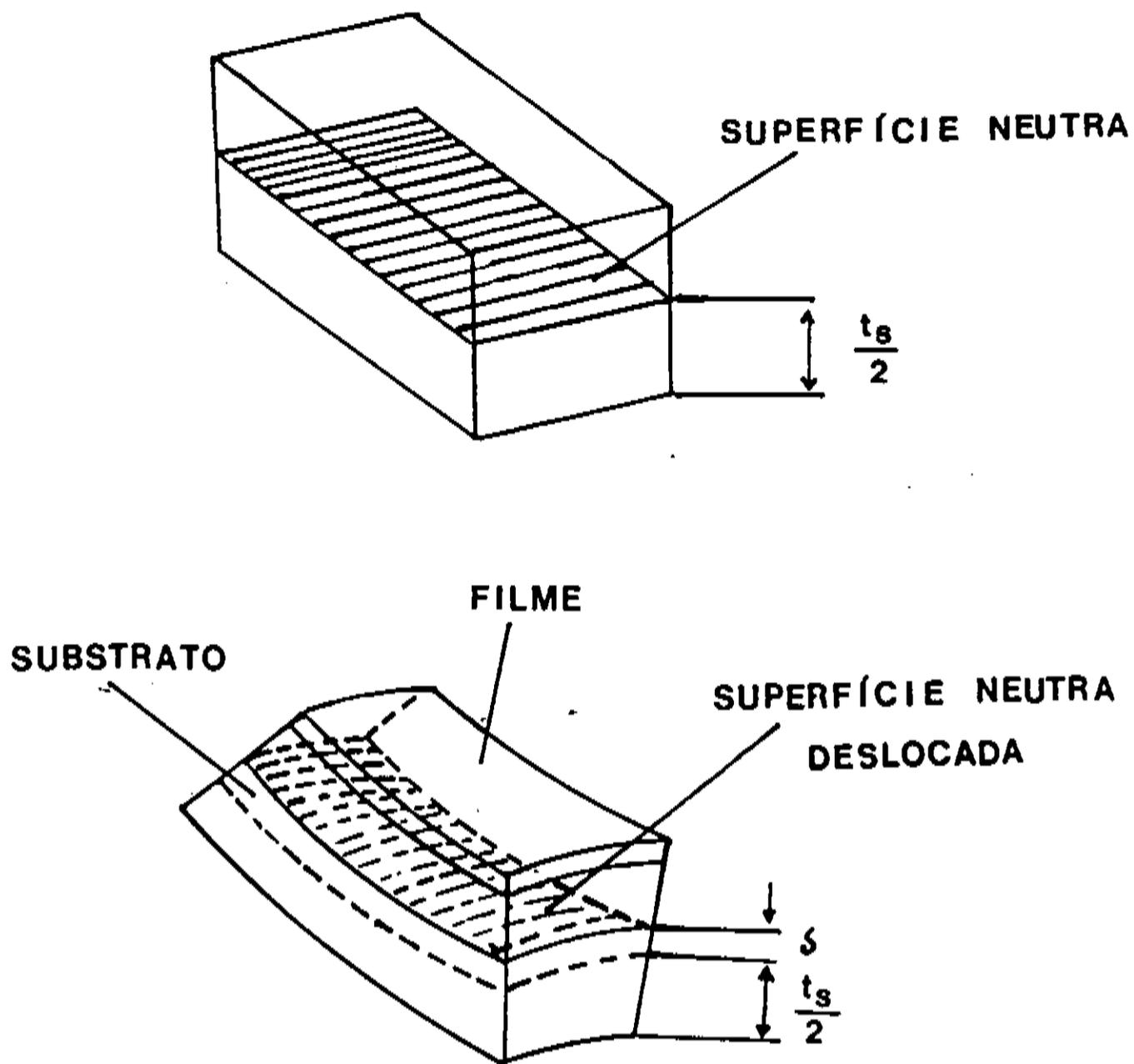


Fig. 3.5 a) Superfície neutra de uma barra retangular sem deflexão.
 b) Deslocamento da superfície neutra devido a deformação por deflexão da barra.

Sendo:

$$\sum F_x = \int \sigma_x dA = 0 \quad (7)$$

e substituindo a equação (6) em (7) tem-se

$$\sum F_x = \int_A - \frac{E L}{(1-\mu)R} z dz$$

lembrando que $dA = Ldz$ e integrando considerando o sistema de coordenadas com origem no plano neutro tem-se:

$$E_s z^2 \Big|_{-\frac{t_s}{2} + \delta}^0 + E_s z^2 \Big|_0^{\frac{t_s}{2} + \delta} + E_f z^2 \Big|_{\frac{t_s}{2} - \delta}^{\frac{t_s}{2} - \delta + t_f} = 0$$

onde, E_s e E_f são o módulo de Young do substrato e do filme respectivamente. Logo,

$$\delta = \frac{E_f t_f (t_s + t_f)}{2 (E_s t_s + E_f t_f)}$$

Considerando que $t_f \ll t_s$ e supondo que nesta condição tanto o módulo de Young do filme seja igual ao do substrato o valor de δ será aproximadamente:

$$\delta \approx \frac{t_f}{2} \quad (8)$$

3.3d Cálculo da Força Resultante no Filme

Consideremos agora a Fig.3.6, que mostra as forças no filme e no substrato. O cálculo da força resultante no filme (F_f) nestas condições pode ser feito aplicando a condição de equilíbrio dos momentos em relação ao plano neutro (momento devido a flexão) onde temos que o momento do filme M_f é igual ao momento do substrato M_s .

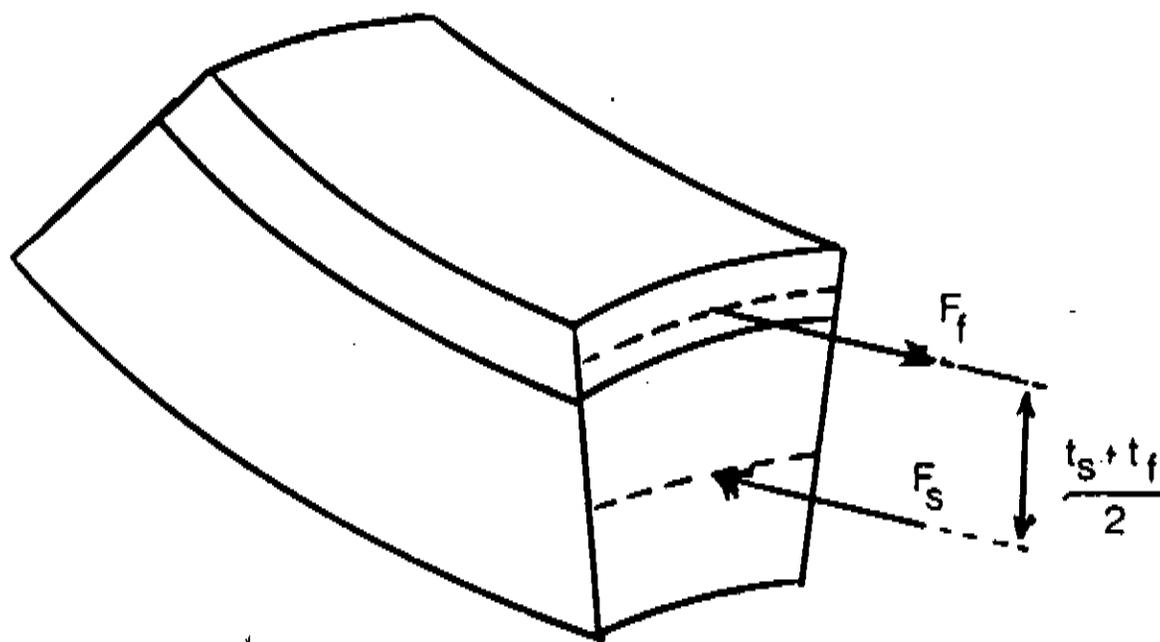


Fig.3.6 Forças resultantes aplicadas em um filme e seu substrato para uma tensão mecânica de tração.

$$F_f \left(\frac{t_f + t_s}{2} \right) = - \int_{\text{substrato}} z \sigma \, dA \quad (9)$$

Sendo que agora o eixo y está deslocado da distância δ .
Conseqüentemente a nova expressão para σ se escreve:

$$\sigma = - \frac{E}{(1-\mu)R} (z-\delta) \quad (10)$$

Portanto, aplicando (10) no lado direito da equação (9) teremos:

$$F_f \left(\frac{t_f + t_s}{2} \right) = \frac{E_s L}{(1-\mu)R} \int_{\text{substrato}}^A (z-\delta) z \, dz \quad (11)$$

$$= \frac{E_s L}{(1-\mu)R} \int_{\frac{t_s}{2}}^{\frac{t_s}{2}} (z-\delta) z \, dz$$

Calculando a integral temos:

$$\int_{\frac{t_s}{2}}^{\frac{t_s}{2} + t_f} (z - \delta) z \, dz = \left(\frac{t_s^3}{12} - \frac{t_s^2 \delta}{4} \right)$$

$$\text{Para } \delta = \frac{t_f}{2}$$

$$= \frac{t_s^3}{12} - \frac{t_f t_s^2}{8} = t_s^2 \cdot \left(\frac{t_s}{12} - \frac{t_f}{8} \right)$$

sendo $t_f \ll t_s$ podemos desprezar o termo $\frac{t_f}{8}$

portanto a integral se reduz a

$$\int_{-\frac{t_s}{2}}^{\frac{t_s}{2}} (z-\delta)^2 dz \cong \frac{t_s^3}{12}$$

A equação (11) torna-se:

$$F_f \left(\frac{t_f + t_s}{2} \right) = \frac{E_s L}{(1-\mu)R} \cdot \frac{t_s^3}{12}$$

Considerando novamente que $t_f \ll t_s$ teremos:

$$F_f \cong \frac{E_s L t_s^2}{6(1-\mu)R}$$

Então a expressão para tensão média armazenada no filme, definida como a força média resultante na seção reta do filme sobre a área desta seção será:

$$\langle \sigma \rangle \cong \frac{F_f}{L t_f} = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\mu) t_f} \cdot \frac{1}{R} \quad (12)$$

MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1 Sistemas de Deposição

Os filmes de polímeros foram obtidos por plasma de gás acetileno com 99.5% de pureza, em dois sistemas de deposição distintos. O primeiro com descarga DC e o segundo com descarga RF.

4.1a Descrição do Sistema de Descarga DC.

O diagrama esquemático do sistema de deposição por descarga DC está representado na Fig. 4.1. A descarga é produzida no interior de uma câmara de aço inoxidável cilíndrica de 36 cm de diâmetro e altura de 38 cm, através de dois eletrodos de cobre de 10 cm de diâmetro, ambos com refrigeração a água. Estes eletrodos são dispostos horizontalmente e espaçados um do outro por 5 cm. Os substratos são colocados no eletrodo inferior aterrado (anodo), enquanto que o eletrodo superior (catodo) é alimentado por uma tensão negativa DC que

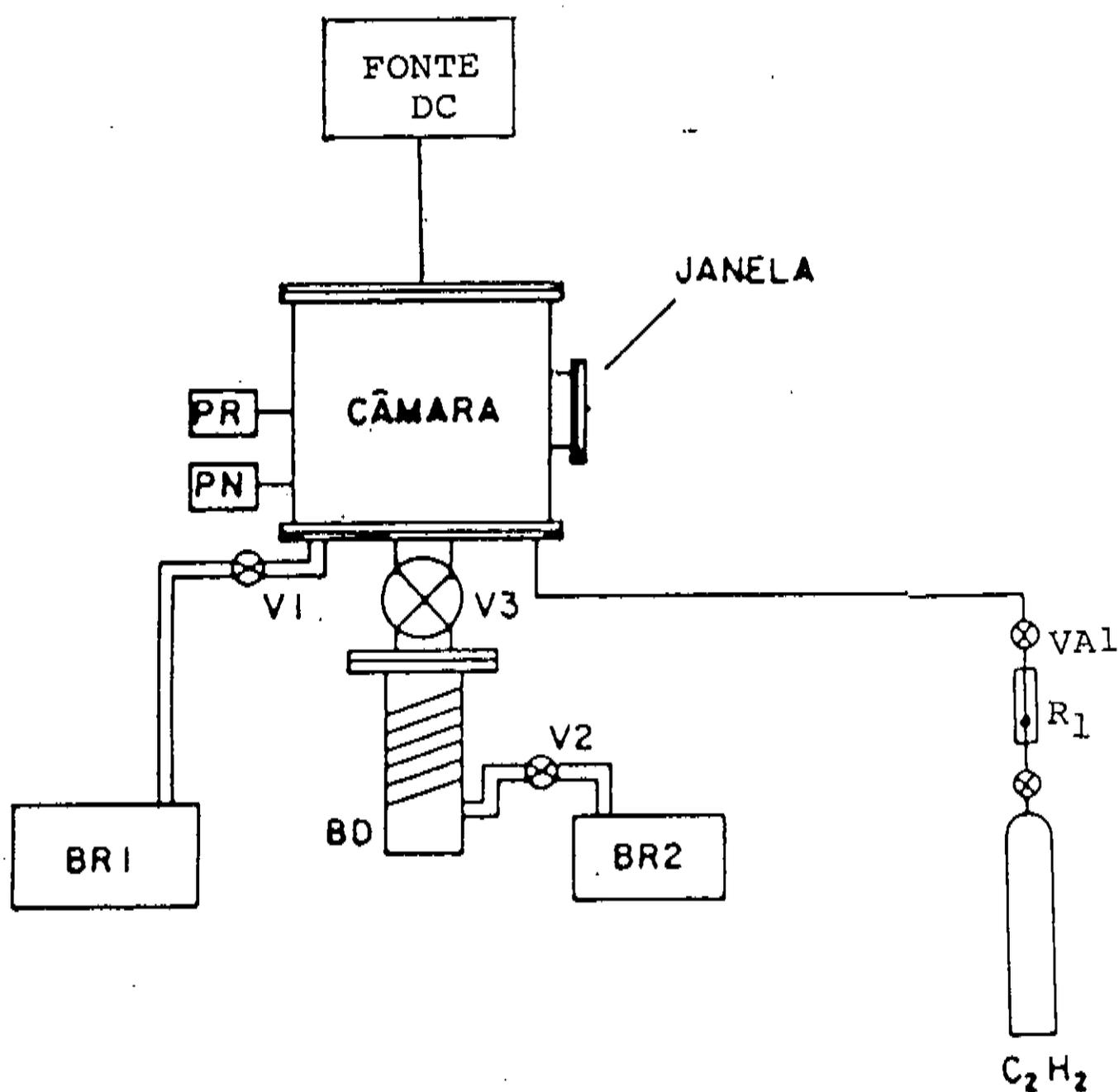


Fig. 4.1 Sistema de polimerização por descarga DC. BR1 e BR2 - bombas rotativas de palhetas de duplo estágio e simples estágio, respectivamente; BD - bomba de difusão de 800 l/s; V_1 , V_2 e V_3 - válvulas de alto vácuo; VA1 - válvula agulha, PR - sensor de vácuo tipo Pirani; R_1 - rotâmetro.

pode variar entre 0 e 4 KV. O anodo e o catodo são mostrados na Fig. 4.2.

Para a admissão controlada de acetileno na câmara utiliza-se uma válvula agulha (Edwards modelo LV-5) . O fluxo de gás é monitorado

por um fluxômetro tipo rotâmetro e a pressão na câmara por um medidor de pressão tipo Pirani. Durante a deposição, o gás é bombeado por uma bomba mecânica de palhetas e de duplo estágio de $12\text{m}^3/\text{h}$ (Edwards modelo ED-200A) Cada deposição é precedida por um vácuo de limpeza, através de uma bomba de difusão de 800 l/s durante 5 minutos.

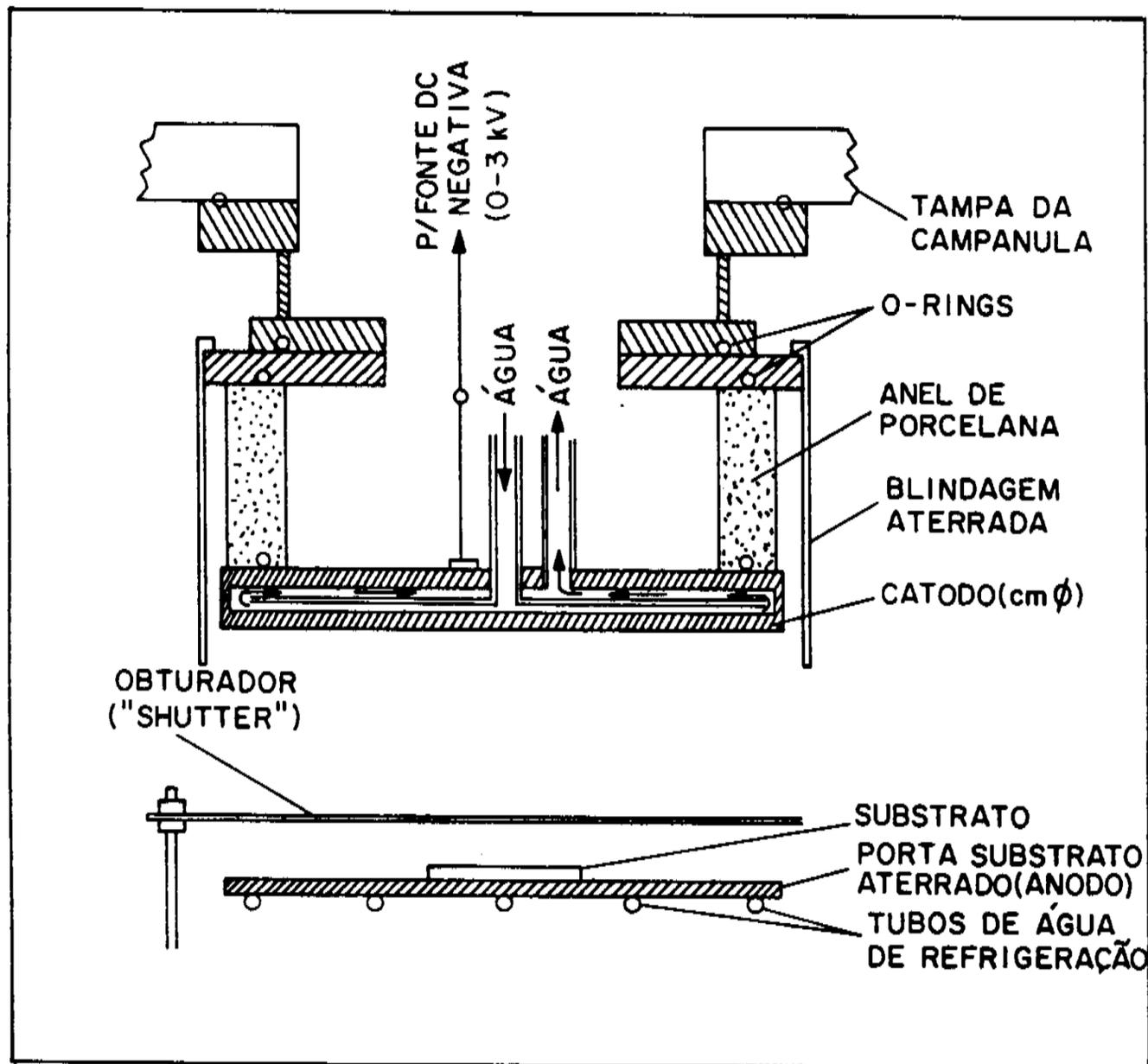


Fig. 4.2 Eletrodos do sistema de deposição por descarga DC.

4.1b Descrição do Sistema por Descarga de Radio Frequência

A fig.4.3 mostra o diagrama esquemático do sistema de deposição por descarga RF. A descarga é produzida em um reator tubular

de Pyrex de 7 cm de diâmetro através de dois eletrodos de alumínio em forma de anel, dispostos externamente ao tubo e espaçados 7 cm. Estes eletrodos estão acoplados a uma fonte de radio-frequência de 120 MHz e 80 W de potência máxima. Um casador de impedância e um wattímetro direcional (desenvolvidos no laboratório), permitem maximizar e monitorar a potência transferida ao plasma.

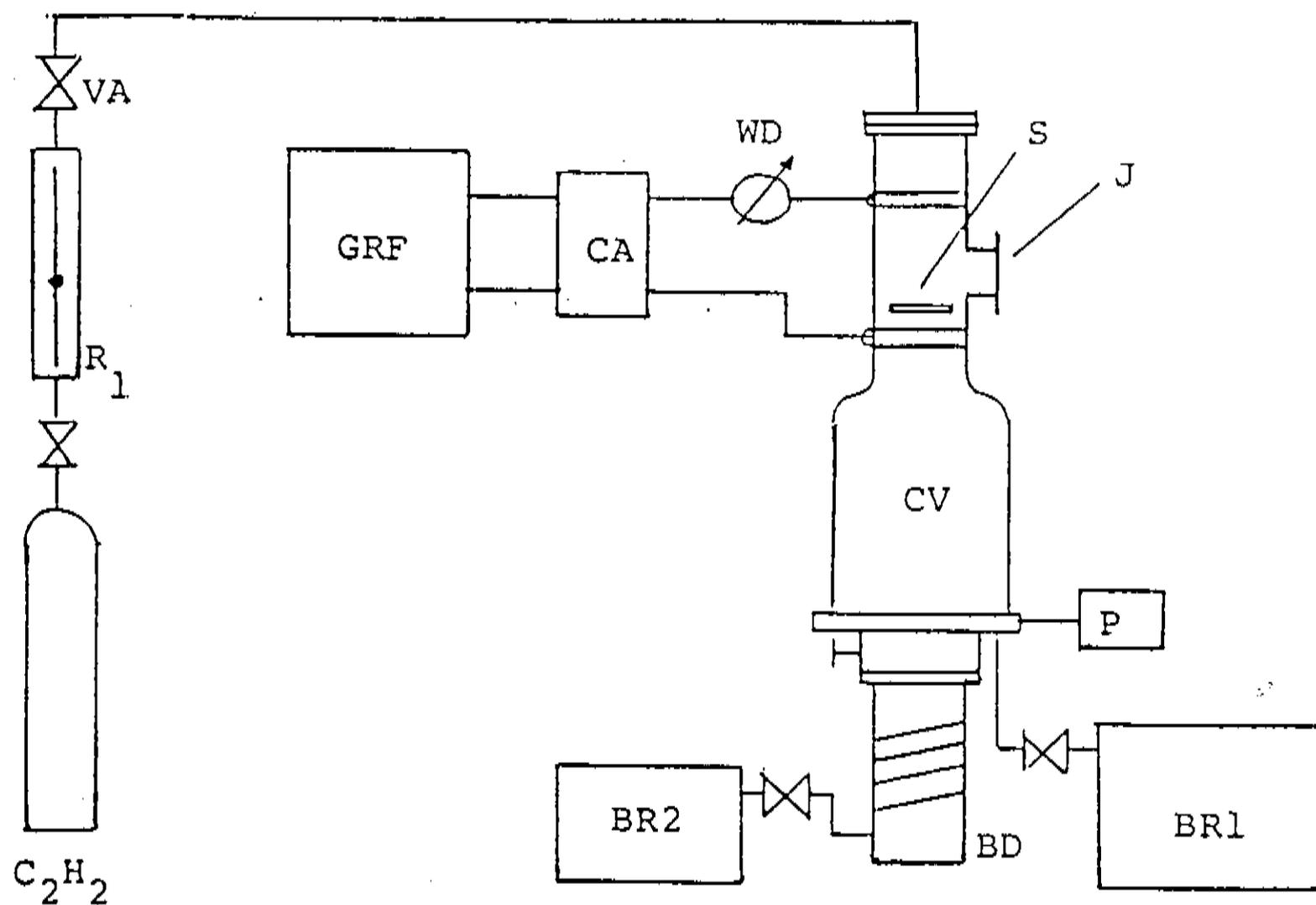


Fig. 4.3 Sistema de polimerização por descarga RF. VA-válvula agulha; R_1 rotâmetro; GRF - gerador de rádio frequência; CA - circuito acoplador; WD - wattímetro direcional; S - substrato; J - janela de quartzo para observacoes espectroscopicas no plasma (não realizadas em nosso trabalho); CV - câmara de vidro; P - medidor Pirani; BR1 e BR2 - bombas rotativas de palhetas de 5 m³/h e 12m³/h respectivamente. BD - bomba de difusão de 600 l/h.

As amostras são coletadas sobre um porta-substrato de alumínio aterrado, localizado na região média entre os dois eletrodos. A deposição é feita em fluxo contínuo de gás. Esse fluxo é obtido por uma bomba de vácuo de palhetas de duplo estágio de 12 m³/h, enquanto a admissão de gás no reator é feita por uma válvula agulha modelo LV-5 Edwards. Para a medida da pressão foi utilizado um medidor tipo Pirani. Uma bomba difusora de 60 l/s é utilizada para produzir um vácuo de limpeza no reator antes de cada deposição.

4.2 Sistema de Medida da Tensão Mecânica Residual

Os filmes foram depositados sobre dois substratos simultaneamente: lâmina de vidro mascarada parcialmente para ser utilizada na medida da espessura do filme e tiras de vidro tipo soda lime medindo 3 x 0,32 x 0,015 cm³ para as medidas de tensão mecânica residual.

A tensão mecânica residual dos filmes foi determinada pela equação

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\mu_s)} \frac{t^2}{t_f} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (4.1)$$

já deduzida no Capítulo 3. Como a espessura do substrato é conhecida ($t = 0,015\text{cm}$), a espessura do filme pode ser medida (ver seção 4.3) e

as constantes elásticas do substratos também são conhecidas ($E = 7,0 \times 10^{10} \text{Pa}$ e $\mu = 0,22$), resta determinar os raios de curvatura do substrato antes e depois da deposição, respectivamente R_i e R_f . Isto é feito no sistema mostrado na Fig. 4.4, que é composto de uma câmara na qual se coloca a amostra (filme-substrato) e de um sistema óptico que mede o raio de curvatura pelo método da reflexão do feixe de laser [40].

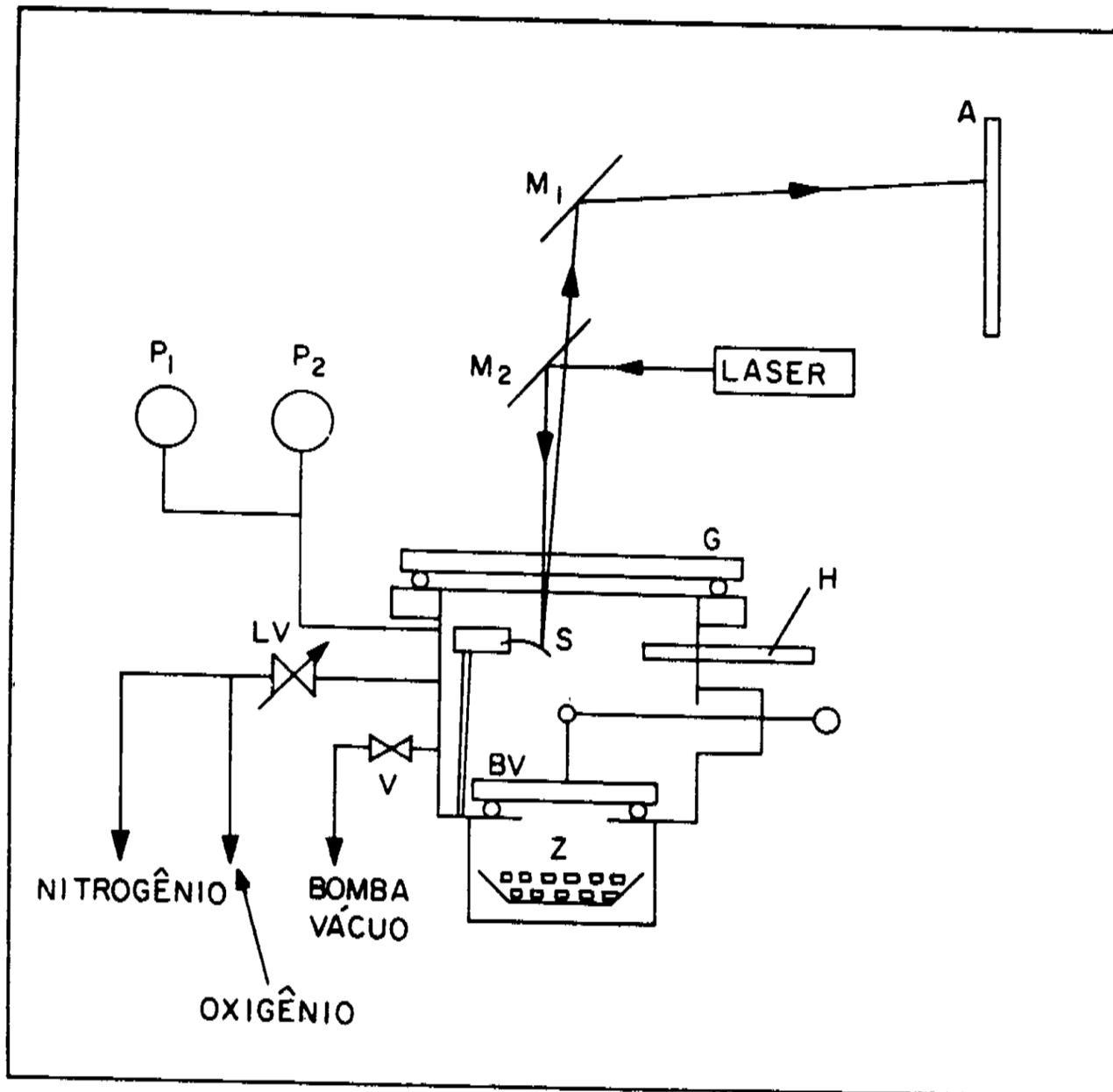


Fig.4.4 Diagrama esquemático do sistema de medida de tensão mecânica. C - câmara; S - amostra; G - janela óptica de vidro; BV válvula tipo baffle; Z - zeolite; H - higrômetro; LV - válvula agulha; V - válvula de alto vácuo; P_1 - Medidor Pirani; P_2 - Medidor de pressão de diafragma; M_1 - espelho ; M_2 espelho semi-transparente; A anteparo.

A câmara dispõe de dois compartimentos interligados por uma válvula tipo "baffle". O compartimento superior tem uma janela de vidro e um dispositivo de fixação da amostra (porta amostra). A câmara pode ser evacuada ou gases podem ser admitidos nela. O compartimento inferior é utilizado para se obter a variação da umidade relativa da câmara. Isto é conseguido colocando-se uma certa quantidade de zeolite em seu interior e abrindo-se a válvula. A umidade relativa da câmara é medida por um higrômetro digital (Vaissala modelo HMI 31).

O porta amostra mencionado anteriormente é constituído por duas peças de cobre. Uma tem um canal de largura aproximadamente igual ao da tira de vidro e a outra com relevo que permite o encaixe no canal, conforme mostrado na Fig. 4.5. A amostra é fixada por uma de suas extremidades através destas duas peças. Este dispositivo permite ótima repetibilidade na colocação das amostras.

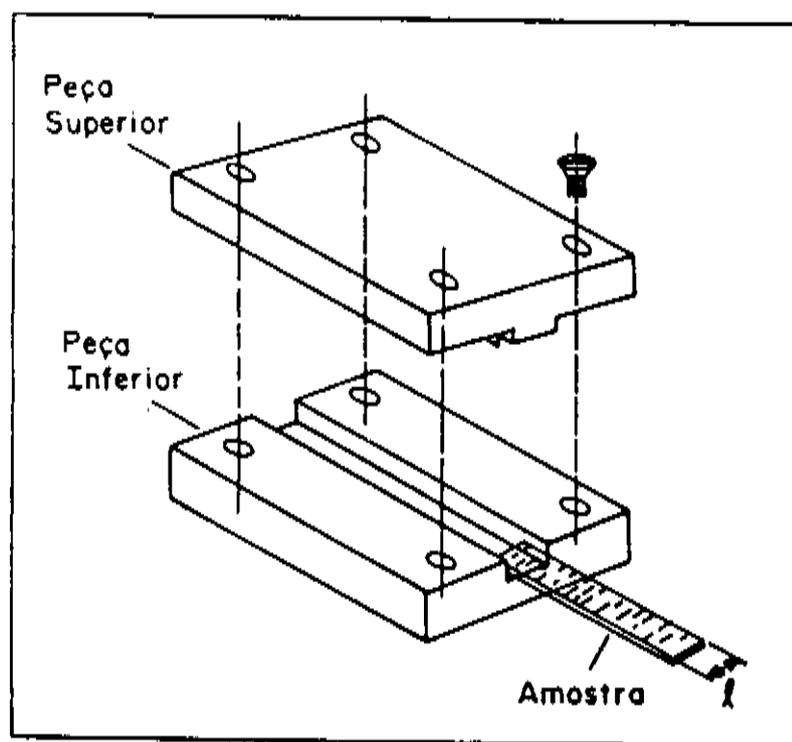


Fig.4.5 Porta amostra. A amostra é fixada por uma das extremidades através do encaixe das peças superior e inferior.

O sistema óptico é constituído por um laser de He-Ne com potência 0.5 mW, dois espelhos paralelos e um anteparo colocado na posição vertical sobre o qual se projeta o feixe de laser. Os dois espelhos podem ser transladados horizontalmente por meio de um parafuso micrometrico possibilitando uma varredura fina do feixe de laser sobre a amostra. O raio de curvatura da amostra e entao determinado pela equacao (deduzida no apendice I):

$$R = 2(L + d) \frac{\Delta l}{\Delta x} \quad (4.2)$$

onde $(L + d)$ é a distância correspondente ao caminho óptico percorrido pelo laser após a reflexão sobre a amostra até o anteparo, Δl é a variação do deslocamento dos pontos de incidência do laser sobre a amostra e Δx é a variação de sua projeção sobre o anteparo. Para cada determinação de R , 10 posições foram medidas no anteparo, correspondendo a 10 pontos de incidência no filme. Constrói-se a seguir um gráfico Δx x Δl e utilizando um programa de ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados, o parâmetro $\frac{R}{2(L + d)}$ é determinado pelo coeficiente angular da reta [41]. Em nosso sistema $L + d = 312$ cm.

Medidas ao longo de toda a amostra permitem uma determinação mais precisa do raio de curvatura. A reprodutibilidade das medidas é muito grande pela possibilidade de um tratamento estatístico dos dados experimentais. Temos obtido coeficientes de correlação linear (ccl) em torno de 0.99. Coeficientes baixos indicam substratos defeituosos ou

deposição irregular do filme. Dessa forma é possível fazer um controle de qualidade tanto de substratos como de amostras. Um exemplo de nossas determinações de R é dada no grafico Δx vs Δl da Fig.4.6, para um filme de 3000 Å, resultando num valor de $R = 285$ cm.

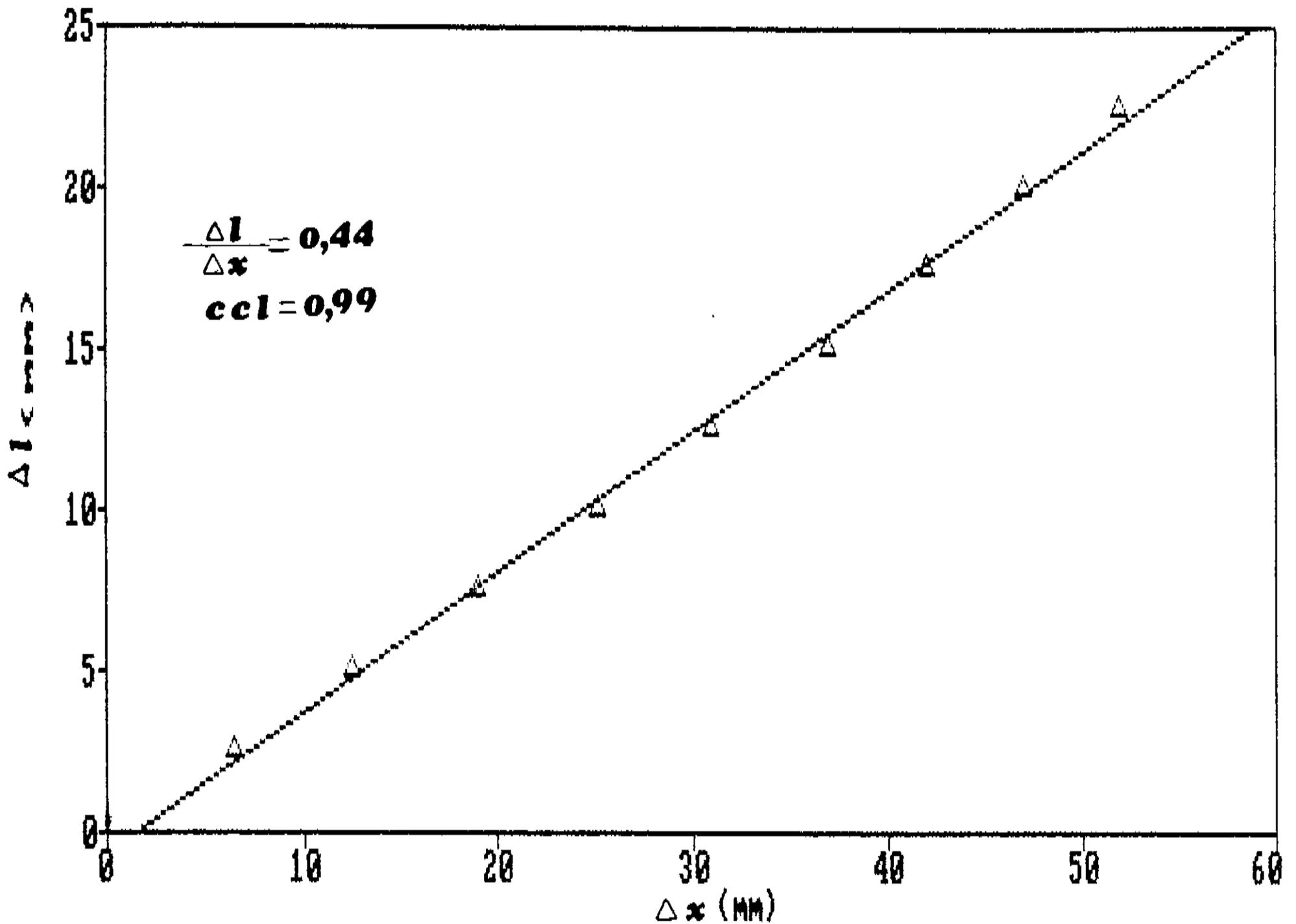


Fig. 4.6 Desvio Δx da projeção do feixe de laser no anteparo em função do deslocamento Δl do ponto de incidência do laser sobre a amostra. O raio de curvatura é determinado a partir do coeficiente angular da reta

4.3 Medida da Espessura do Filme

As espessuras dos filmes foram medidas pelo método interferométrico com um microscópio Varian modelo Å-Scope. Especificações do fabricante: faixa de medição entre 30 e 20000 Å e tolerância de ± 30 Å [42].

Para a medida da espessura, os filmes foram depositados sobre substratos de vidro mascarados parcialmente por uma lamínula de microscópio, a fim de se formar um degrau no filme. Para aumentar a refletância do filme e do substrato, foi necessário depositar, por evaporação térmica, alumínio sobre estas superfícies, conforme mostra a Fig. 4.7a.

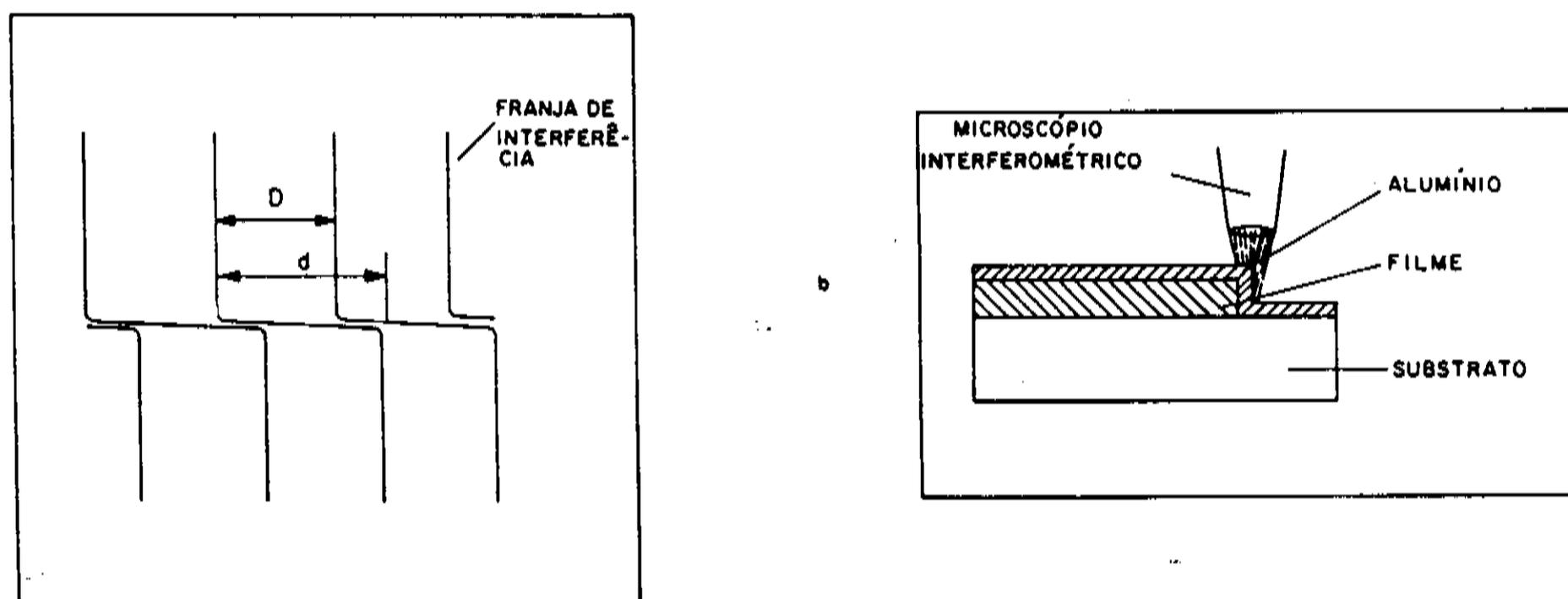


Fig. 4.7 a) Franjas de interferência vista no microscópio e seu deslocamento devido ao degrau filme-substrato. b) Degrão formado pelo conjunto filme-substrato para medida da espessura do filme.

A Fig. 4.7b mostra o desvio das franjas de interferência devido ao degrau filme-substrato, vista no microscópio. A distância D corresponde ao espaçamento das franjas e d é o desvio provocado pelo degrau correspondente a espessura do filme. Medindo-se com um retículo do sistema óptico do microscópio os valores D e d , a espessura é então calculada pela seguinte relação:

$$t_f = \frac{d}{D} 2946 \text{ \AA} \quad (4.3)$$

4.4 Considerações sobre os erros na medida de σ

As duas maiores fontes de erro na determinação de σ provêm das incertezas nas medidas do raio de curvatura e da espessura do filme. Tendo em vista a equação (4.1) podemos escrever:

$$\Delta\sigma = \pm \left[-\frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta t}{t} \right] \sigma \quad (4.4)$$

onde ΔR e Δt são as incertezas nas medidas de R e de t .

A relação (4.2) utilizada na determinação do raio de curvatura do sistema filme-substrato somente é válida quando $\Delta l \ll R$. Uma das maiores fontes de erros experimentais se encontra na falta de resolução da medida de Δx . Contribui para isso a baixa refletância da amostra e distorção da projeção no substrato. A incerteza na medida de Δx é de ± 0.5 mm. Através de várias medidas do raio de curvatura de

uma mesma amostra obtivemos uma variação máxima de 5%. Portanto consideraremos uma imprecisão de 5% na determinação de R.

A obtenção do degrau filme-substrato é um fator determinante para a medida da espessura do filme. Um degrau irregular provoca um deslocamento não paralelo das franjas de interferência dificultando ou até impossibilitando a medida.

Para filmes muito espessos, acima de 20000Å, o deslocamento das franjas é muito grande, por isso, torna-se muito difícil acompanhar as linhas de deslocamento sobre o degrau que se misturam com as demais linhas de outras franjas.

O valor nominal da imprecisão da medida da espessura é de $\pm 30\text{Å}$ (especificação do aparelho) porém experimentalmente observa-se que essa imprecisão pode atingir cerca de 150Å.

Aplicando os valores de $\frac{\Delta R}{R}$ e $\frac{\Delta t}{t}$ na equação 4.4 teremos:

$$\Delta\sigma = \pm \left[0.05 + \frac{150}{t} \right] \sigma \quad (4.5)$$

onde $\Delta\sigma$ corresponde a incerteza na medida da tensão mecânica residual.

4.5 Preparação do Substrato

4.5a Obtenção de substratos em forma de tiras de vidro.

Para a medida da tensão residual é necessário que os substratos (tiras) tenham uma geometria bem definida. Como medidas comparativas foram extensivamente feitas neste trabalho, foi necessário também dispor de tiras sempre com as mesmas dimensões. As tiras foram cortadas a partir de uma lâmina retangular $(2,2 \times 3,0 \times 0.015)\text{cm}^3$

seguindo a técnica desenvolvida por Scarmínio [43]. Esta técnica utiliza basicamente uma superfície plana conforme mostra a Fig. 4.8 onde são coladas lâminas de microscópio que servem de guia para o corte. O corte é feito com o auxílio de uma régua apoiada sobre a lâmina e limitada pelos guias, com uma agulha de diamante (Ag 180) de toca disco, colada com epoxy na ponta de uma lapiseira.

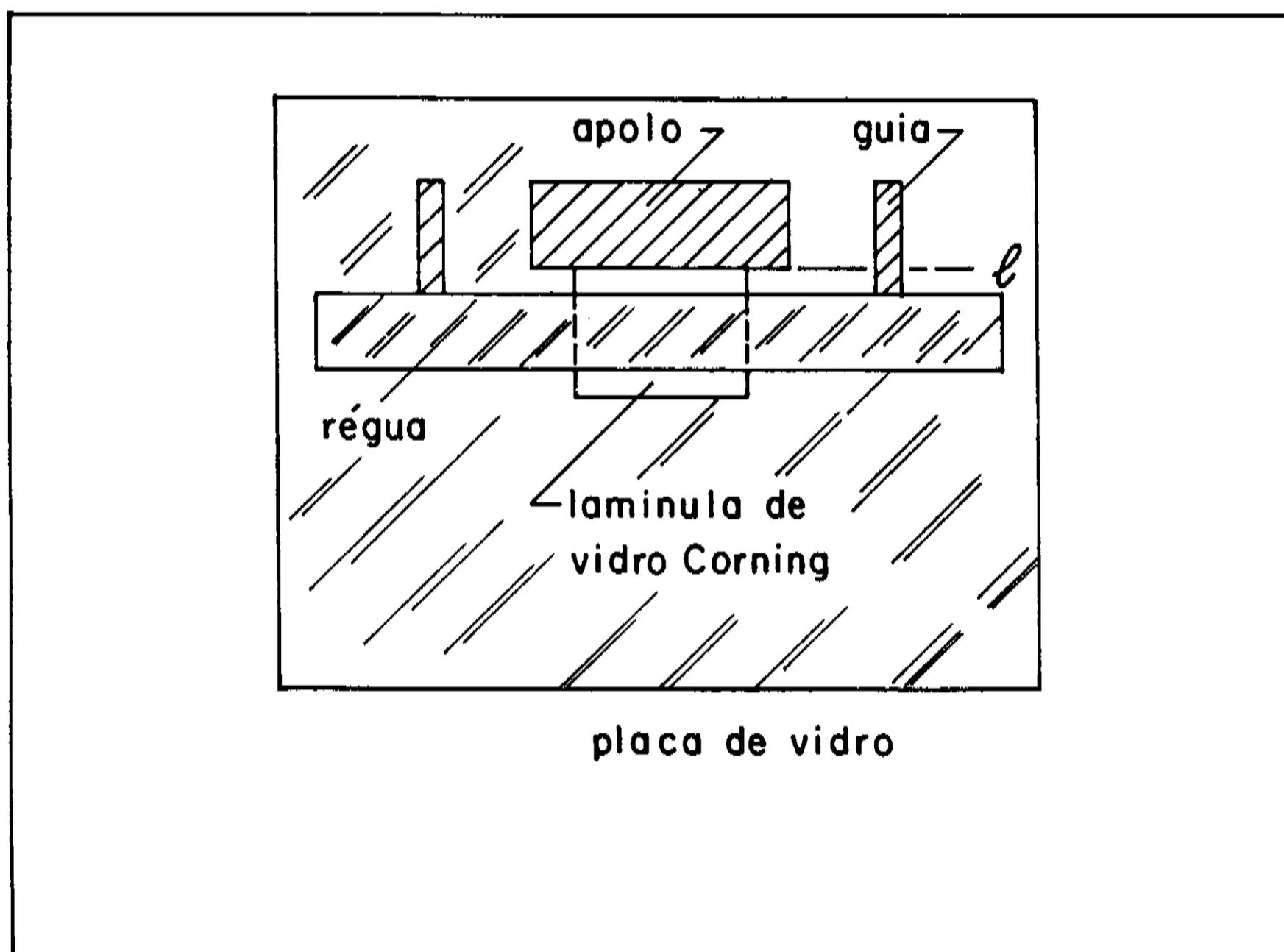


Fig. 4.8 Sistema utilizado para corte de lâminulas de vidro para obtenção de substratos.

4.4b Limpeza do Substrato

Bons resultados na aderência dos filmes foram conseguidos com um processo de limpeza dos substratos que consta das seguintes etapas:

1) A limpeza do substrato é feita manualmente com um auxílio de um lenço papel embebido em acetona.

2) Segue-se fervura em banho de acetona até que esta seja totalmente evaporada.

3) Repete-se a etapa 2) porém em banho com éter de petróleo 30° - 60° P.A..

4) Por último os substratos são fervidos em banho de álcool isopropílico

Após estas etapas os substratos foram acondicionados em um recipiente devidamente vedado para evitar contaminação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES I DEPENDÊNCIA DA TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL COM OS PARÂMETROS DA DEPOSIÇÃO

Neste capítulo descrevemos o comportamento da tensão residual em função da espessura do filme, pressão de acetileno e potência aplicada aos plasmas. Inicialmente, os sistemas de deposição por descarga DC e RF serão caracterizados quanto a taxas de deposição em função das condições de polimerização: a) potência elétrica transmitida ao plasma ; b) pressão inicial de gás (pressão de acetileno no reator antes da descarga). Será também feito um estudo comparativo entre os filmes depositados em descargas DC e em descargas RF.

Utilizando os dois sistemas de deposição, foram preparadas 51 amostras de filmes de polímeros sobre as tiras de vidro tipo soda lime previamente limpas. Em todas as amostras, a tensão mecânica residual observada foi de natureza compressiva. De modo a verificar outras possíveis influências da descarga nas tiras, além da deposição do filme, um plasma de ar atmosférico com potência de

descarga elétrica semelhante aquelas utilizadas para a polimerização, foi aplicado à uma tira. Verificamos que o raio de curvatura não sofria alteração, isto é, medidas do raio de curvatura feitas anteriormente e posteriormente à descarga não apresentaram diferenças.

5.1 Caracterização dos Sistemas quanto a Taxa de Deposição

A polimerização ocorre na região do plasma e em menor grau nas suas vizinhanças. Um fator importante a se considerar é que a pressão, o fluxo de gás e a potência transmitida ao plasma não são suficientes para caracterizar a polimerização. A composição e as propriedades dos filmes, além de depender da combinação entre esses fatores, depende também da configuração geométrica do reator e da posição do substrato na região do plasma [44]. Portanto, os dados aqui apresentados são válidos somente para o nosso sistema.

A Fig. 5.1 mostra a taxa de deposição do sistema DC em função da voltagem de catodo para uma pressão inicial de 70 mTorr de acetileno (pressão antes da descarga.). A fig. 5.2 corresponde à variação da taxa de deposição em função da pressão inicial de acetileno para uma voltagem aplicada ao catodo de 2400V. Observa-se em ambas as figuras que a taxa de deposição aumenta com a voltagem de catodo e com pressão respectivamente.

A Fig. 5.3 mostra a taxa de deposição em função da potência RF aplicada ao plasma e a Fig. 5.4 a taxa de deposição em função da

pressão inicial de acetileno. O aumento da pressão no sistema RF aumenta a taxa de deposição. Entretanto, ao contrário do sistema DC, quando se aumenta a potência RF aplicada ao plasma a taxa de deposição diminui.

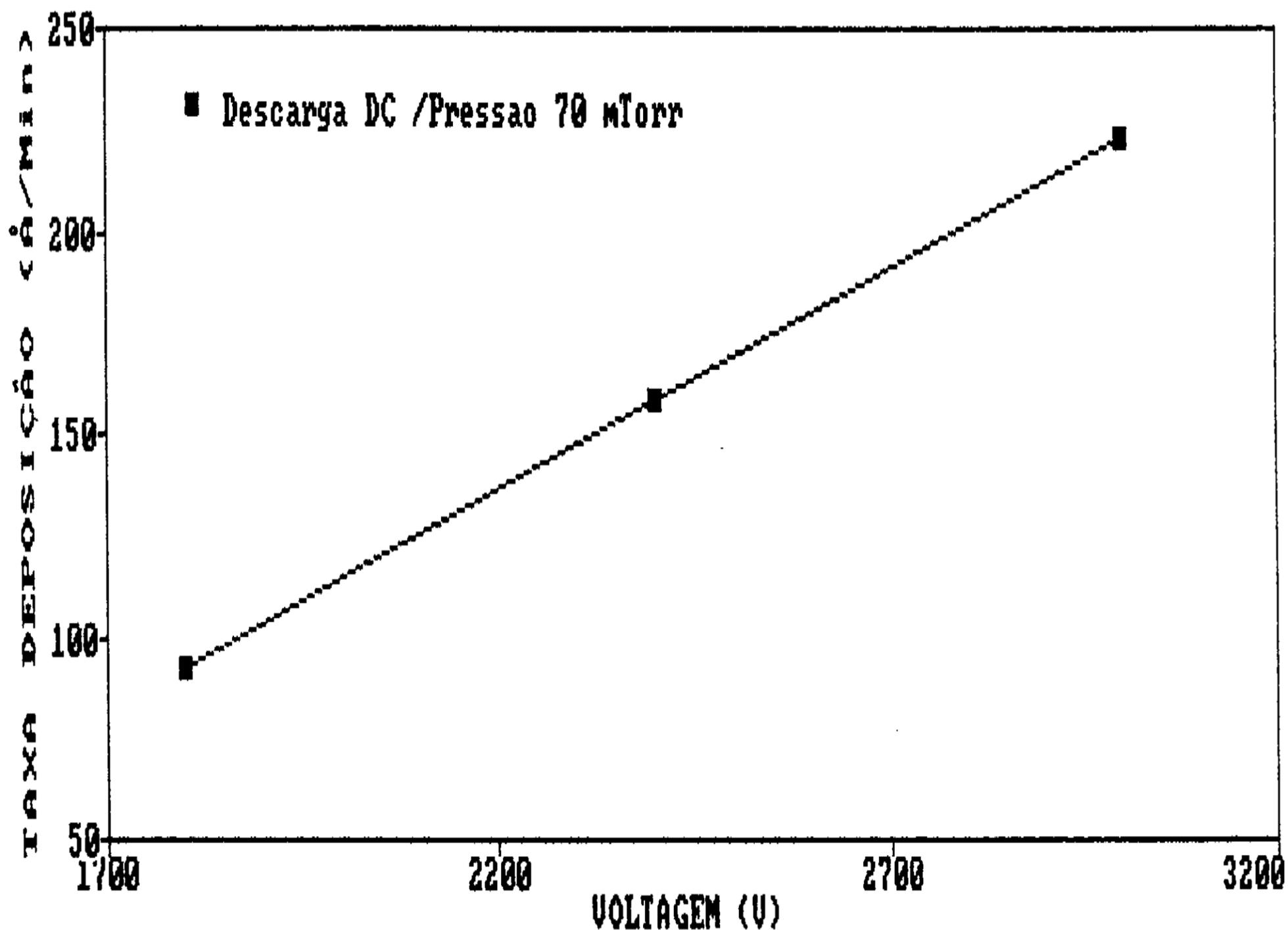


Fig.5.1 Taxa de deposição versus voltagem aplicado no catodo do sistema DC para filmes depositados a pressão de 70 mTorr.

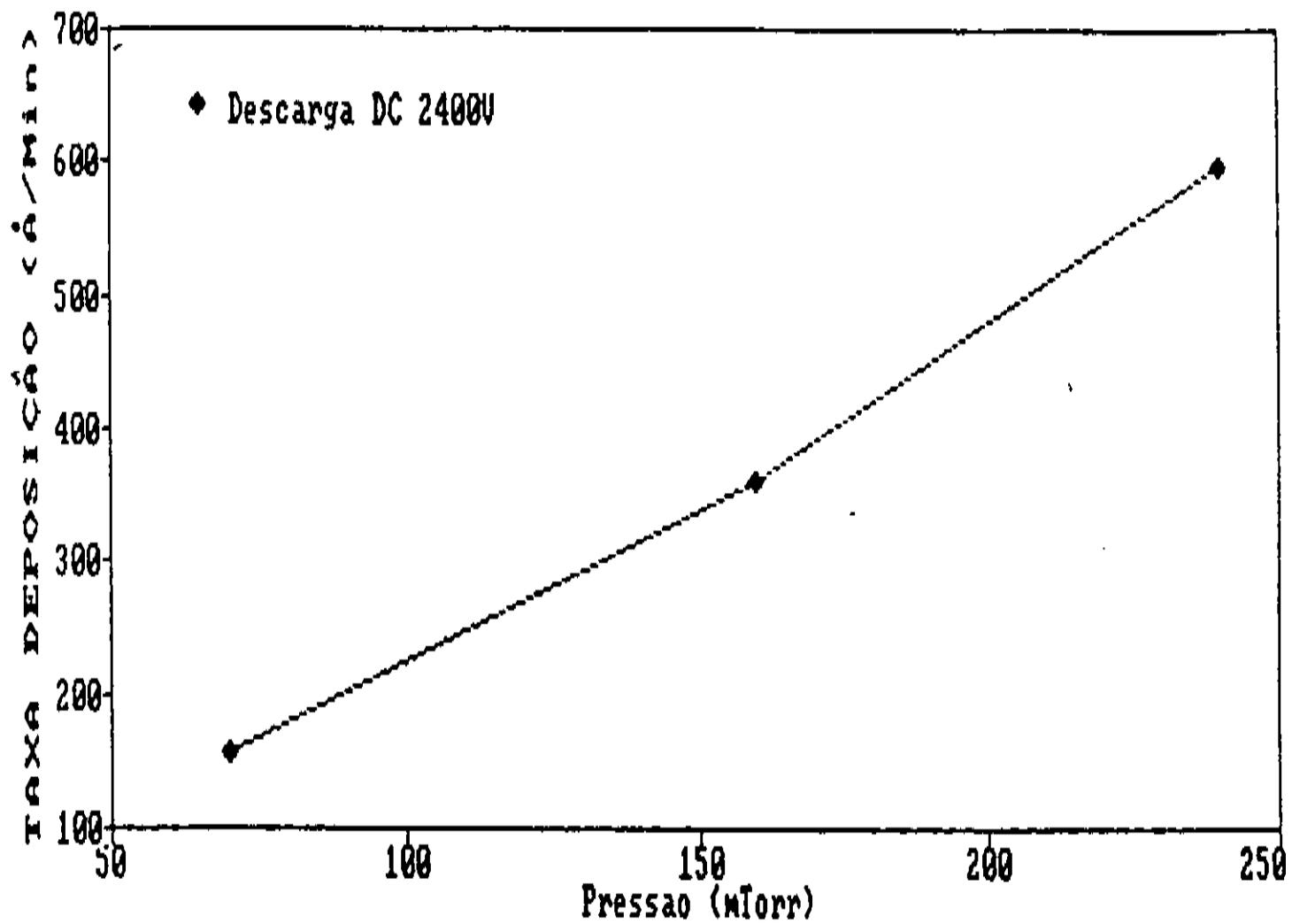


Fig. 5.2 Taxa de deposição versus pressão inicial de gás antes da descarga para filmes depositados com voltagem aplicado no catodo do sistema DC de $V_c = - 2400V$.

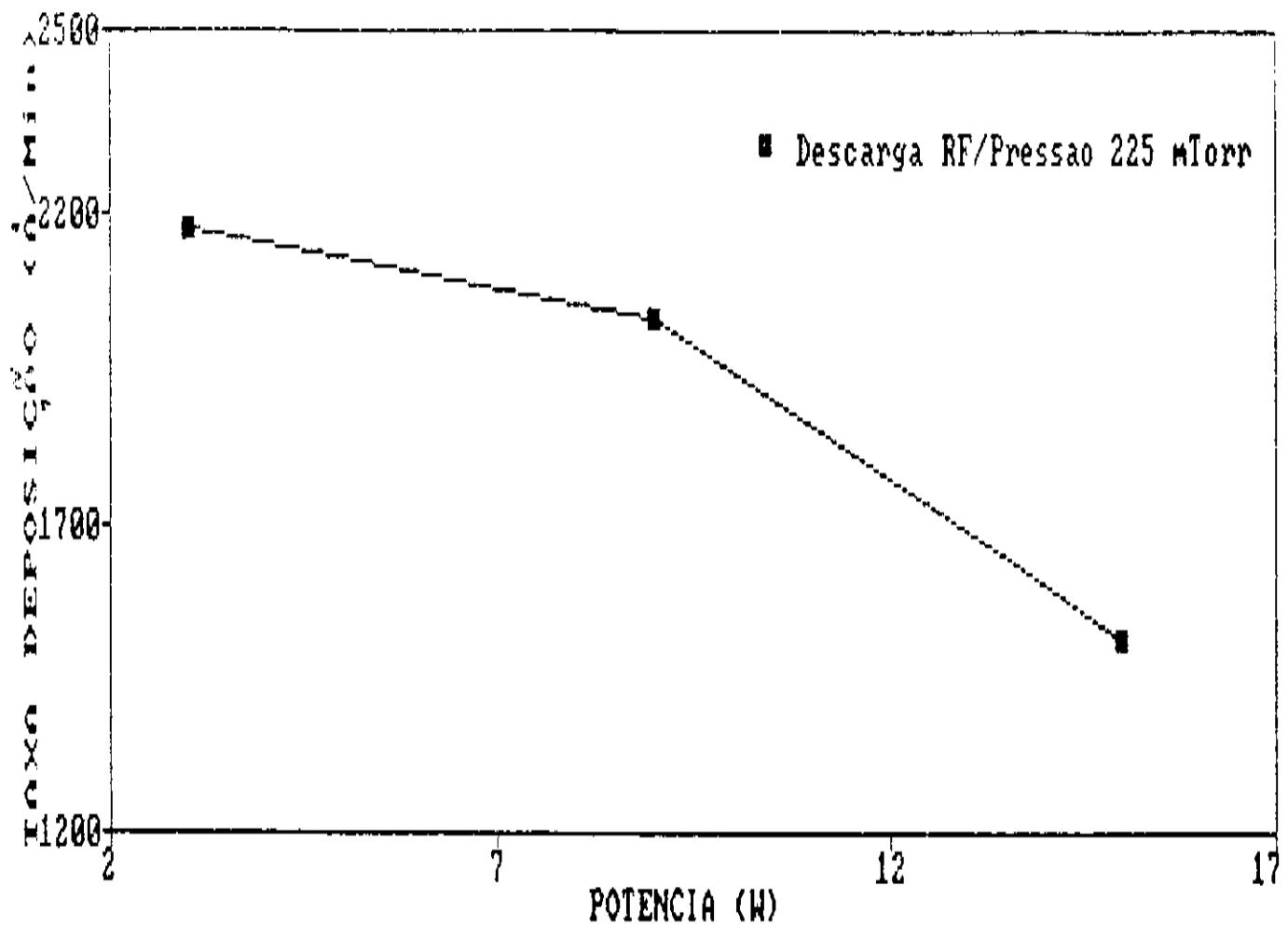


Fig.5.3 Taxa de deposição versus potência RF aplicada no plasma para filmes depositados a pressão de 225 mTorr.

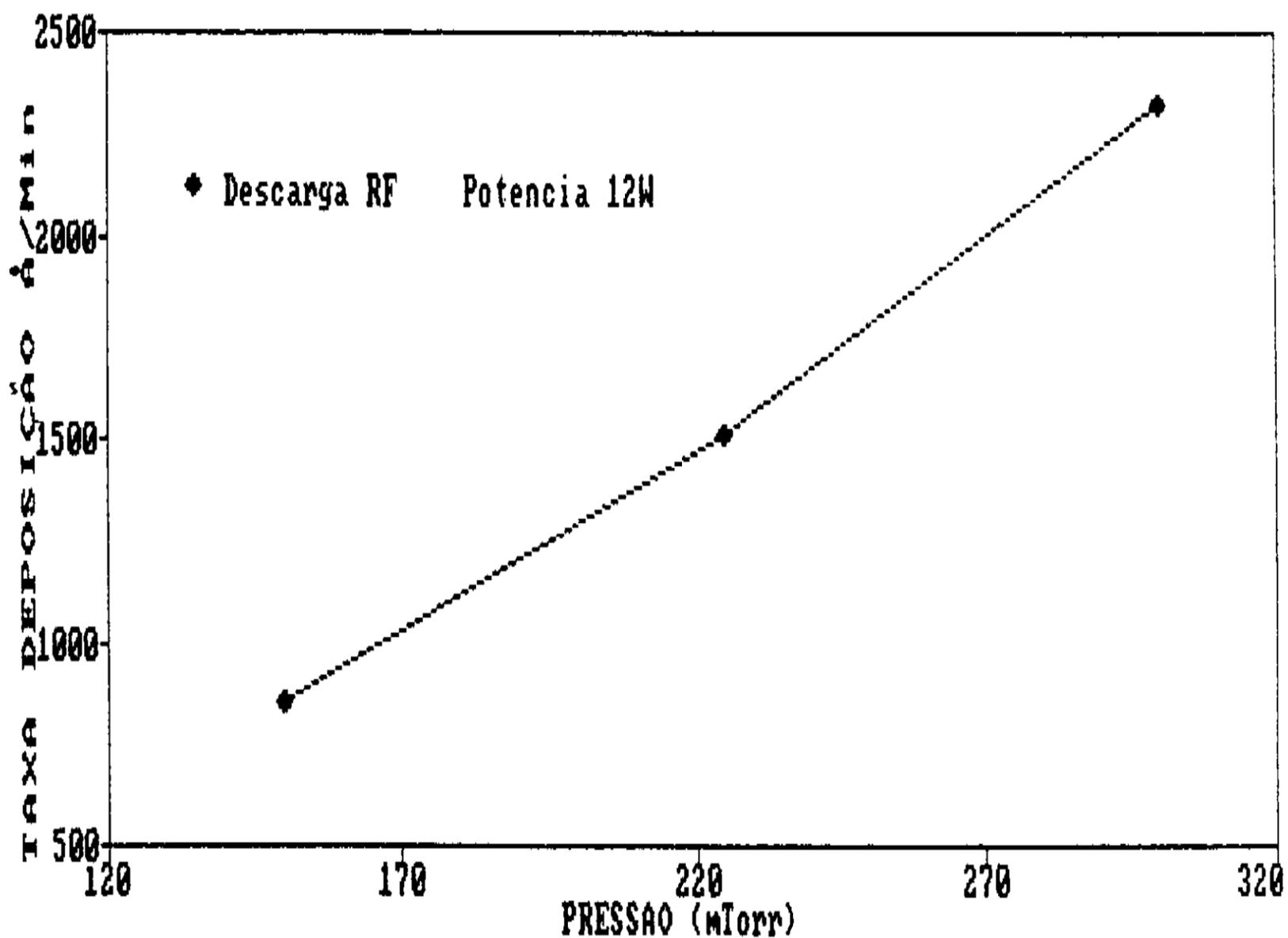


Fig. 5.4 Taxa de deposição versus pressão inicial de gás para filmes depositados com potência RF aplicada ao plasma de 12W.

Observa-se que se obtém taxas de deposição mais altas por descargas RF do que por descarga DC. Isto porque a alta frequência propicia um maior grau de fragmentação da molécula de acetileno por impacto de elétrons. De fato o grau de ionização do plasma é maior nas descargas RF.

Conforme já mencionado, para o sistema de descarga RF, o aumento da potência aplicada ao plasma diminui a taxa de deposição, enquanto que para o sistema de descarga DC essa taxa aumenta. Esta diferença está relacionada com o fato de que a polimerização é altamente dependente de uma determinada combinação entre o fluxo, a pressão do gás e a potência de descarga elétrica [7]. No sistema RF aumentando-se a potência de descarga elétrica transmitida ao plasma, a

uma pressão fixa, ou diminuindo-se a pressão do gás a uma potência de descarga fixa, o volume correspondente a região de plasma aumenta podendo até se estender por todo o reator. Já o sistema de deposição por descarga DC, admite uma faixa de variação de pressão e potência de descarga maior que a do sistema RF sem que o volume do plasma extrapole muito a região entre os eletrodos. Para um substrato fixo colocado entre os dois eletrodos no sistema RF a taxa de deposição sobre ele será afetada quando ocorrer a variação do volume do plasma.

Para cada deposição no sistema DC os eletrodos foram limpos de modo que a deposição subsequente se iniciasse nas mesmas condições de obtenção da amostra anterior (no sistema RF os eletrodos são externos e não se contaminam). O raio de curvatura foi medido 2 horas após a deposição com as amostras expostas ao ar atmosférico.

5.2 Influência da Pressão Inicial sobre a Tensão Mecânica Residual

As curvas (1), (2) e (3) da Fig. 5.5 correspondem a filmes obtidos por descarga DC, com voltagem no catodo de 2400V e pressões de 70 , 160 e 240 mTorr respectivamente. Em todas as curvas, os valores de σ decrescem com o aumento da espessura no intervalo entre 1200 a 6000 Å. Observa-se também na figura que para um dado valor da espessura, σ decresce com o aumento da pressão.

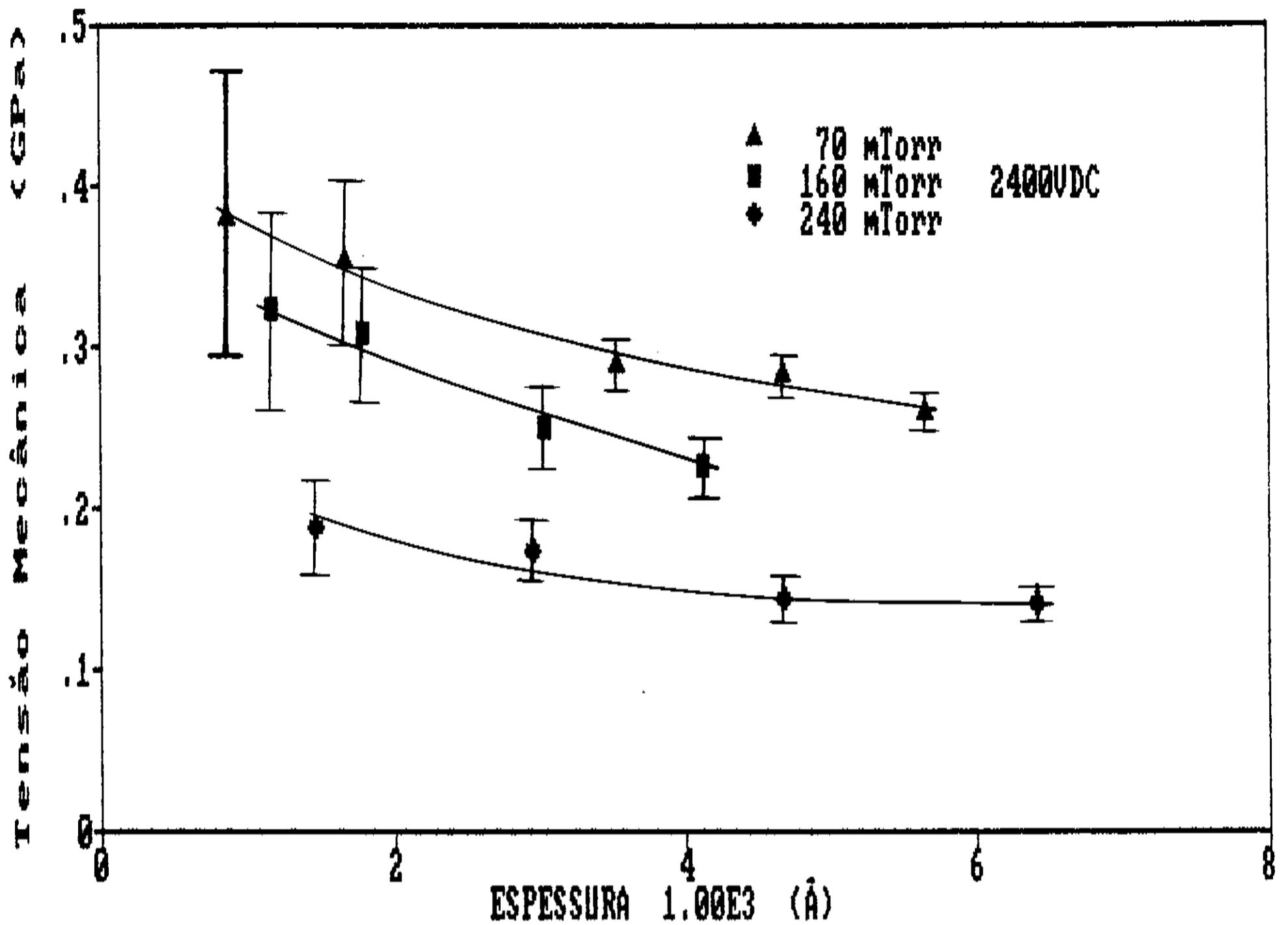


Fig.5.5 Tensão mecânica interna versus espessura do filme em função da pressão inicial de acetileno. Amostras depositadas com voltagens aplicada ao catodo de 2400V.

A fig. 5.6, mostra as curvas (1) , (2) e (3) de filmes obtidos por descarga RF, com potência aplicada de 12W e pressões de 150; 225 e 300 mTorr respectivamente. Os valores de σ dos filmes obtidos a 150 mTorr, curva (1), crescem com a espessura entre aproximadamente a 1500 e 3000 Å e decrescem no intervalo entre 3000 a 6500Å. Os valores de σ

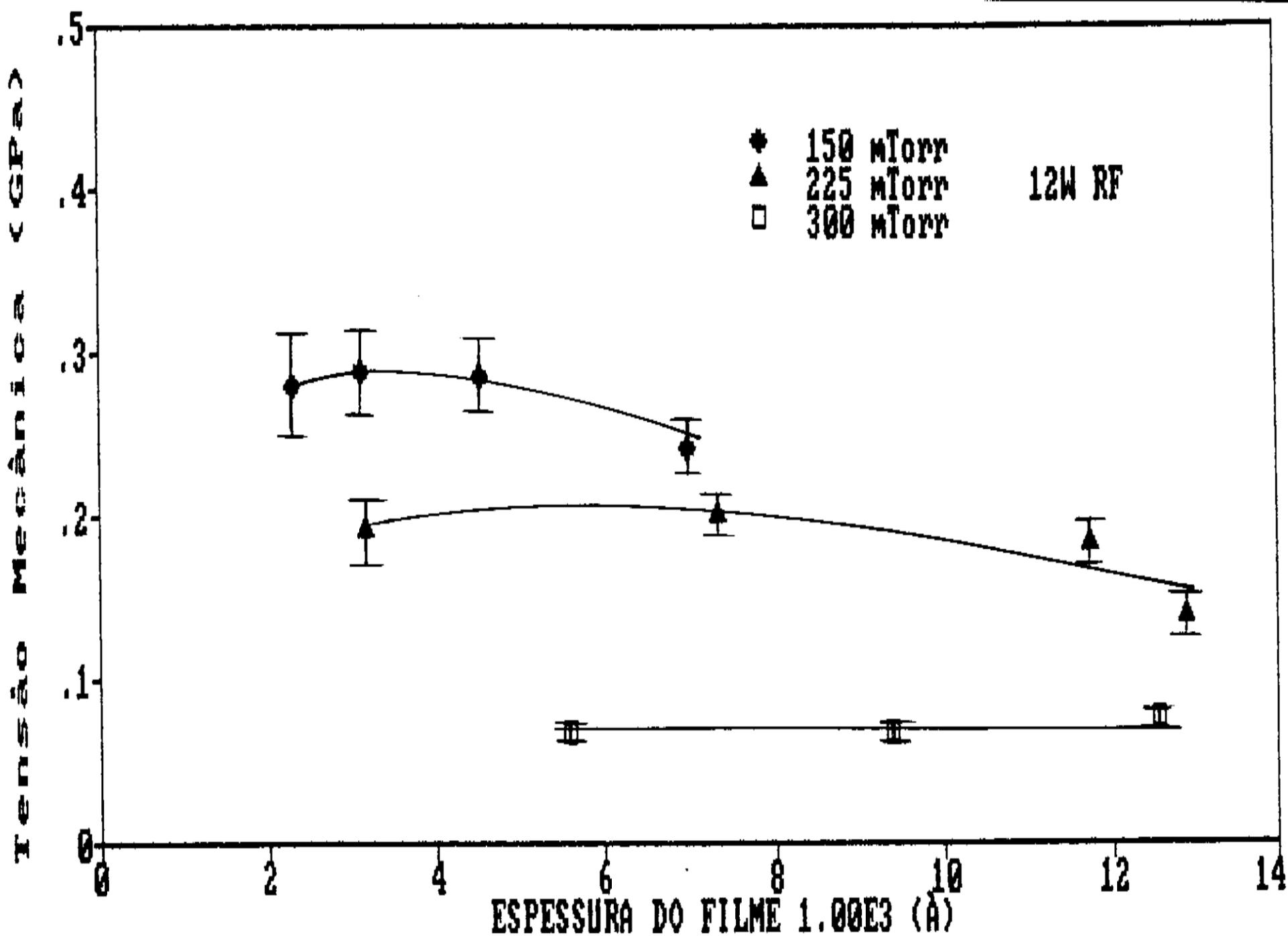


Fig.5.6 Tensão mecânica interna versus espessura do filme em função da pressão inicial de gás de amostras depositadas com potência RF $P_{RF} = 12W$.

da curva (2), onde os filmes foram obtidos a pressão inicial de 225 mTorr são crescentes entre 3000 a 7000Å e a partir disto apresentam uma tendência de queda com o aumento da espessura. As tensões dos filmes obtidos a 300 mTorr permaneceram aproximadamente constantes entre 5500 a 12000Å.

Comparando as 3 curvas, no intervalo entre 3000 a 7000Å, nota-se que para uma dada espessura, σ decresce com o aumento da pressão inicial. Este comportamento ainda se verifica para as curvas

(2) e (3) no intervalo entre 7000Å a 12000Å.

Portanto, os valores de σ dos filmes RF e DC apresentam a mesma tendência de comportamento com relação a pressão inicial de acetileno, ou seja, filmes de mesma espessura obtidos a alta pressão serão menos tensionados que aqueles obtidos à baixas pressões.

Por outro lado, é interessante observar que a taxa de deposição aumenta com a pressão (Figs. 5.2 e 5.4) tanto para o sistema DC quanto para o sistema RF. Dessa forma, temos de um lado a diminuição da tensão com a pressão e de outro o aumento na taxa de deposição. Logo a tensão diminui com o aumento da taxa de deposição.

Uma possível explicação para isso é que, aumentando-se a pressão, o número de colisões entre as espécies reativas da fase gasosa também aumenta devido a diminuição do caminho livre médio entre elas. Conseqüentemente a taxa de reação química será maior, aumentando assim a taxa de polimerização. Esta polimerização que ocorre na fase gasosa (plasma), resulta em polímeros intermediários (Fig. 1, Cap.2), que são os produtos das reações do ciclo I e ciclo II do mecanismo de crescimento da cadeia apresentado na Fig.2 do Capítulo 2, os quais chamamos de "blocos". Portanto, esses blocos são pequenas cadeias carbônicas contendo ou não radicais livres, formados no plasma a partir de fragmentos da molécula de acetileno. O crescimento do filme através de sucessivas deposições desses blocos gera um efeito expansivo no filme (efeito cunha) resultando em uma tensão mecânica residual armazenada no filme do tipo compressiva. Aumentando-se a taxa de polimerização, o tamanho dos blocos formados na fase gasosa será

maior que na condição de baixa taxa de polimerização. A deposição através de blocos maiores diminui o efeito cunha e conseqüentemente o valor de σ . Do mesmo modo, supondo agora a deposição feita com baixa pressão, o livre caminho médio entre as espécies reativas do plasma é maior que o da situação anterior e a probabilidade de colisões entre elas são menores. Conseqüentemente a taxa de polimerização diminui devido a redução da taxa de reação na fase gasosa. Portanto blocos menores serão depositados aumentando assim o efeito cunha resultando no aumento do valor de σ .

5.3 Influência da Potência Aplicada no Plasma Sobre a Tensão

As curvas (1), (2) e (3) da Fig. 5.7 mostram a variação da tensão mecânica em função da espessura dos filmes obtidos por plasmas DC, com pressão inicial de 70 mTorr e voltagens de catodo de 1800 , 2400 e 3000V respectivamente. Em todas as curvas a tensão decai com o aumento da espessura numa faixa entre 1900 a 10000 Å aproximadamente. Observa-se que para uma dada espessura os valores de σ das curva (3) são menores que os da curva 2 e que por sua vez são menores que os da curva (1). Portanto aumentando-se a voltagem no catodo, isto é, aumentando a potência aplicada ao plasma, os valores das tensões no filmes diminuem.

Quando se aumenta a voltagem no catodo, aumenta-se em conseqüência o grau de ionização do plasma, ou seja, aumenta a densidade de elétrons. Desse modo, a queda nos níveis de tensão mais uma vez se explica pelo aumento da taxa de deposição em conseqüência do aumento na taxa de polimerização.

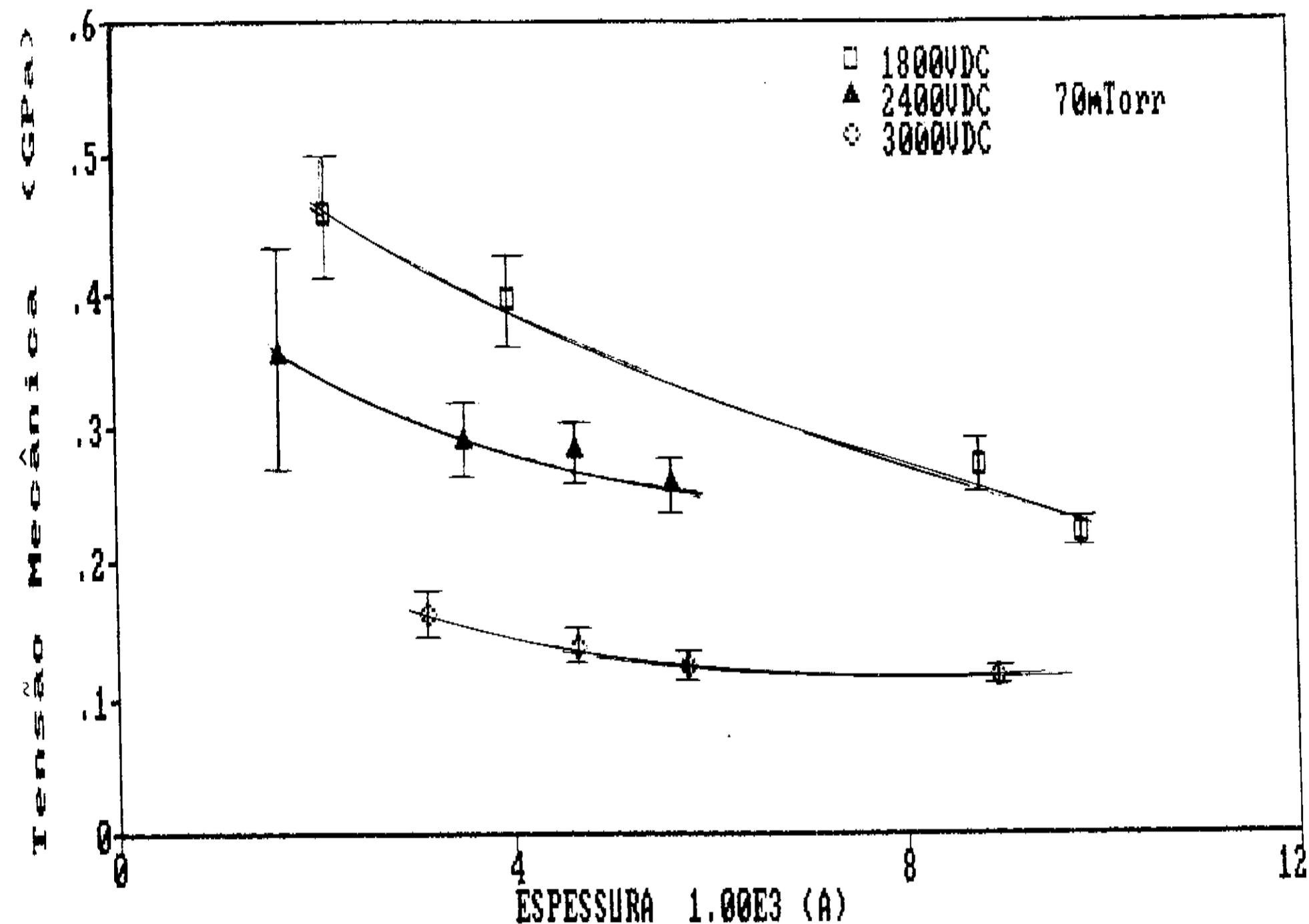


Fig.5.7 Tensão mecânica interna versus espessura do filme em função voltagem aplicada ao catodo do sistema DC. Amostras depositadas com pressão inicial de 70 mTorr.

A fig. 5.8 mostra a variação da tensão em função da espessura, em amostras obtidas a uma pressão inicial fixa de 225 mTorr, aplicado-se descargas RF com potências de 3 , 9 e 12W. As tensões nos filmes obtidos com 12W de potência são crescentes na faixa de 4000 a 8000Å e decrescentes na faixa de 8000 a 13000Å aproximadamente. Para os filmes obtidos com potência de 3 e 9W, σ decresce monotonicamente com a espessura no intervalo observado.

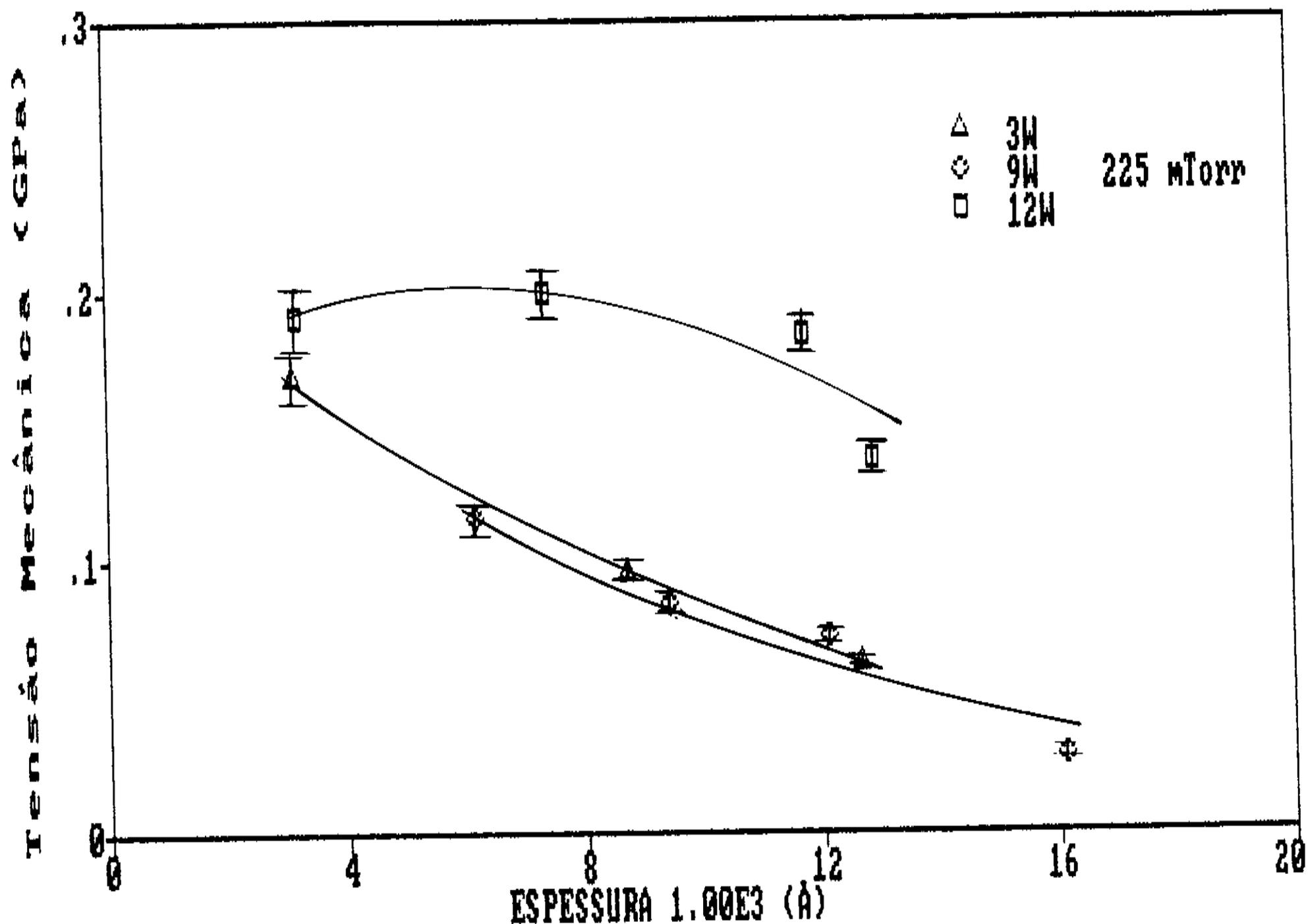


Fig. 5.8 Tensão mecânica interna versus espessura do filme em função da potência RF aplicada ao plasma. Amostras depositadas com pressão inicial de 225 mTorr.

Comparando as Fig. 5.7 e 5.8 observamos um comportamento inverso das tensões em relação a potência aplicada entre os sistema DC e RF. Enquanto que nos filmes DC as tensões diminuem com a potência,

nos filmes obtidos por descarga RF existe uma tendência geral da tensão aumentar com a potência (se compararmos filmes de mesma espessura).

Existe ainda um outro fato a considerar: no sistema de deposição por descarga DC, a taxa de deposição aumenta com a potência aplicada (Fig. 5.1). No sistema RF, observa-se um comportamento inverso: a taxa de deposição diminui com a potência (Fig. 5.3). É interessante observar ainda que os filmes preparados com 3 e 9W apresentam praticamente os mesmos níveis de tensão (Fig. 5.8 curvas (2) e (3)). Esses dois filmes, foram crescidos com taxas de deposição similares.

Estes últimos resultados indicam mais uma vez que existe uma dependência muito forte entre a tensão e a taxa de deposição. Quanto maior a taxa de deposição, menor é a tensão que surge no filme. Portanto para a obtenção de filmes de acetileno polimerizados a plasma e mecanicamente estáveis, recomenda-se que sejam crescidos com altas taxas de deposição.

Uma possível explicação do comportamento inesperado de σ com a potência RF é dada a seguir. No sistema DC, mesmo aumentando a potência, o plasma praticamente permanece entre os dois eletrodos. No sistema RF, conforme já mencionado, quando se aumenta a potência aplicada no plasma o seu volume aumenta e pode até ocupar todo o reator. Como a luminosidade do plasma RF diminui, quando se aumenta a potência, concluímos que decresce a densidade de elétrons e conseqüentemente a taxa de deposição diminui.

RESULTADOS E DISCUSSÕES II

EVOLUÇÃO DA TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL COM O TEMPO EM VÁRIOS AMBIENTES

Neste capítulo apresentamos e discutimos os resultados sobre a evolução da tensão mecânica residual em função do tempo em filmes preparados por plasmas DC e RF de acetileno. Os filmes foram obtidos em várias condições, sendo a evolução da tensão observada com os filmes em vácuo, em ar, oxigênio e nitrogênio. As incertezas na determinação de σ deste capítulo, serão menores que as do capítulo anterior, onde as maiores fontes de erros encontrava-se nas incertezas da determinação do raio de curvatura e das leituras da espessura dos filmes. Neste capítulo serão medidos, em uma mesma amostra, os valores de σ evoluindo no tempo. Por isso a incerteza relacionada com a medida da espessura, será uma constante. Portanto a incerteza na determinação dos valores de σ , restringir-se-á somente com a imprecisão na determinação do raio de curvatura, que como já mencionamos é de no máximo 5%.

Veremos que a evolução da tensão σ com o tempo depende

não somente dos parâmetros da descarga como também da espessura do filme. Em todos os filmes estudados observamos que σ era de natureza compressiva.

6.1 Evolução da Tensão Mecânica Residual em Vácuo

A Fig. 6.1 mostra a tensão mecânica residual em função do tempo para filmes depositados em descargas DC e RF e mantidos em

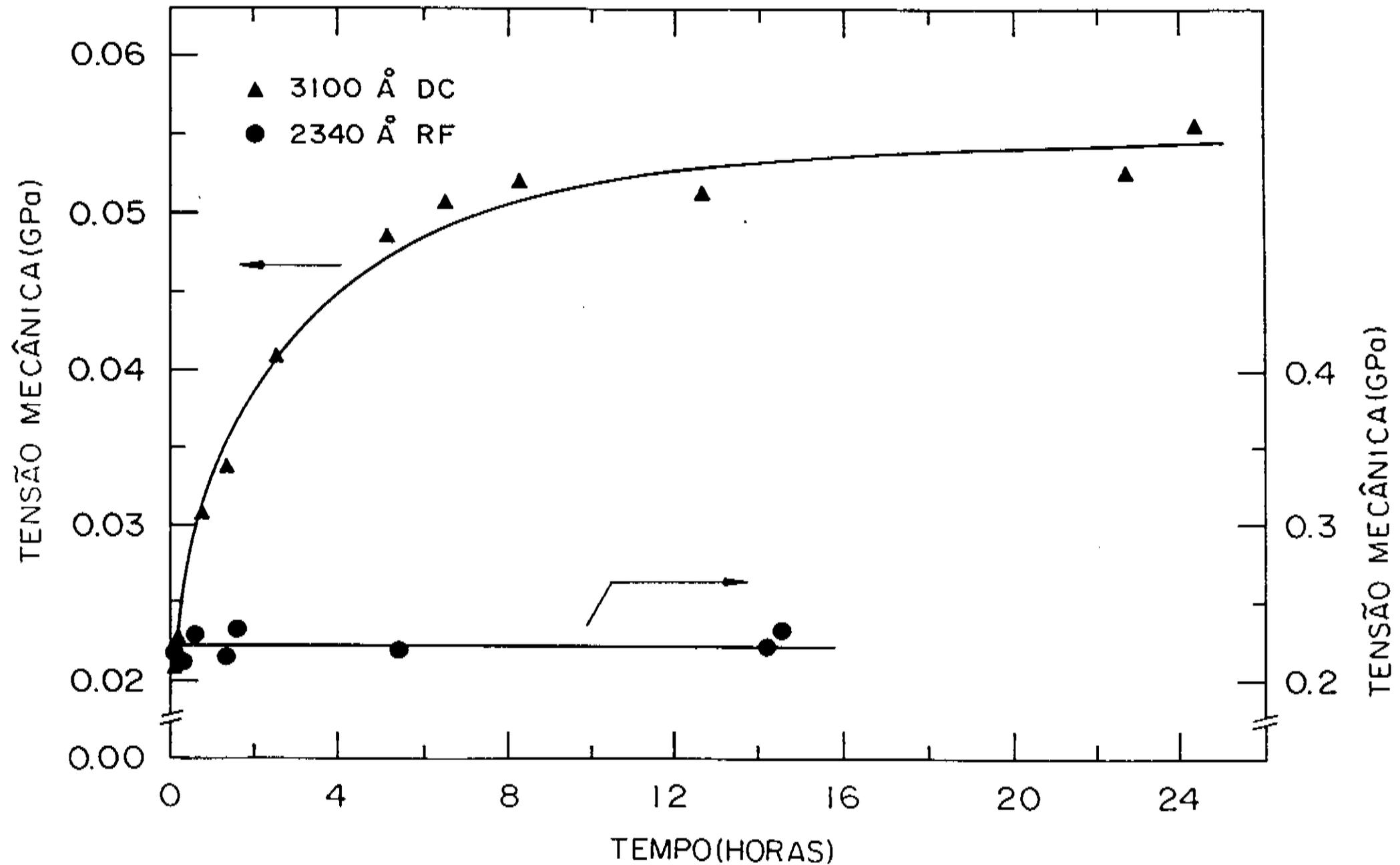


Fig.6.1 Dependência da tensão mecânica residual no tempo com os filmes em vácuo. Filmes preparados por descargas DC e RF. Parâmetros de deposição: Voltagem no catodo $V_c = -3000V$ e pressão de acetileno $P_A = 70mTorr$ (filme DC); Potência RF $P_{RF} = 17W$ e $P_A = 70 mTorr$ (filme RF).

vácuo à pressão de ≈ 1 mTorr. A tensão no filme obtido por descarga RF se manteve constante durante todo o período observado. Um comportamento bastante diferente de σ foi observado no filme preparado com descarga DC. A tensão aumenta de 0.021 para 0.042 GPa nas primeiras 3 horas e atinge o valor máximo de 0.054 GPa depois de 24 horas. Este comportamento pode ser interpretado como consequência da modificação da estrutura do polímero com o tempo devido às reações químicas entre as espécies ativas (radicais livres), armazenadas no filme durante o processo de deposição. Reações destes tipos são bem conhecidas [45]. Desde que esteja ocorrendo um aumento da tensão compressiva, estas reações provocam um rearranjo das cadeias carbônicas resultando num aumento do volume do filme. A grande diferença observada na dependência de σ com o tempo entre esses dois filmes pode ser interpretada como consequência da diferença entre os dois processos de deposição. De fato a concentração de radicais livres no filme é altamente dependente das condições de descarga [8,46].

Isto vem sustentar a idéia de que os blocos formados no plasma são depositados. Imediatamente após a deposição é possível que esses blocos tenham uma certa mobilidade para efetuarem as reações entre si. Decorrido um certo tempo após a deposição, os blocos estarão mais ligados uns com os outros e portanto com menor mobilidade, diminuindo a possibilidade de interagirem. Durante as primeiras horas as reações químicas entre blocos são intensas, aumentando a reticulação da estrutura da cadeia do polímero em formação. Depois as taxas de reação química diminuem gradativamente, ainda que os blocos contenham radicais livres, devido a perda de mobilidade das cadeias. Com o consumo das espécies ativas, as taxas de reações diminuem cada

vez mais, e σ tende a um valor constante.

Nas condições de deposição mencionadas, a descarga RF produz polimerização numa taxa muito maior que a descarga DC. De fato, no sistema de deposição por descarga DC a taxa de deposição foi de aproximadamente 190Å/min enquanto no sistema RF esta taxa era de 1240Å/min. Dada a maior eficiência da descarga RF, as reações de polimerização propiciam a formação de um número maior de blocos, que poderão reagir entre si, ainda na fase gasosa, formando blocos relativamente grandes, e muitos radicais livres são dissipados ainda nesta fase antes de se depositarem sobre a superfície do filme em crescimento. Na descarga DC, a recombinação das espécies na fase gasosa não é tão intensa e a dissipação de radicais livres é menor que no caso RF. Portanto o filme é crescido com a incidência de pequenos blocos sobre sua superfície. Além disso, nos filmes DC a tendência de reação entre as espécies depositadas é maior, devido ao maior número de espécies contendo radicais livres, o que explicaria a diferença observadas na evolução de σ .

6.2 EVOLUÇÃO DA TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL EM AR AMBIENTE

As dependências da tensão com o tempo, para filmes com diversas espessuras expostos ao ar e depositados com descarga DC, são mostradas na Fig. 6.2. Os filmes foram depositados com voltagem no catodo de -2000V e pressão inicial de acetileno igual a 70 mTorr. Em todos os filmes são observados um aumento de σ com o tempo. Nas primeiras 20 horas de exposição ao ar, o aumento da tensão em relação

ao valor inicialmente medido é de 80% para o filme com a espessura de 9820Å, e de 250% para o filme com espessura de 2160Å. Em nenhuma das amostras foi verificada a estabilização nos valores de σ com o tempo. Para o filme de espessura 9820Å por exemplo, a tensão ainda se mantém crescente após 33 horas de exposição em ar.

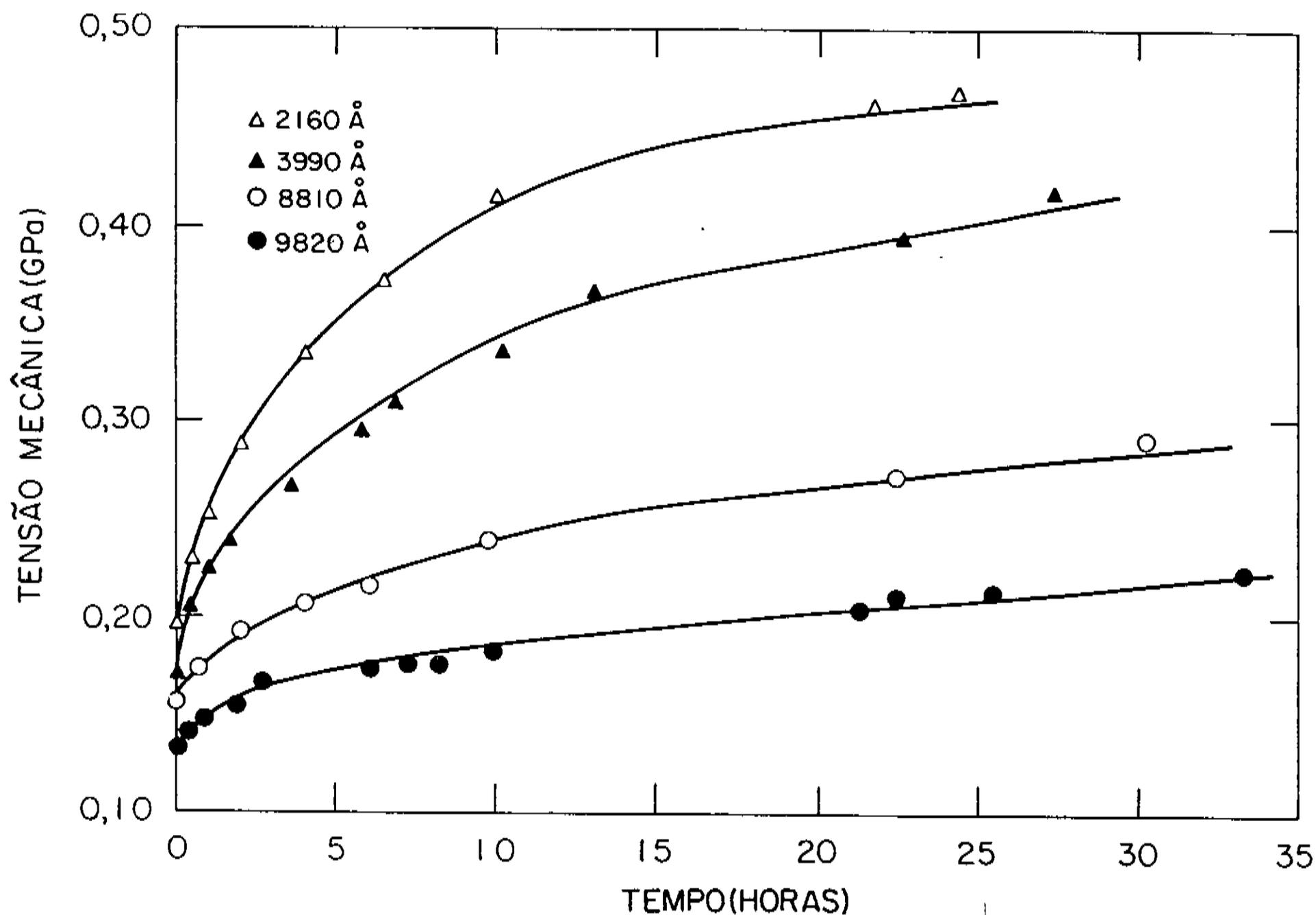


Fig. 6.2 Tensão mecânica em função do tempo para filmes depositados com descarga DC e expostos ao ar ambiente. Parâmetro de deposição: Voltagem no catodo $V_c = -2000V$; $P_A = 70$ mTorr.

A Fig. 6.3 mostra a dependência de σ com o tempo de duas amostras com espessuras 3140 e 8960Å respectivamente. Esses filmes foram depositados no sistema DC com voltagem no catodo de -3000V e pressão inicial de acetileno de 70 mTorr. Para um mesmo tempo de exposição ao ar, estes filmes apresentam uma variação de σ muito maior que aqueles obtidos com voltagem de -2000V. Durante as primeiras 20 horas observamos um aumento de 1000% no filme de espessura 8960Å e

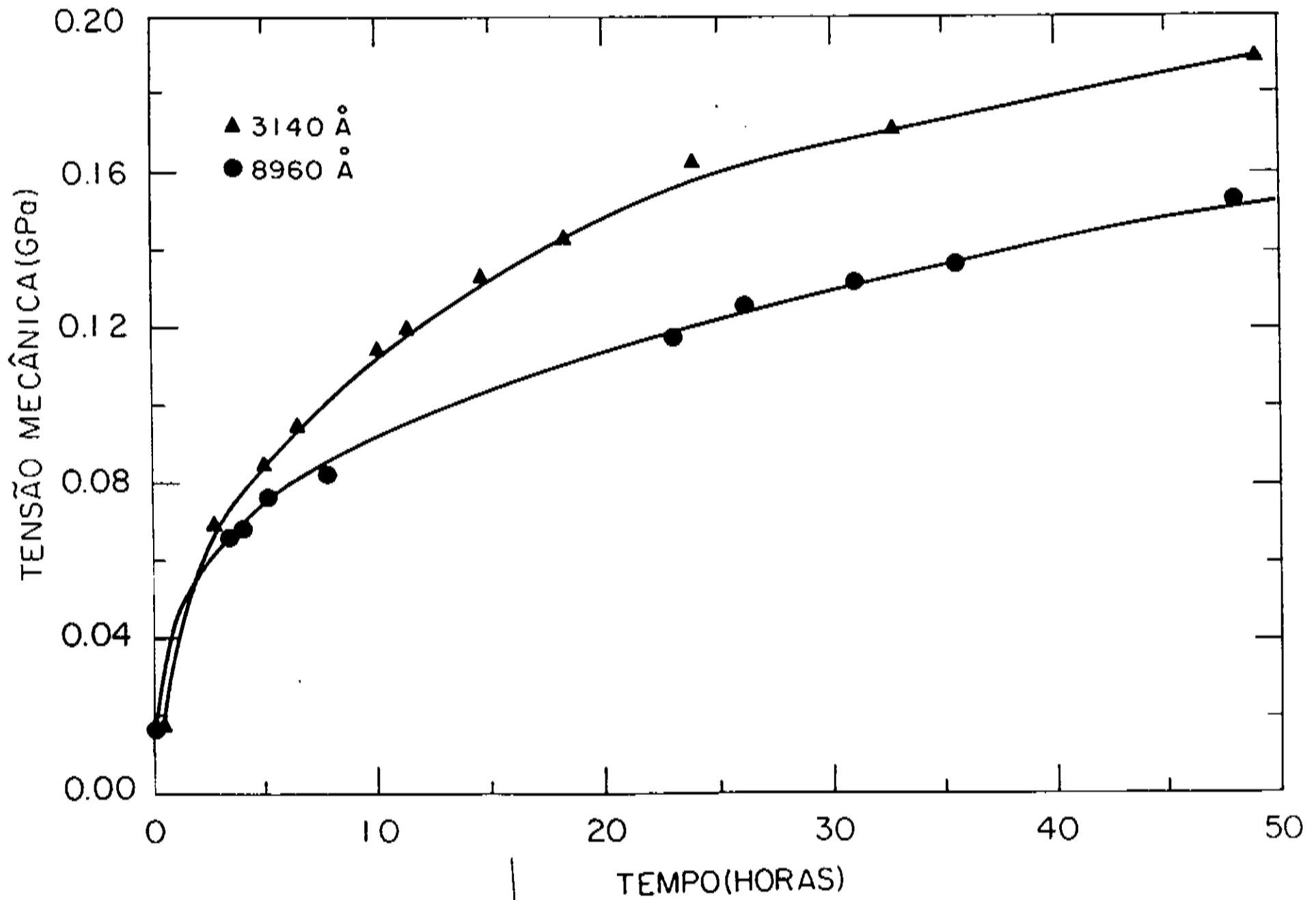


Fig.6.3 Tensão mecânica residual em função do tempo para filmes depositados no sistema DC e expostos ao ar ambiente. Parâmetros de deposição: $P_A = 70$ mTorr e $V_c = -3000V$ para ambos os filmes.

1200% no filme de espessura 3140Å. Assim como nos filmes obtidos com voltagem de -2000V, neste caso também σ cresce monotonicamente com o tempo. Mesmo depois de 48 horas de exposição ao ar, a tensão não se estabiliza em nenhum dos filmes. Uma possível explicação para esse comportamento é dada a seguir. Quando se aplica -3000V ao catodo, a taxa de polimerização aumenta e conseqüentemente ocorre um aumento na taxa de deposição. Quando isso ocorre a deposição é feita através de blocos poliméricos relativamente grandes conforme discutido anteriormente. O crescimento do filme com a deposição de grandes blocos além de diminuir o efeito cunha, deve resultar em um polímero com estrutura molecular mais "aberta", isto é, com menor grau de reticulação, facilitando a permeabilidade dos gases que compõem o ar atmosférico, para o interior do filme.

Os gráficos da evolução de σ com o tempo para filmes preparados com descarga RF e expostos ao ar atmosférico são apresentados na Fig. 6.4. Apesar de ambos apresentarem praticamente as mesmas espessuras, observamos uma variação de σ diferente entre eles. No filme depositado com potência de 17W, após 3 horas da deposição a tensão cresce de forma muito lenta durante as 45 horas observadas. Mas no filme depositado com potência de 24W σ continua a crescer mesmo após 40 horas de exposição ao ar atmosférico.

A partir dos gráficos das Figs. 6.2, 6.3 e 6.4 podemos verificar que a evolução de σ no ar, bem como no vácuo, é extremamente dependente das condições do plasma no qual os filmes foram preparados, da natureza da descarga elétrica e da espessura do filme. Isto pode ser visto por exemplo, pelos diferentes comportamentos das curvas de σ

x t de amostras com espessuras próximas (8810 e 8960Å), das Figs. 6.2 e 6.3 respectivamente e 3470 e 3600Å da Fig. 6.4.

Para entender o desenvolvimento da tensão de filmes expostos ao ar atmosférico necessitamos fazer as seguintes considerações: i) os efeitos das espécies químicas absorvidas do ar que podem ou não reagir com as espécies contidas no filme; ii) o

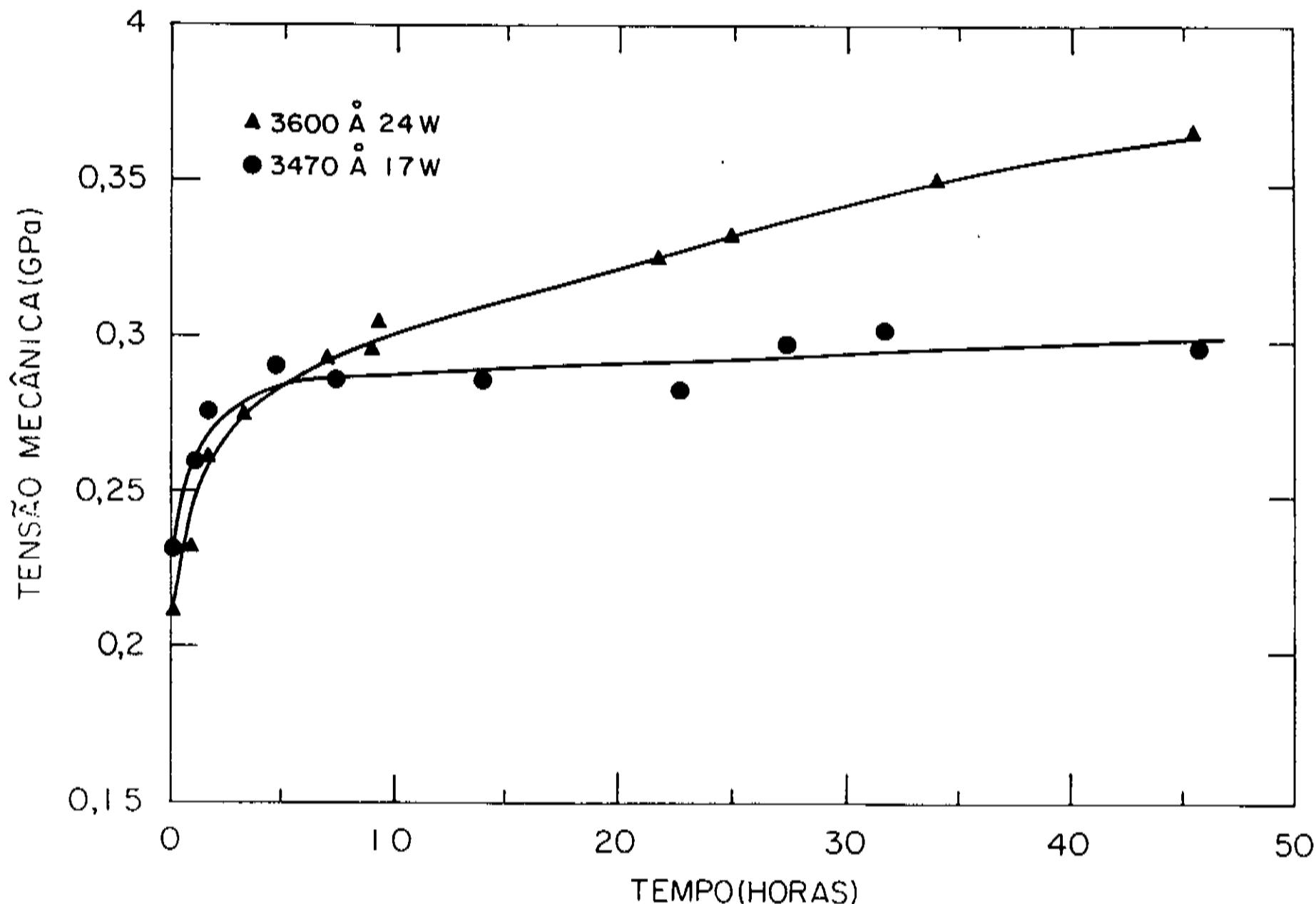


Fig. 6.4 Tensão mecânica interna em função do tempo para filmes depositados por descarga RF e expostos ao ar ambiente. Filmes preparados à pressão de 70 mTorr e potência RF de 17 e 24 W.

efeito das reações que ocorrem entre as espécies contidas no filme. A Fig. 6.5 mostra a dependência da tensão em função do tempo de dois filmes DC com espessuras próximas, e preparadas nas mesmas condições, um exposto ao ar e outro em vácuo. A evolução maior de σ do filme exposto ao ar, para qualquer tempo superior a 1.5 h, indica que as espécies químicas do ar que reagem com o filme contribuem significativamente para o aumento da tensão σ .

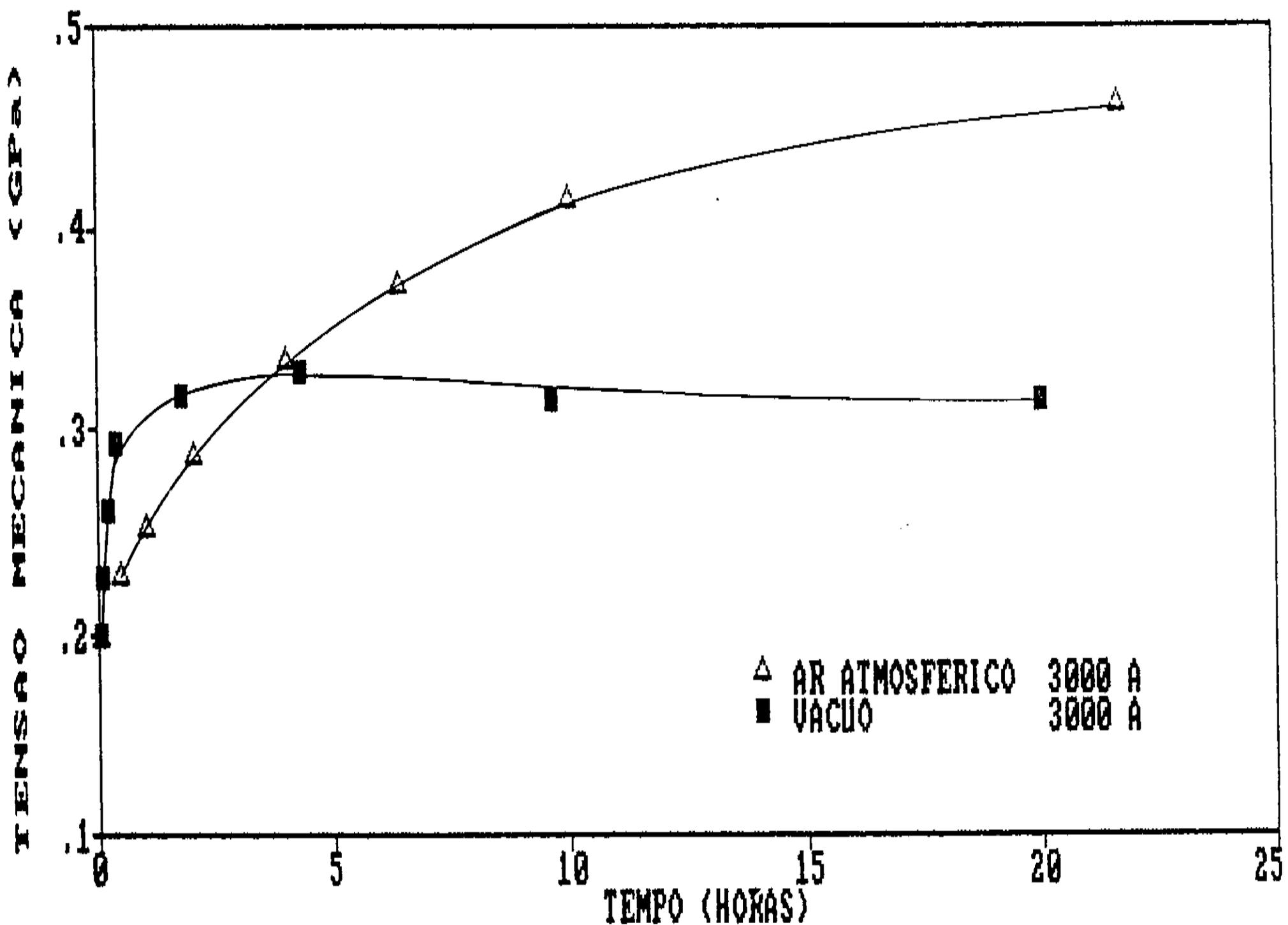


Fig.6.5 Dependência da tensão mecânica interna no tempo para filmes de espessuras próximas, um exposto ao ar ambiente e outro em vácuo. Ambos os filmes obtidos no sistema DC com $V_c = -3000V$ e 70 mTorr.

Nos resultados para os filmes DC podemos ver que a tensão inicial, medida logo após a deposição, é menor quando as condições do plasma resultam em uma alta taxa de deposição (aumento de voltagem no catodo ou aumento da pressão de acetileno). Entretanto, filmes assim obtidos, sofrem uma maior variação de σ quando expostos ao ar. Isto indica que os polímeros obtidos nestas condições possuem uma estrutura com menor grau de reticulação e conseqüentemente maior permeabilidade para gases permitindo que um número maior de reações químicas ocorram. A descarga RF produz polímero cujo comportamento é bem diferente daquele produzido por descarga DC. A variação de σ é bem menor quando esses filmes são expostos ao ar e insignificante quando mantidos em vácuo. Isto constitui um forte indício de que a descarga RF já produz filmes com maior grau de ramificação e reticulação. Desta forma, as variações de tensão que ocorrem surgem principalmente de reações químicas na superfície e nas primeiras camadas do filme. Um outro fato que deve ser levado em conta, é que filmes obtidos por descarga RF apresentam menor concentração de radicais livres do que os obtidos em descarga DC [8].

Estes resultados apontam claramente que os componentes do ar atmosférico afetam as tensões que surgem em filmes preparados com plasma de acetileno. Resta então saber qual ou quais componentes, se vapor d'água, nitrogênio ou oxigênio são os responsáveis pelo aumento da tensão.

6.3 INFLUÊNCIA DO VAPOR D'ÁGUA SOBRE A TENSÃO MECÂNICA RESIDUAL σ

Foram preparadas duas amostras, uma por descarga DC e outra por RF para investigar o papel que o vapor d'água exerce na evolução da tensão. Cada amostra foi montada na câmara medidora de tensão, permanecendo inicialmente em ar ambiente com umidade relativa de 65%, durante mais de 20 horas. As medidas de σ versus tempo estão plotadas na fig. 6.6. Nestas primeiras 20 horas, observamos um aumento de 0.18 a 0.46 GPa e de 0.20 a 0.29 GPa nos filmes obtidos por descarga DC e RF respectivamente. A câmara foi então fechada com a tampa de vidro e a válvula que interliga o compartimento superior com o inferior da câmara, foi aberta. O vapor d'água do ar existente na câmara foi então parcialmente removido pelo zeolite que se encontra no compartimento inferior e a umidade relativa passou de 65% para 12% em aproximadamente 30 minutos em cada experimento. Ambas as curvas, mostram uma queda acentuada nos valores de σ assim que a válvula foi aberta, mostrando que o vapor d'água participa da evolução de σ . Pelo gráfico podemos observar que o decréscimo da umidade relativa de 65% para 12% produz uma queda do valor de σ de 0.04 e 0.02 GPa nos filmes obtidos por descarga DC e RF respectivamente.

A absorção d'água por polímeros é um fenômeno frequentemente observado [47] e geralmente provoca um aumento de volume. Os polímeros obtidos por plasmas de acetileno são descritos como tendo uma estrutura de cadeia altamente reticuladas e ramificadas

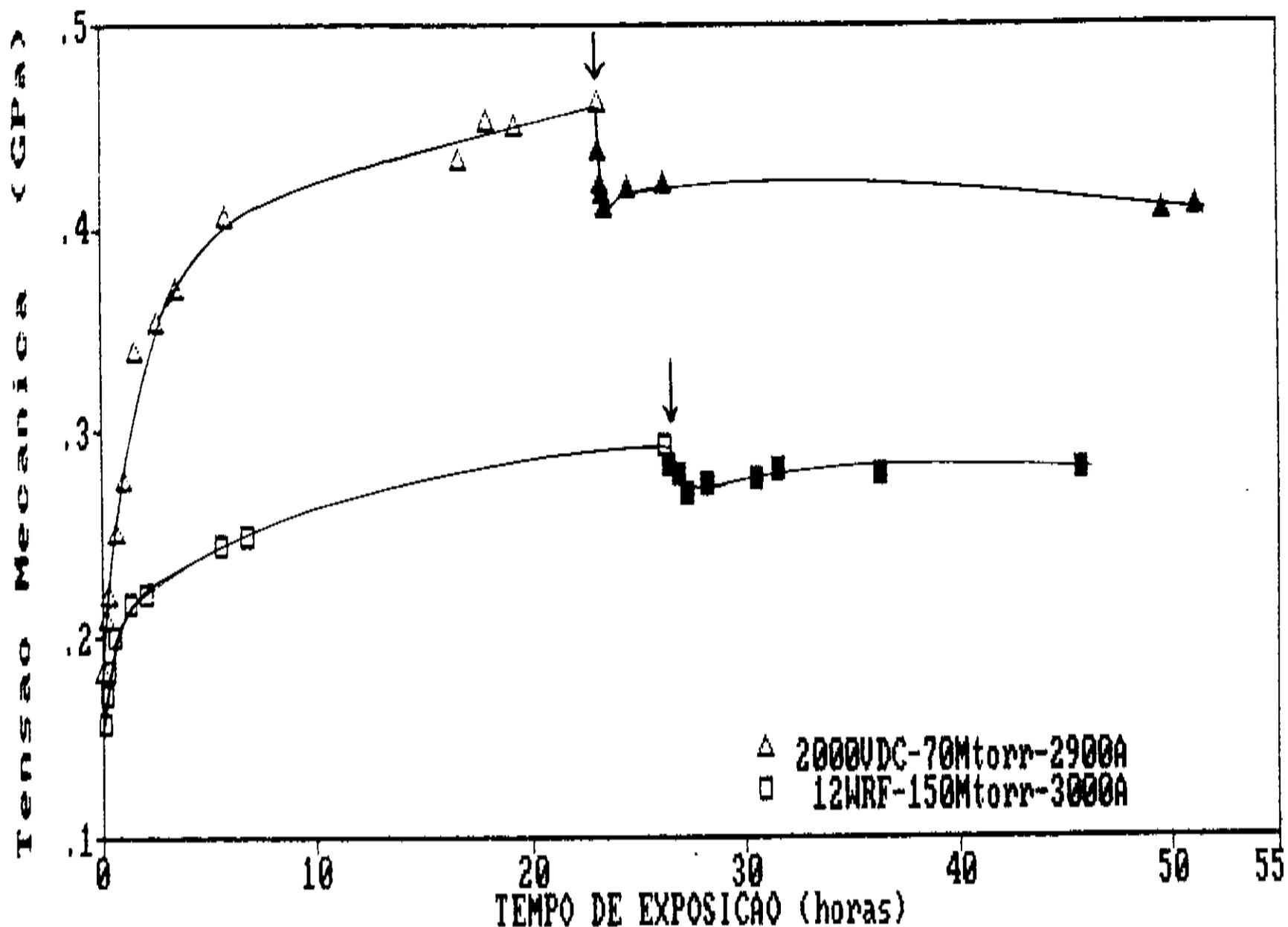


Fig. 6.6 Evolução da tensão mecânica com o tempo para filmes expostos ao ar com diferentes percentuais de umidade relativa. As setas indicam os instantes em que a válvula "baffle" foi aberta.

e contendo um número grande de radicais livres. Subsequentemente a exposição ao ar, pode ocorrer a formação dos grupos carbonila e hidroxila através de reações de oxidação com radicais livres [48]. Esses grupos funcionais são hidrofílicos. Durante o tempo em que nossas amostras permaneceram no ar atmosférico com 65% de umidade relativa, moléculas d'água reagiram com os radicais livres dos filmes e/ou simplesmente foram adsorvidas sem reação. As quedas de σ

verificadas na figura podem ser interpretadas como consequência da dessorção de moléculas d'água dos polímeros. As diferenças de queda de σ entre esses dois filmes refletem as diferenças de suas estruturas poliméricas. As moléculas de água que se dessorveram do polímero provocando a queda na tensão, certamente são aquelas que não efetuaram reações químicas com o polímero. Entretanto é possível que uma parte dessas moléculas tenham sido absorvidas irreversivelmente, em consequência das reações químicas acima mencionadas.

6.4 Evolução da Tensão Mecânica Residual σ em Atmosfera de Oxigênio e Nitrogênio

As medidas de σ em atmosferas de oxigênio e nitrogênio, foram iniciadas em aproximadamente 3,5 minutos após a deposição. Isto corresponde ao tempo necessário para colocar a amostra no suporte, dentro da câmara e fazer um vácuo 10^{-3} Torr em seu interior. A válvula da bomba de vácuo foi então fechada e oxigênio ou nitrogênio foram admitidos na câmara através de uma válvula agulha até uma pressão igual a pressão atmosférica.

A evolução de σ com o tempo de filmes preparados por descarga DC e RF e expostos ao oxigênio a pressão de (1 atm) é mostrada na Fig. 6.7. A diferença de comportamento entre esses dois filmes revelam mais uma vez a diferença de estrutura polimérica gerada pelos diferentes tipo de descarga elétrica no plasma. O oxigênio influencia fortemente a tensão do filme preparado por descarga DC: um aumento de 0.20 a 0.61 GPa é observado nas primeiras 10 horas de

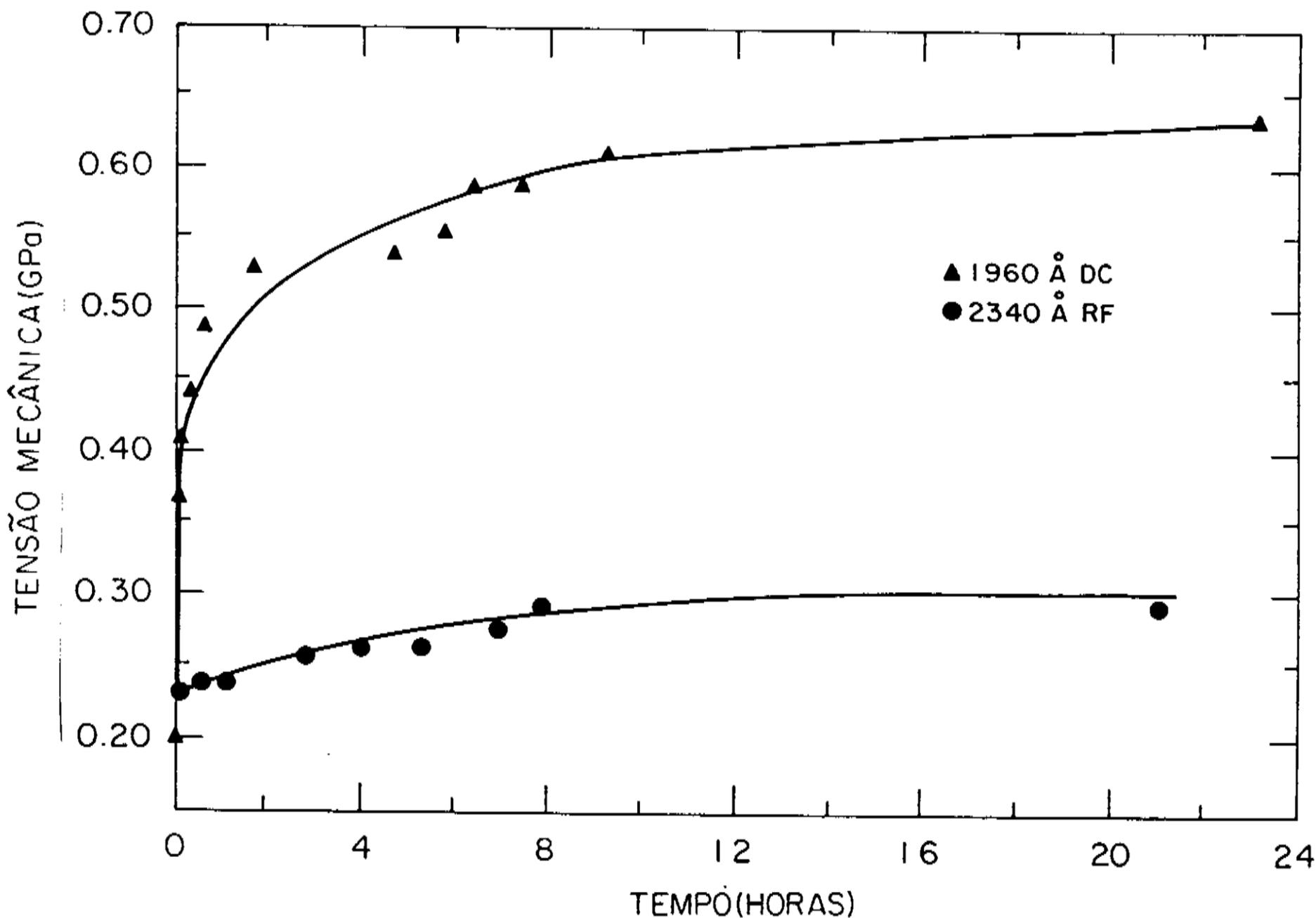


Fig. 6.7 Tensão mecânica interna versus tempo para filmes preparados por descarga DC e RF e expostos ao oxigênio à pressão de 1 Atm. Parâmetros de deposição: $V_c = -2000V$ e $P_A = 70$ mTorr (filme DC); $P_{RF} = 17$ W e $P_A = 70$ mTorr (filme RF)

exposição. Contudo, a maior variação de tensão ocorre na primeira hora de exposição. Uma influência bem menor pode ser observada no filme obtido por descarga RF; a tensão varia de 0.23 a 0.29 GPa durante cerca de 21 horas de exposição ao oxigênio.

Subsequente à exposição de oxigênio, foi produzido um vácuo de $\approx 10^{-3}$ Torr no interior da câmara. O comportamento subsequente da tensão com o tempo é mostrado na Fig. 6.8. Em ambos os filmes, o oxigênio começa a desorver do polímero logo que se inicia o bombeamento da câmara. Para o filme obtido por descarga RF, após

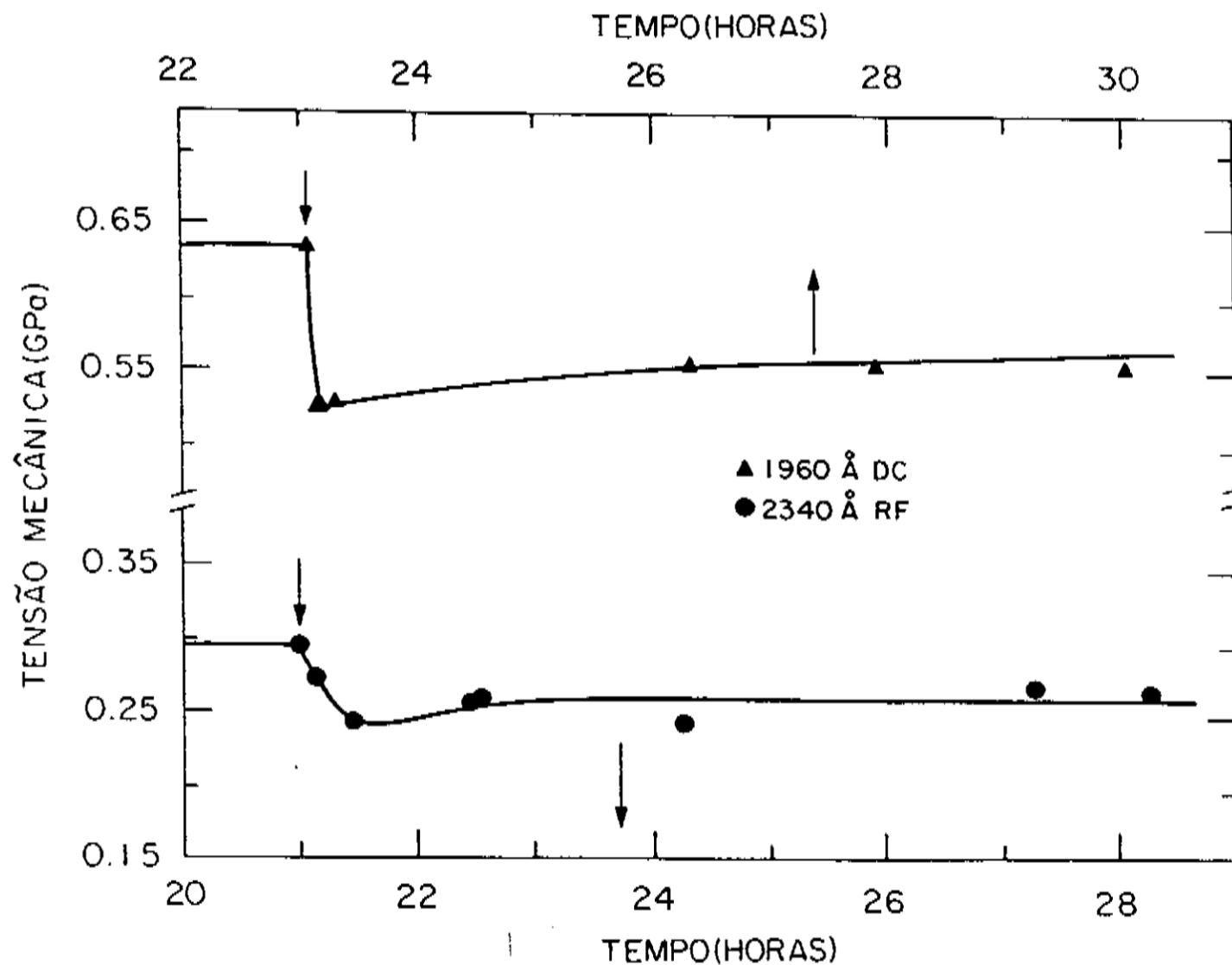


Fig. 6.8 Queda dos valores da tensão mecânica interna com o tempo devido ao decréscimo da pressão de oxigênio na câmara. Mesmos filmes da Fig. 6.7.

uma hora em vácuo o valor de σ praticamente retorna ao seu valor inicial. Este resultado sugere que a maior parte das moléculas de oxigênio absorvidas pelo filme não efetuaram reações químicas com as cadeias poliméricas. Para o filme obtido por descarga DC o decréscimo de σ é muito pequeno quando comparado com o grande aumento verificado durante a exposição em oxigênio. Isto indica que apenas uma fração das moléculas inicialmente absorvidas pelo polímero é desorvida quando foi feito vácuo na câmara. A outra fração foi absorvida irreversivelmente, reagindo com o filme. De fato, da análise elementar de filmes obtidos a partir de plasmas de acetileno, alguns

investigadores [47] observaram uma grande concentração de oxigênio. A presença de oxigênio é considerada como consequência de reações que ocorrem entre o filme e o ar ambiente, após a deposição. Além disso, é sabido que o oxigênio reagindo com um polímero contendo ou não radicais livres, promove a degradação das cadeias poliméricas [49], afetando as suas propriedades físicas e químicas. A grande variação de σ da Fig. 6.7 é um indicativo muito forte de que em nossos polímeros, as reações de oxidação modificam a estrutura das cadeias poliméricas resultando em uma expansão de seu volume.

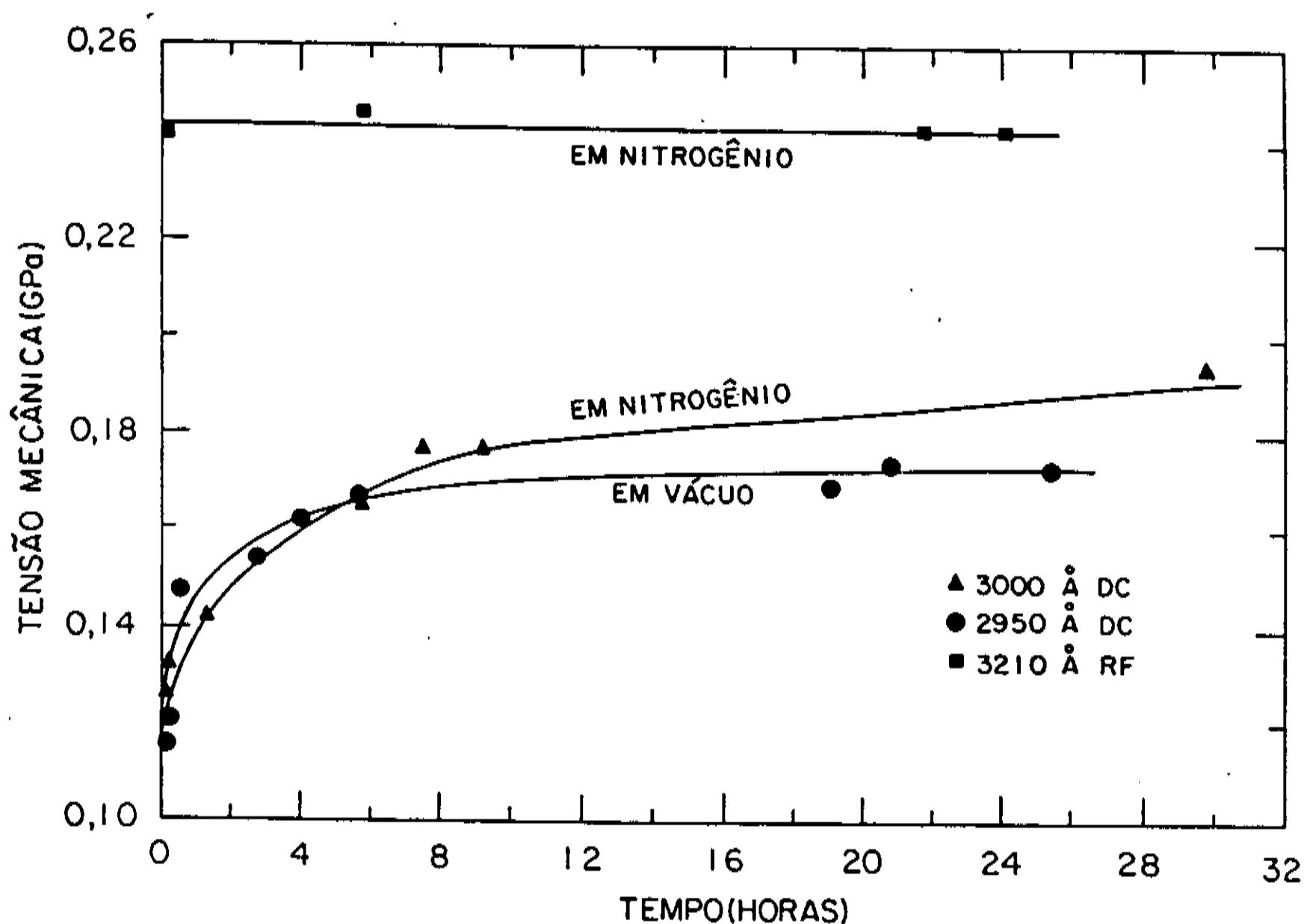


Fig. 6.9 Tensão mecânica em função do tempo em vácuo e em nitrogênio para filmes obtidos por descargas DC e RF. Parâmetros de deposição: $V_c = -2000V$ e $P_A = 70$ mTorr (filme DC); $P_{RF} = 12$ W e $P_A = 70$ mTorr (filme RF).

Estudamos ainda o efeito da influência do nitrogênio à pressão de 1 Atm. sobre a tensão de dois filmes, um preparado com descarga DC e outro com RF. A Fig. 6.9 mostra a dependência de σ com o tempo desses dois filmes e de outro preparado com descarga DC mantido em vácuo a pressão de $\approx 10^{-3}$ Torr. Os filmes obtidos por descarga DC possuem praticamente as mesmas espessuras e foram depositados sob as mesmas condições.

Para o filme obtido com descarga RF não observamos aumento no valor de σ . Comparando a evolução da curva do filme DC, um exposto ao nitrogênio e outro mantido em vácuo, podemos concluir que o nitrogênio ou não afeta ou afeta muito pouco o valor de σ . Portanto, a modificação da estrutura polimérica - responsável pela modificação da tensão - pode ser atribuída mais às reações entre as espécies contidas no polímero provenientes do plasma do que às reações com nitrogênio.

CONCLUSÕES

Verificamos que independentemente da natureza da descarga elétrica todos os filmes apresentavam logo após a sua deposição, uma tensão mecânica interna residual do tipo compressiva. Essa tensão é dependente das condições de descarga (pressão inicial de gás e potência de descarga elétrica) e da espessura do filme. Nestes aspectos, nossas conclusões são as seguintes:

1) A tensão mecânica interna, tanto de filmes obtidos por descarga DC quanto por RF, diminui com o aumento da pressão inicial de gás.

2) A tensão mecânica interna observada em filmes RF, aumenta com a potência de descarga, ao passo que em filmes DC essa tensão diminui.

3) No intervalo entre 1000 a 7000 Å , os valores de σ dos filmes DC decrescem monotonicamente com a espessura, independente das condições de descarga. Já nos filmes RF, os valores de σ tendem a aumentar com a espessura para valores menores que 3000 Å. Aproximadamente acima deste valor, σ decresce monotonicamente com a

espessura. Para filmes RF obtidos a pressão inicial de 300 mTorr, σ independe da espessura.

4) A taxa de deposição é um fator determinante para os valores da tensão mecânica interna. Alta pressão inicial de gás, alta potência elétrica no sistema de deposição DC e baixa potência no sistema RF, que estabelecem alta taxa de deposição, produzem filmes com valores mais baixos de σ .

A partir destes dados, concluimos que durante o processo de crescimento do filme, ocorre o efeito cunha devido ao empacotamento atômico, o qual produz tensão do tipo compressiva.

Uma outra conclusão importante surgiu da observação da evolução da tensão com o tempo em amostras mantidas em vácuo. Ocorre variação da tensão mecânica em filmes DC enquanto que em filme RF nenhuma variação foi observada, reforçando ainda mais a idéia de que descarga DC e RF produzem filmes com diferenças estruturais. Interpretamos a variação de σ no vácuo, devido a rearranjos atômicos através de reações químicas entre os radicais livres armazenados no filme, durante a deposição.

Conclusões importantes também foram obtidas observando a evolução da tensão em vários ambientes. A incorporação de gases aos filmes aumenta sensivelmente os valores da tensão mecânica interna; dependendo das condições de deposição essa variação chega a ser superior a 1000%. Nossas observações são sintetizadas a seguir:

1) A variação de σ com o tempo por absorção de gases é maior em filmes DC que em filmes RF.

2) O oxigênio incorpora-se no polímero através de absorção com e sem reações químicas, contribuindo sensivelmente no aumento do valor de σ . A contribuição maior se dá através de reação química.

3) O vapor d'água também se incorpora no polímero contribuindo para o aumento da tensão. Assim como para o oxigênio, a absorção se dá com e sem reação química.

4) A exposição ao nitrogênio não produz aumento significativo na tensão.

5) A evolução da tensão com o tempo pode ocorrer mesmo com os filmes em vácuo, indicando que as reações entre radicais livres aprisionados no próprio filme durante a deposição contribui para a modificação da estrutura polimérica.

REFERÊNCIAS

1. J. A. Thornton and D. W. Hoffman, *Thin Solid Films*, 171, 5 (1989).
2. R. M. Lum, J. K. Klingert, R. B. Bylsma, A. M. Glass, A.T.Macrandar, T. D. Harris and M. G. Lamont, *J. Appl.Phys.*, 64, 6727 (1988).
3. H. Blackburn and D. S. Campbell, *Transactions of the Eighth Vacuum Symposium and Second International Congress on Vacuum Science and Technology*, edited by L. E. Preuss (Pergamon Press, New York, 1962), Vol. 2, p.943.
4. Y. Yasuda and T. Hirotsu, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 15, 2749 (1977).
5. Y. Yasuda, T. Hirotsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 3167 (1977).
6. Y. Yasuda, T. Hirotsu and H. G. Olf, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 3179 (1977).
7. H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, (Academic Press, Orlando, 1985), pp. 88 - 114.
8. N. Morosoff, B. Crist, M. Bumgarner, T. Hsu and H. Yasuda, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A10, 451 (1976).
9. W. B. Harkins and J. M. Jackson, *J. Chem. Phys.* 1, 37 (1933).
10. J. Goodman, *J. Polym. Sci.* 44, 551 (1960).
11. M. Millard in *techniques and Applications of Plasma Chemistry*, J. R. Hollahan and T. Bell, Eds., Wiley, New York, 1974.
12. M. Hori, H. Yamada, T. Yoneda, S. Morita e S. Hattori, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2649 (1988).
13. Y. Osada and M. Takase, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 23, 2425 (1985).
14. Z. Ogumi, Y. Ushimoto e Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2649 (1988).
15. P. Schreiber, M. R. Wertheimer and A. M. Wrobel, *Thin Solid Films*, 72, 487 (1980).

16. V. M. Kolotyркин, A. B. Gilman, and A. K. Tsapuk, *Russ. Chem.Revs.* 36, 579 (1967).
17. D. S. Allam and C. T. H. Stoddard, *Chem. Brit.* 1, 410 (1965)
18. A. M. Mearns, *Thin Solid Films*, Vol. 3, Elsevier, Lausanne, 1969, pp. 201-228.
19. L. V. Gregor, *Physics of Thin Films*, Vol. 3, in G. Hass and R. E. Thuned (eds.) *Advances in Research and Development*, Academic Press, New York, 1966.
20. A. T. Bell and M. Shen, *Macromolecules* 7, 277 (1974).
21. J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron, K. Draxl and F. H. Field., *Handbook of Chemistry and Physics*, p.E-74.
22. H. Yasuda and T. Hsu, *Surf. Sci.* 76, 232 (1978).
23. H. Yasua and C. E. Lamaze, *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 1533 (1973).
24. G. Smolinsky and M. J. Vasile, *J. Macromol. Sci., Chem.* A10, 47 (1976).
25. H. Yasuda and T. Hirotsu, *J. Appl. Polym. Sci.* 22, 1195 (1978).
26. Yelon, A., and O. Voegeli, in M. H. Francombe and H. Sato (eds.), "Single Crystal Films", p 321, Pergamon Press, New York, 1964.
27. R. J. Scheuerman, in "Symposium on Deposited Dielectric Film", (F. Vrantny, ed.), p 561 *Electrochemical Society*, New York (1969)
28. R. W. Hoffman, in "Physics of Thin Films". (G. Hass and R. E. Thun, eds.), Vol. 3. *Academic Press*, New York (1966).
29. D. S. Campbell, in "Basic Problems in Thin Film Physics" (R. Niedermayer and H. Mayer, eds.), p 223 *Vandenhoeck and Ruprecht*, Göttingen (1966).
30. N. Buckel, *J. Vac. Sci. Tech.* 6 , 606 (1969).
31. K. Kinoshita, *Thin Solid Films* 12, 17 (1972).
32. Kasturi L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, Mac Graw-Hill, 1969, p. 266-268
33. H. P. Murbach and H. Wilman, *Proc. Phys. Soc. London*, B66: 905 (1953).
34. A. F. Turner, *Thick Thin Films*, Bausch and Lomb Tech. Rept., Rochester, N. Y., 1951.
35. R. W. Hoffman and F. C. Crittenden, Jr., *Phys. Rev.*, 78. 349 (1950).

36. H. Blackburn and D. S. Campbell, Trans. 8th Natl. Vacuum Symp., p 943 Pergamon Press, New York, 1961.
37. H. Blackburn and D. S. Campbell, Phil. Mag., 8: 823 (1963).
38. T. Shiosawa and M. A. B. Moraes and J. Scarminio, J. Appl. Phys. 70, 9, (1991)
- 39 Crandal, Dahl, and Lardner, in " An Introduction to the Mechanics of the Solids, Mac Grow-Hillm Book Co., Sec. Edition, 1972.
40. A. K. Sinha, H. J. Levinstein and T. E. Smith, J. Appl. Phys. 49, 2423 (1978).
41. J. Scarminio e S. Moehlecke, Revista de Física aplicada e Instrumentação, 3, 290 (1988).
- 42 Manual de operação da Varian Å scope.
- 43 J. Scarminio em "Tese de Doutorado" , Propriedades Mecânicas em Filmes de Nb/Pd, IFGW-Unicamp, seção 2.1 (1989).
- 44 H.Yasuda in "Thin Film Process", J. L. Vossen and W. Kern, Eds., Academic, New York ,1978
45. G. Luft, in *Polymer Handbook*, 2nd. ed., edited by J. Brandrup and E. H. Immergut (Wiley, New York, 1975), p. II-453.
46. H. Yasuda and T. Hsu, J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed. 15, 81(1977).
47. C. E. Rogers, in *Polymer Permeability*, edited by J. Comyn(Elsevier, London, 1985), p. 11.
48. Y. Yasuda, M. O. Bumgarner, H. C. Marsh and N. Morosoff, J. Polym. Sci. : Polym. chem. Ed., 14, 195 (1976).
49. T. Kelen, "Polymer Degradation", (Van Nostrand Reinhold, New York,1983), p.107.

DETERMINAÇÃO DO RAIOS DE CURVATURA PELO MÉTODO ÓPTICO-GEOMÉTRICO

O sistema de medida de tensão mecânica descrito na seção 4.2 funciona segundo os princípios de óptica geométrica. O raio de curvatura da amostra é então determinada em função do deslocamento da projeção do feixe de laser refletido pelo amostra no anteparo.

Segundo mostra a Fig.A1 o feixe de laser incide na superfície curva refletora de raio R em duas situações distintas: no primeiro caso a direção do feixe incidente passa pelo centro de curvatura da superfície e reflete sobre si mesmo projetando-se no ponto O sobre o anteparo. No segundo caso, o feixe é deslocado paralelamente de uma distância Δl ao longo da superfície. O raio refletido é projetado em E que se localiza a uma distância Δx do ponto O.

Considerando a semelhança entre os triângulos (Δ ACB e Δ DEC) da figura e supondo a condição de que $l \ll R$ tem-se:

$$\Delta ACB \sim \Delta DEC$$

$$\frac{\overline{AC}}{L} = \frac{\overline{ED}}{d} \longrightarrow \overline{ED} = \frac{d \cdot \overline{AC}}{L}$$

onde $d \cong AD$ e $L \cong CB$

$$\overline{AC} = \overline{DO} \quad , \quad \overline{EO} = \Delta x$$

$$\Delta x = ED + DO = AC \left(1 + \frac{d}{L} \right)$$

$$\Delta x = 2 L \frac{\Delta l}{R} \left(1 + \frac{d}{L} \right) \longrightarrow \boxed{R = 2 (L + d) \frac{\Delta l}{\Delta x}}$$

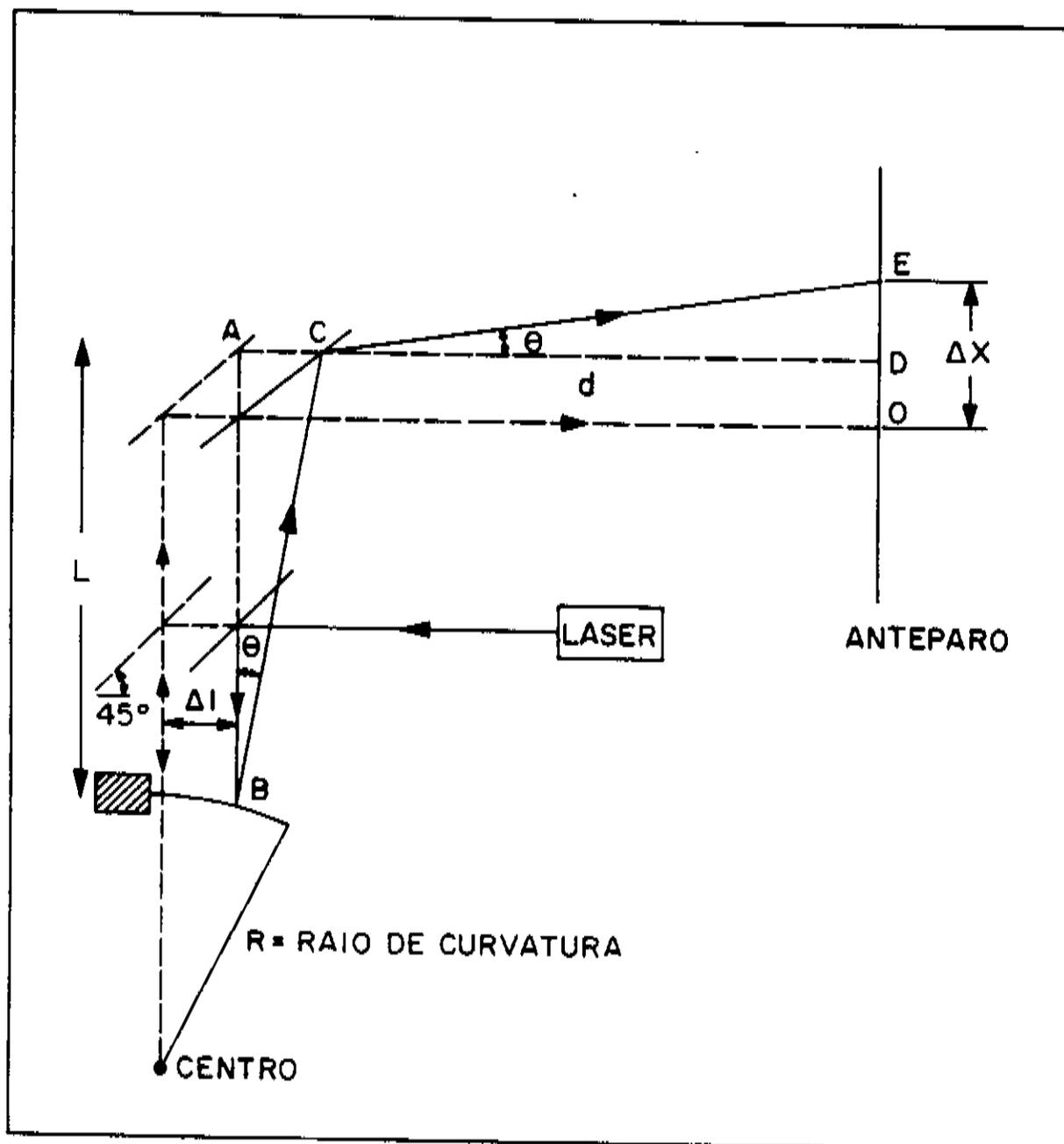


Fig.A1- Reflexão do feixe de laser em um substrato flexionado. Princípio de óptica geométrica utilizada na construção do sistema de medida do raio de curvatura do sistema filme-substrato.