

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## DIPLOMOVÁ PRÁCE



Pavel Solař

# Nanostrukturované vrstvy na bázi plazmových polymerů

Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí diplomové práce: Ing. Andrey Shukurov, Ph.D.

Studijní program: Fyzika, Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů, Fyzika  
reálných povrchů

2009

Rád bych zde vyjádřil své díky všem, kteří napomohli vzniku této práce. Především bych rád poděkoval vedoucímu své práce Ing. Andreyi Shukurovovi, Ph.D. za odborné vedení a rady ohledně experimentů i materiálových podkladů k práci, Mgr. Janu Hanušovi, Ph.D. za významnou pomoc při sestavení vakuové aparatury pro šikmou depozici a trpělivost během doby, kdy jsem se učil základy práce s vakuem. Mgr. Oleksandru Polonskému jsem vděčný za čas a pomoc, které mi věnoval při měření XPS a FTIR spekter, RNDr. Miroslavu Šloufovi, Ph.D. a Ing. Ewě Pavlové, Ph.D. za měření SEM a RNDr. Janu Valterovi za rady ohledně nízkotlakého magnetronu.

Také jsem velmi zavázán členům oddělení fyziky vrstev a povrchů makromolekulárních struktur - Doc. Dancé Slavínské CSc., Mgr. Jaroslavu Kousalovi Ph.D., Mgr. Jindrichu Matouškovi, Mgr. Martinu Drábikovi, Mgr. Andreyi Grinevichovi Ph.D. za nejrůznější rady a pomoc. Závěrem bych chtěl poděkovat vedoucímu oddělení a KMF Prof. RNDr. Hynku Biedermanovi DrSc. za soustavný zájem o vypracování této práce.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne

Pavel Solař

## OBSAH

1	Teoretický úvod.....	5
1.1	Úvod .....	5
1.2	Postup růstu tenké vrstvy.....	5
1.3	Depozice pod úhlem .....	6
1.4	Depoziční metody.....	11
1.4.1	Stejnoseměrné rozprašování.....	11
1.4.2	Radiofrekvenční rozprašování.....	12
1.4.3	Napařování .....	13
1.5	Základy plazmové polymerace .....	13
1.6	Charakterizace tenkých vrstev.....	15
1.6.1	Surfometr .....	15
1.6.2	AFM .....	15
1.6.3	SEM.....	18
1.6.4	XPS.....	19
1.6.5	Infračervená spektroskopie.....	20
1.6.6	Kontaktní úhel .....	21
2	Popis a optimalizace magnetronu.....	23
3	Depoziční uspořádání .....	32
4	Výsledky a diskuse .....	35
4.1	Kovové vrstvy .....	35
4.2	Kompozitní vrstvy .....	48
4.3	Plazmově polymerní vrstvy .....	57
5	Závěry .....	63
6	Literatura .....	64

Název práce: Nanostrukturované vrstvy na bázi plazmových polymerů

Autor: Bc. Pavel Solař

Katedra (ústav): Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí diplomové práce: Ing. Andrey Shukurov, Ph.D.

e-mail vedoucího: choukourov@kmf.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt: V předložené práci studujeme růst a vlastnosti tenkých vrstev připravených za pomoci šikmé depozice magnetronovým naprašováním. Popisujeme konstrukci nízkotlakého magnetronu. Studujeme vliv depozičních podmínek na tvorbu sloupcovité struktury pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Popisujeme tvorbu sloupcovitých struktur z kovů, kompozitů kov-plazmový polymer a plazmový polymer. Charakterizujeme vliv depozičních podmínek na povrchovou drsnost za pomoci AFM. Určujeme chemickou strukturu kompozitních a plazmově polymerních vrstev za pomoci XPS a infračervené spektroskopie.

Klíčová slova: nízkotlaký magnetron, šikmá depozice, nanostrukturované tenké vrstvy

Title: Nanostructured films based on plasma polymers

Author: Bc. Pavel Solař

Department: Department of Macromolecular Physics

Supervisor: Ing. Andrey Shukurov, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: choukourov@kmf.troja.mff.cuni.cz

Abstract: In this thesis we have studied growth and properties of thin films prepared by tilted deposition using sputtering. The construction of low pressure magnetron is presented. The influence of deposition conditions on formation of columnar structure using scanning electron microscope was studied. Formation of columnar structures of metals, composites metal-plasma polymer and plasma polymer is described. The influence of deposition conditions on surface roughness obtained by AFM is discussed. Chemical structure of composite and plasma polymer films has been determined using XPS and infrared spectroscopy.

Keywords: low pressure magnetron, tilted deposition, nanostructured thin films

# 1 Teoretický úvod

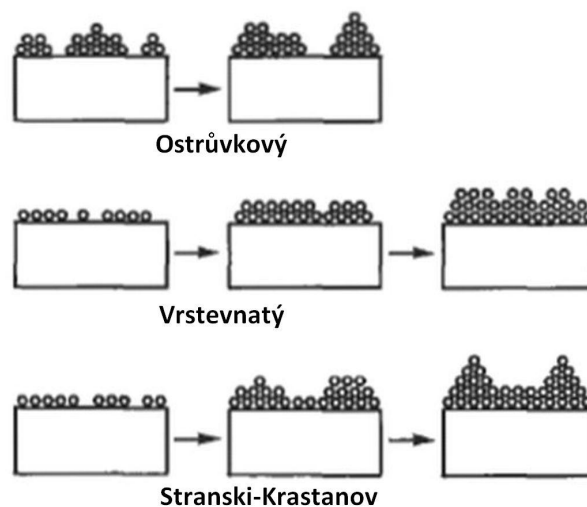
## 1.1 Úvod

První zmínky o depozici tenkých vrstev pocházejí z 19. století. Větší zájem o tenké vrstvy lze datovat až od začátku století dvacátého zejména od třicátých let tohoto století. Rozsáhlejší výzkum tenkých vrstev a především vrstev plasmových polymerů nastal od padesátých let minulého století. V současnosti se výzkum zaměřuje kromě modifikace chemického složení povrchů i na kontrolu jejich morfologie. Změnou drsnosti povrchu na mikro a nanoúrovni se mohou významně měnit vlastnosti povrchu při stejném chemickém složení. Významný vliv má povrchová drsnost především na smáčivost povrchu. Změnou drsnosti je možné dosáhnout smáčivosti, které nelze dosáhnout pouze úpravou chemických vlastností povrchu [1, 2]. Možnost kontrolovaně vytvářet nanoobjekty v celém objemu tenké vrstvy může významně měnit například optické vlastnosti vrstvy [3], nebo ovlivnit biokompatibilitu [4].

## 1.2 Postup růstu tenké vrstvy

Po zahájení depozice odpařované nebo odprašované atomy dopadají na podložku, kde adsorbují a kondenzují na energeticky výhodných místech a vytvářejí zde nukleační centra (jádra). Vytváří se struktura jader, která pohlcují dopadající materiál a vzájemně se slévají, nicméně jejich počet stále roste. Tato fáze se nazývá nukleace. Zanedlouho se nasytí hustota jader a začíná docházet k jejich úbytku spojováním. Nastává fáze zvaná koalescence. Slévání může zcela vyčistit některé oblasti podložky, na nichž pak může opět probíhat nukleace. Koalescence pokračuje, dokud se nevytvoří jednolitá vrstva prostoupená kanálky. Ty se další depozicí rovněž zaplňují a nakonec je podložka zcela pokryta. V závislosti na parametrech jako teplota podložky, tlak během depozice a materiál podložky a vrstvy dochází k růstu vrstvy v jednom z následujících módů (obr. 1).

1. ostrůvkový
2. po vrstvách
3. Stranski-Krastanov (kombinace 1. a 2.)

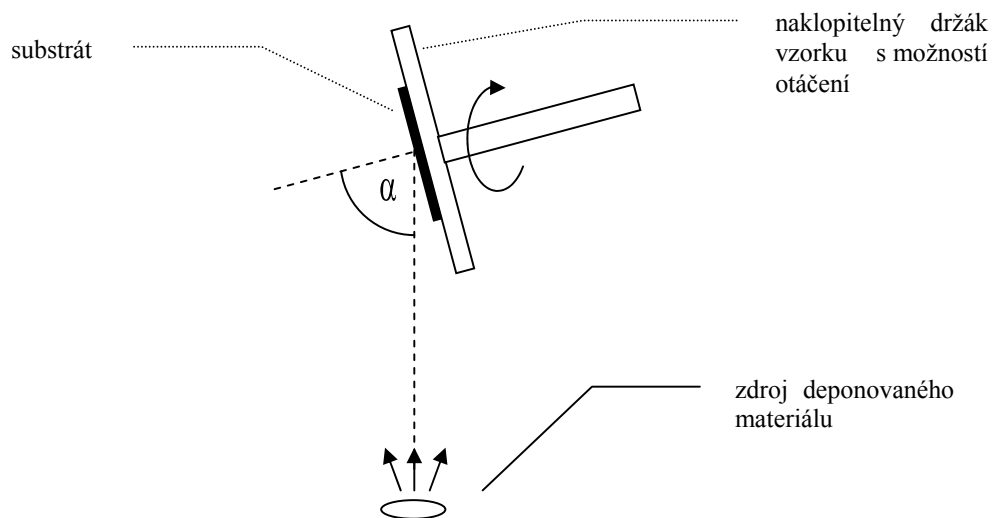


Obr. 1: Módy růstu tenké vrstvy, převzato z [5]

K ostrůvkovému růstu dochází, pokud jsou částice deponovaného materiálu k sobě silně vázány oproti jejich vazbě k podložce. Naproti tomu růst po vrstvách vyžaduje silnou vazbu k podložce. Jak se postupně tvoří vrstvy, vazba k předcházející vrstvě postupně slábne až k hodnotě vazby v deponovaném materiálu. Tento pokles musí být pro zachování vrstevného růstu monotónní. Monotónnost lze narušit defekty ve vrstvě a růst pak přejde do modu 3 Stranski-Krastanov, který je kombinací obou předchozích. Výsledkem jsou ostrůvky na vrstevnaté struktuře.

### 1.3 Depozice pod úhlem

Postup růstu tenké vrstvy popsany výše platí pro situaci kde je kolmice k podložce rovnoběžná se směrem dopadajících částic. Jiná situace nastane, pokud se podložka nakloní o dostatečný úhel  $\alpha$  mezi kolmicí a převažujícím směrem dopadajících částic viz obr. 2.



Obr. 2: Příklad depozičního systému pro šikmou depozici

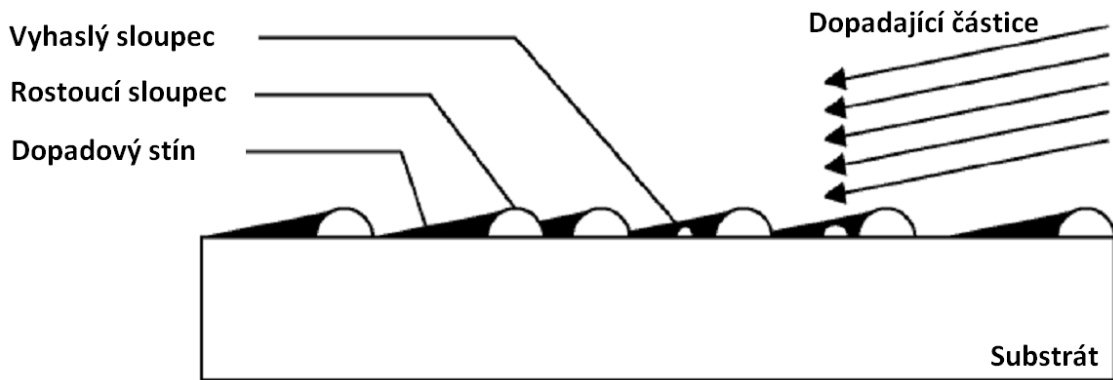
Fáze nukleace probíhá přibližně stejně jako v případě kolmého dopadu, protože jádra jsou zpočátku nízká. Jak jádra postupně rostou, vytváří se za nimi dopadový stín, kam nemohou žádné částice dopadat (obr. 3). Tento jev se nazývá samostínění. Takto se vytvoří oblasti přednostního růstu na větších jádrech. Při splnění jistých podmínek, popsanych níže, roste vrstva pouze v oblastech původních jader a vytváří se sloupcová struktura. Sloupce rostou do směru dopadajícího materiálu, ale jejich sklon vyjádřený úhlem  $\beta$  je vždy o něco menší než úhel dopadu  $\alpha$ . Nejjednodušší pravidlo platící pro vrstvy ze zóny 1 strukturálního zónového diagramu (viz níže) je, jak uvádí [6], empirické tangentové pravidlo

$$2 \tan \beta = \tan \alpha \quad (1)$$

kde  $\beta$  je úhel růstu sloupců a  $\alpha$  je úhel dopadu částic. Oba úhly se měří od kolmice k substrátu. Tangentové pravidlo uspokojivě popisuje úhel sloupců pro depoziční úhly do asi  $60^\circ$ , nicméně pro  $\alpha \rightarrow 90^\circ$  vychází  $\beta \rightarrow 90^\circ$ , což odporuje pozorování. Protože bylo pravidlo odvozeno empiricky a jen pro úzký soubor měření, nelze očekávat dokonalou shodu. Pro vyšší dopadové úhly existují další empiricky odvozená pravidla, z nichž některá jsou uvedena v práci [6]. S rozumně složitým, teoreticky odvozeným vztahem popisujícím vztah úhlu dopadu k úhlu růstu sloupců v celém úhlovém oboru přišli autoři [6]. Jejich model je založený pouze na geometrické představě dopadu částic při uvážení povrchové relaxace. Autoři představují celou řadu vztahů odvozených pro různé podmínky, nicméně nejobecnější vztah je

$$\beta = \alpha - \arcsin\left(\frac{1 - \cos \alpha}{2}\right) \quad (2)$$

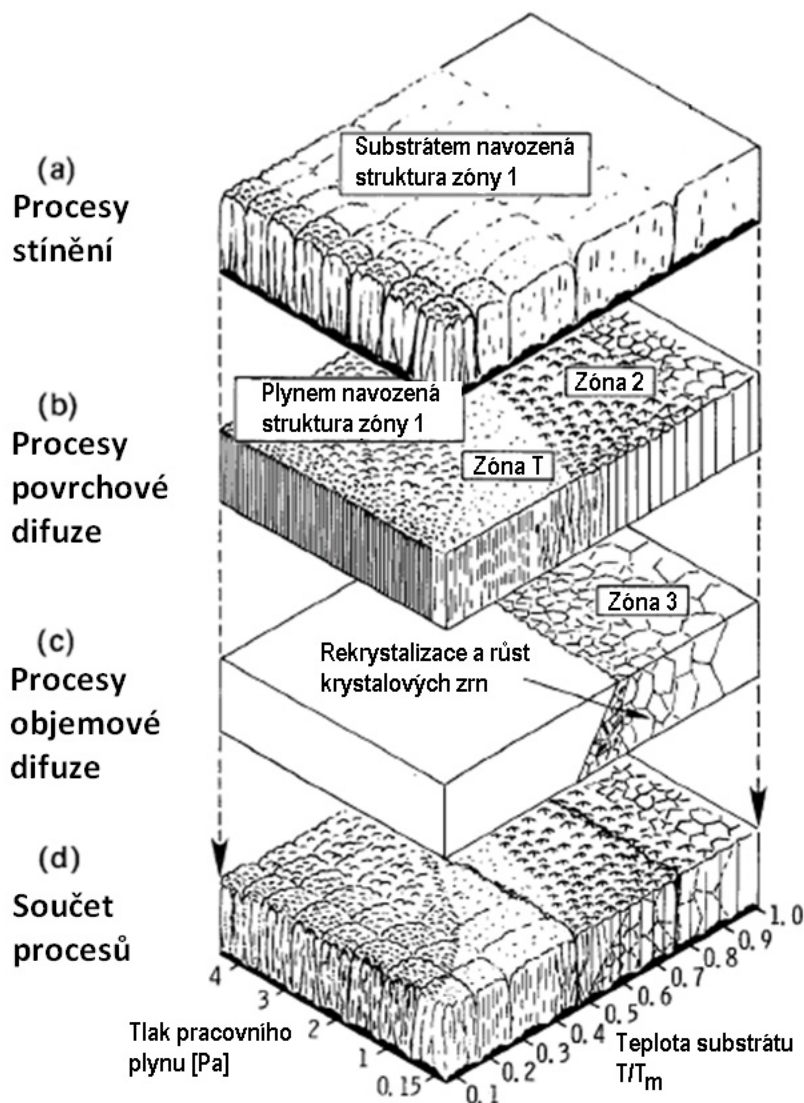
který platí pro případ, kdy je povolena difúze částic po povrchu jednoho sloupce, ale ne mezi sloupci. To je dobře splněno pro nízké teploty substrátu (ve vztahu k teplotě tání deponovaného materiálu). Podrobně jsou výpočty a další vztahy zpracovány v [6].



Obr. 3: Geometrická představa samostínění, převzato z [7]

O vlivu samostínění na strukturu vrstev se ví již poměrně dlouhou dobu. Například J. A. Thornton v roce 1977 [8] navrhl strukturálně zónový diagram, zahrnující teplotu podložky, pracovní tlak v aparatuře, objemovou a povrchovou difúzi a samostínění (obr. 4). Dlouhou dobu však bylo samostínění opomíjeno nebo považováno za obtěžující. Některé práce jako například [9] se zabývaly využitím sloupcových vrstev pro přípravu vysoce porézních vrstev s využitím například pro chemické senzory nebo magnetická záznamová zařízení. V roce 1995 K. Robbie a kol. [10] během přípravy a studia vysoce porézních vrstev připravili zig-zag sloupcovou strukturu, což byl jeden z prvních případů cílené přípravy tvarovaných sloupců. Do té doby byla známá pouze depozice z jednoho zdroje pod pevným úhlem, což mělo za následek sloupce skloněné do směru depozice nebo ze dvou stejných zdrojů za vzniku sloupců kolmých k podložce. Pokud se ale deponuje střídavě z různých stran nebo se s podložkou definovaně otáčí, lze připravit sloupce libovolného tvaru omezeného jen faktem, že sloupce musí růst vzhůru, respektive růst musí pokračovat ve směru od substrátu. Takto je možné připravit cik-cak, různé druhy spirál, vlnkovité sloupce, atd. [11, 12, 13, 14].





Obr. 4: strukturální zónový diagram, kde  $T_m$  je teplota tání deponovaného materiálu, převzato z [8]

Příprava mikro a nanostrukturovaných vrstev na základě samostínění při depozici pod úhlem vyžaduje, co nejvíce rovnoběžný svazek deponovaných částic s minimálním úhlovým rozdělením. Pokud je úhlové rozdělení příliš široké, zruší se směrovost depozice a samostínění zaniká, protože částice přilétající pod menším úhlem (měřeno od kolmice k podložce) mají vyšší depoziční rychlost [15]. To je při zanedbání méně významných jevů jako závislost koeficientu

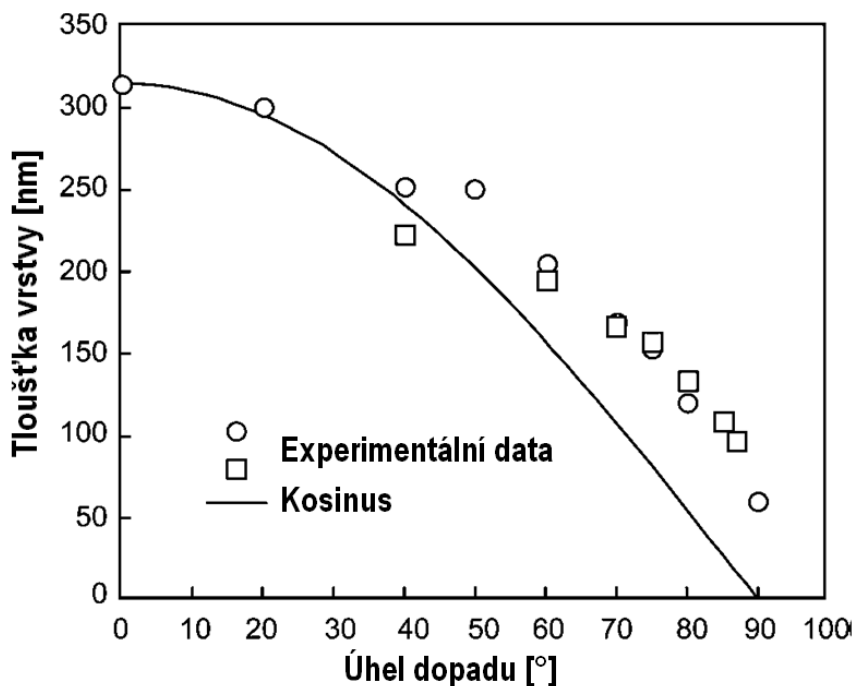
odrazu na úhlu dopadu způsobeno především faktem, že při vyšším depozičním úhlu klesá hustota příchozího toku podle kosinového pravidla

$$I = I_0 \cos \alpha \quad (3)$$

kde  $I_0$  je tok částic při kolmé depozici. Z toho důvodu se jeví proces napařování pro směrovou depozice vhodnější než napařování (popsáno níže). Dostatečně malou vypařovací lodičku v rozumné vzdálenosti od podložky je totiž možné považovat za téměř bodový zdroj, jehož úhlové rozdělení depozice je lokálně velmi úzké. Napařování se navíc provádí ve vysokém vakuu, kde nedochází k rozptylu na pracovním plynu. Naproti tomu při napařování je nutné mít terč o velikosti několika centimetrů a v komoře musí být určitý tlak udržující výboj. Jak ale ukázal Sit a kol. [15], lze vytvořit podmínky pro směrovou depozici i při napařování. Nezbytný je speciální magnetron schopný udržet výboj za dostatečně nízkého tlaku. Sit a kol. pracovali za tlaku 1 až 1.5 mTorr, příkonu okolo 350 W a se vzdáleností terč-substrát 14 až 23 cm.

Vztah (3) zmiňuje pokles příchozí hustoty toku částic s rostoucím úhlem depozice. To má samozřejmě vliv na depoziční rychlost. Jak je ale zmíněno například v [16], není depoziční rychlost v závislosti na depozičním úhlu určena pouze poklesem hustoty toku částic podle kosinového pravidla. Významnou roli hraje pokles hustoty vrstvy, který nastává se zvětšující se vzdáleností mezi sloupci. Pokles hustoty vrstvy působí jako efektivní zmenšení plochy, na kterou se deponuje, což naopak depoziční rychlost zvyšuje (dochází k depozici pouze na sloupce). Při vyšších depozičních úhlech může být zvýšení několikanásobkem rychlosti dané kosinovým pravidlem (obr. 5).

Uskutečnění sloupcového růstu je podmíněno několika faktory. Deponovaný materiál na daném substrátu musí růst ostrůvkovitě nebo alespoň v modu Stranski-Krastanov a teplota podložky musí být taková, aby povrchovou difuzí nedocházelo k zaplňování mezer a tudíž zrušení sloupcové struktury. Tlakovou závislost v zónovém diagramu nemá smysl uvažovat, protože zvýšení tlaku mnohem dříve zničí samostínění, než podpoří sloupcový růst omezením povrchové difuze. Tlak je naopak potřeba udržovat co nejnižší, aby nedocházelo k rozptylu deponovaného materiálu na pracovním plynu po cestě k substrátu.



Obr. 5: Závislost depoziční rychlosti (tloušťky vrstvy za konstantní dobu) v závislosti na depozičním úhlu, převzato z [16]

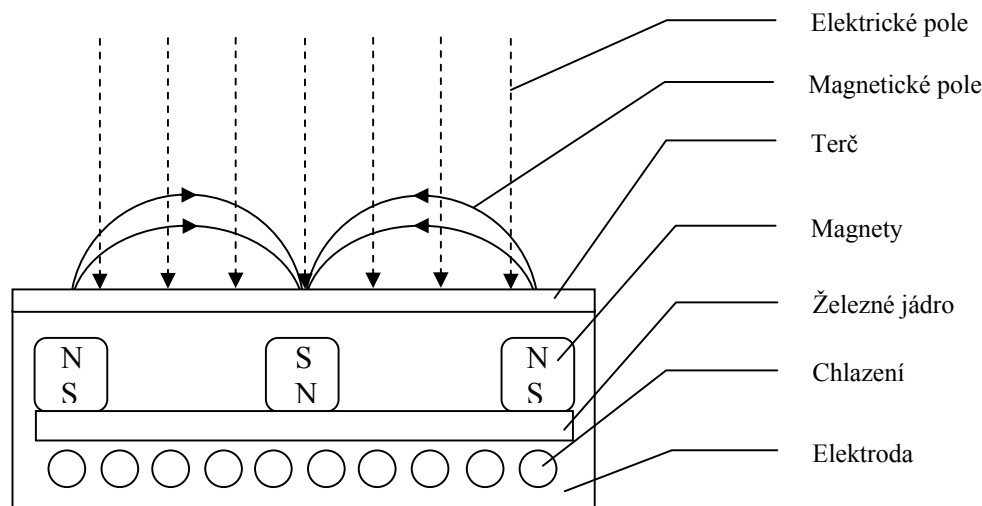
## 1.4 Depoziční metody

### 1.4.1 Stejnoseměrné rozprašování

#### - diodové rozprašování

Rozprašování je metoda přípravy tenkých vrstev spadající do skupiny PVD (Physical vapour deposition). Její podstatou je vytvoření doutnavého výboje ve zředěném plynu mezi dvěma elektrodami, na něž je přiloženo stejnosměrné napětí v řádu stovek až tisíc voltů. Na katodu se umístí terč z materiálu určeného k depozici a na anodu substrát. Kladné ionty pracovního plynu vytvořené ve výboji jsou urychleny elektrickým polem nacházejícím se v temném katodovém prostoru před katodou a dopadají na katodu, odkud vyrážejí svojí kinetickou energií atomy či molekuly, které následně dopadají na substrát. Podle [5] lze bez použití magnetronu používat pracovní tlak plynu v komoře přibližně od 1 Pa výše, aby se udržel samostatný výboj.

- magnetronové rozprašování je velmi podobné diodovému. Pod katodou je oproti diodovému rozprašování navíc magnetický obvod, který přispívá k vyšší ionizaci pracovního plynu, díky čemuž je možné jednak udržet výboj za nižšího tlaku, jednak se tak zvýší bombardování terče a tím depoziční rychlost. Magnetický obvod vytváří nad terčem magnetické pole ve tvaru uzavřeného tunelu, ve kterém se udržují elektrony a ze kterého mohou jen obtížně uniknout, viz obr. 6. Elektrony urychlené v elektrickém poli ale zachycené v magnetické pasti v důsledku více srážek přispívají k ionizaci neutrálních atomů pracovního plynu mnohem více, než v případě bez magnetického pole, kde jsou velmi rychle ztraceny na kladné elektrodě. Kladné ionty vzniklé srážkami elektronů s neutrálními atomy jsou magnetickým polem díky své hmotnosti poměrně málo ovlivněny. Elektrickým polem jsou přitahovány k záporné elektrodě, na níž se neutralizují a svojí kinetickou energií vyrážejí sekundární elektrony a atomy terče.



Obr. 6: Schéma magnetronu, pohled z boku

#### 1.4.2 Radiofrekvenční rozprašování

Radiofrekvenční rozprašování je stejně jako DC možné provozovat jak diodově bez magnetického pole, tak magnetronově, mezi elektrody je ale připojeno napětí o vysoké frekvenci v rozmezí přibližně 100 kHz až 30 MHz. Hranice rozsahu frekvencí nejsou ostré a různé zdroje uvádějí mírně odlišné hodnoty [5, 17]. Pod dolní frekvenční hranicí se výboj stále chová jako stejnosměrný s tím, že se periodicky mění polarita elektrod. Odezva iontů se ale vzhledem k jejich hmotnosti s rostoucí frekvencí elektrického pole snižuje, až lze říci, že na ně pole nemá téměř žádný vliv. Frekvence, kde lze toto tvrdit je právě cca 100 kHz. Odezva lehkých elektronů

je stále dostatečně vysoká a to až do horní hranice frekvencí, kde pole přestává působit i na elektrony. Toto by samo o sobě nebylo k rozprašování použitelné. Pokud se ale jedna elektroda připojí přes kondenzátor nebo se použije nevodivý terč, začne se dopadem elektronů negativně nabíjet, až se ustaví rovnovážný potenciál se zápornou stejnosměrnou složkou napětí vůči potenciálu plazmatu. Na elektrodu pak mohou dopadat ionty urychlené vzniklou stejnosměrnou složkou potenciálu elektrody a nastává rozprašování jediné elektrody stejně jako ve stejnosměrném případě. Radiofrekvenční rozprašování je možné pro vodivé i nevodivé terče včetně polymerů.

### **1.4.3 Napařování**

Napařování je metoda přípravy tenkých vrstev, při níž se výchozí materiál zahřeje na teplotu, při níž dochází k jeho vypařování. Vzniklé páry pak kondenzují na chladnějších površích jako podložka, či stěny aparatury. Napařování probíhá za velmi nízkého tlaku, aby se omezilo znečištění vzniklé vrstvy zbytkovými plyny. Způsob získávání teploty varu určuje materiály, které je možné touto metodou deponovat. Běžné odporové zahřívání je omezeno na materiály, které mají dostatečně nižší teplotu varu, než je teplota tání kovu, z něhož je vyrobena odpařovací lodička. Lodičky se nejčastěji vyrábějí např. z wolframu s teplotou tání 3410°C [18]. Tento fakt ztěžuje nebo znemožňuje depozici materiálů jako titan, molybden, wolfram nebo různé keramické sloučeniny. Řešení poskytuje využití jiných metod ohřevu jako elektronových svazků nebo laseru, tyto metody jsou ale značně drahé.

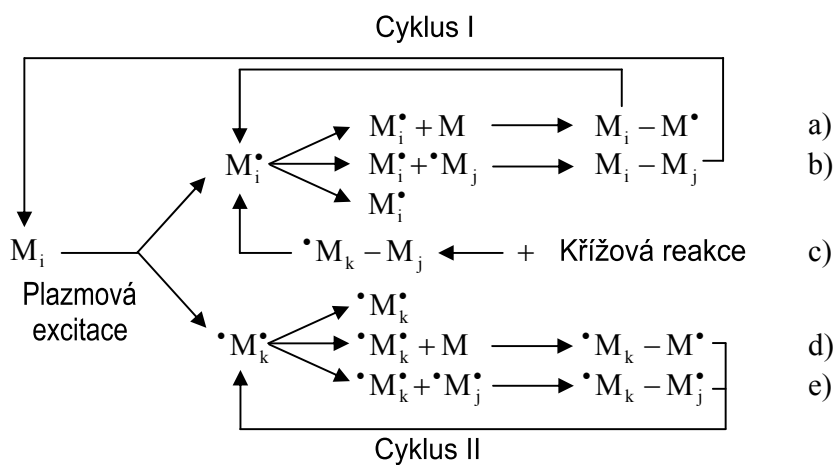
## **1.5 Základy plasmové polymerace**

Plasmová polymerace zahrnuje skupinu metod užívaných k přípravě kvazi-polymerních materiálů pod vlivem plazmatu. Jednotlivé metody se rozlišují podle způsobu vstupu látky určené k plasmové polymeraci. Látka může do plazmatu vstupovat jako pevná v podobě rozprašovaného terče. Protože je polymerní terč nevodivý, není možné pracovat ve stejnosměrném režimu a je třeba použít RF výboj. Další možnost vstupu je v plynné formě a to buď jako odpařený vstupní polymer nebo plynný monomer. Molekuly, které vstoupí do oblasti plazmatu doutnavého výboje, jsou následkem srážek s energetickými elektrony a ionty excitovány a rozpadají se na radikály a

ionty. Ty pak reagují s dalšími molekulami monomeru, fragmenty původních molekul a samy mezi sebou za vzniku vysoce síťované struktury.

Na rozdíl od klasické polymerace, kde jsou vzniklé makromolekuly složeny z velkého počtu pravidelně se opakujících jednotek a jsou často lineární, plasmové polymery jsou vždy síťované a jejich struktura je do značné míry náhodná. Plasmová polymerace je principiálně iniciovaná, radikálově-iontová, což plyne z podstaty plazmatu. Oproti běžným iniciovaným polymeracím se významně liší koncentrace radikálů a iontů, která je v plazmatu značně vyšší. Při růstu jsou rostoucí řetězce napadány radikály a ionty z boku, což vede k větvení nebo cyklení. Jsou-li vstupní látkou velké fragmenty polymerního řetězce (v případě rozprašování polymerního terče), dochází v plazmatu k jejich fragmentaci a následnému přeuspořádání. Výsledný polymer se pak od vstupního značně liší. Míru fragmentace a tedy podobnost produktu se vstupním polymerem je možné významně ovlivnit depozičními podmínkami. Podobně je možné ovlivnit i růst z monomeru. Za různých podmínek je možné připravit plasmové polymery s různým stupněm síťování [4, 19].

Plasmová polymerace probíhá podle [20] způsobem naznačeným na obr. 7, kde  $M$  jsou neutrální částice,  $M\bullet$  jsou částice schopné vytvořit jednu vazbu,  $\bullet M\bullet$  jsou částice schopné vytvořit dvě vazby a  $i, j, k$  jsou indexy označující velikost molekuly. Reakce a, d představují propagaci, reakce b, c, e představují terminaci (v případě e jen částečnou). Schéma na obr. 7 uvažuje pouze vliv radikálů a zanedbává ionty. Mimo zónu plazmatu je možné vliv iontů zanedbat, protože mají oproti radikálům podstatně kratší dobu života. Za běžných tlaků probíhají významné reakce převážně na substrátu, kde dopadající radikály reagují s adsorbovanými neutrálními molekulami a mezi sebou.



Obr. 7: Schéma plasmové polymerace, převzato z [20]

## 1.6 Charakterizace tenkých vrstev

### 1.6.1 Surfometr

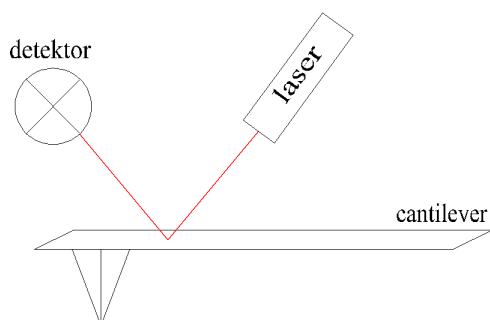
Surfometr je určen ke zjišťování topografie vzorku. Ostrý hrot se pohybuje v kontaktu s povrchem vzorku a s pomocí citlivých čidel se snímá vertikální poloha hrotu. Při současném horizontálním záznamu polohy je možné rekonstruovat topografii povrchu. Skenování s přístrojem SF200 je možné pouze po přímce, což se sice příliš nehodí pro zobrazení povrchu, ale je velmi vhodné ke stanovení tloušťky vzorku. V případě měkkých vzorků deponovaných na skle nebo jiném dostatečně tvrdém substrátu je možné nástrojem vhodné tvrdosti tenkou vrstvu proškrábnout bez poškození podložky a na vzniklém schodu změřit tloušťku. Pro případ měkkých substrátů, například křemíku je potřeba před depozicí vytvořit masku, po jejímž odstranění po depozici vznikne ostrý schod, na němž je možné změřit tloušťku. Masku je možné vytvořit například pomocí kapky acetátu celulózy rozpuštěného v acetonu.

Surfometr SF200 sestává z hrotu s poloměrem křivosti 20  $\mu\text{m}$ , jehož horizontální posuv nad povrchem vzorku je zajištěn mikrometrickým šroubem a za pomoci piezokrystalů se snímá vertikální pozice hrotu a tedy topografie povrchu. Ve vertikální ose je možné dosáhnout rozlišení 10 nm.

### 1.6.2 AFM

Mikroskopie atomových sil AFM (Atomic force microscopy) navazuje na principy surfometru, ale přináší větší rozlišení ve všech osách. Přístroje Quesant 350 a Dimension 3100 SPM (Veeco Instruments, Inc.) pracují na vzduchu, což sice snižuje maximální dosažitelné rozlišení v důsledku vibrací způsobených vzduchem a především kontaminací povrchu a hrotu, ale podstatně se zjednodušuje a zrychluje obsluha přístroje. Vakuové mikroskopy jsou schopné dosahovat až atomárního rozlišení. To je ale pro zkoumání našich vrstev zbytečné. Mikroskopy jsou schopny dosáhnout rozlišení desetin nanometru ve vertikální ose a až jednotek nanometru v laterální rovině. Takového rozlišení již není možné dosáhnout s pomocí mechanismu surfometru. Posun hrotu je rozdělen do dvou stupňů. Hrubý posun je zajištěn pomocí mikrometrického šroubu ovládaného krokovým motorem. Pro jemný posuv jsou skenovací hlava nebo držák vzorku osazeny piezokrystaly. V případě AFM na rozdíl od surfometru nejsou

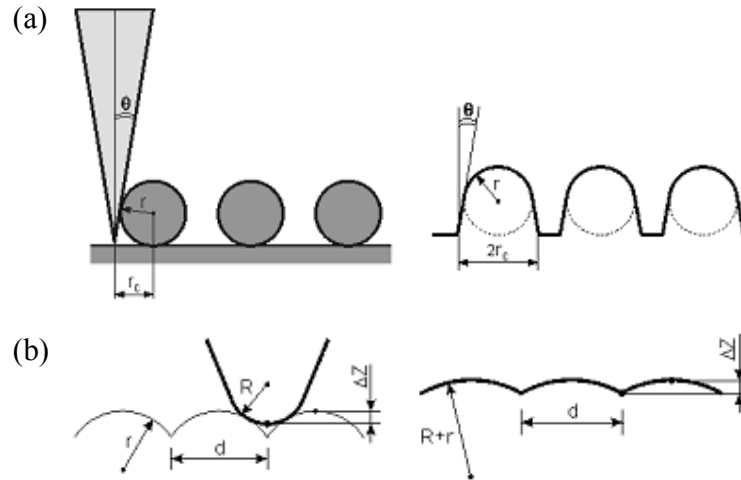
piezokrystaly použity k odečtu vertikální polohy, ale pouze k pohybu hrotu nad povrchem. Samotný hrot je ještě umístěn na pružném raménku (cantilever). Na cantilever je zaostřen paprsek laseru, který se při ohybu raménka vychyluje. Poloha hrotu je tak odečítána z výchylky paprsku laseru PS detektorem (PSD = Position Sensitive Detector), viz obr. 8.



Obr. 8: Způsob detekce ohybu cantileveru

Mikroskop AFM je schopen pracovat ve dvou módech a to kontaktním módu a semikontaktním módu. V kontaktním režimu je hrot ve stálém kontaktu s povrchem podobně jako u surfometru. V semikontaktním režimu nebo také v poklepovém módu je raménko s hrotem rozvíbrováno na frekvenci v rozmezí 70 až 200 kHz s tím, že výška hrotu nad povrchem je určována z poklesu amplitudy oscilací v důsledku interakce hrotu s povrchem. Semikontaktní mód i v případě velmi měkkých vzorků nezpůsobuje poškození skenovaného povrchu, ale především je méně náchylný na vnější rušení a snižuje se riziko, že na hrotu ulpí nečistoty z povrchu. Při skenování nanosloupcových struktur je nezbytné vzít v úvahu omezení daná principem libovolného hrotového mikroskopu, viz obr. 9. Hrot nemůže odhalit struktury, které nejsou viditelné při kolmém pohledu na povrch (viz obr. 9a) a díky svému klínovitému tvaru případné kolmé struktury dále mírně zkresluje. Hloubka průniku hrotu je také daná šířkou mezery a hrotu. Obr. 9b ukazuje zkreslení dané neostrotí hrotu.





Obr. 9: Rozdíl mezi skutečným povrchem vlevo a obrazem získaným pomocí AFM vpravo, převzato z [21]

- (a) velké útvary, vůči kterým je zakřivení hrotu zanedbatelné
- (b) malé útvary srovnatelné se zakřivením hrotu

Obraz získaný z mikroskopu AFM je mapa výškového rozložení skenované části povrchu. Toto rozložení je možné dále statisticky zpracovat. Nejdůležitějším parametrem je drsnost povrchu definovaná jako střední kvadratická odchylka RMS (Root mean square) nerovností [22]

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2} \quad (4)$$

Kde  $N$  je počet bodů obrazu,  $z_n$  je výšková hodnota  $n$ -tého bodu obrazu měřená od nějaké referenční roviny  $\bar{z}$  která je definovaná jako

$$\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N z_n \quad (5)$$

Alternativní možnost popisu drsnosti je bezrozměrná veličina faktor drsnosti definovaná jako poměr mezi plochou povrchu  $S_a$  a plochou průmětu povrchu do roviny  $S_p$ .

$$r = S_a / S_p \quad (6)$$

Pro většinu měření byl použit přístroj Dimension 3100 SPM který umožňuje určení faktoru drsnosti. Quesant 350 byl použit u vzorků, u nichž není uveden faktor drsnosti a pro změření tloušťky některých velmi tenkých vrstev.

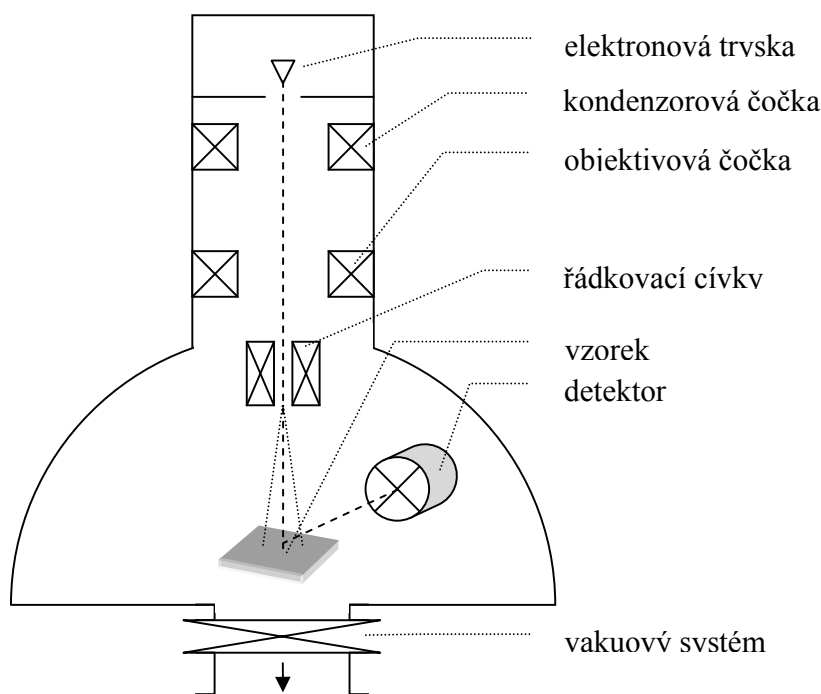
### 1.6.3 SEM

Skenovací Elektronový Mikroskop je další z možností studia povrchu. Využívá fokusovaného svazku elektronů, které interagují s látkou. Na základě této interakce je možné určit topografii povrchu nebo chemické složení. Mikroskop se skládá, viz obr. 10 z elektronové trysky a elektromagnetických čoček. Dále pak z vychylovacího systému, který zajišťuje řádkování elektronového svazku po povrchu vzorku. Elektrony jsou po emisi z trysky urychleny napětím řádu desítek kilovoltů a pomocí elektromagnetických čoček zfokusovány do úzkého svazku. Po interakci se vzorkem jsou elektrony sbírány detektorem schopným rozlišit je podle energií. Při zobrazování topografické struktury se využívají sekundární elektrony vznikající vyražením elektronů z atomových orbitalů materiálu vzorku. Jejich energie se pohybuje v rozmezí od 10 do 50 eV a obraz sestavený z jejich detekce odpovídá částečně prvkovému složení, ale převážně topografii. Elektrony s takto malou energií totiž pocházejí z velmi malé hloubky vzorku v řádu desetin nanometru.

Většina mikroskopů musí pracovat v poměrně vysokém vakuu, protože elektrony jsou v libovolné látce nebo atmosféře rychle pohlcovány. Hloubka průniku v pevné látce je při daném napětí řádově jednotky nanometrů, v případě sekundárních elektronů ještě menší. Signál je ukládán v počítači, který po dokončení skenu rekonstruuje obraz. Skenovací elektronový mikroskop je do značné míry podobný hrotovému mikroskopu. Oba mikroskopy využívají sondu pro lokální zkoumání povrchu tak, že výsledný obraz je sestavován pohybem sondy. Vzhledem k různé povaze sondy je ale třeba uvážit některé podstatné rozdíly. Protože SEM využívá svazku elektronů, není výška nerovností na povrchu vzorku omezená délkou hrotu. Na druhou stranu není SEM téměř schopný měřit výškové rozdíly ve vertikální ose, přestože je rozlišší. Obraz je zde mapou intenzit detekce elektronů a ne výšek bodů povrchu, přestože na pohled jsou si obě zobrazení velmi podobná. Přestože není možné kvantitativně jednoduše odečítat rozměry ve vertikální ose, odečet v laterální ose je snadný. Obraz povrchu s použitím sekundárních elektronů je u SEM třírozměrně věrný t.j. na osách XYZ jsou stejná měřítka a stejná citlivost. Toto je zásadní rozdíl oproti AFM.

Omezením elektronového mikroskopu je schopnost zobrazit pouze alespoň částečně vodivé povrchy. Nevodivé povrchy se dopadem elektronového svazku nabijí a nabitý povrch odpuzuje další elektrony, čímž se znemožní zobrazení. Pro zobrazení nevodivých povrchů jsou dvě možnosti. Jedna je speciální úprava mikroskopu tak, aby byl schopen pracovat za vyššího

tlaku, což sice omezuje nabíjení, ale také rozlišení. Druhou a pro studované vrstvy výhodnější a použitou možností je nanesení tenké (4 až 10 nm) vodivé vrstvy například zlata nebo platiny.



Obr. 10: Schéma elektronového mikroskopu

#### 1.6.4 XPS

X-ray Photoelectron Spectroscopy, čili rentgenová fotoelektronová spektroskopie je metoda ke zkoumání chemického složení povrchů pevných látek. Proto se také často užívá název ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Rentgenové záření se nechá dopadat na vzorek, z něhož se na základě vnějšího fotoelektronového jevu uvolňují elektrony. Měřením jejich kinetických energií je možné získat informace o chemickém složení povrchu. Dopadající rentgenové záření mívá obvykle energii v rozmezí 1000 až 1500 eV (v našem případě byla použita rentgenová čára Al  $K_{\alpha}$  o energii 1486,6 eV), což stačí na ionizaci vnitřních hladin u velké části prvků. Právě tyto hladiny jsou charakteristické pro každý prvek, takže z fotoelektronového spektra je možné stanovit prvkové složení. Spektrum kinetických energií lze přepočítat na spektrum vazebných energií

$$E_B = h\nu - \chi - E_{kin} \quad (7)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $\nu$  je frekvence dopadajícího rentgenového záření,  $\chi$  je výstupní práce pro elektrony z povrchu vzorku a  $E_{kin}$  je kinetická energie uvolněného elektronu [23]. Vazebná energie elektronu v atomu závisí kromě atomového čísla samotného atomu i na chemickém okolí atomu. Posun vazebné energie v důsledku vazeb se obvykle pohybuje v desetinách až jednotkách eV. Hloubka, z níž je možné získat informace o chemickém složení je dána střední volnou dráhou elektronu v látce, která je pro elektron o energii 1kV asi 2,5 nm, což odpovídá asi 10 atomárním vrstvám.

Z důvodu ztráty elektronů se vzorky mírně nabíjejí, což se projeví jako posun energií ve spektru elektronů. Posun je pak třeba korigovat podle známé polohy některého známého významného píku. V případě našich vrstev byla korekce prováděna podle uhlíkového píku, konkrétně podle komponenty C-C, která má být na 285,0 eV [24].

### 1.6.5 Infračervená spektroskopie

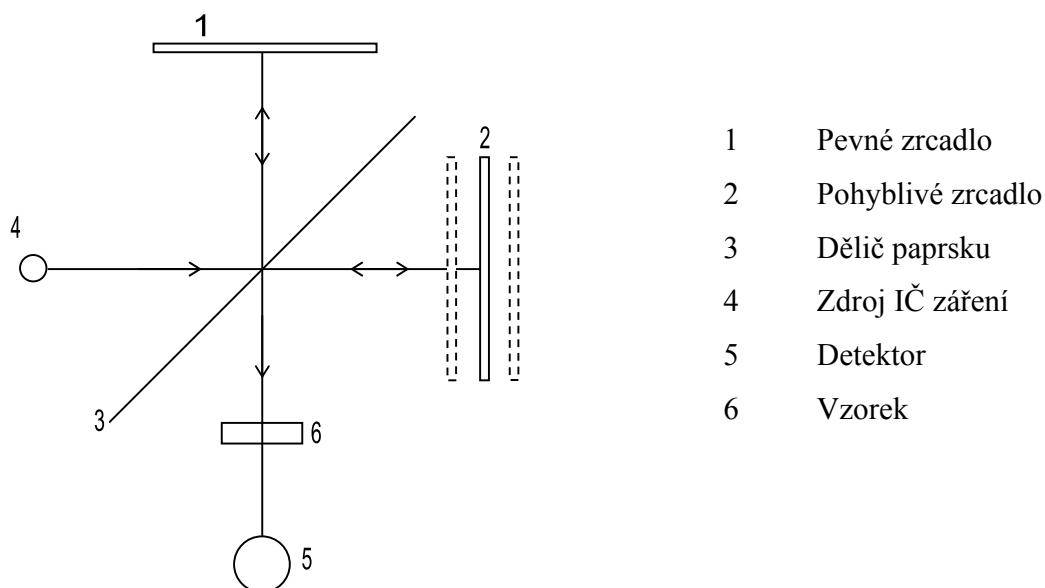
Infračervená spektroskopie je další z metod zaměřených na chemickou analýzu. Na rozdíl od XPS není zaměřena pouze na povrchové složení a neurčuje prvkové složení, ale je schopna odhalit některé druhy chemických vazeb. Vzorek je ozářen infračerveným zářením, z něhož některé frekvence jsou ve vzorku pohlceny, takže ve výstupním spektru chybí. Vazby v látce se chovají jako anharmonické oscilátory. Pokud při jejich oscilaci dochází ke změně dipólového momentu, může vazba pohlcovat elektromagnetické záření. Frekvence záření, které pak vazba skutečně pohlcuje je dáno vlastní frekvencí jejich kmitů. Vlastní frekvence oscilací je určena silou vazby (jednoduchá, dvojná, trojná), hmotnostmi zúčastněných atomů a okolními vazbami. Ze známých vlastních frekvencí, které se projeví jako chybějící čáry v původně spojitým spektru je možné zpětně stanovit chemické složení. V infračervené spektroskopii je zvykem místo frekvence užívat jednotku vlnových délek definovanou jako

$$\sigma = 1/\lambda = \nu/c \quad (8)$$

Způsoby získání spektra jsou v zásadě dva. První z nich je „tradiční“ postupné změření transmittance pro všechny vlnové délky ve zkoumaném úseku spektra. Tento způsob se v současnosti již téměř nepoužívá, protože měření je velmi časově náročné. Druhou možností je FTIR (Fourier Transformed Infra Red). Základem je Michelsonův interferometr viz obr. 11. Všechny vlnové délky jsou v interferometru přítomny zároveň a celé spektrum je změřeno během

jedné periody pohyblivého zrcadla. Výstup z interferometru je pak už jen potřeba zpětně fourierovskými transformovat k získání spektra.

Nejběžnější a použitý způsob měření tenkých vrstev je příprava vrstvy na pozlaceném skle. Záření pak projde vrstvou, odrazí se na zlatě a projde znovu. Tím se jednak prodlouží absorpční vzdálenost, jednak se vyhneme signálu ze substrátu.



Obr. 11: Schéma FTIR spektrometru

### 1.6.6 Kontaktní úhel

Kontaktní úhel je určující parametr tvaru kapky přivedené do kontaktu s povrchem (viz obr. 12). Tvar kapky je projevem povrchové energie, která závisí na chemické struktuře a drsnosti povrchu. Samotné měření je velmi jednoduché. Pomocí kapiláry se na povrch kápne kapka vhodné velikosti tak aby se nedeformovala vlastní vahou, vyfotografuje se a z obrázku se odměří kontaktní úhel, jak je vidět na obr. 12. Kontaktní úhel na ideálně hladkém povrchu je výsledkem kompetice mezi povrchovou energií kapaliny a vzorku a je popsán Youngovou rovnicí

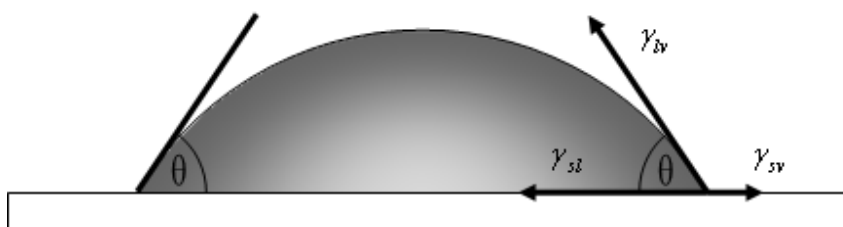
$$\gamma_{lv} \cos \vartheta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (9)$$

Kde  $\gamma_{lv}$ ,  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  jak ukazuje obr. 12, jsou povrchová napětí na rozhraních kapalina-plyn, pevná látka-plyn a pevná látka-kapalina [25]. Je-li kontaktní úhel vody na látce větší než  $90^\circ$ , nazývá se

látka hydrofobní, je-li menší než  $90^\circ$ , nazývá se hydrofilní. V případě drsného povrchu Youngova rovnice neplatí a kontaktní úhel se řídí Wenzelovou rovnicí

$$\cos \mathcal{G}_r = r \cos \mathcal{G} \quad (10)$$

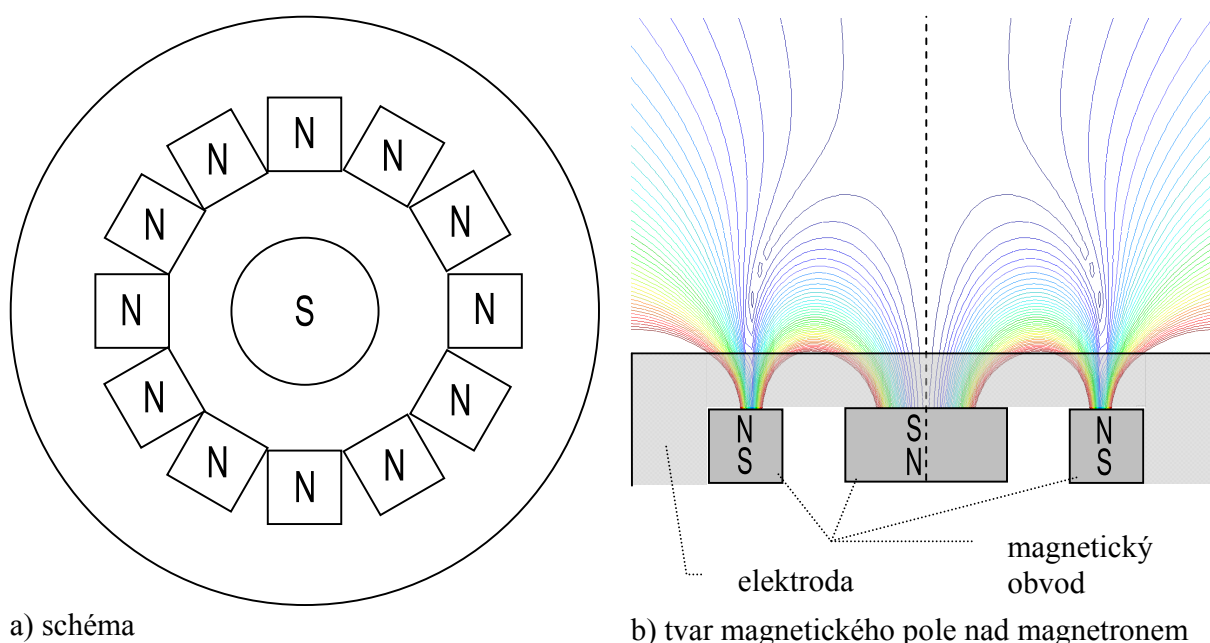
kde  $\mathcal{G}_r$  je skutečně měřený úhel,  $\mathcal{G}$  je úhel, který by byl na ideálně rovném povrchu a  $r$  je faktor drsnosti neboli poměr mezi plochou povrchu pod kapkou a plochou průmětu povrchu pod kapkou do roviny [26]. Rovnice (10) platí za předpokladu, že povrch pod kapkou je všude v kontaktu s kapalinou a na rozhraní nevznikají bubliny. Z rovnice vyplývá, že hydrofobní drsný povrch bude ještě hydrofobnější, drsný hydrofilní ještě hydrofilnější.



Obr. 12: Znáornění kontaktu kapky s povrchem

## 2 Popis a optimalizace magnetronu

Pro experimenty byl použit magnetron, který v originální konfiguraci podle návrhu RNDr. Jana Valtera sestával ze třinácti neodymových magnetů orientovaných způsobem zobrazeným na obr. 13a. Obvodové magnety mají rozměry 10x10x10 mm, středový magnet tvaru válce má průměr 22 mm a výšku 15 mm. Výpočet magnetického pole metodou konečných prvků (obr. 13b) provedl doktor Valter.



a) schéma

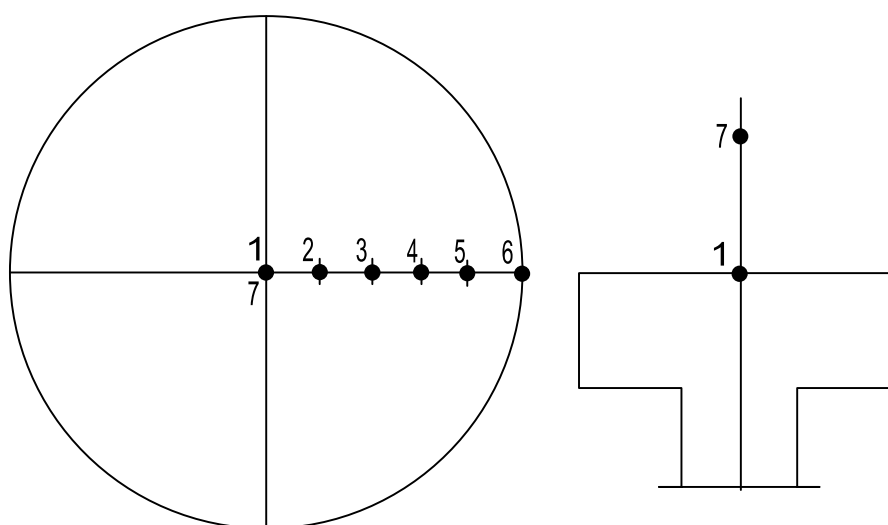
b) tvar magnetického pole nad magnetronem

Obr. 13: Schéma nízkotlakého magnetronu v originální konfiguraci

Magnetické pole nad magnetronem je shrnuto v tabulce 1, kde poloha bodů 1 až 7 je naznačena na obr. 14. V bodě 1 je maximum kolmé složky magnetického pole (vzhledem k rovině elektrody), v bodě 2 je minimum rovnoběžné složky, v bodě 3 je nulový bod kolmé složky, v bodě 4 je minimum kolmé složky, v bodě 5 je maximum rovnoběžné složky, bod 6 představuje pole na okraji magnetronu a v bodě 7 je nulový bod kolmé složky.

Bod	Vzdálenost od 1 (mm)	$B_{\perp}$ (G)	$B_{\parallel}$ (G)
1	0	3650	0
2	12	1270	-2170
3	16	0	-2070
4	24	-1780	0
5	30	-780	820
6	40	0	50
7	31	0	0

Tab. 1: Magnetické pole magnetronu v originální konfiguraci



Obr. 14: Polohy bodů z tabulky 1

Poloha bodů 2 až 7 je měřena od bodu 1, body 2 až 6 se nacházejí na povrchu magnetronu, bod 7 je kolmo nad bodem 1 a v originální konfiguraci je vzdálen 31 mm. V takovéto konfiguraci se podařilo dosáhnout mezního tlaku 0,10 Pa, při němž výboj zhasne. S tímto výsledkem jsme ale nebyli spokojeni, proto jsme zkusili vyjmout střední magnet a nahradit jej železným válcem stejné velikosti. To byl ale krok špatným směrem, protože se mezní tlak zhoršil na 0,13 Pa. Z toho vyplynulo, že naopak střední magnet je příliš slabý na prstenc 12 obvodových magnetů. Jak uvádí [27], je pro hodnotu mezního tlaku více rozhodující tvar magnetického pole, než jeho velikost. Proto jsme zkoušeli postupně ubírat obvodové magnety a měřili nejdříve vzdálenost bodu 7 z obr. 14.



Kompletní magnetron: 1 středový, 12 obvodových magnetů  
nulový bod kolmo nad středem magnetronu vzdálený 31 mm

Magnetron bez 2 obvodových magnetů: nulový bod kolmo nad středem magnetronu  
vzdálený 36 mm

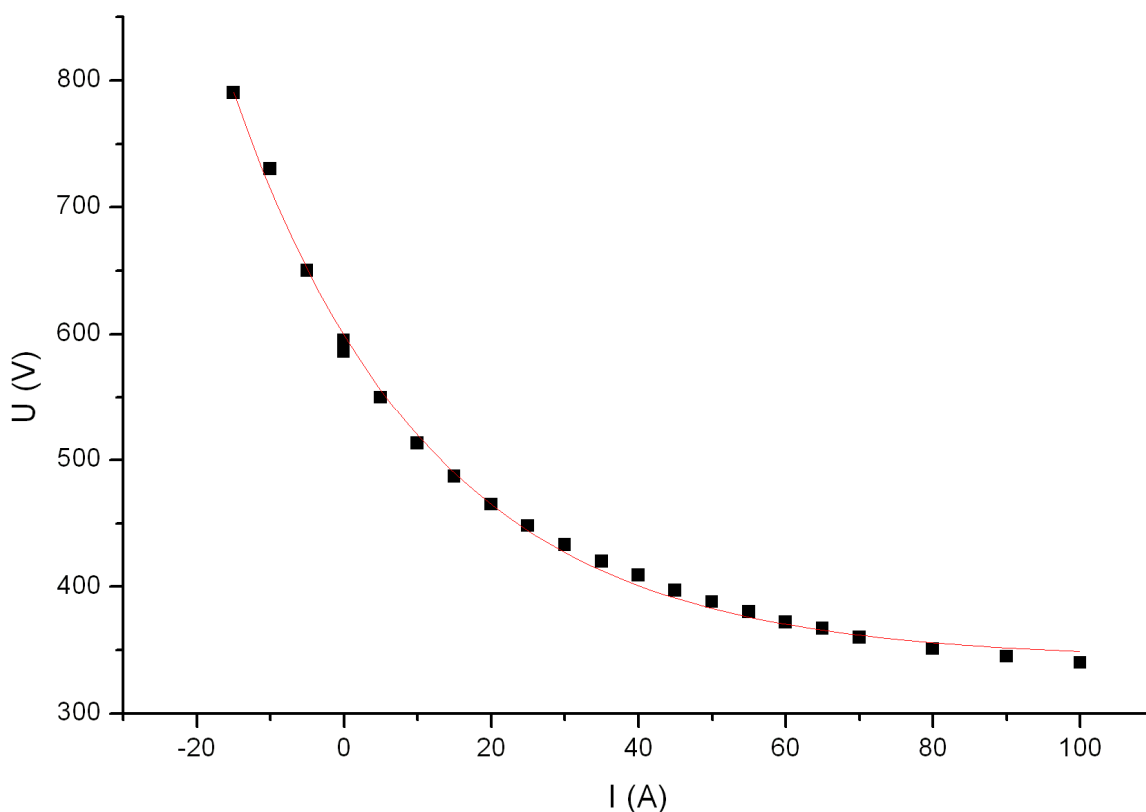
Magnetron bez 4 obvodových magnetů: nulový bod kolmo nad středem magnetronu  
vzdálený 46 mm

Případ magnetronu bez 4 obvodových magnetů nejlépe odpovídal výsledkům popsaným v [27], podle nichž je magnetické pole z hlediska minimálního zhášecího a zápalného tlaku optimální, pokud uzavřený magnetický tunel zabírá nad magnetronem maximální objem. Vzhledem k předpokladu, že je možné magnetické pole ještě více optimalizovat a snížit mezní tlak, jsme okolo hlavy magnetronu navinuli cívku, s jejíž pomocí bylo možné v omezeném rozsahu magnetické pole měnit. V závislosti na proudu cívku jsme měřili napětí na elektrodě magnetronu potřebné pro udržení proudu ve výboji 0,15 A, viz tabulka 2.

a)		b)	
polarita plus		polarita mínus	
I (A)	U (V)	I (A)	U (V)
0	586	-0	595
5	550	-5	650
10	513	-10	730
15	487	-15	790
20	465	-20	800
25	448	-25	800
30	433	-30	800
35	420		
40	409		
45	397		
50	388		
55	380		
60	372		
65	367		
70	360		
80	351		
90	345		
100	340		

Tab. 2: Měření napětí na magnetronu v závislosti na proudu cívku při tlaku 0.30 Pa (baratron) a proudu výbojem 0.150 A. Magnetron bez 4 obvodových magnetů.

Výboj při polaritě mínus hoří až do proudu cívkou 85 A, ale s poklesem proudu výbojem, protože používaný zdroj měl maximální napětí 800 V. Při polaritě cívky plus se napětí snižuje po celý interval proudu cívkou, který bylo možné použít, což naznačuje, že magnetron není optimalizovaný, ale pro vyšší proudy cívkou se k optimálnímu stavu přibližuje, což je vidět na obr. 15.

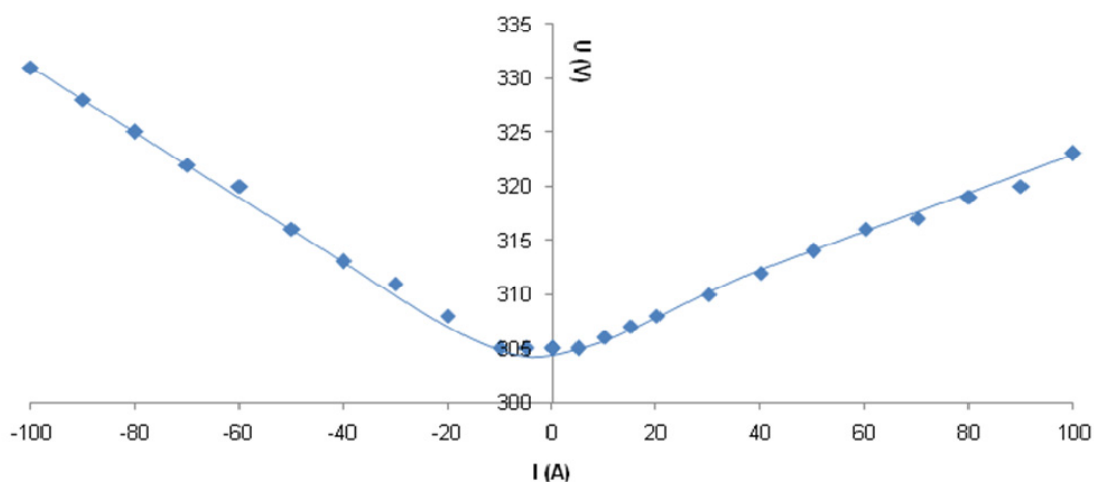


Obr. 15: Měření napětí na magnetronu v závislosti na proudu cívkou při tlaku 0.30 Pa (baratron) a proudu výbojem 0.150 A. Magnetron bez 4 obvodových magnetů.

Zkusili jsme vyjmout další dva obvodové magnety a změřit závislost znovu, viz tab. 3 a obr. 16. Jak je vidět, dosáhli jsme optimálního stavu, kde napětí potřebné k udržení daného proudu výbojem je minimální a modulační cívkou je zbytečná, neboli při jejím použití v libovolném směru napětí na magnetronu roste. Pracovní tlak v aparatuře, při němž výboj zhasíná, se snížil až na 0,06 Pa. Do 0,08 Pa je ale výboj nestabilní a sebemenší výkyv má za následek zhasnutí. Nad 0,08 Pa je výboj dostatečně stabilní pro depozice. (Podobná nestabilita ve dvou až tří setinách Pa nad zhasécím tlakem je i u výše uvedených tlakových hodnot.) Výboj je možné samostatně zapálit od tlaku 0,13 Pa, takže pro práci v nižším tlaku je třeba krátký tlakový impuls.

a)		b)	
polarita plus		polarita mínus	
I (A)	U (V)	I (A)	U (V)
0	305	0	305
5	305	-5	305
10	306	-10	305
15	307	-20	308
20	308	-30	311
30	310	-40	313
40	312	-50	316
50	314	-60	320
60	316	-70	322
70	317	-80	325
80	319	-90	328
90	320	-100	331
100	323		

Tab. 3: Měření napětí na magnetronu v závislosti na proudu cívkou při tlaku 0.30 Pa (baratron) a proudu výbojem 0.150 A. Magnetron bez 6 obvodových magnetů



Obr. 16: Měření napětí na magnetronu v závislosti na proudu cívkou při tlaku 0.30 Pa (baratron) a proudu výbojem 0.150 A. Magnetron bez 6 obvodových magnetů.

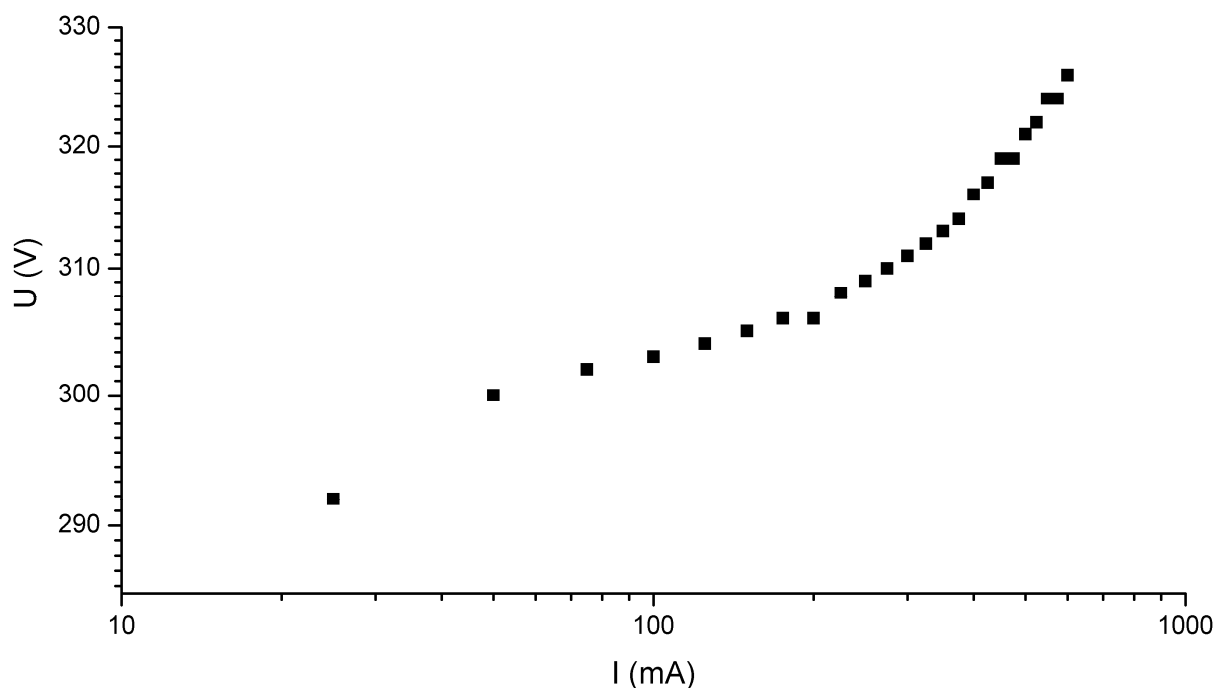
Na výsledném magnetronu s šesti obvodovými magnety jsme změřili závislost napětí na proudu procházejícím doutnavým výbojem, viz tab. 4 a obr. 17. Pro srovnání je ještě uvedena závislost pro magnetron se 7 obvodovými magnety (viz tabulka 4 a obr. 18). Přestože se v tomto případě mezní tlak nezměnil, potřebuje takový magnetron mírně vyšší napětí a má nezvyklou VA charakteristiku. Pro depozici vrstev proto byl použit magnetron s jedním středovým a šesti obvodovými magnety. V tabulce 5 a na obr. 19 je uvedeno magnetické pole v různých místech na

povrchu tohoto magnetronu. Na obrázku 20 je magnetron v používané konfiguraci. Pro homogenizaci magnetického pole byly nakonec použity obvodové magnety o rozměrech 20x10x5 mm a přes ně přeložen železný kroužek o výšce 5 mm. Magnetron bude v dalším textu označován jako magnetron I.

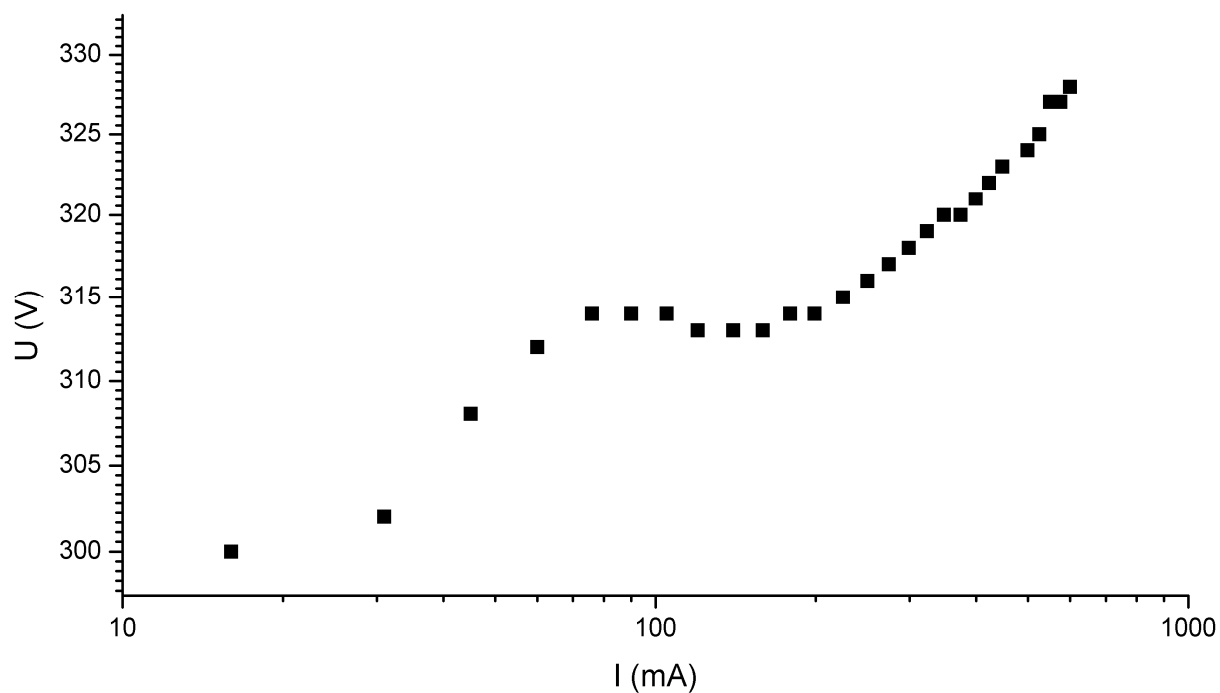
magnetron s 6 obvodovými magnety			
I (mA)	U (V)	I (mA)	U (V)
25	292	325	312
50	300	350	313
75	302	375	314
100	303	400	316
125	304	425	317
150	305	450	319
175	306	475	319
200	306	500	321
225	308	525	322
250	309	550	324
275	310	575	324
300	311	600	326

magnetron se 7 obvodovými magnety			
I (mA)	U (V)	I (mA)	U (V)
16	300	274	317
31	302	299	318
45	308	323	319
60	312	248	320
76	314	374	320
90	314	399	321
105	314	423	322
120	313	448	323
140	313	499	324
159	313	525	325
179	314	550	327
199	314	575	327
225	315	600	328
250	316		

Tab. 4: Závislost napětí na magnetronu na proudu výbojem



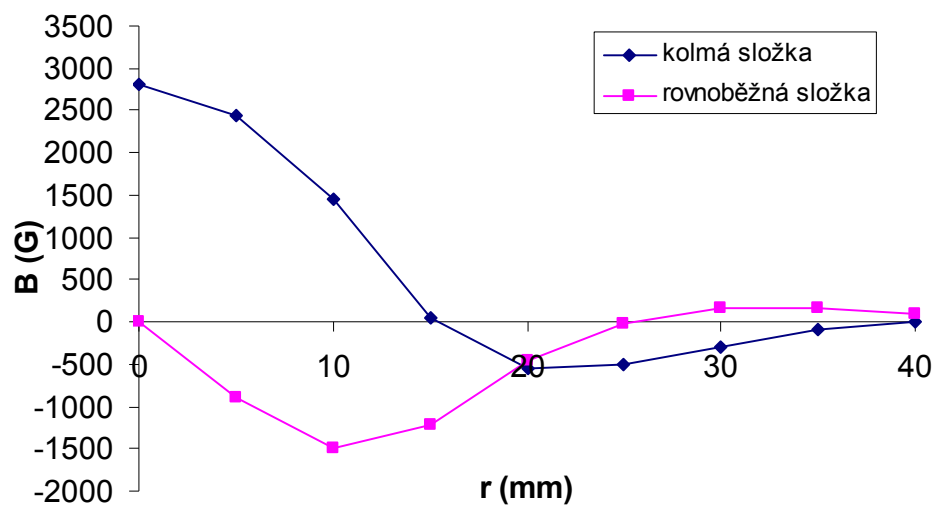
Obr. 17: Závislost napětí na magnetronu na proudu výbojem pro 6 obvodových magnetů v magnetronu při tlaku 0,30 Pa v log-log měřítku



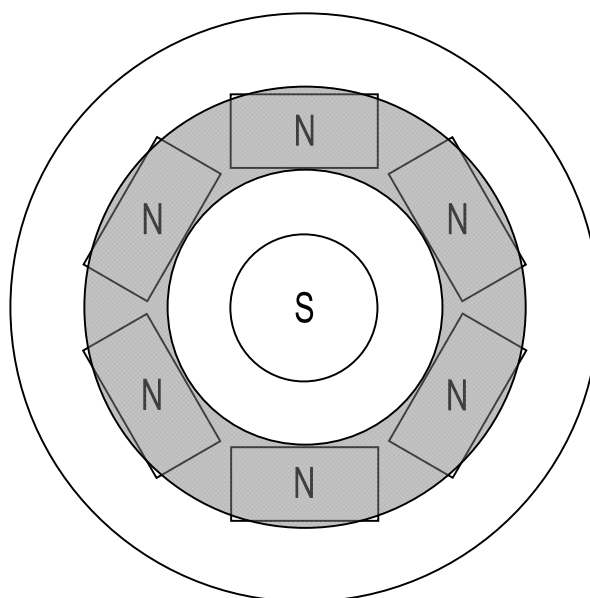
Obr. 18: Závislost napětí na magnetronu na proudu výbojem pro 7 obvodových magnetů v magnetronu při tlaku 0,30 Pa v log-log měřítku

$r$ (mm)	$B_{\perp}$ (G)	$B_{\parallel}$ (G)
0	2820	0
5	2450	-900
10	1450	-1500
15	50	-1220
20	-550	-460
25	-500	-30
30	-290	160
35	-80	152
40	0	100

tab.5: Magnetické pole na povrchu magnetronu s jedním středovým a šesti obvodovými magnety

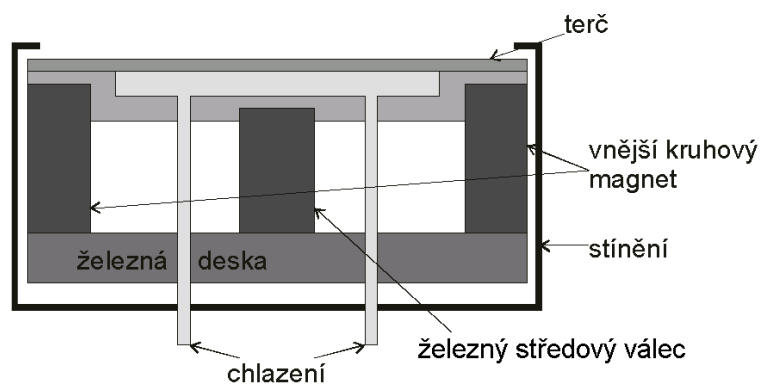


Obr. 19: Magnetické pole na povrchu magnetronu s jedním středovým a šesti obvodovými magnety



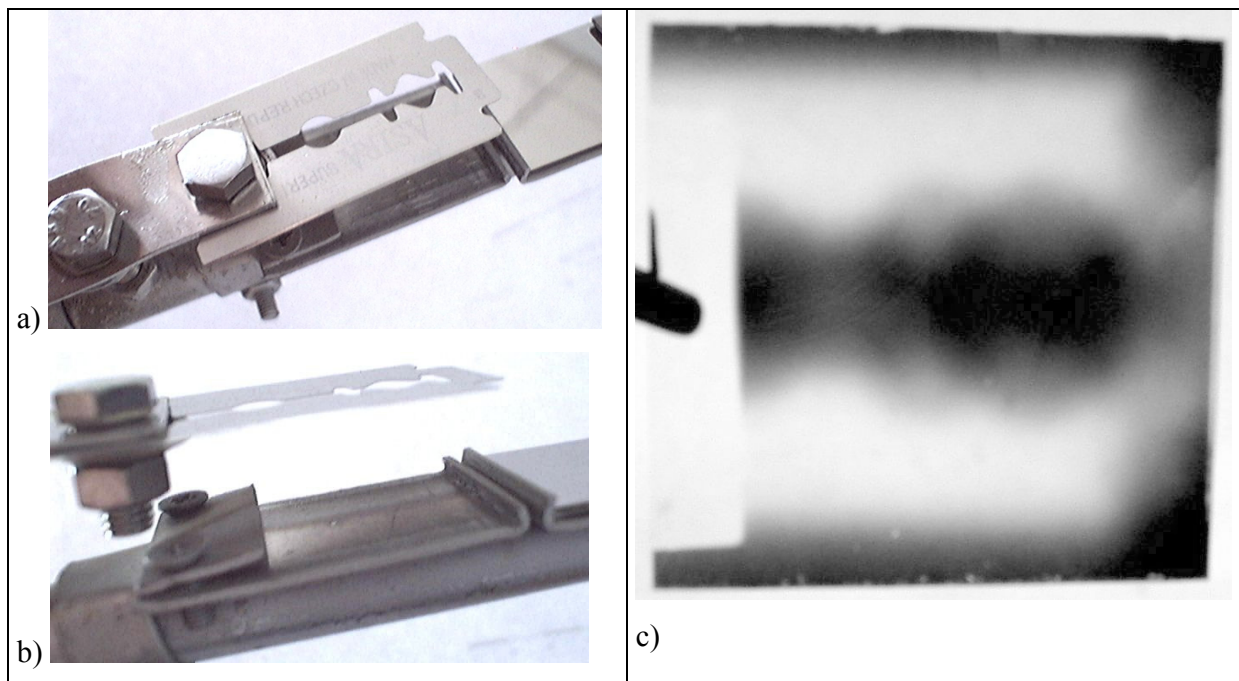
Obr. 20: Schéma nízkotlakého magnetronu (magnetron I) v konfiguraci použité pro depozici vrstev

Pro depozici několika vzorků byl použit magnetron navržený v naší laboratoři využívající rovněž 80 mm terč a schopný pracovat od tlaku 0.15 Pa. Schéma magnetronu je na obrázku 21, bližší podrobnosti jsou uvedeny v [28]. Magnetron bude v dalším textu označován jako magnetron II.



Obr. 21: Schéma magnetronu II

Vyzkoušeli jsme směrovost respektive šířku úhlového rozdělení rozprašovaného materiálu z magnetronu I depozicí přes odlehlou masku. Jako maska byla zvolena žiletka umístěná 11 mm před skleněným substrátem (obr. 22a, b) při vzdálenosti terč-substrát 11 cm. Výsledek na obr. 22c lze považovat za uspokojivý, mírné rozmazání je důsledek konečného průměru erozní dráhy na rozdíl od bodového zdroje. Jak je ukázáno dále, je směrovost zdroje pro šikmou depozici dostačující.



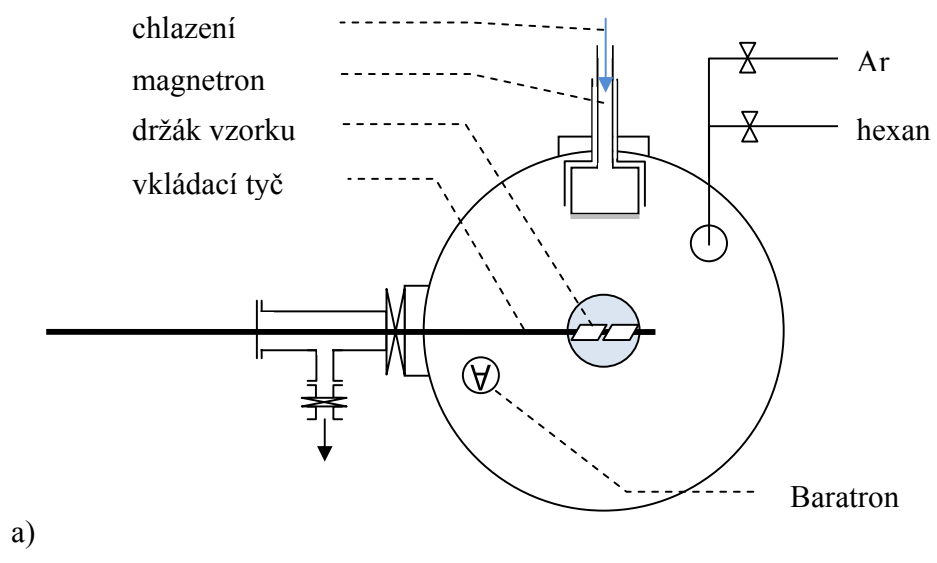
Obr. 22: Test směrovosti magnetronu I: a, b) odlehlá maska v podobě žiletky; c) výsledek depozice

### 3 Depoziční uspořádání

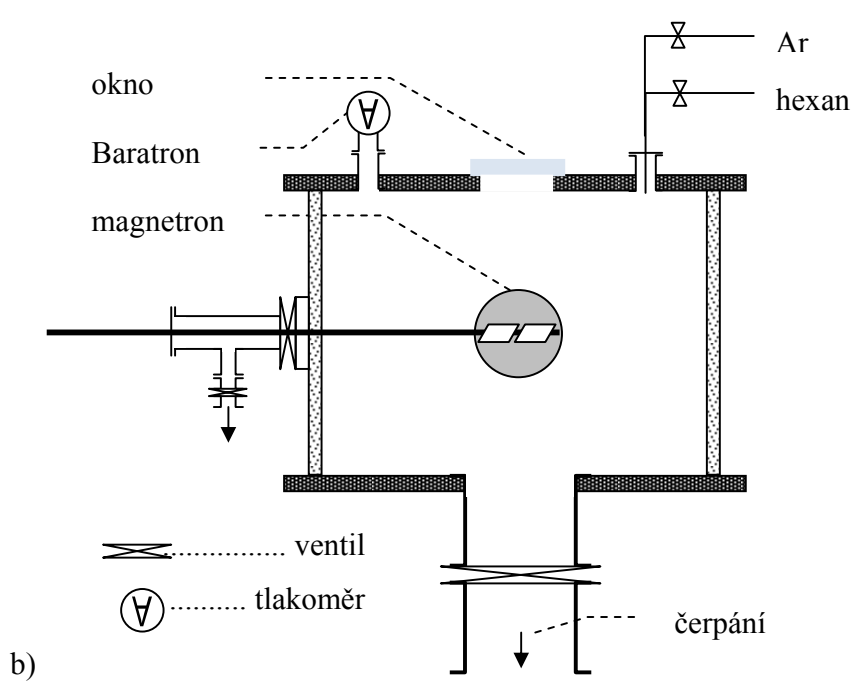
Experimenty byly prováděny ve dvou různých depozičních komorách čerpaných rotační a difuzní vývěvou. Komora I, na níž byly připraveny molybdenové vzorky, byla čerpána na mezní vakuum  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa. Komora II, na níž byl proveden zbytek experimentů, byla čerpána na mezní vakuum  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa. Schéma obou aparatur je obdobné a je zobrazeno na obr. 23. Rozprašování bylo uskutečněno za pomoci argonu (čistota 99,99%) a hexanu  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  (čistota 99%). Napouštění argonu i hexanu bylo řízeno jehlovým ventilem. Tlak byl měřen pomocí tlakoměru Baratron 628B01MDE1B. K napájení stejnosměrného výboje byl použit stejnosměrný generátor MDX 1,5K (Advanced Energy), k napájení radiofrekvenčního výboje byl použit generátor Cesar 136 600 W (Dressler).

Vzorky byly umístěny na držáku připevněném na vkládací tyči umožňující výměnu vzorku bez porušení vakua v depoziční komoře. Během jedné depozice bylo možné připravit dva vzorky, které mohly být připraveny pod různým úhlem vzhledem k magnetronu i vzhledem k sobě navzájem. Orientaci vzhledem k magnetronu navíc bylo možné měnit i během depozice. Vkládací tyč byla vybavena úhломěrem umožňujícím nastavení úhlu s rozlišením  $1^\circ$  (obr. 24). Seřízení držáku vzorku a ukazatele úhlu bylo provedeno pomocí vodováhy. Magnetron byl umístěn z boku aparatury ve stejné rovině jako vkládání vzorku tak, že vzdálenost středu vzorku od terče byla v případě aparatury na přípravu molybdenových vzorku 8,5 cm, u druhé aparatury 11 cm. Rozměry vzorků byly ve všech případech  $20 \times 26$  mm.



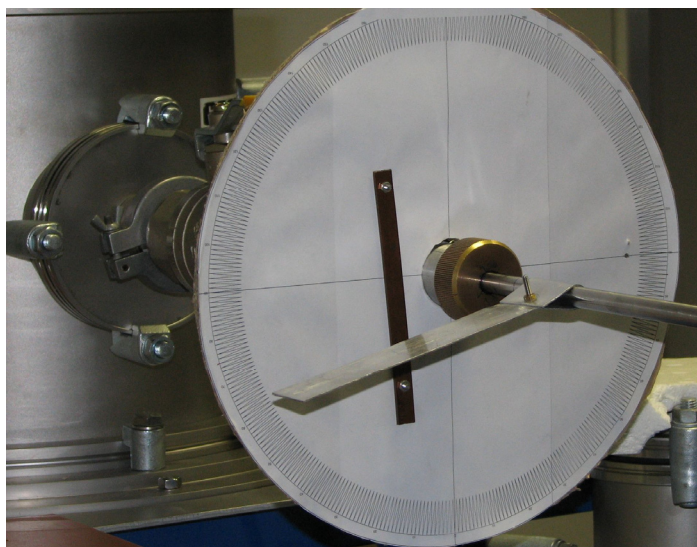


a)



b)

Obr. 23: Schematický diagram depoziční komory a) pohled shora, b) pohled z boku



Obr. 24: Úhloměr k nastavení úhlu depozice

## 4 Výsledky a diskuse

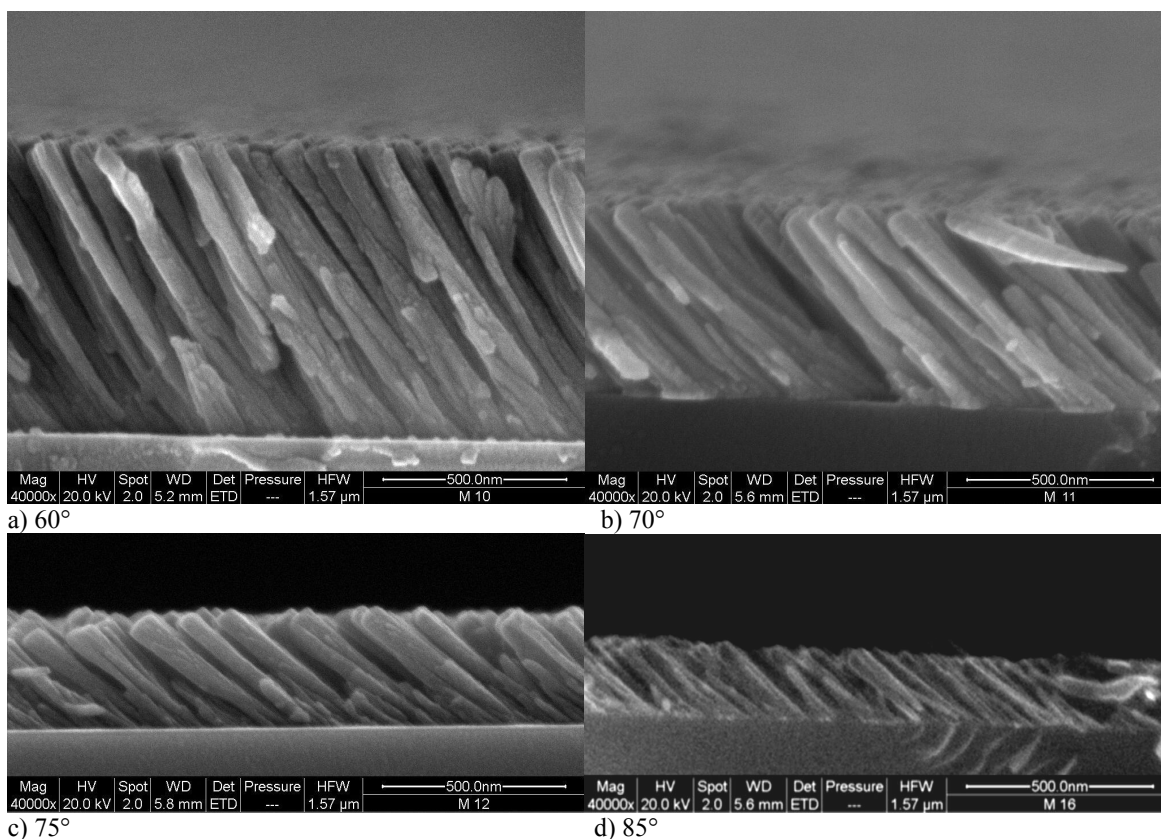
### 4.1 Kovové vrstvy

Jak vyplývá z literatury [11, 13, 15], je možné připravit strukturované vrstvy za široké škály podmínek. Předpokládáme, že povrch takových vrstev je drsnější než u jednolitých vrstev, přičemž drsnost roste s tloušťkou vrstvy. Připravené vrstvy jsou vlivem rozptylu světla na povrchových nerovnostech na pohled tmavší, než běžný vzhled deponovaného materiálu, až černé. První série experimentů po několika povedených testovacích vzorcích byla závislost vlastností vrstev na úhlu depozice. Vzorky byly připraveny z molybdenového terče rozprašovaného v čistém argonu. Molybden byl zvolen kvůli své vysoké teplotě tání, díky níž lze na základě strukturálně-zónového diagramu (obr. 4) předpokládat, že bude snadno tvořit sloupce. Depoziční podmínky byly ve všech případech stejné s výjimkou depozičního úhlu měnícího se od 40° po 85°. Vzorky byly připraveny ve stejnosměrném výboji při proudu 0,15 A za tlaku 0,08 Pa, čemuž odpovídalo napětí 450 V. Vzorky byly, s výjimkou M16, připravovány na skle a depozice trvaly 60 min. Depoziční podmínky a vlastnosti vzorků jsou shrnuty v tabulce 6.

Název	úhel depozice (°)	T (min)	substrát	tloušťka (nm)	RMS (nm)	Depoziční rychlost (nm/min)
M09	40	60	sklo	800	14	13,3
M10	60	60	sklo	800	16	13,3
M11	70	60	sklo	550	15	9,2
M12	75	60	sklo	450	27	7,5
M13	80	60	sklo	280	15	4,7
M14	85	60	sklo	210	16	3,5
M16	85	55	Si	210		3,8

Tabulka 6: Depoziční podmínky a vlastnosti vrstev v závislosti na úhlu depozice

Vrstvy jsou tvořeny skloněnými sloupci jak je zřetelně vidět z obr. 25. Tato první série sice neukazuje na žádnou závislost drsnosti povrchu, ale to je zjevně způsobeno rozdílnou tloušťkou vzorků. Nicméně se jednoznačně ukázala závislost úhlu růstu sloupců na úhlu dopadu.



Obr. 25: Řezy vrstev molybdenu v závislosti na úhlu depozice zobrazené pomocí SEM.

a) 60°, b) 70°, c) 75°, d) 85°

Z obrázku 25 jsme odečetli úhel růstu sloupců. Ten je v závislosti na úhlu dopadu a v porovnání s teoretickou hodnotou vypočítanou ze vztahu (2) uveden v tabulce 7.

vzorek	úhel dopadu $\alpha$ (°)	Úhel růstu sloupců $\beta$ (°)	očekávaný úhel $\beta$ podle vztahu (2) (°)
M10	60	37	46
M11	70	44	51
M12	75	53	53
M16	85	56	58

Tabulka 7: Úhel růstu sloupců v závislosti na úhlu depozice

U menších depozičních úhlů (60° a 70°) je skutečný úhel růstu sloupců menší než jaký předpovídá vzorec (2). To může být způsobené větší difúzní délkou než jaká je uvažována při jeho odvození, protože vzorec (2) je počítaný pro vrstvy připravené napařováním a ne naprašováním jako naše vzorky. Další, zřejmě hlavní důvod je ten, že všechny deponované

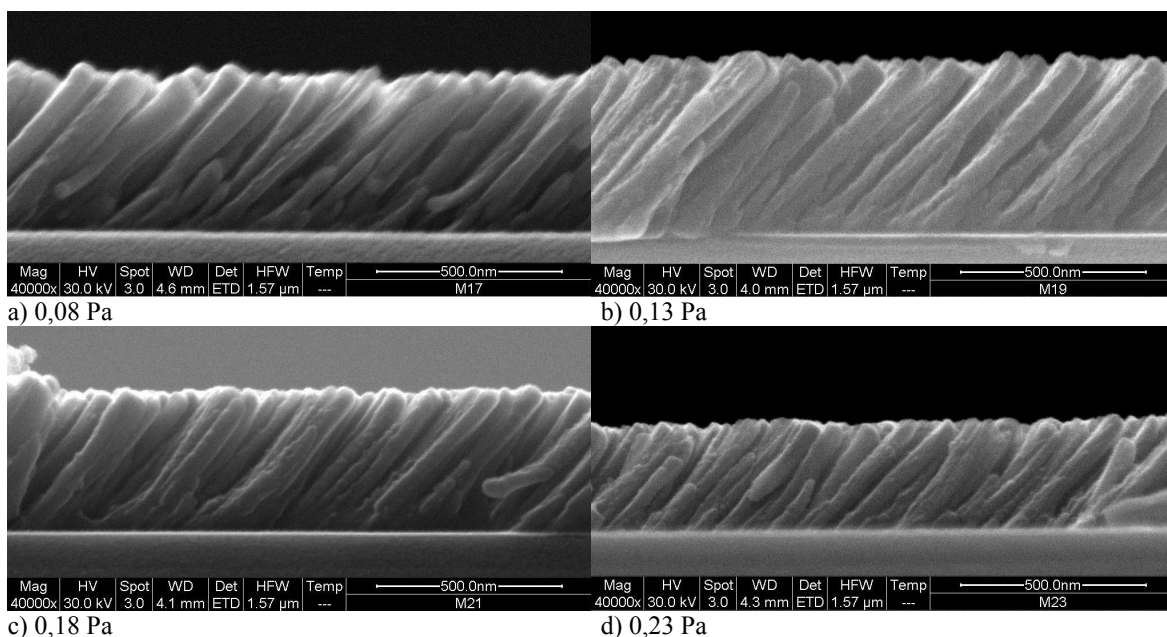
částice nedopadají pod stejným úhlem, ale mají určité úhlové rozdělení. To je obecná vlastnost všech depozičních systémů. V případě magnetronového napařování je úhlové rozdělení navíc obvykle širší než pro napařování. Částice dopadající pod menším úhlem mají na depozici větší vliv, protože jich na plochu vzorku dopadá více. Tím se snižuje sklon sloupců oproti stavu, jaký by odpovídal střednímu směru dopadu. Na tento fakt upozorňuje například článek [15]. Podobných výsledků, jaké jsou uvedené v tabulce 7, bylo dosaženo v [29].

Dalším důležitým parametrem byl pracovní tlak během depozice a jeho vliv na strukturu vrstvy. Vzorky byly opět připravené na skle při proudu 0,15 A. Během jedné depozice byly připraveny vždy dva vzorky pod úhly 75° a 80°. Depoziční podmínky a vlastnosti vzorků jsou shrnuty v tabulce 8. S rostoucím tlakem klesá depoziční rychlost, což je zřejmě důsledek rozptylu částic na cestě k substrátu. Naproti tomu klesá ale také napětí potřebné k udržení zvoleného proudu díky větší hustotě nabitých částic ve výboji. Řezy vzorků připravených pod úhlem 75° byly zobrazeny v elektronovém mikroskopu (obr. 26). Z obrázku jsme opět odečetli úhel růstu sloupců v závislosti na pracovním tlaku. Výsledky jsou rovněž shrnuty v tabulce 8. Vztah (2) předpovídá, jak už bylo uvedeno, ve všech případech 53°.

Název	$P_{\text{work}}$ (Pa)	$U_b$ (V)	úhel depozice (°)	T (min)	tloušťka (nm)	Depoziční rychlost (nm/min)	Úhel růstu sloupců (°)
M17	0,08	460	75	60	435	7,3	48
M18	0,08	460	80	60	350	5,8	
M19	0,13	385	75	60	400	6,7	48
M20	0,13	385	80	60	310	5,2	
M21	0,18	340	75	60	355	5,9	45
M22	0,18	340	80	60	280	4,7	
M23	0,23	304	75	70	345	4,9	39
M24	0,23	304	80	70	300	4,3	

Tabulka 8: Depoziční podmínky a vlastnosti vrstev v závislosti na pracovním tlaku

Úhel růstu sloupců se s rostoucím tlakem viditelně zmenšuje. Zvyšování tlaku vede k většímu rozptylu částic po cestě od terče k substrátu. Větší rozptyl znamená širší úhlové rozdělení, což vede k menšímu úhlu sloupců, než jaký předvídá vztah (2).



Obr. 26: Řezy vrstev molybdenu v závislosti na tlaku zobrazené pomocí SEM.

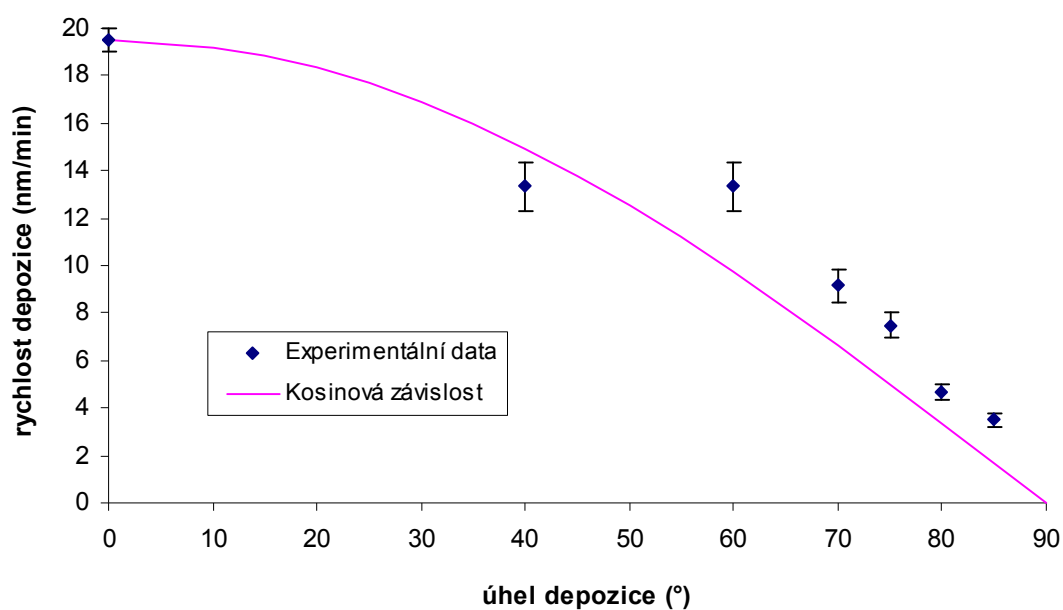
a) 0,08 Pa, b) 0,13 Pa, c) 0,18Pa, d) 0,23 Pa

Sloupcová struktura se objevila u všech doposud diskutovaných vzorků. Úhel sloupců byl vždy menší nebo roven úhlu předpovězenému vzorcem. To odpovídá předpokladu kvůli úhlovému rozdělení. Úhlové rozdělení by bylo možné zúžit zvětšením vzdálenosti mezi vzorkem a substrátem a zmenšením průměru erozní dráhy magnetronu. Tím by se ale neúměrně prodloužila depoziční doba a navíc lze současný stav považovat za dostačující.

Na základě tloušťky připravených vrstev jsme stanovili depoziční rychlost, která bude použita k nastavení stejné tloušťky vzorků pro další měření. Uniformita tloušťky všech vzorků je nezbytná pro charakterizaci drsnosti, protože drsnost roste s tloušťkou. Na tloušťce vrstvy závisí drsnost z důvodu vyhasínání růstových center a také prohlubování mezer. Předpoklad je, že se bude drsnost vrstev zvyšovat s rostoucím úhlem depozice. K tomu by mělo docházet s tvorbou a posléze vzdalováním rostoucích sloupců. Při měření drsnosti na vzorcích M09 až M14 se toto neprokázalo kvůli rozdílné tloušťce vzorků. Proto byla připravena nová série vzorků se stejnou tloušťkou, s depoziční dobou kalibrovanou podle změřené depoziční rychlosti M09 až M14, viz tabulka 9 a obr. 27. Experimentální data na obrázku 27 jsou srovnána s kosinovou závislostí představovanou vztahem (3). Výsledky jsou velmi podobné obr. 5 z [16]. Vzorky z nové série byly všechny připraveny při tlaku 0,10 Pa a při proudu výbojem 0,30 A.

vzorek	úhel depozice (°)	depoziční rychlost (nm/min)	T (min)
OM09	40	13,3	19
OM10	60	13,3	19
OM11	70	9,2	27
OM12	75	7,5	34
OM13	80	4,7	54
OM14	85	3,5	72

Tabulka 9: Vypočítaná depoziční doba pro dosažení uniformní tloušťky vzorků v závislosti na depozičním úhlu

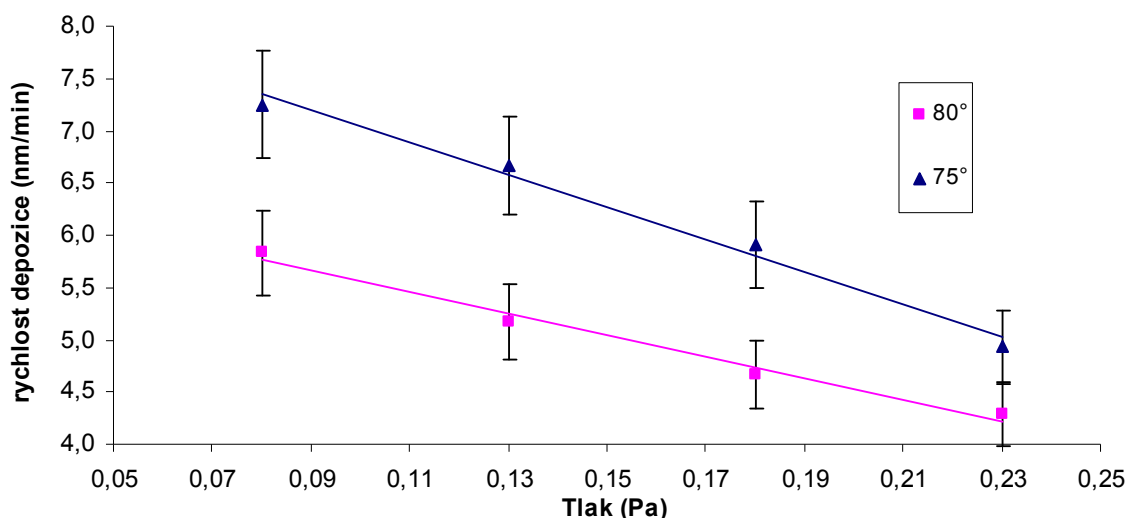


Obr. 27: Závislost depoziční rychlosti na úhlu depozice.

Stejně jako pro úhlovou závislost byla podle vzorků M17 až M24 určena depoziční rychlost pro tlakovou závislost viz obr. 28 a připravena nová série vzorků stejné tloušťky podle tabulky 10. Vzorky byly všechny připraveny již pouze při úhlu 75° a při proudu výbojem 0,30A. Ostatní parametry zůstaly shodné s původními vzorky. Depoziční rychlost pro vzorek OM21 připravený za tlaku 0,28 Pa byla extrapolována z obr. 28.

vzorek	pracovní tlak (Pa)	depoziční rychlost (nm/min)	T (min)
OM17	0,08	7,3	36
OM18	0,13	6,7	41
OM19	0,18	5,9	45
OM20	0,23	4,9	49
OM21	0,28	4,3	53

Tabulka 10: Vypočítaná depoziční doba pro dosažení uniformní tloušťky vzorků v závislosti na pracovním tlaku

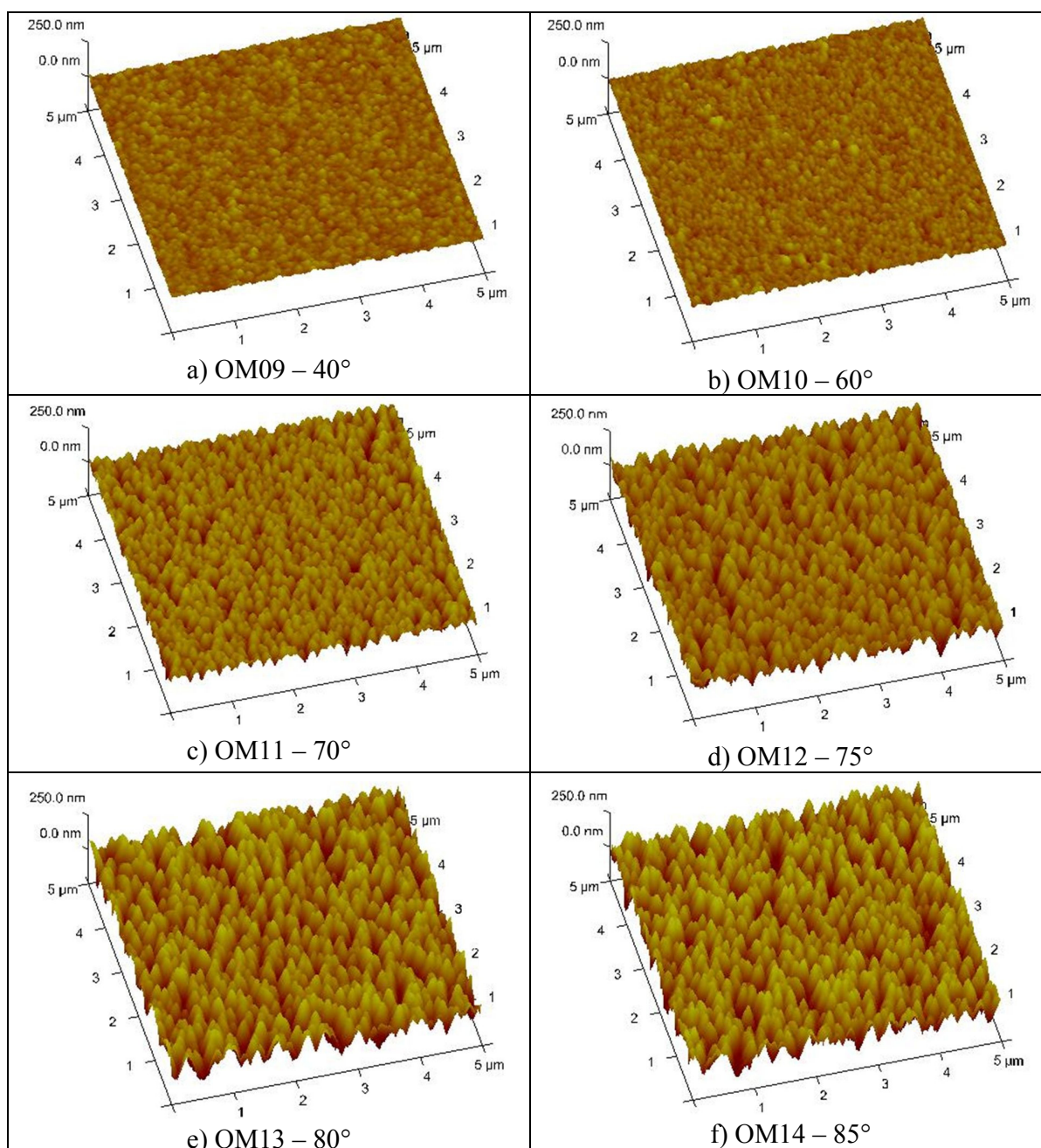


Obr. 28: Závislost depoziční rychlosti na tlaku

Povrch vzorků obou sérií byl zobrazen pomocí AFM a byla určena drsnost povrchu RMS a faktor drsnosti  $r$ . Jak je vidět z obrázku 29 a 30 a tabulky 11, drsnost povrchu silně závisí na úhlu depozice. S rostoucím úhlem se drsnost monotónně zvyšuje. Navíc je růst od 60° přibližně lineární. Změřené hodnoty drsnosti si ale vyžadují určitý komentář. Je nutné si uvědomit, že vrstvy jsou složeny ze skloněných sloupců, jak bylo ověřeno pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, viz obr. 25. Kdybychom uvažovali ideální měření a počítali drsnost takovéto sloupcové struktury ze vzorce (4) nebo (6), byly by výsledné hodnoty významně vyšší než hodnoty uvedené v tabulce 11. V zobrazení pomocí AFM se ale v případě poměrně hustě uspořádaných dlouhých sloupců projevuje omezení dané vlastní velikostí hrotu diskutované v kapitole 1.6.2. Hrot se kvůli svému klínovitému tvaru nemůže dostat příliš do hloubky v mezerách mezi sloupci. Hloubka průniku je navíc ještě snížena faktem, že sloupce jsou nakloněné, kdežto hrot se k podložce přibližuje kolmo. Měřená drsnost tak do značné míry



vypovídá spíše o vzdálenostech mezi sloupci, než o drsnosti známé z kompaktních vrstev. Výsledek skenů AFM, ale přesto poskytuje velmi cennou informaci o interakci, k jaké může docházet mezi povrchem a objekty srovnatelnými s velikostí hrotu, například nanočásticemi, nebo buňkami.

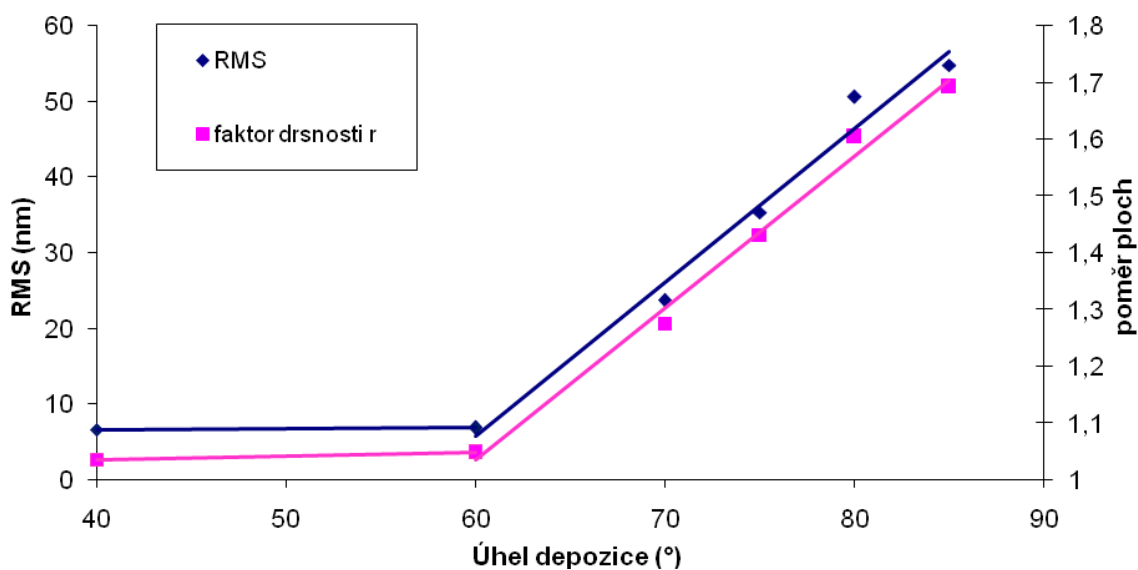


Obr. 29: AFM skeny vrstev stejné tloušťky v závislosti na úhlu depozice.

Úhel depozice: a) 40°, b) 60°, c) 70°, d) 75°, e) 80°, f) 85°

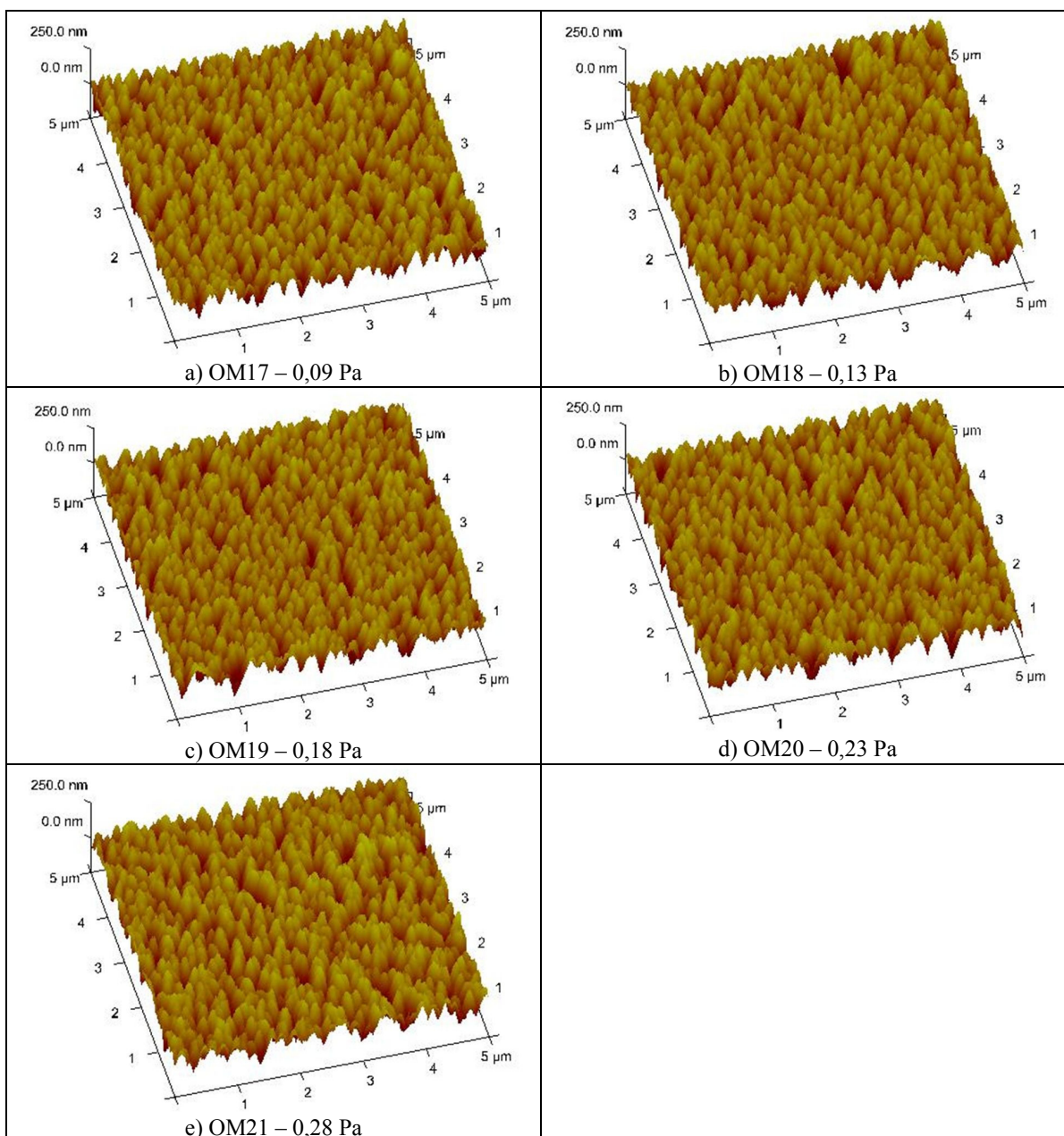
vzorek	Úhel depozice (°)	RMS (nm)	plocha povrchu $S_a$ ( $\mu\text{m}^2$ )	plocha skenu $S_p$ ( $\mu\text{m}^2$ )	faktor drsnosti $r=S_a/S_p$
Om09	40	6.7	25.9	25.0	1.036
Om10	60	6.9	26.2	25.0	1.048
Om11	70	23.7	31.9	25.0	1.276
Om12	75	35.3	35.8	25.0	1.432
Om13	80	50.6	40.1	25.0	1.604
Om14	85	54.8	42.3	25.0	1.692

Tabulka 11: Statistické veličiny povrchu vzorků v závislosti na úhlu depozice



Obr. 30: Vztah drsnosti RMS k faktoru drsnosti  $r$

Charakter drsnosti vrstvy se naopak nemění se změnou pracovního tlaku nejméně v rozmezí 0,08 až 0,28 Pa. Jak je vidět z obr. 31 a tabulky 12, vzhledové rozdíly mezi vzorky jsou zanedbatelné a rozdíly statistických veličin jako drsnost RMS a faktor drsnosti jsou pod úrovní experimentální chyby.



Obr. 31: AFM skeny vrstev stejné tloušťky v závislosti na pracovním tlaku.

Pracovní tlak: a) 0,09 Pa, b) 0,13 Pa, c) 0,18 Pa, d) 0,23 Pa, e) 0,28 Pa

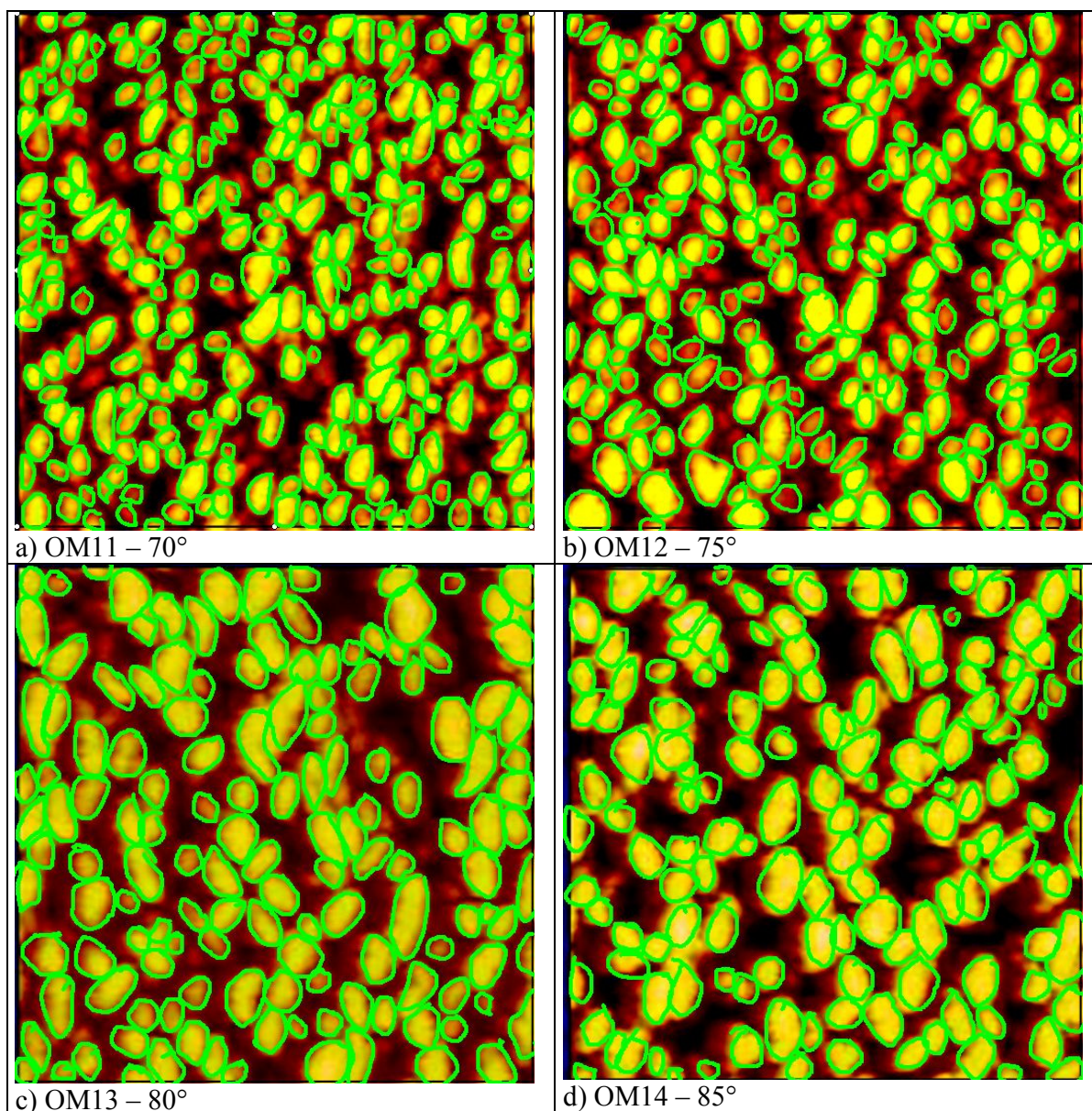
vzorek	pracovní tlak (Pa)	RMS (nm)	plocha povrchu $S_a$ ( $\mu\text{m}^2$ )	plocha skenu $S_p$ ( $\mu\text{m}^2$ )	faktor drsnosti $r=S_a/S_p$
Om17	0,09	45,2	44,6	25.0	1,784
Om18	0,13	44,0	43,0	25.0	1.720
Om19	0,18	43,2	42,9	25.0	1.716
Om20	0,23	43,9	42,6	25.0	1.704
Om21	0,28	45,4	42,9	25.0	1.716

Tabulka 12: Statistické veličiny povrchu vzorků v závislosti na pracovním tlaku

Na vzorcích OM11 až OM14 byl z 2D skenů získaných z AFM určen počet píků na sken. Na vzorcích OM09 a OM10 nebylo možné sčítání provést kvůli nedostatečně zřetelným hranicím píků a jejich velmi vysokému počtu. I na vzorcích OM11 až OM14 bylo sčítání kvůli vysokému počtu píků omezeno jen na levý horní kvadrant každého skenu. Výsledky sčítání jsou shrnuty v tabulce 13. Sčítání je do určité míry subjektivní, protože některé sloupce jsou velmi blízko u sebe, takže je někdy obtížné určit, zda se jedná o jeden či více, nicméně trend je zcela zřejmý. S rostoucím depozičním úhlem klesá počet sloupců na jednotkovou plochu. Na obrázku 32 jsou pro ilustraci výřezy z 2D skenů s označenými píky. Protože se jedná o čtvrtinu původních skenů, představuje délka strany  $2,5 \mu\text{m}$ .

Vzorek	Depoziční úhel ( $^\circ$ )	Počet píků
OM11	70	260
OM12	75	223
OM13	80	139
OM14	85	141

Tabulka 13: Počet sloupců na levý horní kvadrant skenů z obr. 32

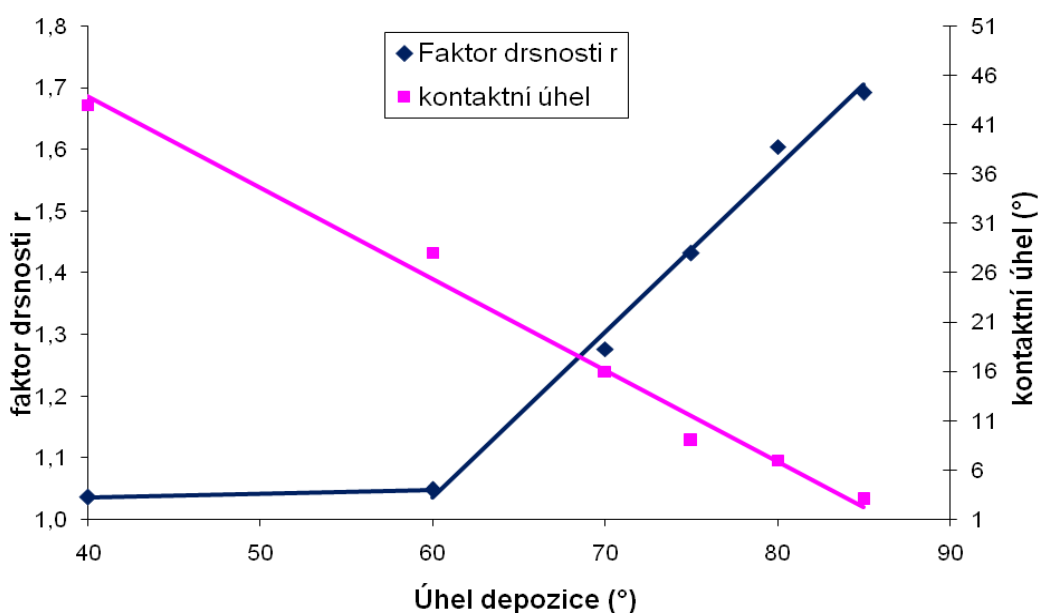


Obr. 32: Výřezy z 2D skenů vzorků v závislosti na úhlu depozice

Úhel depozice: a) 70°, b) 75°, c) 80°, d) 85°

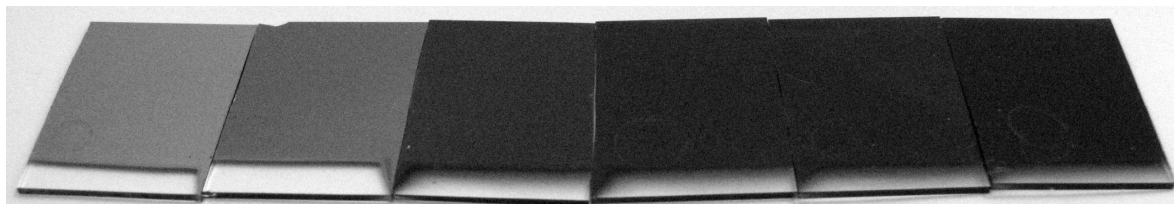
Na vzorcích jsme provedli měření kontaktního úhlu s vodou. U vzorků OM09 až OM21 můžeme předpokládat stejné povrchové složení. Povrch by měl být tvořen kovovými oxidy, protože povrch každé vrstvy hned po vyjmutí z vakua zoxiduje. Vrstvy připravené pod větším úhlem a tudíž s většími rozestupy sloupců budou pravděpodobně celkově více zoxidované, nicméně povrchová oxidace bude ve všech případech stejná. Proto lze předpokládat, že na kontaktní úhel kapaliny bude mít vliv pouze topografický charakter vrstev určený jejich drsností

RMS respektive faktorem drsnosti  $r$ . Kontaktní úhel se významně mění se změnou drsnosti jak je vidět z obrázku 33, ale ne zcela ve shodě s Wenzelovou rovnicí pokud uvažujeme drsnost změřenou pomocí AFM. Jak ukazuje obr. 33, klesá kontaktní úhel v celém oboru depozičních úhlů, kdežto drsnost měřená pomocí AFM se začíná výrazněji měnit až pro depoziční úhly nad  $60^\circ$ . Jak již bylo zmíněno, závisí měřená drsnost na citlivosti sondy. Povrchové napětí je pak také sondou, jejíž citlivost na povrchové nerovnosti nemusí být nezbytně stejná jako u AFM. Kontaktní úhel v závislosti na pracovním tlaku se dle očekávání nemění a pro danou drsnost vrstev se pohybuje okolo  $13^\circ$ .



Obr. 33: Průběh faktoru drsnosti a kontaktního úhlu v závislosti na úhlu depozice

Připravené vrstvy jsou na pohled oproti výchozímu kovu tmavší až černé. Vrstvy jsou tím tmavší, čím větší byl úhel depozice, viz obr. 34. Je evidentní, že tmavnutí je v korelaci s růstem povrchové drsnosti způsobující rozptyl světla. U vzorků připravených za stejného úhlu ale různého tlaku není v zabarvení rozdíl, stejně jako se nemění povrchová drsnost.



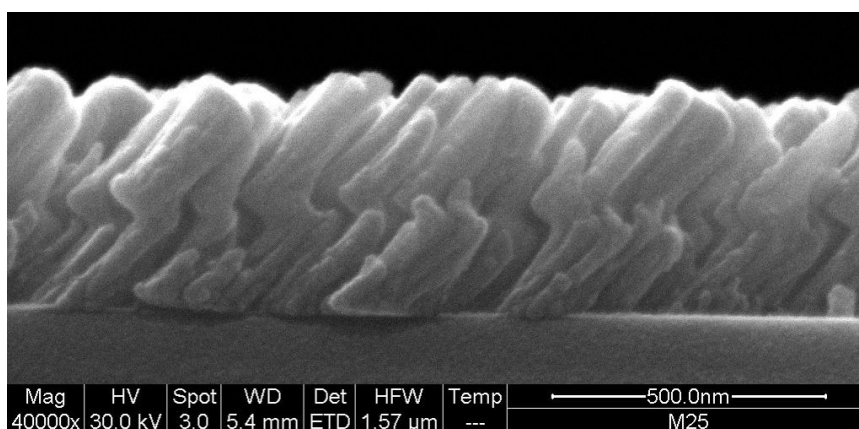
Obr. 34: Vzhled vzorků v závislosti na depozičním úhlu. Zleva OM09 až OM14

Na vzorcích byl změřen elektrický odpor v závislosti na depozičním úhlu. Odpor byl měřen mezi protilehlými rohy vzorku, tj. vzdálenost elektrod byla 22 mm. Měření bylo provedeno za pomoci multimetru pouhým přiložením elektrod, takže relativní chyba měření je poměrně vysoká, ale trend je jasný. S rostoucím úhlem depozice odpor prudce roste, jak je naznačeno v tabulce 14. Na růst odporu mají vliv dva jevy. Jednak vyšší oxidace, kdy oxid je méně vodivý než samotný kov a také rostoucí vzdálenosti mezi sloupci neboli snižující se efektivní průřez vodiče.

vzorek	depoziční úhel (°)	odpor ( $\Omega$ )
OM09	40	4
OM10	60	15
OM11	70	51
OM12	75	101
OM13	80	150
OM14	85	1000

Tabulka 14: Elektrický odpor vzorků v závislosti na úhlu depozice

Kvůli ověření kontroly nad růstem sloupců byl připraven vzorek s zig-zag strukturou. Vzorek byl připraven na skle z molybdenu za tlaku 0,08 Pa ve vzdálenosti 8,5 cm od terče při proudu 0,45 A. Depozice trvala celkem 30 min a vzorek byl během tří desetiminutových intervalů postupně natočen vzhledem k terči pod úhly 75°, -85°, 75°. Výsledkem byla struktura zobrazená na obr. 35. Délky jednotlivých úseků nejsou stejné, protože depoziční rychlost pod úhlem 85° je nižší než pod 75°.



Obr. 35: Zig-zag struktura

## 4.2 Kompozitní vrstvy

Po zvládnutí sloupcového růstu s kovy jsme zkusili připravit kompozitní vrstvy z titanu a plazmového polymeru. V současné době již existuje poměrně velké množství literatury popisující využití šikmé depozice pro tvorbu strukturovaných vrstev kovů a keramik. Naproti tomu, pokud je mi známo, neexistuje literatura zabývající se šikmou depozicí polymerů a jejich kompozitů. Přitom strukturované polymery, či jejich kompozity by mohly mít rozsáhlá využití například pro biolékařské aplikace. Ty často vyžadují drsný povrch, což plazmové polymery obecně neposkytují. Nejprve jsme se pokusili navázat na výše popsané kovové struktury a připravit nanokompozitní vrstvy.

První experimenty proběhly s magnetronem II. Z důvodu nedostatečné čerpací rychlosti v původní komoře a s tím spojenými problémy s přesným nastavením složení pracovního plynu bylo několik vzorků připraveno na nadále používané aparatuře II, na kterou zpočátku nebylo možné přesunout výše popsaný nízkotlaký magnetron I. Několik experimentů bylo proto provedeno s magnetronem II, schopným pracovat za tlaku 0,15 Pa. Vzdálenost terč-substrát byla 7 cm. Pracovní plyn byl složen z argonu a malého množství hexanu, viz tabulka 15. Jak je vidět z obr. 36, je charakter vrstvy připravené pouze v argonové atmosféře stále sloupcový. S přidáváním hexanu se ale strukturovanost ztrácí. Na obr. 36c je již vrstva téměř kompaktní, ikdyž při bližším pohledu je stále možné rozeznat určitou skloněnou strukturu. Úhel sklonu se s koncentrací hexanu nemění a je ve všech případech přibližně 35°. Bohužel není možné ověřit, zda je ve vrstvě oddělen polymer od kovu, protože materiálový mód elektronového mikroskopu využívající zpětně odražené elektrony má rozlišení okolo 100 nm, což je srovnatelné nebo horší než je šířka sloupců u předchozích vrstev.

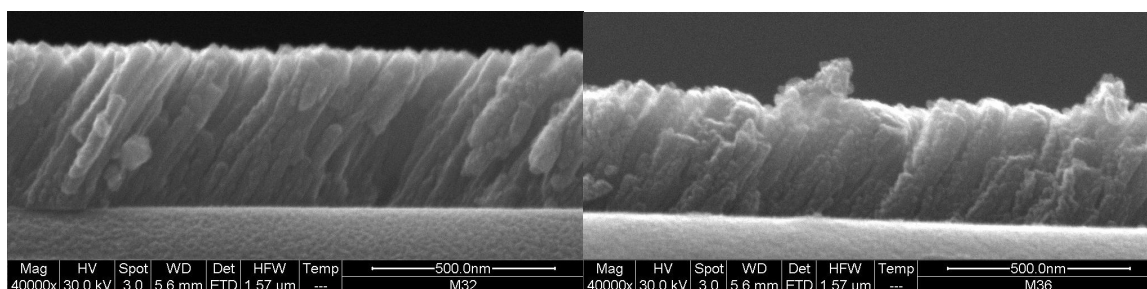
Všechny vzorky byly připravené na skle z titanového terče při proudu výbojem 0,30 A a tlaku 0,16 Pa. Složení pracovního plynu se měnilo přidáním hexanu s tím, že celkový tlak směsi zůstal konstantní. Hexanu bylo ve všech případech jen malé množství, které pracovní tlak měřitelně nezvýšilo. Trvání depozice bylo vždy 45 minut a během jedné depozice byly získány dva vzorky s depozičním úhlem 70° a 75°. Průtok hexanu a argonu byl určován vzrůstem tlaku v uzavřené komoře za určitou dobu. Tloušťka vrstev (tabulka 15), připravených při konstantní době depozice, klesá s rostoucím množstvím hexanu (měřeno ze skenů z elektronového mikroskopu na obr. 36). Pokles tloušťky a tedy depoziční rychlosti je zřejmě způsoben otravováním terče, čili utvářením tvrdé uhlovodíkové vrstvy na povrchu s nízkým koeficientem



odprašování v důsledku bombardování adsorbovaného hexanu argonovými ionty. Tomu odpovídá i růst napětí potřebného k udržení konstantního proudu výboje (tabulka 15), protože uhlíková vrstva je elektricky málo vodivá. Napětí bylo vždy měřeno po několika minutách od spuštění výboje, kdy se ustálilo na uvedené hodnotě.

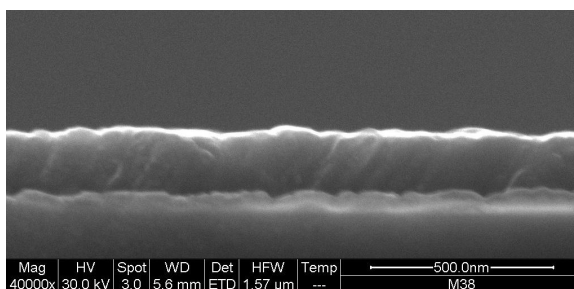
vzorek	$U_b$ (V)	úhel depozice (°)	Průtok Ar (Pa/min)	Průtok hexanu (Pa/min)	hexan (%)	tloušťka (nm)
M32	410	70	24	0	0	440
M33	410	75	24	0	0	
M36	425	70	60	0,40	0,7	340
M37	425	75	60	0,40	0,7	
M38	428	70	60	0,90	1,5	200
M39	428	75	60	0,90	1,5	

Tabulka 15: depoziční parametry kompozitních vrstev



a) 0,0%

b) 0,7%



c) 1,5%

Obr. 36: Kompozitní vrstvy Ti + plazmový polymer. Koncentrace hexanu v pracovním plynu:

a) 0,0%, b) 0,7%, c) 1,5%

Vzorky byly podrobeny XPS analýze kvůli určení chemického složení, viz tabulka 16. Spektra byla fitována s přihlédnutím k práci A. Grineviche [28], která se zabývala mimo jiné právě XP spektra vrstev Ti/plazmový polymer. Posun spekter v důsledku nabíjení vzorku byl korigován podle hlavního uhlíkového píku odpovídajícího C-C, C-H vazbám na 285,0 eV. Dále byly ve spektru uhlíku fitovány komponenty příslušející uhlíkovým atomům vázaným na kyslík

způsoby: C-O, C=O, O-C=O a karbidu titanu TiC. Spektrum kyslíku bylo rozloženo na tři složky odpovídající různým oxidům titanu  $Ti_xO_y$  včetně  $TiO_2$ , O=C a O-C. Spektrum titanu bylo fitováno čtyřmi, respektive osmi komponentami, protože každá komponenta spektra titanu je rozštěpena vlivem spin-orbitální interakce na komponenty  $2p_{1/2}$  a  $2p_{3/2}$ . Titanový pík se skládá z atomárního titanu, karbidu TiC, nestechiometrických oxidů  $Ti_xO_y$  a  $TiO_2$ . Fitování probíhalo tak, že nejdříve byla nafitována výraznější část spektra odpovídající  $Ti2p_{3/2}$  a poté byla fitována část pro  $Ti2p_{1/2}$  tak, aby byl co nejlépe zachován stejný poměr mezi komponentami  $2p_{1/2}$ , jako v případě  $2p_{3/2}$ .

Sample №	Flow rate, sccm		Element	Peak position, eV	Assignment	Elemental content, at. %	Total concentration, at. %
	Ar	n-hexane					
M39	60	0,90 (1,5%)	C1s	282.2	C-Ti	11.1	50
				285.0	C-C, C-H	62.9	
				286.5	C-O	12.0	
				287.7	C=O	5.0	
				289.0	O-C=O	9.0	
			Ti2p3/2	453.4	Ti	0.4	10
				455,1	TiC	18.6	
				456,6	Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	13.3	
				459.0	TiO <sub>2</sub>	37.2	
			Ti2p1/2	460.6	Ti	1.0	10
				461,3	TiC	10.2	
				463,2	Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	6.3	
				464,9	TiO <sub>2</sub>	13.0	
			O1s	530.6	TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	46.2	40
				532.3	C=O	45.3	
533.8	C-O	8.5					
M37	60	0,40 (0,7%)	C1s	282.0	C-Ti	17.1	32
				285.0	C-C, C-H	52.7	
				286.5	C-O	13.3	
				288.1	C=O	6.7	
				289.1	O-C=O	10.2	
			Ti2p3/2	454.0	Ti	3,9	20
				455,0	TiC	16.6	
				456,9	Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	9.8	
				458,9	TiO <sub>2</sub>	38.4	
			Ti2p1/2	460.2	Ti	2.4	20
				461,0	TiC	8.4	
				463,1	Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	5.3	
				464,7	TiO <sub>2</sub>	15,2	
			O1s	530.3	TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	61.1	48
				531,9	C=O	32.7	
533.4	C-O	6.2					

Tabulka 16: Rozklady spekter vzorků M37 a M39

Experimenty s hexanem jsme následně zopakovali, tentokrát s použitím nízkotlakého magnetronu. Depoziční doba byla nastavena podle vzorků M32 až M39, u nichž depoziční rychlost s rostoucím množstvím hexanu ve směsi výrazně klesá. Naproti tomu u nových vzorků série NH (tabulka 17) se depoziční rychlost v závislosti na množství hexanu mění jen velmi málo nebo vůbec a nedosáhli jsme tedy stejné tloušťky. Vzorky série NH byly připraveny za tlaku 0,15 Pa, na skleněných substrátech ve vzdálenosti středu substrátu od terče 11 cm. Vzorky byly připraveny při konstantním proudu 0,30 A, z titanového terče s úhlem depozice 75°.

No.	I (mA)	U (V)	P (W)	T (min)	Průtok Ar (Pa/min)	průtok hexanu (Pa/min)	hexan (% ve směsi)	tloušťka (nm)
NH01	0,30	359	115	46	44	0	0,0	
NH02	0,30	350	111	46	44	0	0,0	212
NH03	0,30	351	112	46	44	0,05	0,1	230
NH04	0,30	362	115	52	44	0,10	0,2	278
NH05	0,30	461	133	57	44	0,20	0,5	310
NH06	0,30	413	132	63	44	0,30	0,7	333
NH07	0,30	437	139	71	44	0,35	0,8	437
NH08	0,30	450	140	79	44	0,45	1,0	444
NH09	0,30	460	147	90	44	0,60	1,4	476
NH11	0,30	387	123	60	41	0,80	2,0	170
NH13	0,30	413	130	90	41	2,00	4,9	370
NH16	0,30	366	115	60	40,5	0	0,0	250

Tabulka 17: depoziční parametry vzorků série NH

Vzorky byly opět podrobeny XPS. Prvkové složení, které je shrnuto v tabulce 18, ukazuje zřejmou závislost obsahu jednotlivých prvků na složení pracovního plynu. Protože byly vzorky mezi depozicemi a měřeními XPS přeneseny na vzduchu, obsahují všechny vrstvy poměrně vysoké množství kyslíku vázaného v podobě oxidů především na titan, který je oproti uhlíku mnohem reaktivnější (viz tabulka 21). Uhlík ve vzorcích připravených v čisté argonové atmosféře může pocházet jednak ze vzduchu, jednak ze zbytkových olejových par z vývěv. Se zvyšujícím se množstvím hexanu roste dle očekávání podíl uhlíku ve vrstvě. Nejvyšší dosažené prvkové množství titanu 23% ve vrstvě připravené rozprašováním v čistém argonu koresponduje s prací [28], která se zabývala rovněž kompozity Ti-hexan, ale pouze pro kolmý dopad. Podle [28] je za použití magnetronu II při kolmé depozici z titanového terče v čistém argonu prvkový obsah: 24% titanu, 18% uhlíku a 58% kyslíku. Při srovnání vzorků připravených pomocí magnetronu I (tabulka 18) a pomocí magnetronu II (tabulka 16 a [28]) se ukazuje, že chemické složení vzorku je v obou případech přibližně stejné v rozmezí koncentrací hexanu v pracovním plynu 0% až

0,7%. Při dalším zvyšování koncentrace hexanu začíná pro magnetron II rychleji ubývat ze vzorků titan, což svědčí o větším otravování terče. Díky vyšší ionizaci v případě magnetronu I je tvrdá uhlíková vrstva vznikající na terči snadněji odprašována. Díky menšímu otravování terče zřejmě také neklesá depoziční rychlost, která se drží pro magnetron I přibližně konstantní.

S rostoucím množstvím hexanu v pracovním plynu klesá, jak již bylo zmíněno, obsah titanu ve vzorku. Zároveň s tím ale roste množství uhlíku, protože hexan za působení plazmatu v rostoucí vrstvě polymeruje. V povrchové vrstvě navíc klesá celkový obsah kyslíku, protože jak potvrzují rozklady spekter kyslíku, viz tabulka 21, je většina kyslíku ve všech vzorcích vázaná na titan a až s jeho úbytkem se objevuje více vazeb na uhlík. Stejně tak většina titanu je ve všech případech vázána v podobě oxidů, což je zřejmé z rozkladu spektra Ti 2p, viz tabulka 20. Převážná většina uhlíku je vázána do vazeb C-C resp. C-H (tabulka 19). Vyšší oxidace uhlíku je u vzorků s menším obsahem uhlíku, což by se dalo vysvětlit nedostatečným množstvím jiných uhlovodíků, se kterými by mohly reagovat uhlovodíkové ionty a radikály vznikající ve výboji. Dále všechny vzorky podle spektra uhlíku s výjimkou nulové (NH16) a maximální koncentrace (NH13) hexanu obsahují značné množství TiC. Vysvětlení je v případě vysoké koncentrace jednoduché – vzorek obsahuje příliš málo titanu v poměru k uhlíku, než aby se mohlo vytvořit větší množství TiC. Ve spektru titanu navíc není pokles koncentrace nijak zřetelný. Pro případ nulové koncentrace hexanu je problém opačný, uhlík se navíc zřejmě do vrstvy dostává až po vlastní depozici během setrvávání v komoře nebo po vyjmutí na vzduch. Bez aktivace plazmatem se nevytvářejí tak snadno vazby na titan. Pro ilustraci jsou na obr. 37 znázorněna spektra vzorku NH06.

vzorek	argon (Pa/min)	hexan (Pa/min)	hexan (%)	Ti (%)	C (%)	O (%)
NH16	44	0,00	0,0	23	18	59
NH04	44	0,10	0,2	22	23	55
NH06	44	0,30	0,7	21	29	50
NH08	44	0,45	1,0	19	34	47
NH09	44	0,60	1,4	16	43	41
NH11	41	0,80	2,0	16	48	36
NH13	41	2,00	4,9	4	76	20

Tabulka 18: Prvkové složení vzorků série NH

		C1s				
vzorek	hexan (%)	C-Ti	C-C	C-O	C=O	O-C=O
NH16	0,0	1,8	70,9	12,1	1,4	13,8
NH04	0,2	13,7	47,5	21,0	5,0	12,8
NH06	0,7	19,1	45,7	22,6	3,7	8,9
NH08	1,0	18,6	49,1	20,0	2,5	9,8
NH09	1,4	13,9	68,7	7,8	2,2	7,4
NH11	2,0	17,0	57,0	15,5	3,0	7,5
NH13	4,9	2,7	77,6	12,6	3,6	3,5

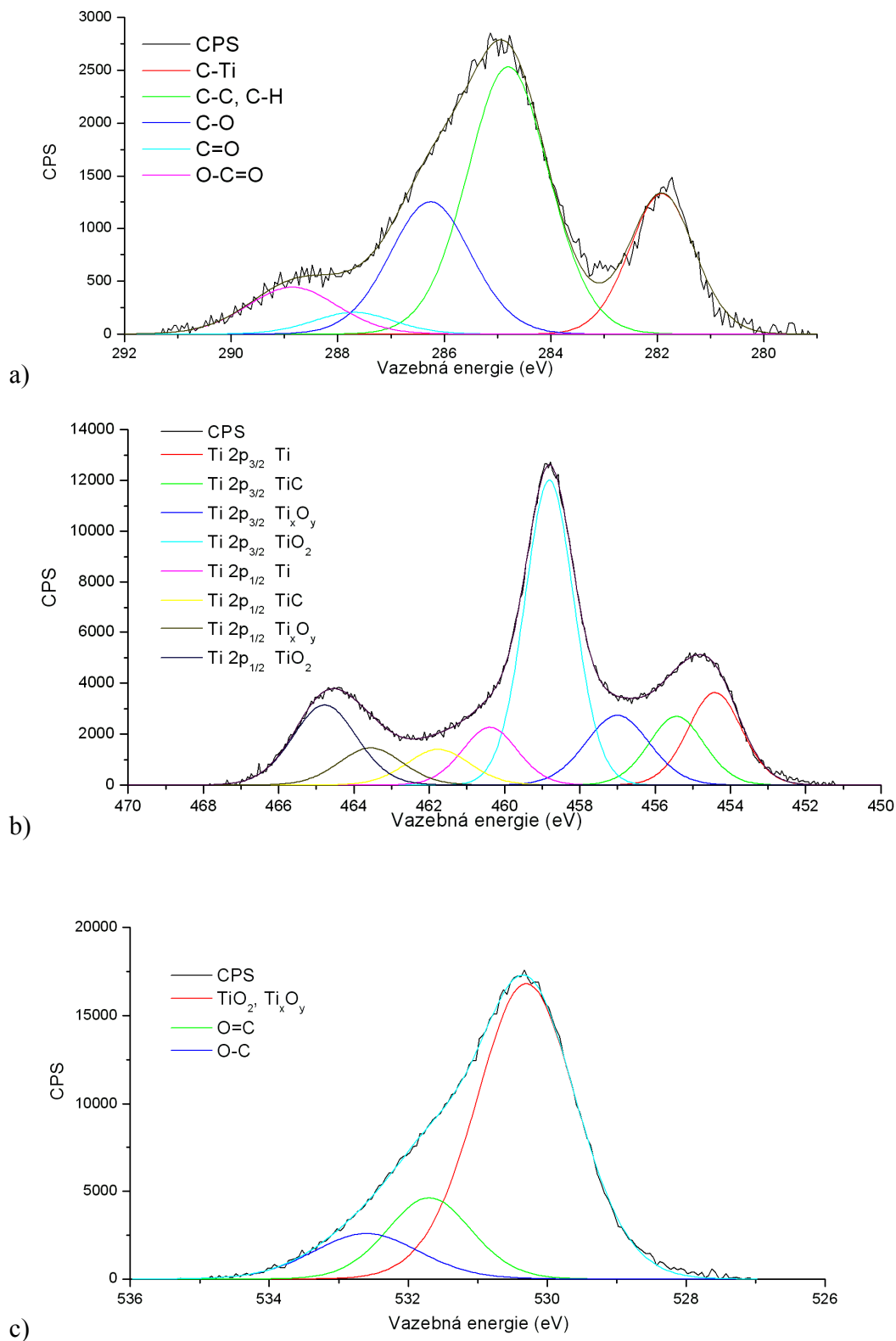
Tabulka 19: Rozklad spekter uhlíku

		Ti 2p 3/2				Ti 2p 1/2			
vzorek	hexan (%)	Ti	TiC	TixOy	TiO2	Ti	TiC	TixOy	TiO2
NH16	0,0	6,1	3,8	9,5	45,9	7,1	3,6	6,8	17,3
NH04	0,2	9,3	7,0	9,1	43,0	4,0	5,8	5,8	16,0
NH06	0,7	12,1	9,2	10,8	36,4	7,8	5,5	5,8	12,4
NH08	1,0	13,2	10,9	10,8	35,2	7,3	6,1	5,1	11,5
NH09	1,4	10,5	9,5	12,7	36,4	5,9	5,8	6,7	12,5
NH11	2,0	5,6	15,6	17,4	32,5	4,4	9,4	5,6	8,9
NH13	4,9	2,0	11,7	10,1	43,9	3,0	6,9	7,2	15,3

Tabulka 20: Rozklad spekter titanu

		O1s		
vzorek	hexan (%)	TixOy	C=O	C-O
NH16	0,0	81,3	7,3	11,4
NH04	0,2	77,2	9,8	13,0
NH06	0,7	71,7	16,6	11,7
NH08	1,0	57,0	35,0	8,0
NH09	1,4	54,3	38,5	7,2
NH11	2,0	56,2	29,8	14,0
NH13	4,9	39,7	33,9	26,3

Tabulka 21: Rozklad spekter kyslíku



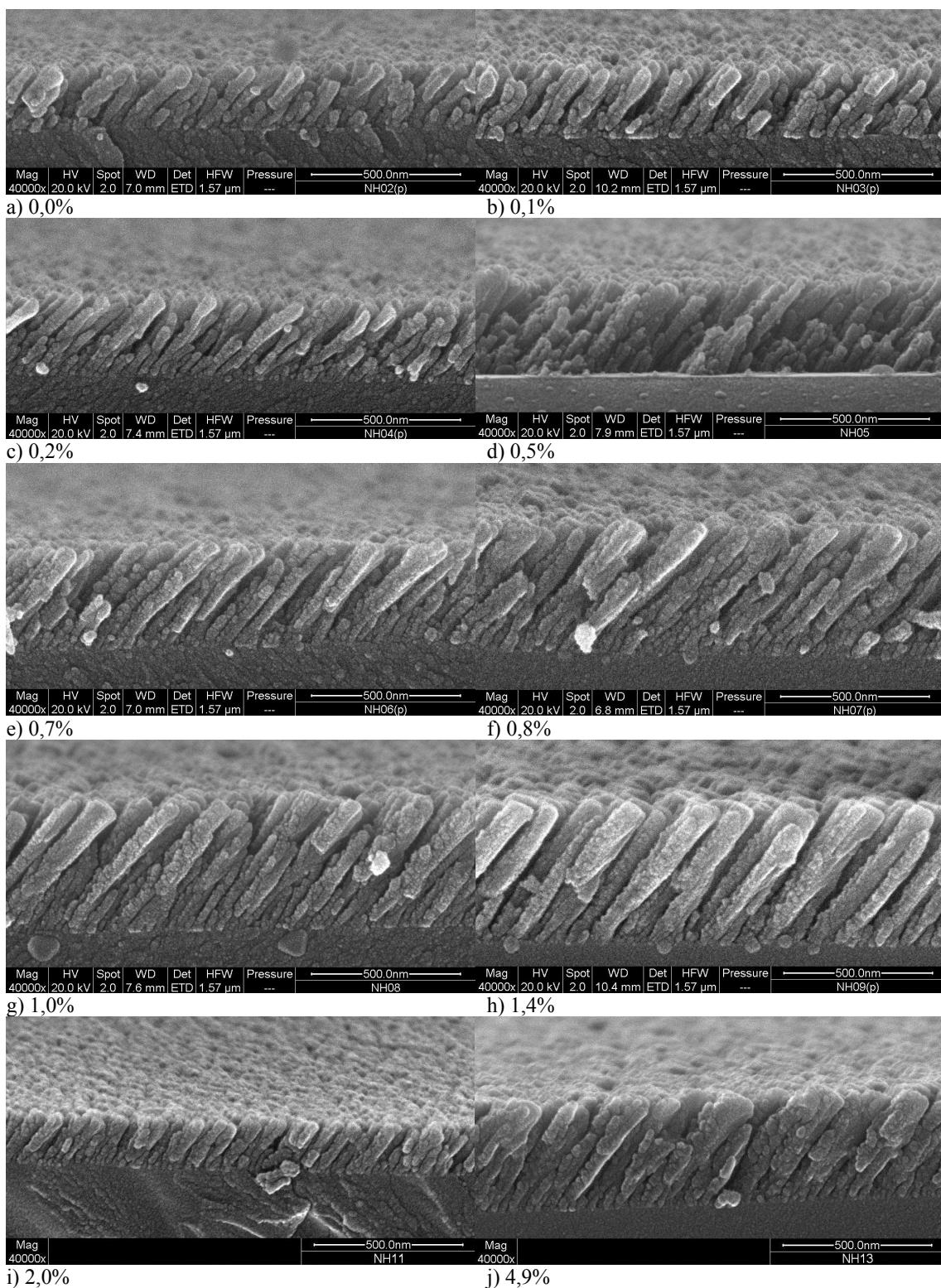
Obr. 37: Ukázka rozkladu XPS spekter na vzorku NH06.  
 a) spektrum uhlíku C1s, b) spektrum titanu Ti2p, c) spektrum kyslíku O1s

Vzorky série NH připravené pomocí magnetronu I vykazují sloupcový růst ve všech případech (viz obr. 38) a to i pro výrazně vyšší koncentrace hexanu v pracovním plynu, než tomu bylo u vzorků připravených s magnetronem II. Jen vzorek s největší koncentrací hexanu (NH13) má mírně méně výraznou sloupcovou strukturu než ostatní vzorky, ale stále výraznější než vzorky připravené s magnetronem II. Úhel sloupců se s rostoucí koncentrací hexanu nemění a pohybuje se okolo 42°.

Povrchová drsnosti vzorků zřejmě souvisí pouze s rozdílnou tloušťkou vzorků a nezávisí na koncentraci hexanu ve vzorcích. Při srovnání vzorků, které jsou si podobné tloušťkou, ale lišící se koncentrací hexanu nelze usuzovat na žádnou závislost. Například vzorky NH04, NH05, NH06 které jsou si velmi blízkou tloušťkou, mají v rámci rozptylu měřených hodnot stejnou drsnost. Podobně se svou drsností a tloušťkou NH13 vejde mezi NH06, NH07, NH08, viz tabulka 22.

Vzorek	hexan (%)	RMS (nm)	faktor drsnosti $r=S_a/S_p$
NH03	0.2	8.3	1.064
NH04	0.5	13.2	1.160
NH05	0.7	11.2	1.088
NH06	1.1	14.1	1.180
NH07	1.4	19.8	1.128
NH08	1.6	12.2	1.256
NH09	1.9	24.6	1.296
NH10	2.1	13.3	1.168
NH11	2.4	3.7	1.012
NH12	2.2	8.5	1.068
NH13	4.6	14.3	1.096

Tabulka 22: Povrchová drsnost vzorků série NH získaná pomocí AFM



Obr. 38: Vrstvy Ti-plasmový polymer s postupně se zvětšující koncentrací plasmového polymeru ve vzorku, respektive hexanu v pracovním plynu Ar/hexan. Koncentrace hexanu: a) 0,0%, b) 0,1%, c) 0,2%, d) 0,5%, e) 0,7%, f) 0,8%, g) 1,0%, h) 1,4%, i) 2,0%, j) 4,9%



### 4.3 Plazmově polymerní vrstvy

Dalším krokem bylo pokusit se vyrobit nanostrukturované vrstvy pouze z plazmového polymeru bez pomocné kovové matrice. K tomuto účelu jsme použili vysokofrekvenčního výboje a rozprašování polypropylenového terče. Rozprašování polymerního terče má oproti depozici s použitím organických nízkomolekulárních prekurzorů několik výhod. Hlavní důvod pro použití terče je, že můžeme předpokládat větší směrovost depozice polymeru, protože materiál může přicházet pouze ve směru od terče. Nízkomolekulární prekurzory jsou obvykle připouštěny z libovolného směru a i když jsou neaktivní, mohou na substrátu po adsorpci reagovat s aktivovanými částicemi pocházejícími z plazmatu. Další výhodou je jednak vyloučení organických kapalin, které mohou mít bezpečnostní omezení, jednak snadné zapojení do technologického procesu.

Během experimentů s polypropylenovým terčem se ukázalo, že při menších příkonech a běžném rozprašování je depoziční rychlost velmi malá. Při vyšších příkonech pak dochází k silnému zahřívání terče do té míry, že se polymer začíná odpařovat. V tabulce 23 jsou depoziční podmínky připravených vzorků. Všechny vzorky byly připravené na skle za tlaku argonu 0,10 Pa s tím, že u vzorků PP05 a PP06 se v důsledku odpařování terče zvýšil tlak na průměrně 0,20 Pa. Vzorek PP05 byl připravován z terče o tloušťce 5 mm a měl vyšší tepelnou odolnost. Vzorky PP06 a PP07 byly připraveny z tenčího terče o tloušťce pouze 1 mm. Na tenčím terči byl připraven nejdříve PP07 během jehož depozice se terč mírně prohnul, ale nevypařoval se. Při následné depozici PP06 vzorek ztratil tepelný kontakt s hlavou magnetronu a začal se odpařovat. Z toho důvodu je vrstva polymeru v případě PP06 silnější. Vzorky PP06 a PP07 byly deponovány na předem připravené sloupcové struktuře vytvořené z titanu. Depoziční podmínky sloupcové mezivrstvy jsou uvedeny v tabulce 24. Titanová mezivrstva byla před depozicí polymeru v obou případech vystavena atmosféře, takže povrchová vrstva titanu je zoxيدovaná.

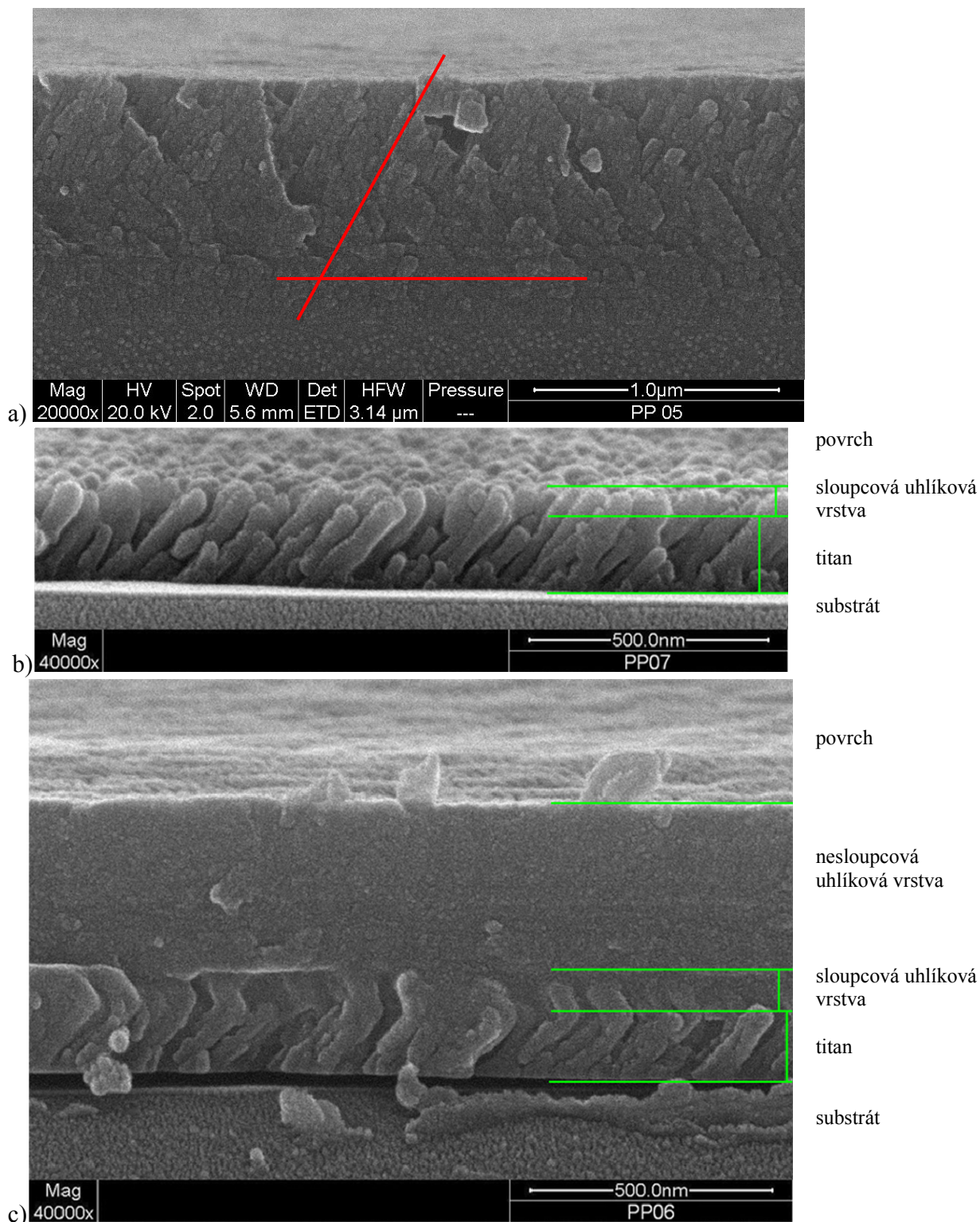
vzorek	příkon (W)	úhel depozice (°)	doba depozice (min)	vzálenost terč-vzorek (cm)
PP05	100	70	60	8,5
PP06	40	-70	25	11
PP07	40	75	60	11

Tabulka 23: Podmínky během depozice z polypropylenového terče

vzorek	pracovní tlak (Pa)	proud (A)	napětí (V)	příkon (W)	úhel depozice (°)	doba depozice (min)	vzdálenost terč-vzorek (cm)	tloušťka (nm)
PP06	0,10	0,30	391	123	70	27	11	150
PP07	0,10	0,30	396	125	75	34	11	160

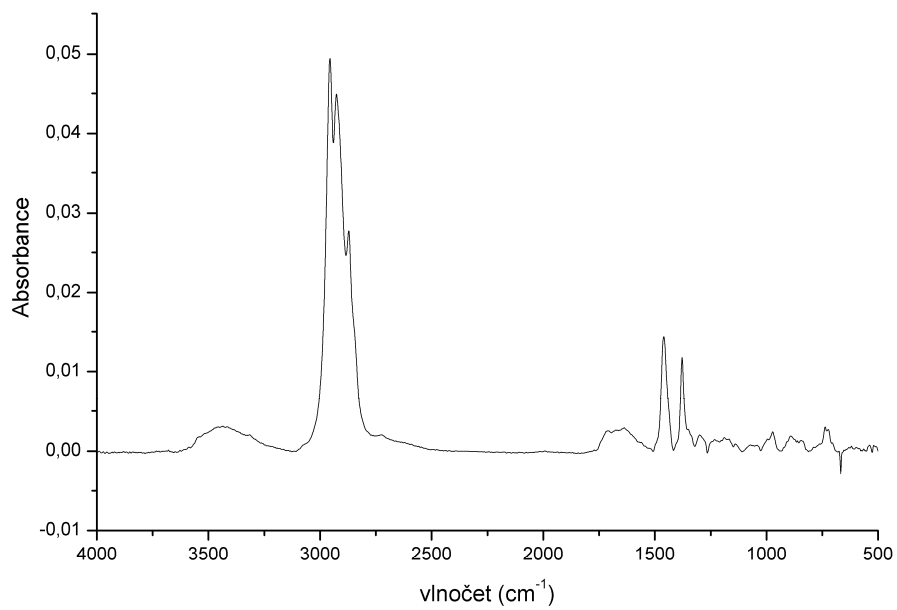
Tabulka 24: Depoziční podmínky drsné mezivrstvy pro PP06 a PP07

První připravený vzorek PP05 (obr. 39a) vykazuje určitou skloněnou strukturu. Tato struktura je ale nejasná a nelze mluvit o sloupcích. Pokusili jsme se proto podpořit sloupcový růst depozicí na předem připravenou sloupcovou strukturu s předpokladem, že uhlovodíková vrstva bude ve svém růstu pokračovat z již vytvořených sloupců. Byla také zvýšena vzdálenost od terče a zóny plazmatu z původních 8,5 na 11 cm. Výsledkem byly vrstvy na obr. 39b,c. Vrstva polymeru na vzorku PP07 je sice jen 60 nm tlustá, ale bez zřetelné změny pokračuje v růstu z titanových sloupců, takže ji na obr. 39b nelze rozeznat. V případě vzorku PP06 byla titanová vrstva deponována pod  $+70^\circ$ , zatímco polymerní pod  $-70^\circ$ . Jak je vidět z obr. 39c, roste vrstva 150 nm zleva doprava (titan), poté 80 nm zprava doleva (polymer). Zbývajících 350 nm je vrstva kompaktní bez jakékoliv viditelné struktury, což je zřejmě následek přehřátí substrátu v důsledku odpařování terče. Údaje o tloušťkách vrstev jsou získané ze SEM a AFM. V případě vzorku PP07 byla pomocí AFM změřena tloušťka titanové mezivrstvy a celé vrstvy a tloušťka polymeru byla stanovena z jejich rozdílu.

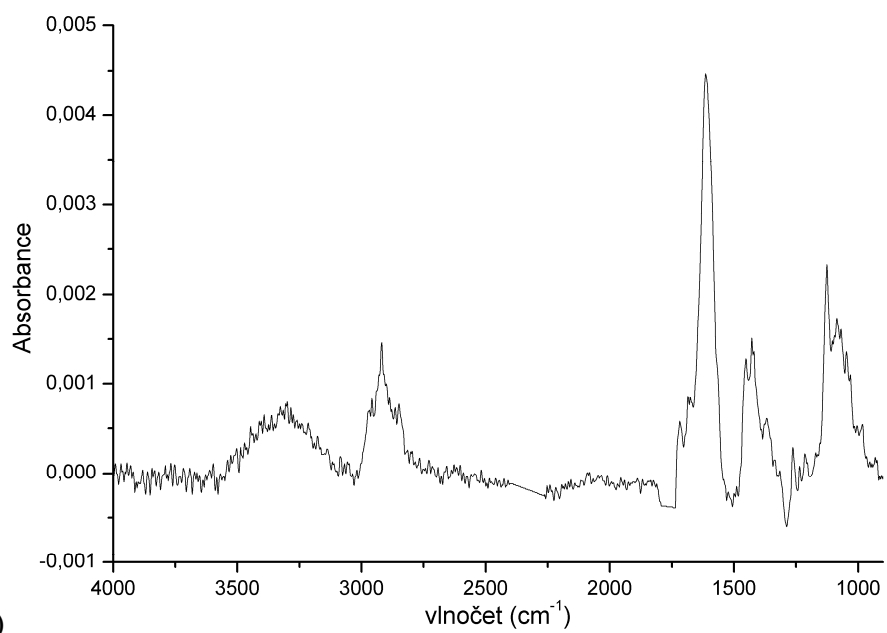


Obr. 39: Vrstvy z polypropylenového terče a) na skle, kde vodorovná červená linka naznačuje rovinu položky a šikmá úhel růstu skloněné struktury; b) na titanových sloupcích, kde vodorovné zelené linky naznačují od spodu rozhraní substrát-titan, titan-uhlíková vrstva, uhlíková vrstva-povrch; c) na titanových sloupcích, kde vodorovné zelené linky naznačují od spodu rozhraní substrát-titan, titan-sloupcová uhlíková vrstva, sloupcová uhlíková vrstva-kompaktní uhlíková vrstva, kompaktní uhlíková vrstva-povrch

Vzorky PP06 a PP07 byly podrobeny FTIR spektroskopii. K tomuto účelu byla část substrátu pokryta hladkou vrstvou zlata, na níž nebyla přítomna titanová sloupcová vrstva. Lze tedy očekávat, že polymerní vrstva na zlatém substrátu bude hladká a tudíž bude méně zoxidovaná, než vrstva na titanu. Spektrum ze vzorku s titanovými sloupci se nepodařilo získat, zřejmě kvůli nízké odrazivosti. Spektrum vzorku PP06 je na obr. 40a, spektrum vzorku PP07 je na obr. 40b. Ve spektru PP06 jsou vidět především vibrace  $\text{CH}_2$  a  $\text{CH}_3$  skupin ( $2960$  až  $2870\text{ cm}^{-1}$  a  $1460$  až  $1380\text{ cm}^{-1}$ ) a menší množství vibrací skupin  $\text{C}=\text{O}$  ( $1750$  až  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) a  $\text{O}-\text{H}$  ( $3580$  až  $3200$ ). Píky pocházející od  $\text{CH}_2$  a  $\text{CH}_3$  skupin jsou dobře oddělené, což ukazuje spíše na klasický polymer než plasmový. Předpokládáme, že je to důsledek vypařování terče a vzdálenosti substrátu od zóny plazmatu. Spektrum vzorku PP07 ukazuje rovněž vibrace pocházející od skupin  $\text{CH}_2$  a  $\text{CH}_3$ , píky pocházející od  $\text{C}=\text{O}$  a  $\text{O}-\text{H}$  jsou ale mnohem výraznější. Protože jak je zmíněno výše, plasmový polymer na PP07 má ve sloupcové formě pouze  $60\text{ nm}$ , v nesloupcové na zlatém substrátu zřejmě méně. Naproti tomu v případě PP06 má polymerní vrstva tloušťku  $430\text{ nm}$ . Pokud bychom předpokládali stejnou povrchovou oxidaci, bude její projev ve spektru tenčí PP07 výraznější. Kvůli malé tloušťce je také ve spektru PP07 přes vyšší počet skenů velké množství šumu, který znesnadňuje interpretaci. Nicméně lze potvrdit výskyt chemických skupin odpovídajících plasmovému polymeru získaného z polypropylenového terče.



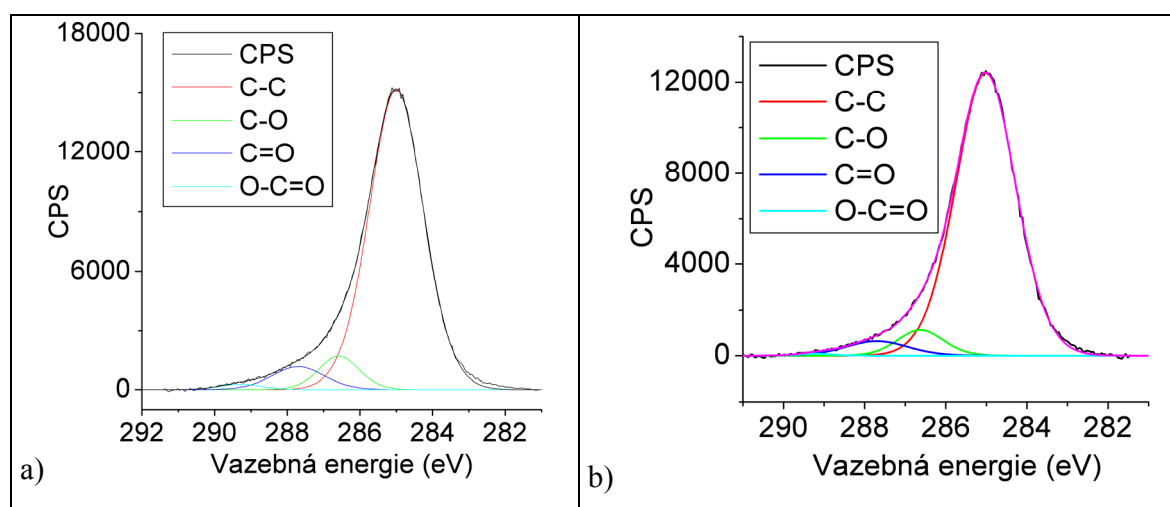
a)



b)

Obr. 40: Infračervené spektrum uhlíkových vrstev: a) částečně vypařovaný PP06; b) rozprašovaný PP07

Rovněž byla změřena XP spektra, která prokázala, že vrstvy obsahují především C-C resp. C-H vazby (285,0 eV). Spektra byla fitována podobně jako v případě kompozitních vrstev, s vyloučením sloučenin titanu. Ve spektru uhlíku ve všech případech zcela převažuje pík odpovídající C-C, a ve směru k vyšším energiím má každé spektrum vzhledem k hlavnímu píku nevýrazný vysokoenergetický chvost odpovídající oxidům, viz obr. 41. V přehledovém spektru je vidět pouze uhlík a kyslík přičemž kyslíku je v povrchové vrstvě cca 18%.



Obr. 41: Uhlíkové XP spektrum uhlíkových vrstev a) částečně vypařovaný PP06; b) rozprašovaný PP07

## 5 Závěry

- Optimalizovali jsme nízkotlaký magnetron pro směrovou depozici při 0,08 Pa a výše a ověřili jsme směrovost depozice.
- Připravili jsme sloupcové tenké vrstvy z molybdenu magnetronovým naprašováním ve stejnosměrném režimu.
- Ukázali jsme, že drsnost povrchu připravené vrstvy silně závisí na úhlu depozice.
- Ověřili jsme, že v oboru tlaků 0,08 až 0,28 Pa nezávisí drsnost povrchu na pracovním tlaku.
- Ověřili jsme, že úhel růstu sloupců závisí na úhlu depozice i na pracovním tlaku.
- Vzorky s větší povrchovou drsností se jeví tmavší.
- Elektrický odpor vrstev prudce roste s rostoucím úhlem depozice.
- Ověřili jsme, že směr růstu sloupců sleduje směr depozice a připravili jsme zig-zag strukturu.
- Připravili jsme sloupcové kompozitní vrstvy Ti/plasmový polymer stejnosměrným naprašováním z titanového terče ve směsi Ar/hexan a při koncentracích hexanu 0 až 4,9% a srovnali jsme výsledky s vrstvami připravenými pomocí běžného magnetronu.
- Připravili jsme sloupcové plazmově polymerní vrstvy radiofrekvenčním rozprašováním polypropylenového terče depozicí na sloupcovitou titanovou vrstvu.

## 6 Literatura

- [1] Whyman G., Bormashenko E., Stein T. (2007): The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon. *Chemical Physics Letters* **450**, 355–359.
- [2] David Quéré (2002): Rough ideas on wetting. *Physica A* **313**, 32–46.
- [3] Robbie K., Brett M. J., Lakhtakia A. (1996): Chiral sculptured thin films. *Nature* **384**, 616.
- [4] Sardella E., Favia P., Gristina R., Nardulli M., d’Agostino R. (2006): Plasma-Aided Micro- and Nanopatterning Processes for Biomedical Applications. *Plasma Processes and Polymers* **3**, 456–469.
- [5] Ohring M. (1992): *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, London.
- [6] Tait R. N., Smy T., Brett M. J. (1993): Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films. *Thin Solid Films* **226**, 196-201.
- [7] Harris K. D., Westra K. L., Brett M. J. (2001): Fabrication of Helically Perforated Thin Films. *Materials research society symposium proceedings* **636**, D9.37.1-D9.37.6.
- [8] Thornton J. A. (1977): High rate thick film growth. *Annual Review of Materials Science* **7**, 239-260.
- [9] Kranenburg H. van, Lodder J. C. (1994): Tailoring growth and local composition by oblique-incidence deposition: a review and new experimental data. *Materials Science and Engineering Review* **11**, 295-354.
- [10] Robbie K., Friedrich L. J., Dew S. K., Smy T., Brett M. J. (1995): Fabrication of thin films with highly porous microstructures. *Journal of Vacuum science and Technology A* **13**, 1032-1035.
- [11] Messier R., Gehrke T., Frankel C., Venugopal V. C., Otaño W., Lakhtakia A. (1997): Engineered sculptured nematic thin films. *Journal of Vacuum science and Technology A* **15**, 2148-2152.
- [12] Robbie K., Brett M. J. (1997): Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications. *Journal of Vacuum science and Technology A* **15**, 1460-1465.
- [13] Robbie K., Sit J. C., Brett M. J. (1998): Advanced techniques for glancing angle deposition. *Journal of Vacuum science and Technology B* **16**, 1115-1122.



- [14] Robbie K., Beydaghyan G., Brown T., Dean C., Adams J., Buzea C. (2004): Ultrahigh vacuum glancing angle deposition system for thin films with controlled three-dimensional nanoscale structure. *Review of Scientific Instruments* **75**, 1089-1097.
- [15] Sit J. C., Vick D., Robbie K., Brett M. J. (1999): Thin film microstructure control using glancing angle deposition by sputtering. *Journal of Materials Research* **14**, 1197-1199.
- [16] Buzea C., Robbie K. (2004): Nano-sculptured thin film thickness variation with incidence angle. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **6**, 1263-1268.
- [17] Biederman H., Osada Y. (1992): Plasma Polymerisation Processes. Elsevier, Amsterdam.
- [18] Mikulčák J., Klimeš B., Široký J., Šůla V., Zemánek F. (2005): Matematické fyzikální a chemické tabulky pro střední školy. Prometheus, Praha
- [19] Biederman H. a kol. (2004): Plasma Polymer Films. Imperial College Press, London.
- [20] Yasuda H. (1985): Plasma Polymerization. Academic press, New York.
- [21] www.ntmdt.ru
- [22] Operator's Manual Q-Scope™ 250/350/400/850, V4.01, 2002
- [23] Briggs D., Grant J. T. (2003): Surface analysis by Auger and X-Ray photoelectron Spectroscopy. IM Publications, Manchester
- [24] Beamson G., Briggs D. (1992): High Resolution XPS of Organic Polymers. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [25] Young T. (1805): An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A* **95**, 65-87.
- [26] Marmur A. (2003): Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?. *Langmuir* **19**, 8343-8348.
- [27] Kadlec S., Musil J. (1994): Optimized magnetic field shape for low pressure magnetron sputtering. *Journal of Vacuum science and Technology A* **13**, 389-393.
- [28] Grinevich A. (2008): Plasma Polymerization in Biomedical Applications. Dizertační práce, MFF UK, Praha.
- [29] Teki R., Koratkar N., Karabacak T., Lu T.-M. (2006): Enhanced photoemission from nanostructured surface topologies. *Applied Physics Letters* **89**, 193116.