

Plasma

Introdução

Plasma

O termo plasma, é usado para descrever uma variedade de substâncias neutras macroscópicas, interagindo através de forças eletromagnéticas entre elétrons livres e átomos ou moléculas ionizadas, que exibem um comportamento coletivo de longo alcance. Essa interação de longo alcance entre suas partículas constituintes, o diferenciam de sólidos, líquidos e gases.

Definição

Uma outra definição do termo : Um plasma é um gás quase neutro de partículas carregadas (íons, elétrons) e neutras (radicais, átomos e moléculas) que apresentam um comportamento coletivo.

Usos Industriais de processos de plasma

- ☒ Nitretação de aços
- ☒ Cobertura de metais com camadas anticorrosão
- ☒ Cobertura de vidros com camadas antirefletoras
- ☒ Corte de metais
- ☒ Endurecimento de ferramentas de corte
- ☒ Tratamento de efluêntes tóxicos (líquidos e gasosos)
- ☒ Desenvolvimento de novos materiais

Usos de processos de plasma em microeletrônica

- ☒ **Deposição de metais**
- ☒ **Deposição de dielétricos**
- ☒ **Corrosão de dielétricos**
- ☒ **Corrosão de metais**
- ☒ **Corrosão de polímeros**
- ☒ **Deposição de polímeros**
- ☒ **Modificação estrutural de polímeros**
- ☒ **Desenvolvimento de novos materiais**

Livre caminho médio

Um dos primeiros conceitos a serem definidos no estudo de plasma é o livre caminho médio, que pode ser definido como a maior distância que uma partícula percorre, sem que haja qualquer tipo de colisão com outra partícula do meio.

Livre caminho médio

Em plasmas, este conceito deve ser um pouco mais generalizado:

O livre caminho médio é a maior distância que uma partícula pode percorrer, sem que ocorra qualquer tipo de *interação* com outra partícula do meio ou com as paredes do sistema.

Isto é importante pois, ao tratarmos de partículas carregadas (íons e elétrons), temos outras interações com os campos elétricos e não mais somente choques mecânicos.

Assim, podemos definir *seção de choque eletromagnética*, que é a interação entre os campos elétricos de duas partículas carregadas.

Livre caminho médio

Assumindo que um gás é composto de esferas rígidas com raio r .

A densidade de partículas dada por n (número de partículas por metro cúbico).

A seção de choque apresentada pela partícula (carregada ou não) é dada por :

$$\sigma = \pi r^2$$

e o livre caminho médio é dado por:

$$\lambda = 1 / \sigma n$$

O livre caminho médio também depende das características dos gases e da pressão (**p**), e pode ser definido por:

$$\lambda = ct / p$$

onde **ct** é uma constante que depende das características do gás ou do plasma.

Características dos plasmas

Como os plasmas são compostos de diferentes quantidades e tipos de partículas carregadas ou não, devemos definir alguns parâmetros que possibilitem sua caracterização.

Antes disso, devemos definir um termo bastante usado em estudos de plasma:

Espécies : é um grupo de indivíduos que apresentam características idênticas.

Um plasma, comumente, pode ser definido pelos seguintes parâmetros:

- ☒ A densidade de partículas neutras.
- ☒ A densidade de elétrons e íons: em um plasma em quase neutralidade a densidade de elétrons e íons é definida como a densidade do plasma.
- ☒ A distribuição de energias das partículas neutras, íons e elétrons no plasma.

Grau de ionização

O parâmetro que define a densidade de partículas carregadas no plasma é o grau de ionização, este termo é definido como:

$$\alpha = n_i / n$$

onde: n_i é o número de partículas ionizadas e n é o número total de partículas.

Para plasma gerados em baixas pressões, o grau de ionização é tipicamente 10^{-6} a 10^{-3} , porém em sistemas de alta densidade, podemos obter graus de ionização da ordem de 10^{-2} .

Dependendo da aplicação do processo, podemos necessitar de plasmas com diferentes graus de ionização:

Tipo de plasma	Pressão	Densidade de Íons (cm^{-3})	Grau de ionização
Deposição	> 10 Torr	$< 10^{10}$	10^{-6}
RIE	< 100 mTorr	10^{10}	10^{-6} a 10^{-4}
<i>Sputtering</i>	≤ 10 mTorr	10^{11}	10^{-4} a 10^{-3}
ECR	≤ 5 mTorr	10^{12}	$< 10^{-1}$

Temperatura do plasma

Um dos principais parâmetros que definem o estado de um gás neutro em um sistema termodinâmico em equilíbrio, é a temperatura. Devido a sua quase neutralidade, o plasma pode ser aproximado a um sistema gasoso convencional. Este sistema é composto de duas partes, uma é representada pelas partículas neutras, radicais e íons e outra é representada pelos elétrons. O movimento dos elétrons nos campos elétricos é o que gera a distribuição de energia nos plasmas, pois a maior parte da ionização, é gerada por colisões elétrons/moléculas (átomos).

Assim, podemos definir um termo chamado **temperatura de elétrons**, que é a distribuição de energia dos elétrons em um plasma.

Temperatura de elétrons

A temperatura de elétrons segue uma distribuição de energia Maxwelliana dada por :

$$f(W) = 2,07 W_{av}^{-3/2} W^{1/2} \exp(-1,5 W / W_{av})$$

$$W_{av} = 3/2 kT_e$$

onde W_{av} é a média da energia dos elétrons.

Para facilitar o entendimento, assumem-se algumas aproximações para definirmos a distribuição de energias dos elétrons em um plasma:

- ▣ O campo elétrico no plasma é suficientemente baixo para não gerar colisões inelásticas, mas é grande o bastante para que a temperatura de elétrons seja muito maior que a temperatura dos íons.
- ▣ O campo elétrico tem uma frequência menor que a frequência das colisões no interior do plasma.
- ▣ A frequência das colisões independe da energia dos elétrons.

Baseado nestas aproximações, podemos definir uma nova distribuição de elétrons:

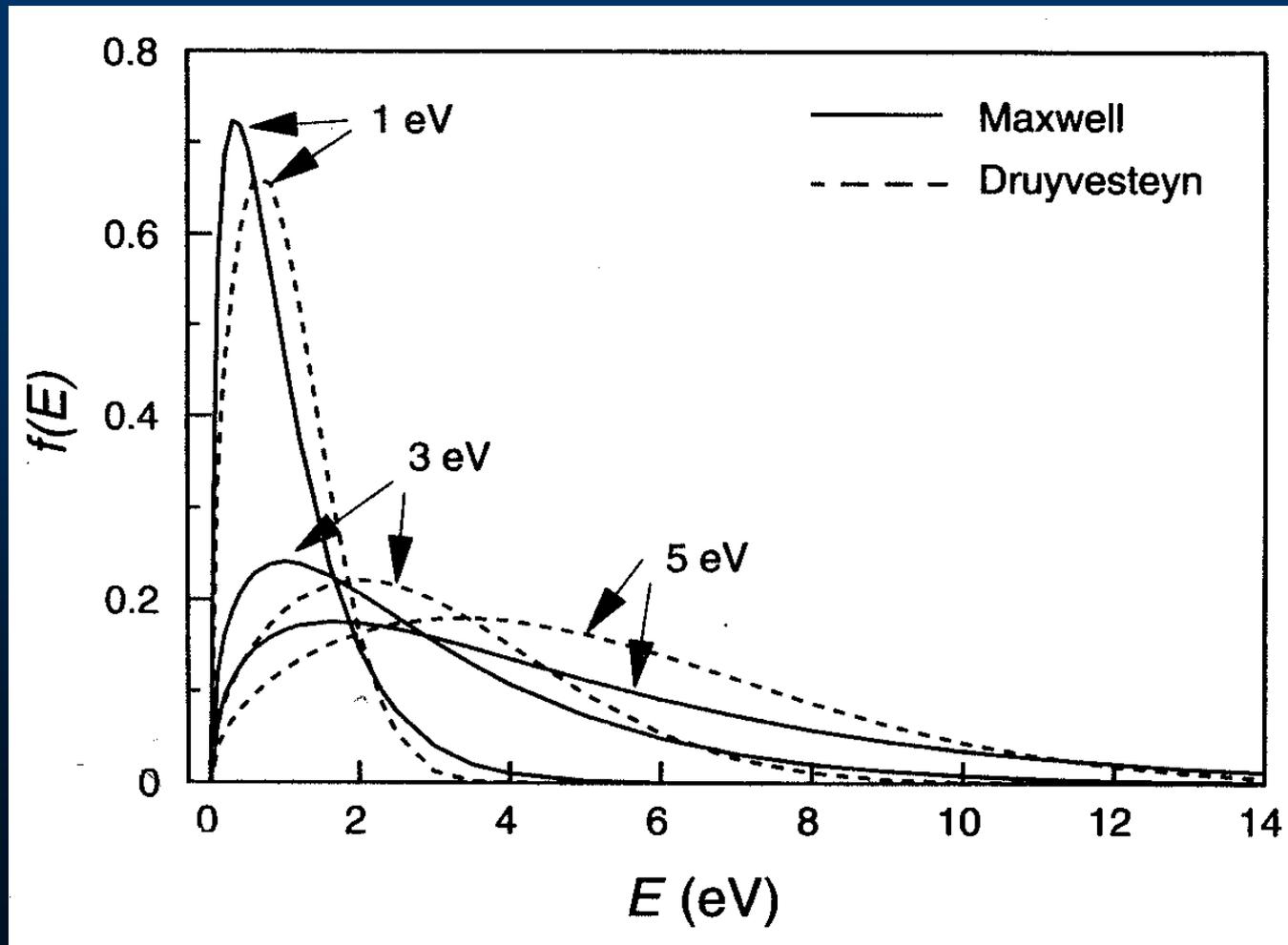
Distribuição de Druyvesteyn

Essa distribuição representa melhor o balanço de energia dos elétrons no plasma:

$$f(W) = 1,04 W_{av}^{-3/2} W^{1/2} \exp(-0,55 W^2 / W_{av}^2)$$

para esta distribuição $W_{av} = E_0/p$, onde E_0 é a energia do campo elétrico e p é a pressão no plasma.

Distribuição de Druyvesteyn



Comprimento de Debye

Um outro parâmetro importante do plasma, é o **comprimento de Debye**, que pode ser definido pela menor distância na qual as características do plasma são as mesmas. Pois, apesar da neutralidade do plasma, não podemos esquecer que ele é composto de partículas carregadas, e essas partículas interagem com o campo elétrico do plasma.

A alteração local do campo elétrico em torno de uma partícula carregada gera uma região neutra chamada de *bainha de Debye*, o tamanho da bainha de Debye é dada pelo comprimento de Debye e é definido por:

$$\lambda_D = (\epsilon_0 kT_e / n_e e^2)^{1/2}$$

onde: ϵ_0 é a permissividade do meio e e é a carga do elétron.

Um exemplo típico para um plasma frio aplicado em microeletrônica:

$$T_e = 1 \text{ eV}$$

$$n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

$$\lambda_D = 74 \text{ } \mu\text{m}$$

Bainha do plasma (*Plasma sheath*)

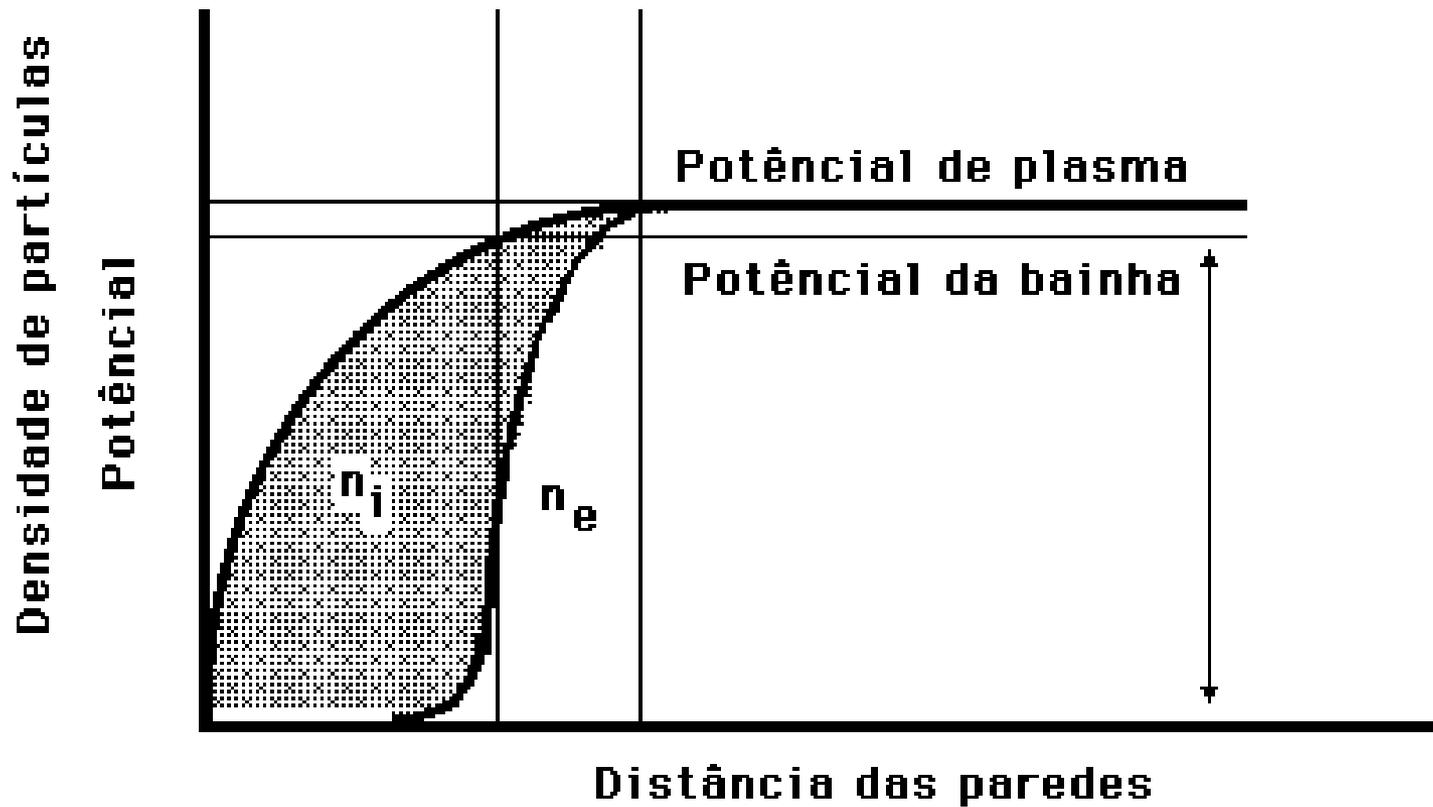
Do mesmo modo que as partículas carregadas afetam os campos elétricos no interior do plasma, o mesmo acontece com as paredes do reator, pois essas paredes são feitas de materiais compostos de moléculas e átomos, que possuem carga e assim, afetam a distribuição das linhas de campo de um modo muito mais significativo que uma única partícula.

Bainha do plasma

Em alguns sistemas, a existência dessa bainha é importante para o bom desenvolvimento de um processo .

A bainha também pode ser criada ao aplicarmos um potencial elétrico em um dos eletrodos do plasma, sendo assim, mais um parâmetro controlável do plasma.

Bainha do plasma



Tipos de Plasma

- ☒ 1. Plasmas em equilíbrio termodinâmico completo (CTE)
- ☒ 2. Plasmas em equilíbrio termodinâmico local (LTE)
- ☒ 3. Plasmas sem qualquer tipo de equilíbrio local

Plasmas em equilíbrio termodinâmico completo (CTE)

Este tipo de plasma de alta temperatura existe em estrelas por tempos muito curto, pode ser obtido artificialmente em explosões nucleares, não apresentam nenhuma aplicação, pois não podem ser controlados em condições de laboratório.

Plasmas em equilíbrio termodinâmico local (LTE)

Estes plasmas possuem temperaturas elevadas, sendo obtidos em laboratórios em pequenas regiões, normalmente com o auxílio de radiações eletromagnéticas, com lasers ou em descargas elétricas. Um bom exemplo são os *Tokamaks*.

Plasmas sem qualquer tipo de equilíbrio local

São os chamados plasmas frios (cold plasmas), são usados industrialmente com energias em torno de 1 a 10 eV e apresentam a seguinte distribuição de temperaturas:

$$T_e \gg T_i > T_g > T_{\text{ext}}$$

Modos de geração de plasmas

Existem diversos modos de gerar um plasma frio, mas são empregadas principalmente quatro técnicas, que são divididas pela frequência do sinal eletromagnético aplicado:

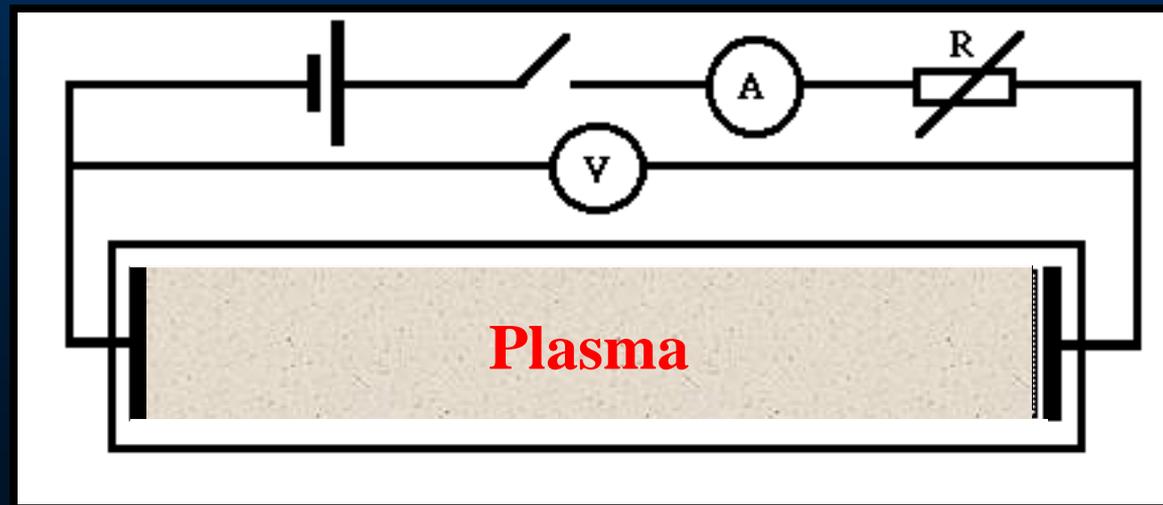
- ☒ Descargas excitadas por campo elétrico contínuo (DC glow Discharges)
- ☒ Descarga excitada por audio frequências
- ☒ Descarga gerada por aplicação de potencial RF
- ☒ Descargas excitadas por microondas

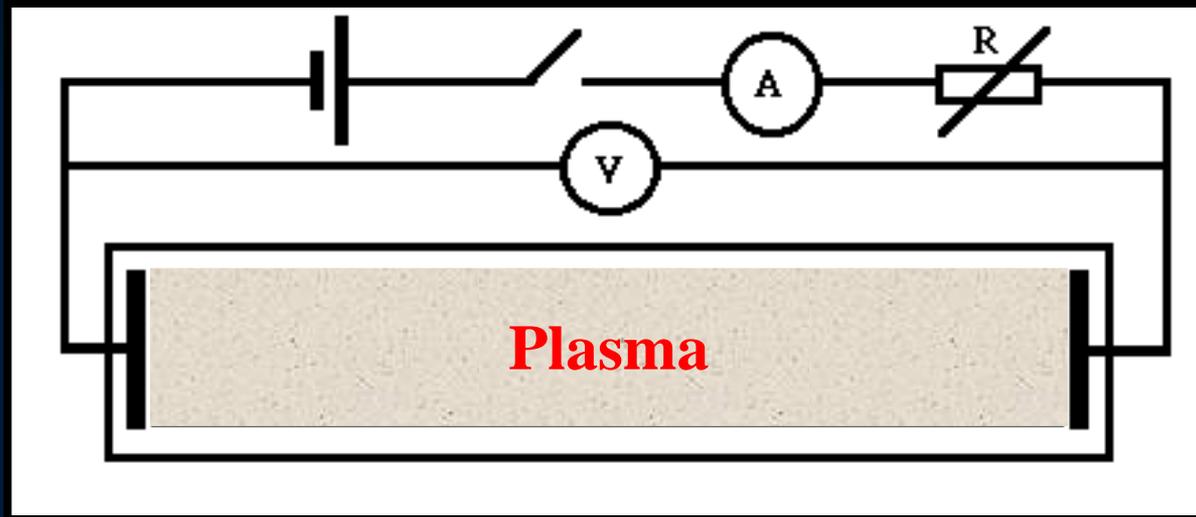
Descargas excitadas por campo elétrico contínuo

Esses plasmas são gerados por corrente contínua ou por fontes pulsadas com frequências menores que 120 Hz.

Descargas excitadas por campo elétrico contínuo

A descarga DC é produzida ao aplicarmos uma tensão contínua entre dois eletrodos em um sistema de baixa pressão.

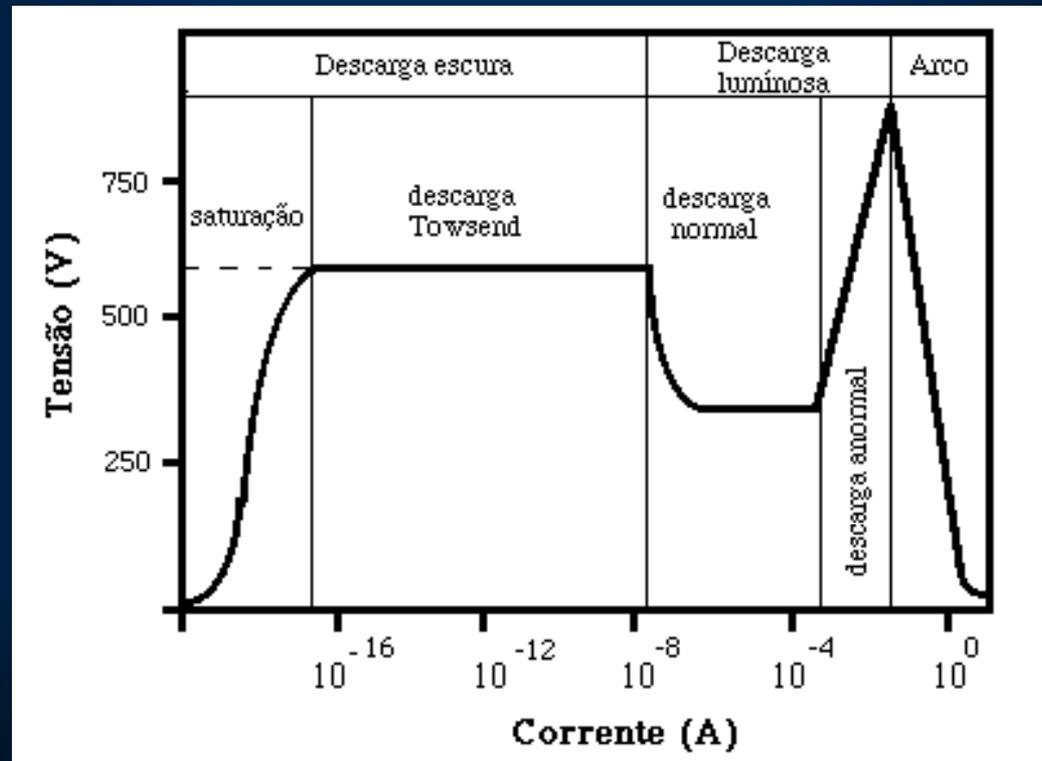




Ajustando-se o resistor R, pode-se variar a tensão entre os eletrodos, podendo assim obter várias condições de descarga representadas por uma curva I XV.

Para ter início a descarga são necessários “elétrons semente”, que são gerados por raios cósmicos ou por efeito fotoelétrico, gerado pela luz ambiente.

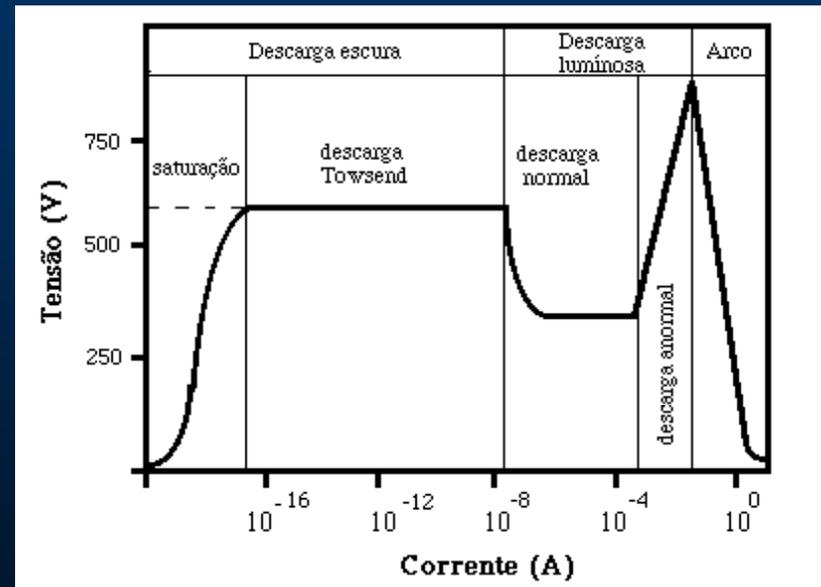
Com a aplicação de um potencial elétrico entre os eletrodos, conseguimos a descarga no gás, obtendo a seguinte distribuição de potencial:



Regimes da descarga DC em um tubo em baixa pressão

1. Descarga escura

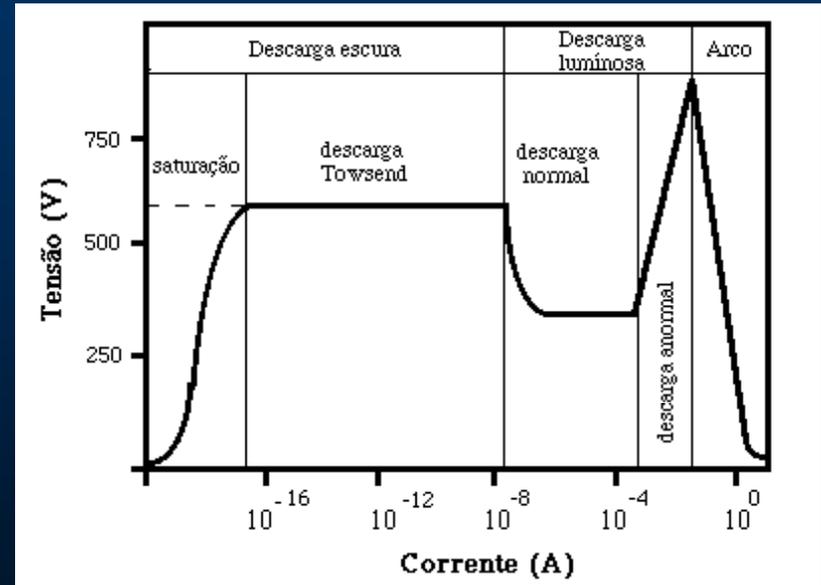
- a) Ionização de fundo
- b) Regime de saturação
- c) Regime Townsend
- d) Descarga Corona
- e) Ruptura elétrica



Regimes da descarga DC em um tubo em baixa pressão

2. Descarga Brilhante

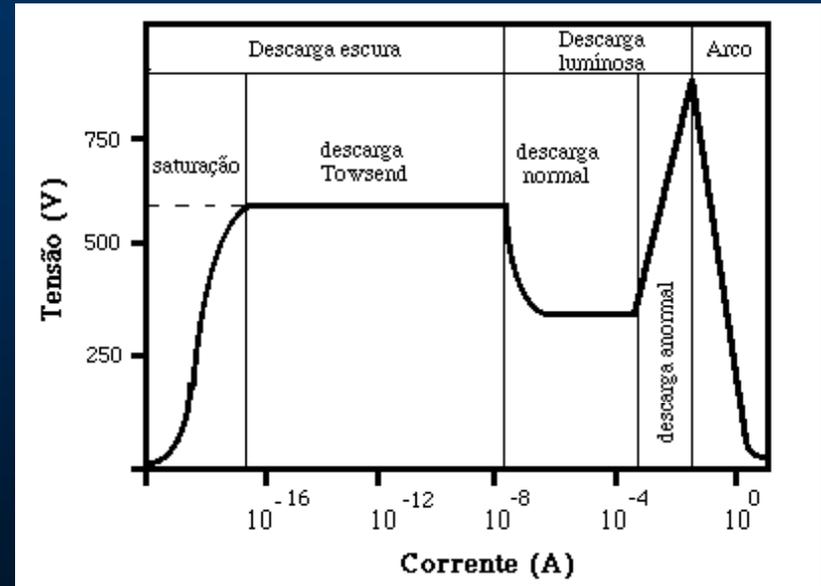
- a) Descarga luminosa normal
- b) Descarga luminosa anormal



Regimes da descarga DC em um tubo em baixa pressão

3.Descarga em Arco

- a) Transição luminosa / arco
- b) Arcos não térmicos
- c) Arcos térmicos.



Descarga sustentada

Após aplicarmos o potencial DC aos eletrodos do plasma, temos algumas condições que sustentam a descarga:

☒ Os elétrons são acelerados pelo campo elétrico contra os eletrodos com energia suficiente para causar a emissão de elétrons secundários, que geram mais íons devido a colisão com os átomos (moléculas) do plasma.

☒ Os novos íons formados são acelerados contra os eletrodos, gerando mais elétrons, que produzem novos íons.

☒ Em paralelo, os elétrons criados por colisões e processos secundários, são removidos do plasma por colidirem com as paredes e recombinarem com outros íons.

A geração dos elétrons pode ser feita também por:

- ☒ Ionização do gás por fótons.
- ☒ Emissão de elétrons secundários pelo catodo, por efeito fotoelétrico.

Leis de Paschen

A tensão de ruptura em uma descarga DC é determinada pelo tipo de gás, pressão do sistema e dimensões do tubo onde ocorre a descarga. A dependência entre estes parâmetros pode ser expressa por:

$$V_b = C1 (pd) / C2 + \ln (pd)$$

onde: *C1* e *C2* são constantes correspondentes ao tipo de gás, *d* é a distância entre os eletrodos e *p* a pressão no sistema.

Para muitos gases a ruptura ocorre entre **100 e 500 V** e, ocorrem para uma relação de pressão/ distância (pd) na ordem de **0,1 a 10 Torr. cm.**

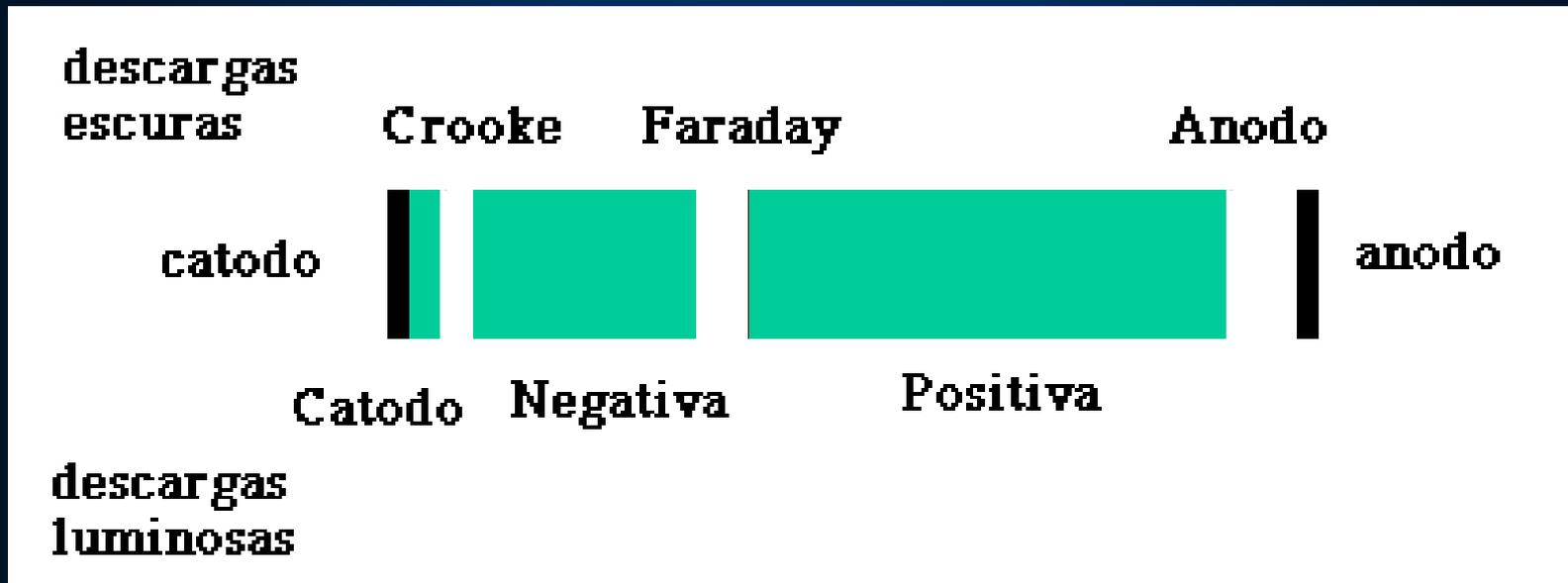
Para **1 Torr**, os campos necessários para a ionização são da ordem de **10 - 100 V/cm.**

Características da descarga DC luminosa

A coluna de plasma apresenta regiões claras e escuras , as regiões escuras são chamadas de *região de catodo* ou *espaço negro de Croke* , *espaço negro de Faraday*, e *região de anodo*. As regiões luminosas são chamadas de *descarga do catodo*, *descarga do anodo*, *descarga negativa* e *descarga positiva*.

As regiões luminosas são devidas a dissociação e recombinação de íons e elétrons.

As regiões escuras são as bainhas do plasma e são regiões com cargas eletrostáticas.



Descargas excitadas por audio frequências

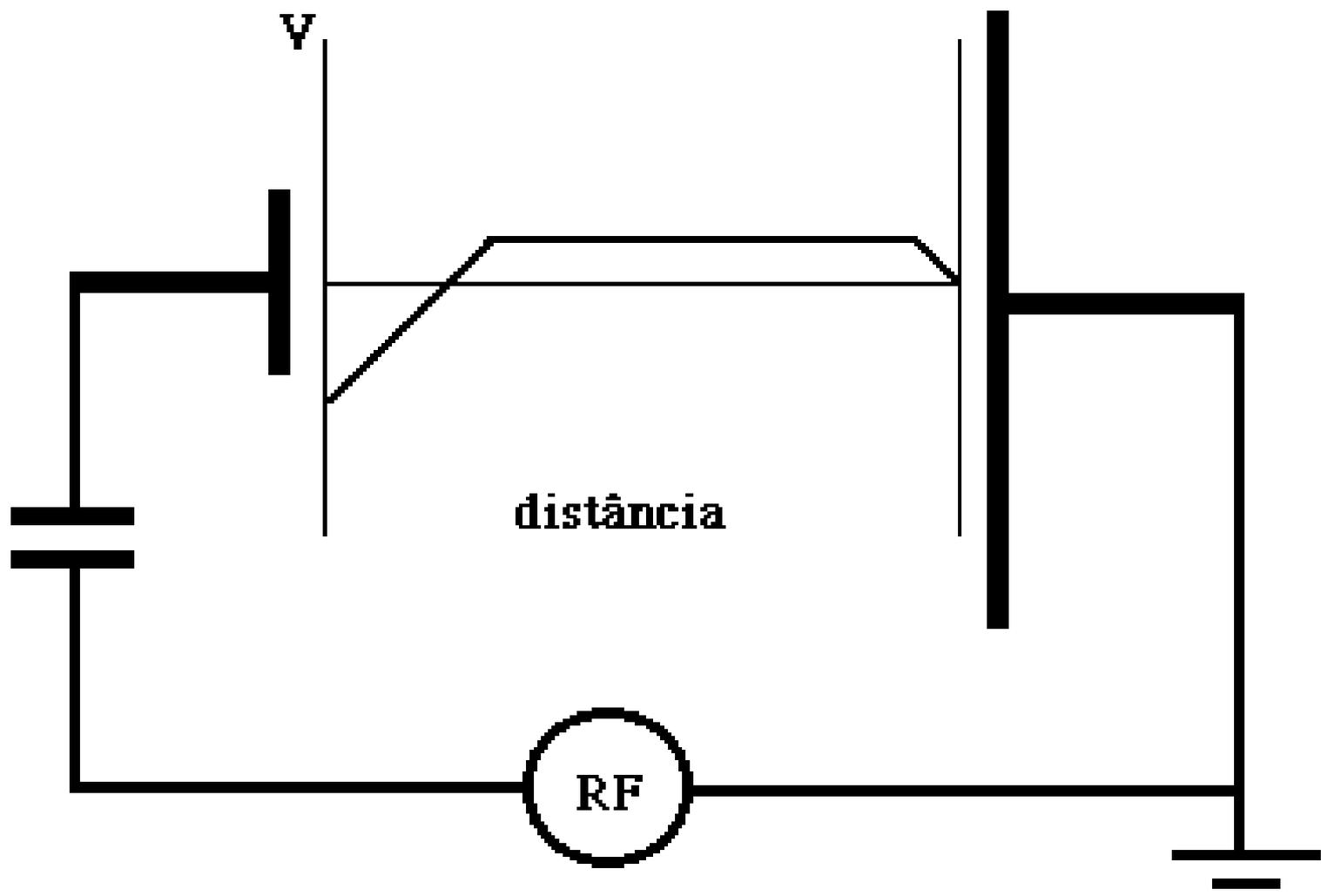
Audio frequências são aquelas que situam-se na faixa de KHz, normalmente são utilizados sistemas de plasma com frequência entre 25 e 100 KHz.

Descarga gerada por aplicação de potencial RF

Os plasmas de RF são os mais usados em processamento de materiais e situam-se na faixa de MHz, o valor estipulado internacionalmente é de 13,56 MHz, pois essa frequência não gera harmônicas que interfiram nas telecomunicações.

Descargas em Rádio Frequência (RF)

A descarga RF é muito parecida com a descarga DC, mas apresenta uma característica bastante importante que é a baixa mobilidade dos íons em um sistema de alta frequência, gerando assim, um potencial eletrostático nos eletrodos que possibilita a aceleração dos íons contra os eletrodos.



A diferença entre a dimensão dos eletrodos em sistemas de plasma é proporcional ao potencial dc (DC bias ou V_{dc}) correspondente a cada eletrodo:

$$V1/V2 = (A2/A1)^4$$

onde $V1$ e $V2$ são os potenciais nos dois eletrodos e $A1$ e $A2$, as áreas destes eletrodos.

Vantagens da descarga RF

Plasmas de RF podem ser excitados e mantidos, usando eletrodos condutivos ou dielétricos, enquanto que descargas DC, podem ser obtidas somente através de eletrodos condutores.

Vantagens da descarga RF

Plasmas RF podem ser obtidos indutiva ou capacitivamente com os eletrodos internos ou externos ao sistema de vácuo.

RF ioniza muito mais eficientemente os gases que DC.

Vantagens da descarga RF

Em plasmas de RF o bombardeamento iônico dos eletrodos pode ser controlado por um potencial DC, sem que este afete o processo de geração do plasma, enquanto que em DC, os eletrodos são submetidos à uma alta tensão que favorece o ataque iônico com íons de alta energia .

Plasmas de RF são obtidos a pressões menores que plasmas DC.

Plasmas de microondas

Plasmas de microondas são obtidos com frequências em torno de 2,45 GHz. Esses plasmas são mantidos a pressões bastante altas (> 1 Torr), conseguindo também taxas de ionização bastante altas, com densidade de íons maiores que 10^{12} íons/cm³.

Normalmente estes plasmas são usados para deposição, apresentando alguns inconvenientes, como o pequeno diâmetro de deposição (≤ 5 cm) e a alta pressão necessária aos processos de microondas.

Para reduzir estes problemas, foi desenvolvida a técnica de ECR (Electron Cyclotron Resonance), onde tanto o campo elétrico quanto o campo magnético do plasma, são postos em ressonância obtendo assim plasmas com alta densidade em baixas pressões, mas mesmo assim, não conseguindo resolver o problema da pequena área de deposição.

Vantagens do ECR

Os plasmas gerados por Ressonância Eletrônica Ciclotrônica, apresentam diversas vantagens em relação aos sistemas convencionais de geração de plasmas por DC ou RF:

- ☒ Operação em pressões baixas (< 10 mTorr).
- ☒ Alta eficiência de ionização.
- ☒ A geração dos plasmas é desacoplada dos eletrodos.
- ☒ Excelente controle da energia dos íons.
- ☒ Boa direcionalidade dos íons e das espécies reativas.

Isto garante boa anisotropia de corrosão e bons resultados em processos com alta razão de aspecto, altas taxas de deposição e corrosão, grande limpeza dos processos, pois os processos são feitos em pressões bastante baixas em sistemas de ultra-alto vácuo.