

OPONENTSKÝ POSUDEK DOKTORSKÉ DISERTAČNÍ PRÁCE  
Mgr. Jaroslava Kousala  
“*Diagnostika procesu plazmové polymerace*“

Oponent: Doc. RNDr. Karel Rusňák, CSc., katedra fyziky Západočeské univerzity v Plzni

Předložená disertační práce se zabývá velmi aktuální problematikou – studiem procesu plazmové polymerace, jako efektivní metody přípravy tenkých polymerních vrstev pro široké spektrum aplikací (v elektronice, optice, v bio-oborech, atd.).

Kromě praktického zvládnutí laboratorní technologie vytváření těchto vrstev a mnoha používaných metod analýzy jejich vlastností je při exaktním výzkumu zásadně důležité provádění diagnostiky plazmatu, při které jsou zjišťovány jeho základní parametry, jako je koncentrace a energie elektronů a neutrálních i ionizovaných atomů a molekul v různých místech plazmatu. Cílem takových diagnostik je pochopení složitých fyzikálně-chemických procesů probíhajících v depozičním plazmatu i v rostoucí vrstvě, hledání souvislostí těchto procesů s vlastnostmi vzniklé tenké vrstvy a nalezení stabilních a reprodukovatelných procesů pro depozici polymerních vrstev s požadovanými vlastnostmi.

Práce pana Mgr. Jaroslava Kousala o celkovém rozsahu 122 stran je rozdělena do 4 kapitol plus přehled literatury, publikace a příloha (na CD). Prostudovaná literatura obsahuje celkem 96 odkazů. Ze 27 uváděných vlastních publikací, ve kterých vystupuje Mgr. Jaroslav Kousal jako spoluautor, bylo 9 prací uveřejněno ve významných zahraničních odborných časopisech. Po této stránce tedy disertant výtečně splňuje nároky na prezentaci svých vědeckých výsledků.

Úvodní stránky disertační práce objasňují okolnosti jejího vzniku, souvislost s řešenými grantovými projekty a definují cíle práce, případně jejich upřesnění.

V první kapitole jsou dosti stručně uvedeny použité metody depozice polymerní vrstvy – plazmové napařování a napařování, a dále pak - již podrobněji, použité metody diagnostiky depozičního plazmatu (uv-vis optická emisní spektroskopie, hmotnostní spektroskopie a elektrostatická Langmuirova sonda) a metody analýzy vzniklých polymerních vrstev (infračervená fourierovská spektroskopie FTIR, povrchová atomární mikroskopie AFM, krystalové měření tloušťky QCM, rentgenová fotoemisní spektroskopie XPS a stanovení kontaktního úhlu WCA).

Ve druhé kapitole jsou podrobně popsány experimentální depoziční aparatury a jejich části, používané pro přípravu tenkých polymerních vrstev, pro jejich diagnostiku a pro diagnostiku nízkoteplotního depozičního plazmatu.

V depoziční aparatuře bylo možno provádět plazmové napařování z polymerního terče pomocí plochého kruhového (průměr 80 mm) vysokofrekvenčního magnetronu (13,56 MHz, max. 600 W) v atmosféře argonu (případně v definované směsi s dusíkem) vytvořené výkonnou vývěvou pracující v průtokovém režimu, při tlaku 2-5 Pa,

Depoziční aparatura také umožňovala napařování z molybdenového napařovačla (max. 650 °C) při mezním tlaku aparatury řádu  $10^{-3}$  Pa, případně napařování s plazmovou polymerací (při současné činnosti magnetronu) v argonu při tlaku 0,5 Pa.

Velmi oceňuji současné nasazení optické a hmotnostní spektrometrie depozičního plazmatu, které významně vylepšuje identifikaci částic přítomných v plazmatu, a používání in-situ diagnostik deponovaných vrstev, jako je krystalové měření tloušťky, které umožnilo zjištění výrazných časových změn depoziční rychlosti rostoucí tenké vrstvy a zejména pak použití in-situ infračervené spektroskopie, která vyloučí ovlivnění molekulární struktury vrstev (chemických vazeb)

atmosférickým kyslíkem (oxidace) a vlhkostí a může také zachytit změny této struktury během růstu vrstvy.

Je také chvályhodné, že se disertant osobně podílel na dalším rozšíření depoziční aparatury o nový hmotový spektrometr s analyzátozem energií iontů a o nový podavač vzorků, který umožní manipulaci bez přerušení vakua a přímý přesun vzorku do nové aparatury pro analýzu XPS.

Nejobsáhlejší třetí kapitola je pak věnována prezentaci a pečlivé diskusi výsledků diagnostiky plazmatu a analýz vytvořených vzorků polymerních vrstev. Z velké skupiny polymerních materiálů byly vybráno několik typických představitelů : nízkohustotní polyethylen (LDPE), polyisobutylen (PIB), polyamid (PI) a pro depoziční ve směsi argonu a dusíku ještě polypropylen (PP) s molekulou bez dusíku.

Byly provedeny velmi systematické depoziční těchto látek za stejných nebo velmi podobných podmínek pomocí vysokofrekvenčního magnetronového naprašování (také v samonaprašovacím režimu) a byly porovnávány s vakuovým napařováním stejných látek a dále s napařováním s plazmovou polymerací. Stejně systematicky byla prováděna diagnostika plazmatu hmotnostním spektrometrem a optická emisní uv-vis spektroskopie a rovněž analýzy vytvořených polymerních vrstev: prvkové složení vrstvy je analyzováno pomocí XPS, chemické vazby jsou hodnoceny standardní FTIR spektroskopii, vlastnosti povrchu jsou charakterizovány jeho profilem (vypočtenou statistickou drsností) a kontaktním úhlem vody. Proces růstu vrstvy pak byl průběžně sledován krystalovým měřením tloušťky.

Je dobře popsán a studován výrazný efekt povrchového ohřevu terče, který je možno s výhodou využít k podstatnému zvýšení depoziční rychlosti, a jev nerovnoměrného odprašování povrchu terče, který způsobuje časové změny depoziční rychlosti a znesnadňuje její měření.

Hmotnostní, OES a infračervená spektroskopie umožnila kvalifikovaný popis procesů probíhajících při plazmové polymeraci v plazmatu a v rostoucí tenké vrstvě: byly sledovány nejdůležitější molekuly a fragmenty polymerů, jejich zabudování do vrstvy, míra přeuspořádání a fragmentace materiálu v závislosti na druhu polymeru a na základních vnějších parametrech plazmatu (RF výkon).

Jsou popsány efekty krátkodobého i dlouhodobého stárnutí deponovaných vrstev.

Za velmi cenné pak považuji naprašování PI a PP v definované směsi argonu a dusíku spojené se soustavnou diagnostikou plazmatu metodami OES a MS a zejména pak spojené s rozbohem in-situ infračervených analýz.

V další části této kapitoly disertant odvodil postup pro přibližný výpočet plnicího faktoru nanokompozitních materiálů ze znalosti prvkového složení, který je vhodný v případě selhání zobrazovacích metod.

Závěr třetí kapitoly tvoří výsledky dvou zahraničních stáží disertanta, na kterých se zabýval iontovou depoziční allylaminu a vývojem programu pro vyhodnocení charakteristiky jednoduché Langmuirovy sondy.

Čtvrtá kapitola pak shrnuje (a snad až příliš zjednodušuje) výsledky předložené práce.

Za touto kapitolou dále následuje seznam prostudované literatury (96 odkazů) a vlastních publikací (27 titulů).

Po formální stránce je práce zpracována velmi dobře, s minimem chyb a překlepů (popis obr. 3.54 –  $N_2 - N_2$ , str.22 – „Pro snížení .... toku zplodin z výboje do vývěv...., výraz „samo-předpětí“ ještě ujde, ne však příliš umělecká „škála“).

IR spektra jsou většinou ex-situ. Na jakém přístroji, měl by být popsán ve druhé kapitole.

Grafy určené k vzájemnému porovnání musí vždy mít totožné stupnice (obr. 3.6 a 3.7).

Je dosti nevhodné uvádět vlastní publikace do seznamu prostudované literatury, zejména pak sborníky konferencí.

Žádám disertanta, aby v průběhu obhajoby zodpověděl následující dotazy:

- 1) Jaký je jeho vlastní přínos při budování aparatury pro in-situ diagnostiky (podle bodu 2.6)?
- 2) Z jaké oblasti plazmatu pocházejí informace snímané metodami OES a MS?
- 3) Jak bylo možno změřit závislost (obr. 3.2) depoziční rychlosti PIB na výkonu, když podle předchozího grafu se tato rychlost výrazně mění s časem ?

**Závěrem konstatuji, že předložená práce pana Mgr. Jaroslava Kousala vyhověla všem požadavkům kladeným na doktorské disertační práce a že prokazuje předpoklady autora k samostatné tvořivé vědecké práci, teoretické i laboratorní. Dosažené výsledky nepochybně přispívají k rozvoji poznání v dané oblasti výzkumu a jsou také velmi dobře aplikovatelné v praxi. Doporučuji proto, aby tato disertační práce byla přijata k obhajobě.**

V Plzni dne 18. 9. 2006

Doc. RNDr. Karel Rusňák, CSc.  
oponent