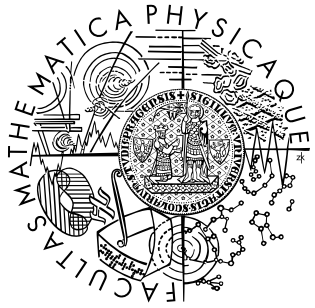


Doktorská disertační práce

Diagnostika procesu plazmové polymerace

Jaroslav Kousal

Univerzita Karlova v Praze

Matematicko-fyzikální fakulta

4. září 2006

Dědečkovi Bednaříkovi

Poděkování

prof. H. Biedermanovi, doc. D. Slavínské,
doc. P. Hlídkovi, dr. M. Mišinovi, doc. M. Trchové,
Mgr. J. Hanušovi, dr. A. Choukourovovi, dr. Y. Pihoshovi, dr. V. Stelmashukovi,
Ing. A. Grinevichovi, Mgr. M. Drábikovi, Mgr. J. Matouškovi,
K. Novotnému, B. Novotnému, Ing. P. Šťovíčkovi, J. Hajskému, J. Máchovi, J. Walterovi,
Ing. A .Kutovi, Mgr. J. Librovi, doc. T. Šikolovi, doc. K. Maškovi,
A. Hájkové, V. Kopecké, mojí rodině a dalším

Tato práce vznikla za podpory následujících grantů:

- MSM 0021620834 (MŠMT ČR)
- 1P05OC008 (COST 527)
- OC 521.10 (COST 527)
- 1P05ME754 (MŠMT ČR)
- Kontakt ME 553 (MŠMT ČR, NSF)
- Kontakt ME 554 (MŠMT ČR, NSF)
- BM MSM 113200002 (MŠMT ČR)

Úvodem

V práci uvádím výsledky budování aparatury pro vícemetodovou in-situ diagnostiku procesu plazmové polymerace, resp. naprašování polymerů. Sestavená aparatura umožňuje souběžné in-situ měření depoziční rychlosti krystalovým měřičem tloušťky (QCM), infračervenou reflexně-absorpční spektroskopii vrstev (FTIR-RAS), hmotnostní spektrometrii neutrálních částic (QMS) a optickou emisní spektroskopii plazmatu (OES). Tato kombinace výrazně zlepšila možnosti diagnostiky depozičního procesu. Na této aparatuře byla provedena většina prezentovaných experimentů.

V druhé polovině roku 2005 začaly práce (i za mého přispění) na nové úpravě této aparatury. Možnosti in-situ analýz rozšíří úprava pro měření složení vrstev pomocí rentgenové fotoemisní spektroskopie (XPS) bez přerušení vakua. Značné zlepšení analýzy částic v plazmatu je očekávána od hmotnostního spektrometru s energiovým analyzátorem, umožňující i studium iontů. První výsledky jsou již obsaženy v práci.

Při většině experimentů, na kterých jsem se podílel (a všechny experimenty prezentované v této práci), se pracovalo s pevnými polymery jako zdrojovým materiálem. Byly použity různé polymery, jmenovitě nízkohustotní polyethylen (LDPE), polyisobutylen (PIB), polypropylen (PP) a polyimid PMDA-ODA (PI).

Při naprašování LDPE a PIB byl i pro tyto polymery zjištěn efekt odpařování povrchu terče při zvýšeném výkonu. Tento efekt byl předtím pozorován na vysokohustotním PE. Nyní byl potvrzen u dalších materiálů a to nejen FTIR spektroskopií vrstev, ale i hmotnostní spektrometrií v plazmatu.

Pozornost jsem věnoval zejména naprašování PI. Podobně jako pro LDPE a PIB bylo dosaženo režimu se zvýšenou depoziční rychlostí za vyšších výkonů s určitým odpařováním materiálu z povrchu terče. Takto bylo u PI též dosaženo tzv. samonaprašovacího režimu (self-sputtering).

Zkoumal jsem také naprašování PP a PI ve směsi $Ar - N_2$. Byl zjištěn výrazný vliv N_2 v pracovním plynu na depoziční rychlost i strukturu vrstev se zřejmým chemickým zabudováváním dusíku do vrstev.

Otestoval jsem možnost napařování v plazmatu (plazmová polymerace z par při tepelné degradaci) LDPE a PIB. Podrobnější experimenty jsem provedl s PI. Byl zjištěn výrazný vliv výkonu v plazmatu jak na složení samotného plazmatu, tak zejména na molekulární strukturu

vrstev pomocí FTIR. Za velkého výkonu se FTIR spektra vrstev podobají spektrům z vrstev připravených naprašováním.

V rámci stáže na TU Chemnitz byl sestaven software pro vyhodnocování dat z jednoduché Langmuirovy sondy. Zvažuji nasazení této diagnostické metody v naší laboratoři.

V rámci projektu Kontakt jsem se podílel na UIC Chicago na hmotnostně selektované iontové depozici allylaminu.

Odvodil jsem vztah pro faktor plnění (filling factor) kompozitů SiO_x/polymer z údajů o prvkovém složení získaných metodou RBS/ERDA.

Podílel jsem se i na realizaci některých dalších experimentů (nejsou obsahem této práce). Prováděl jsem také rutinní měření a základní interpretace infračervených spekter různých typů plazmově polymerních vrstev.

Dosažené výsledky byly publikovány v časopisech a prezentovány na konferencích.

Obsah

Cíle práce **3**

1 Teorie **4**

1.1 Plazmová polymerace 4

1.2 Naprašování 5

1.3 Napařování 6

1.4 Diagnostické metody 7

2 Experiment **15**

2.1 Přehled přístrojů 15

2.2 Typy vzorků a terčů 16

2.3 Magnetronové naprašování 17

2.4 Obecná depoziční aparatura 20

2.5 Napařování a plazmová polymerace z tepelně dekomponovaných terčů 20

2.6 Aparatura pro in-situ diagnostiky 21

2.7 Rozšíření aparatury pro in-situ diagnostiky 25

2.8 Detaily experimentálních metod, způsoby zpracování dat 29

2.9 Tabulky vybraných spektrálních čar a pásů pro OES a vibrací FTIR 32

3 Výsledky a diskuse **34**

3.1 LDPE a PIB naprašování 34

3.2 LDPE a PIB napařování 47

3.3 PI naprašování 51

3.4 PI napařování 70

3.5 PI a PP naprašování ve směsi Ar–N_2 81

3.6 Výpočet plnícího faktoru plazmově polymerních kompozitů z jejich prvkového složení 93
3.7 Iontová hmotnostně selektovaná depozice vrstev 99
3.8 Měření parametrů plazmatu dvojnou a jednoduchou Langmuirovou sondou . . 102

4 Závěrem **108**

Literatura **110**

Publikace **118**

Příloha: Program Lprobe s dokumentací (na CD) **122**

Cíle práce

Tématem práce je dle zadání diagnostika procesu plazmové polymerace s cílem:

- zavedení FTIR spektroskopie in-situ pro popis plazmové polymerace s uvážením využití dalších diagnostických metod.
- Metody charakterizace vrstev budou užity pro nalezení vztahu mezi depozičními parametry procesu plazmové polymerace a následnými vlastnostmi vrstev.

Na základě výsledků rešerše a po podrobném seznámení se s experimentálními možnostmi laboratoře fyziky plazmových polymerů katedry makromolekulární fyziky MFF UK byly cíle práce upřesněny následovně:

- Při budování aparatury pro vícemetodovou diagnostiku in-situ procesu plazmové polymerace realizovat metodu infračervené spektroskopie a metodu korpuskulární dignostiky.
- Rozšířenou metodiku studia procesu přípravy využít pro přípravu vrstev připravovaných magnetronovým naprašováním z polymerních terčů PI, PE.

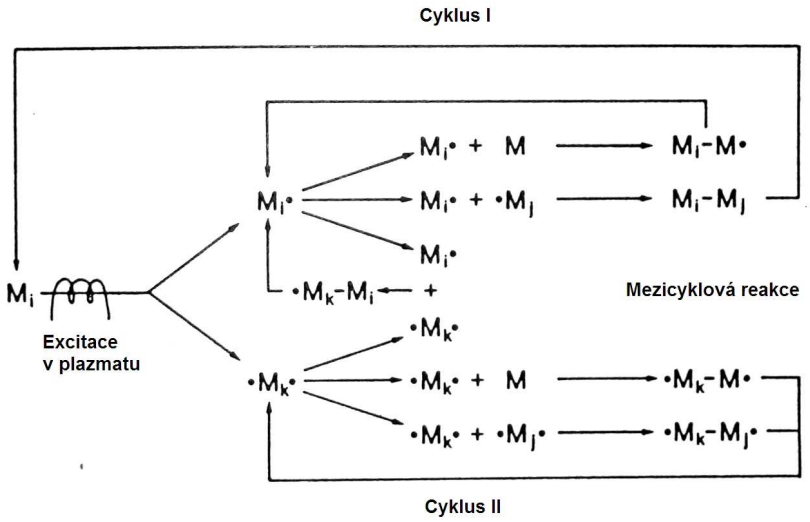
Kapitola 1

Teorie

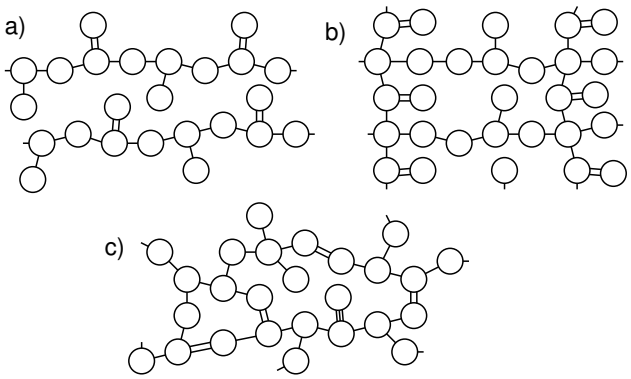
1.1 Plazmová polymerace

Plazmová polymerace je jednou z metod vytváření tenkých vrstev. První cílené pokusy o plazmovou polymeraci pochází z 50. let minulého století [1]. Obvyklá je depozice v doutnavém výboji s parami monomeru, který je v plazmatu aktivován. Nejčastěji přijímaným mechanismem procesů při plazmové polymeraci je radikálová polymerace (Obr. 1.1). Při aktivaci monomeru v plazmatu může docházet k jeho fragmentaci. Proto plazmové polymery obvykle připomínají spíše neuspořádané polymerní sítě (Obr. 1.2). Tenké plazmově polymerní vrstvy mohou mít velmi různorodé vlastnosti a mají velké aplikační využití.

O plazmové polymeraci již bylo publikováno mnoho prací, které jsou shrnuty v monografiích [2, 3, 4, 5].



Obrázek 1.1: Schéma plazmové polymerace. Převzato podle [2].



Obrázek 1.2: Schéma polymerů: a) klasický polymer b) polymerní síť c) plazmový polymer.

V této práci prezentuji zejména výsledky z magnetronového naprašování polymerů a napařování polymerů z pevné fáze v plazmatu.

Tenké polymerní vrstvy je možno připravit i jinými metodami, například metodou rotačního nanášení [6, 7, 8], vakuovým napařováním monomerů [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16], napařováním monomerů ve výboji [17, 18, 19], depozicí iontových klastrů [20] a jiné.

1.2 Naprašování

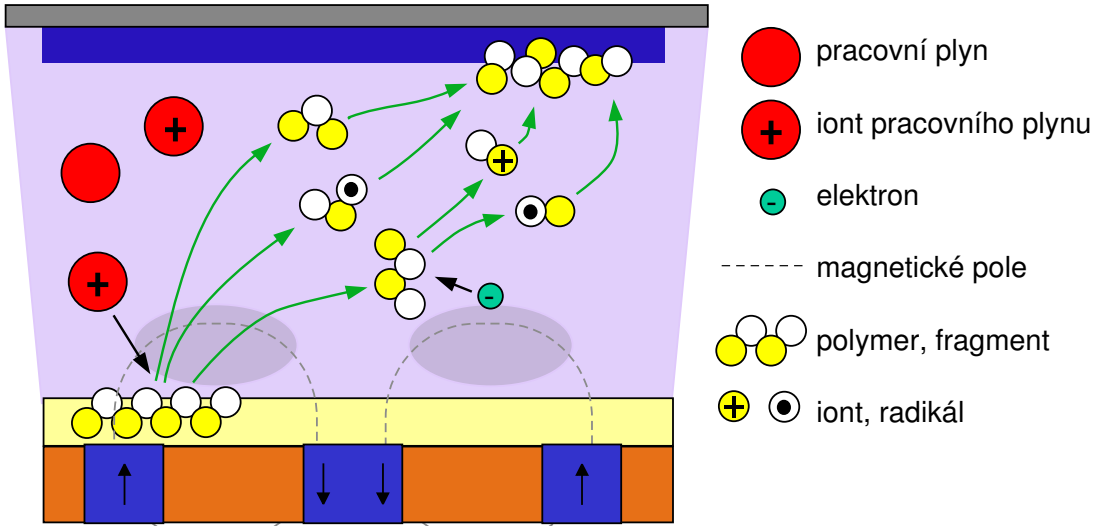
Pokud iont s dostatečnou energií (obvykle v plazmatu) narazí na povrch materiálu (terč), může určitý fragment materiálu vyrazit ven. Tyto fragmenty pak na jiném povrchu (podložka, substrát) vytváří tenkou vrstvu. Tento proces nazýváme naprašováním. Pokud je zdrojem plazmatu planární magnetron (elektroda pro doutnavý výboj se zkříženým homogenním elektrickým a nehomogenním magnetickým polem v uzavřené dráze, což vytváří magnetickou past pro elektrony a $E \times B$ driftový proud), dochází k odprašování terče nejvíce z výše zmíněné oblasti kolmé E a B, zvané erozní dráha. Aby měly ionty dopadající na terč dostatečnou energii, má být elektroda vůči plazmatu katodou.

Pokud je elektroda napájena vysokofrekvenčním napětím (> 1 MHz) přes kapacitní vazbu, dochází samovolně vlivem rozdílné pohyblivosti elektronů a iontů v plazmatu ke vzniku záporného předpětí (obvykle $100 - 1000$ V) na elektrodě (self-bias).

Podrobnější popis těchto procesů je shrnut v literatuře [21, 22, 23, 24].

V případě polymerů je situace poněkud komplikovanější, než například v případě naprašování kovů (Obr. 1.3). Iont z plazmatu může z terče odštěpit malou část polymerního řetězce. Tyto fragmenty (zejména neutrální částice) uvolněné do výboje mohou být ionizovány,

disociovány a transformovány na radikály. Fragmenty pak polymerují obvykle na podložce a vytváří tenkou vrstvu. U naprašování polymerů jde tedy o jistý druh plazmové polymerace. Vrstvy připravené magnetronovým naprašováním polymerů jsou obvykle složeny z velice přeuspořádaného materiálu, protože fragmenty vyražené z terče bývají poměrně malé.



Obrázek 1.3: Zjednodušené znázornění magnetronového naprašování polymerů.

Nejvíce zkoumaným polymerním terčem pro magnetronové naprašování je polytetrafluorethylen [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31]. Naprašovány byly i polyethylen a polypropylen [32, 33, 34, 35, 36], polyimid [37, 38, 39, 40, 41, 42, 41, 42] i jiné polymery [43, 44].

1.3 Napařování

Tradiční metodou vytváření tenkých vrstev je tepelné vakuové napařování, kdy páry zahřátého materálu (nejčastěji průchodem proudu držákem z těžkotavitelného materiálu) kondenzují ve vysokém vakuu na podložce. Nejčastěji je tato metoda používána u kovů, může však být použita i k napařování monomerů pro vytváření tenkých polymerních vrstev [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16].

Je však také možné zahřát hotový polymer a z něj uvolněný materiál nechat kondenzovat na podložce [45, 46, 47, 48] případně uvolněný materiál před dopadem na podložku aktivovat [49, 50, 51].

Obě metody tepelné depozice z pevného polymeru byly použity v této práci. Budu užívat termíny „vypařování“ a „napařování“ ačkoliv u polymerů se jedná do značné míry spíše o depozici látek uvolněných při tepelném rozkladu polymeru.

1.4 Diagnostické metody

1.4.1 Fourierovská infračervená spektroskopie (FTIR)

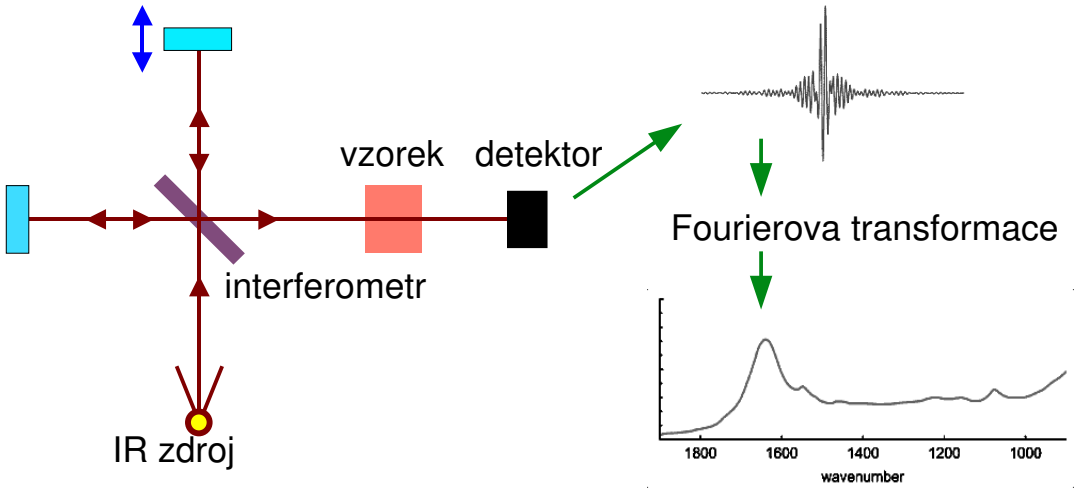
Pro analýzu molekulární struktury látek je možné použít např. jejich absorpci infračerveného záření. To popisuje Lambertův-Beerův zákon:

$$I_x = I_0 \, e^{-k \, c \, d} \tag{1.1}$$

kde I_0 resp. I_x je počáteční resp. koncová intenzita svazku záření, d je tloušťka vzorku, c koncentrace absorbujících center a k je absorpční koeficient.

V rozmezí vlnočtů přibližně $4000 - 200$ cm^{-1} (střední infračervená oblast) je absorpce záření v materiálu dána kmity meziatomových vazeb. Důležité je, aby se při vibraci měnil dipólový moment vazby, proto jsou v infračervené absorpci silně aktivní zejména polární skupiny. U nepolárních nebo symetrických vazeb (jejichž vibrace by jinak nebyla absorpcí zaznamenatelná) může dipólový moment vzniknout, jsou-li umístěné v nesymetrickém okolí. Okolí vazby ovlivňuje i její frekvenci, takže je možno často určit, v jaké chemické skupině je vazba obsažena.

Vazby s nulovým dipólovým momentem (a nenulovou polarizovatelností) je možno detekovat jinou metodou, Ramanovskou spektroskopií.



Obrázek 1.4: Princip FTIR spektroskopie.

Fourierovská infračervená spektroskopie je založena na absorpci infračerveného záření z interferometru s proměnným dráhovým rozdílem svazků (Obr. 1.4). Fourierovou transformací získaného interferogramu je možno získat absorpční spektrum vzorku. Výhodou tohoto

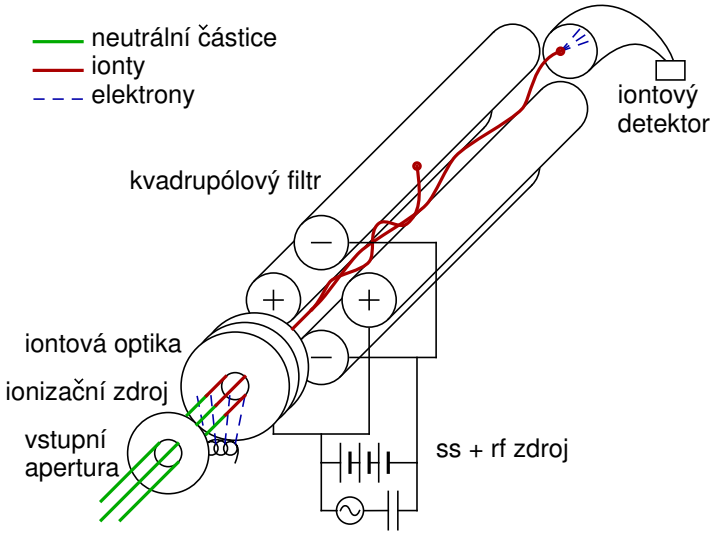
přístupu oproti mřížkovým spektrometrům je rychlost měření (je možno používat velké vstupní apertury záření, k signálu stále přispívá záření všech vlnočtů), velmi dobrý poměr signál-šum a přesná kalibrovatelnost vlnočtů (pomocí interference kalibračního laseru).

V našem případě byla využívána zejména modifikace této metody, reflexně-absorbční spektroskopie (FTIR-RAS). V této metodě svazek dopadá na reflexní podložku přes vrstvičku zkoumaného materiálu, ve kterém dochází k absorbci. Při velkých úhlech dopadu je tato metoda zvláště citlivá na velmi tenké vrstvy.

Další informace k infračervené spektroskopii lze najít například v [52, 53, 54, 55].

1.4.2 Hmotnostní spektrometrie (MS)

V nízkoteplotním plazmatu ve většině běžných typů výbojů převažují koncetrací neutrální částice (většinou o několik řádů). Elektrony a ionty však určují celkové chování plazmatu. Pro analýzu neutrálních částic a iontů je vhodné použít hmotnostní spektrometrii.



Obrázek 1.5: Schéma kvadrupólového hmotnostního spektrometru pro analýzu neutrálních částic.

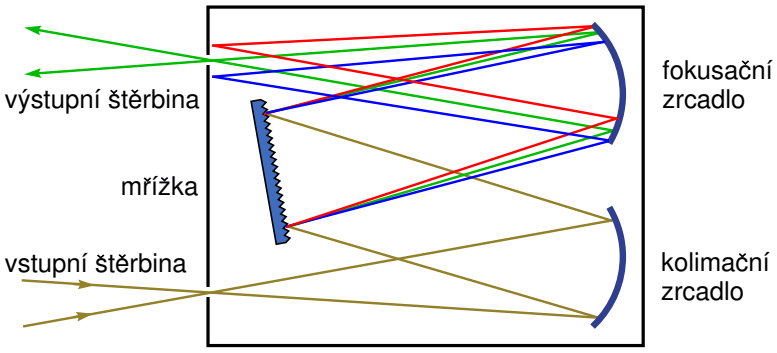
Ionty (odebírané buď přímo z plazmatu nebo získané ionizací neutrálního plynu) jsou zfokusovány do svazku, který vstupuje do hmotnostního filtru. Nejčastějším typem je kvadrupólový filtr, kde je na čtveřici tyčí přiváděno časově proměnné napětí. Vytvořené pole zajistí, že do detektoru, umístěného za filtrem, projdou jen ionty o určitém poměru hmotnost/náboj (Obr. 1.5). Detektorem je obvykle buď sběrná elektroda („Faraday cup“) nebo citlivější detektor s elektronovým násobičem (SEM). Před hmotnostním filtrem je

někdy umístěn energiový filtr, který navíc z příchozích iontů vybere jen ionty dané energie. Hmotnostní spektrometrie je citlivá metoda, vzájemné rozlišení některých iontů však je často problematické (např. pro $m/q = 28$ amu mohou být přítomny mimo jiné $C_2H_4^+$, CO^+, N_2^+, $HCNH^+$).

Další informace k hmotnostní spektrometrii lze najít například v [5, 56, 22].

1.4.3 Optická emisní spektroskopie (OES)

Optická emisní spektroskopie (OES) je neinvazivní metoda, založená na detekci záření provázející přechody elektrony v atomech a molekulách z vyšších na nižší energetické hladiny. Může podávat informace o přítomnosti atomů a molekul v plazmatu, jejich excitaci, ionizaci, případně energii, koncentraci nebo i elektrických a magnetických polích v plazmatu aj. Potenciální bohatství informací obsažených v optickém spektru je však v mnoha případech vyváženo složitostí interpretace.



Obrázek 1.6: Schéma mřížkového optického spektrometru konstrukce Czerny-Turner.

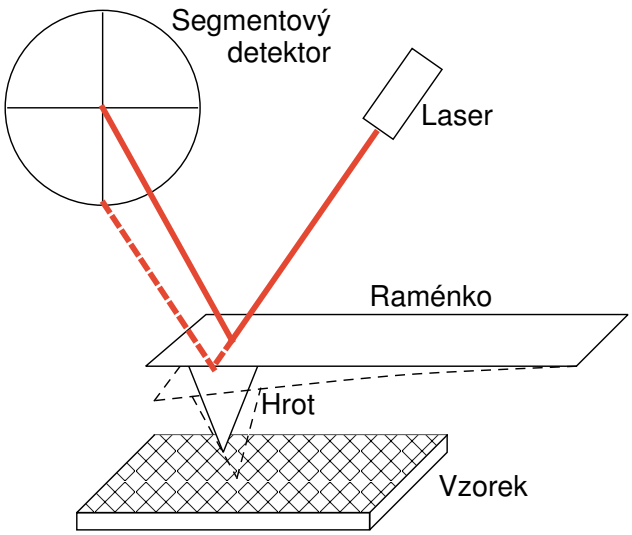
Možných experimentálních uspořádání a metod zpracování optických spekter je velmi mnoho. V našem případě slouží OES hlavně pro identifikaci neutrálních atomů, molekul a iontů. Zdaleka ne všechny neutrální částice a ionty však v plazmatu září a kvantitativní analýza vyžaduje speciální postupy. Je to však citlivá a instrumentálně nepříliš náročná metoda. Optická emisní spektra se většinou měří pomocí mřížkových spektrometrů (Obr. 1.6).

Další informace k optické emisní spektroskopii lze najít například v [22, 57].

1.4.4 Mikroskopie atomových sil (AFM)

Mikroskopie atomových sil (Atomic Force Microscopy, AFM) je moderní experimentální metoda, umožňující snadnou charakterizaci povrchů pevných látek. Je to jedna z rastrovacích

sondových mikroskopií (SPM - Scanning Probe Microscopy). AFM využívá jako sondu malého ostrého hrotu, který v těsné blízkosti povrchu mapuje topografii vzorku. K udržování vzdálenosti hrotu od povrchu jsou využity meziatomární síly, které způsobují nepatrné deformace piezoelektricky vedeného držáku sondy. Pomocí optické detekce laserovým paprskem je pak vyhodnocována vertikální poloha případně naklonění hrotu. Takto získaná topografie povrchu je dále softwarově zpracovávána (Obr. 1.7).



Obrázek 1.7: Schéma AFM mikroskopu.

Hrot pro AFM má obvykle délku několika málo desítek μm a poloměr křivosti vrcholu kolem 10 nm. Protože krátkodosahové odpudivé elektrostatické i dlouhodosahové Van der Waalsovy síly mají velmi silnou závislost na vzdálenosti atomů, je možno ve vertikálním směru dosáhnout někdy až atomárního rozlišení, v horizontálním směru je rozlišení horší.

Základním režimem je režim konstantní síly, kdy raménko s hrotem je zpětnou vazbou udržováno v konstantní vzdálenosti od povrchu vzorku. Při takzvaném kontaktním režimu je hrot veden téměř prakticky po povrchu vzorku a tak je možno kromě reliéfu vzorku detekovat i boční síly (tření a jiné vlivy). Při bezkontaktním režimu (tapping, wave mode) je raménko s hrotem nuceně rozkmitáváno na svou vlastní frekvenci. Meziatomové síly při přiblížení hrotu k vzorku způsobují změnu vlastní frekvence raménka, která je detekována. Tento režim je vhodný zejména pro měkké vzorky, kde by dotek hrotu na vzorku mohl zanechat stopu.

Některé varianty AFM umožňují měřit například také rozložení elektrického nebo magnetického pole na povrchu vzorku nebo měření povrchu ponořeného v kapalině. To však není součástí této práce.

Další informace k mikroskopii atomových sil lze najít například v [58, 59].

1.4.5 Krystalové mikrovážky (krystalový měřič tloušťky, QCM)

Krystalový měřič tloušťky (krystalové mikrovážky, quartz crystal microbalance, QCM) využívá piezoelektrického jevu. Je-li z křemenného krystalu zhotoven tenký plátek řezem vhodnou rovinou a na protějších stranách krystalu jsou vytvořeny elektrody, chová se krystal jako nucený elektromechanický oscilátor. Potřebná frekvence napájecího elektrického napětí musí být v rezonanci s mechanickou vlastní frekvencí krystalu (obvykle několik MHz). Pokud je takovýto krystal vložen do místa, kde probíhá depozice tenké vrstvy, nárůst tloušťky vrstvy znamená nepatrné zvýšení hmotnosti krystalu a tím snížení rezonanční frekvence. Protože frekvenci je možno měřit velmi přesně, lze zcela běžně registrovat nárůst tloušťky vrstvy o desetiny nanometru. Sauerbrey odvodil vztah (1.2) pro změnu vlastní frekvence krystalu se změnou jeho hmotnosti, který je v rámci určitých mezí lineární.

$$df = -\frac{2\ f^2}{S\sqrt{\rho_k \mu_k}}\, dm \tag{1.2}$$

(f je vlastní frekvence krystalu, ρ_k je hustota křemene, μ_k je modul pružnosti křemene ve smyku, S je aktivní plocha krystalu (mezi elektrodami), dm je hmotnost vrstvy)

Pokud nějakou nezávislou metodou určíme vztah mezi změnou frekvence df a změnou hmotnosti dm, je možné sledováním změn frekvence sledovat depoziční rychlost.

Pro zachování linearity je v praxi krystal třeba po nadeponování příliš silné vrstvy vyměnit.

Další informace ke krystalovým měřičům tloušťky lze najít například v [60, 61].

1.4.6 Rentgenová fotoemisní elektronová spektroskopie (XPS)

Rentgenová fotoemisní elektronová spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, též Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) je založena na fotoefektu. Vzorek je ve vakuu ozařován rentgenovým zářením o známé energii (obvykle Mg K_α 1258 eV hořčíku nebo Al K_α 1486 eV hliníku) a je měřena energie a množství fotoelektronů uvolněných ze vzorku.

Vybudí-li kvantum rentgenového záření elektron z některé vnitřní hladiny atomu, je jeho kinetická energie ve vakuu dána jako

$$E_k = h\nu - \chi - E_b - \Delta E \tag{1.3}$$

kde $h\nu$ je energie fotonu, χ je výstupní práce, E_b je vazebná energie a ΔE jsou ztráty energie elektronu cestou k povrchu.

Energie fotoelektronů emitovaných známým zářením z daného prvku a hladiny jsou charakteristické. Je tak možno provést kvalitativní a při známých účinných průřezech fotoemise i kvantitativní analýzu prvkového složení vzorku (kromě H a He).

Kinetická energie fotoelektronu je ovlivněna i hustotou valenčních elektronů a tedy i typem chemické vazby, na kterou je emitující atom napojen. To způsobuje malé (tzv. chemické) posuvy signálu (desetiny až jednotky eV). Každý pás fotoelektronů daného prvku a hladiny je pak tvořen několika složkami odpovídajícími různým chemickým vazbám s tímto prvkem. Rozklad pásů na tyto složky však nebývá jednoduchý, protože položířka jednotlivých složek pásu bývá srovnatelná s jejich posuvy.

U nevodivých vzorků nastává také posuv všech pásů díky nabíjení vzorku. To lze však vyřešit nakalibrováním energií podle známého (standardního) pásu, nejčastěji C1s 265 eV.

Protože střední volná dráha fotoelektronu je (pro polymery) okolo $2-3{,}5$ nm, pochází měřitelný signál z hloubky nejvýše 10 nm pod povrchem vzorku. XPS je tedy velmi výrazně povrchová metoda - umožnuje na jednu stranu měřit i velmi tenké vrstvy, je však velice citlivá na povrchovou kontaminaci vzorku.

Další informace k rentgenové fotoemisní elektronové spektroskopii lze najít například v [62, 63].

1.4.7 Statický kontaktní úhel vody (WCA)

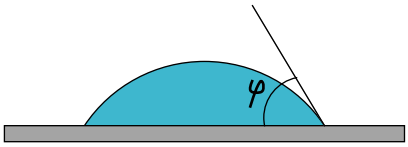
Jednou z metod měření smáčivosti povrchů je statická kapková metoda měření kontaktního úhlu na rozhraní pevná látka – kapalina – plyn.

Pokud na povrch zkoumané látky kápneme malé množství kapaliny, vytvoří se kapka, jejíž stěna svírá s povrchem zkoumané látky tzv. kontaktní úhel φ (Obr. 1.8). Leží-li hodnota kontaktního úhlu v intervalu $(0, 90°)$, říkáme, že daná kapalina povrch smáčí, v případě $(90°, 180°)$ nesmáčí. Velikost kapky by neměla přesáhnout v průměru 7 mm, aby bylo možné zanedbat vliv gravitace.

Pokud je povrch vzorku velmi drsný (drsnost desítky nm a více), je možné použít opravu naměřeného konktaktního úhlu danou Wenzelovou rovnicí:

$$R\,cos\varphi_{hladky} = cos\varphi_{mereno} \tag{1.4}$$

kde R je poměr mezi efektivní plochou vzorku (tj. se započtením vlivu nerovností) a plochou kolmého průmětu vzorku ($R > 1$).



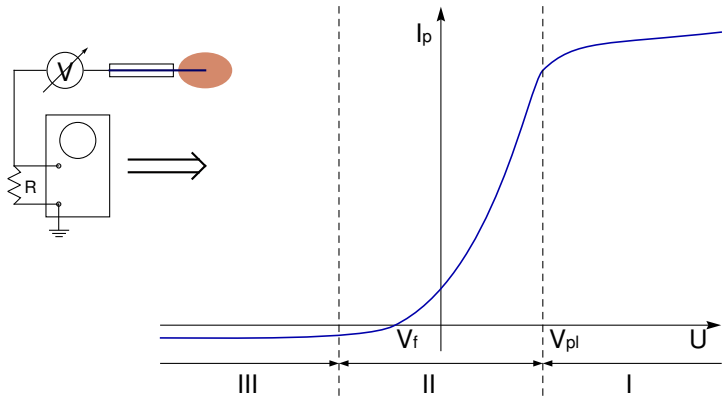
Obrázek 1.8: Statický kontaktní úhel na rozhraní vrstva-vzduch-kapalina.

Pro měření kontakního úhlu existují i jiné metody (dynamické, bublinková, destičková aj.). Zajímavé je měření kontaktního úhlu téhož vzorku pro různé kapaliny. Při vhodně zvolených kapalinách je pak možné určit například povrchovou energii materiálu nebo míru polárnosti/nepolárnosti chemických vazeb na povrch vzorku.

Další informace k měření smáčivosti a kontaktních úhlů lze najít například v [64, 65].

1.4.8 Langmuirova sonda

Jednou z instrumentačně nejjednodušších technik určování parametrů plazmatu je Langmuirova sonda. Metoda je založena na měření proudu procházejícího vodičem vnořeným do plazmatu za různého napětí na vodiči. Krom toho, že tímto měřením může být ovlivněno samo zkoumané plazma, je interpretace naměřené charakteristiky v mnoha případech poměrně komplikovaná.



Obrázek 1.9: Možné schéma zapojení jednoduché Langmuirovy sondy a její voltampérová charakteristika. III. - oblast nasyceného iontového proudu, II. - přechodová oblast, I. - oblast nasyceného elektronového proudu.

Základní variantou je jednoduchá Langmuirova sonda (Obr. 1.9). V ideálním případě je možné z její charakteristiky získat hustotu i teplotu elektronů i iontů, rozdělovací funkci elektronů, plovoucí potenciál a potenciál plazmatu. Jak stoupá napětí na sondě, nejprve přitahuje téměř výhradně kladné ionty (oblast nasyceného iontového proudu). Při vyšších napětích

dopadají na sondu ionty i elektrony (přechodová oblast). Při dosažení tzv. plovoucího potenciálu V_f je celkový proud sondou nulový. Při dalším zvyšování napětí je elektronový proud rozhodující. Z této oblasti se obvykle parametry plazmatu určují nejlépe. Od určitého kladného napětí na sondě (plazmový potenciál V_{pl}) je i elektronový proud nasycený. Tvar sondové charakteristiky v této oblasti závisí i na tvaru sondy.

Kromě techniky jednoduché sondy je rozšířená i technika dvojné sondy, jejíž charakteristika má jednodušší interpretaci, ale umožňuje získat jen celkovou hustotu a teplotu plazmatu. Pro speciální aplikace jsou užívány i další modifikace sond (trojná sonda, žhavená emitující sonda, kapacitní sonda a jiné).

Další informace k technice Languirových sond lze najít například v [22, 66, 67].

Kapitola 2

Experiment

2.1 Přehled přístrojů

Není-li v práci uvedeno jinak, byla měření prováděna na následujících přístrojích:

- Fourierovská infračervená spektroskopie, reflexně-absorpční spektroskopie (FTIR, FTIR-RAS): Bruker Equinox 55 (maximální rozlišení 0,5 cm^{-1}, spektrální rozsahy: spektrometr - 7500 cm^{-1} – 370 cm^{-1}, DLATGS detektor - 12000 cm^{-1} – 360 cm^{-1}, CMT detektor - 12000 cm^{-1} – 600 cm^{-1})
- Hmotnostní spektrometrie neutrálního plynu: Hiden HAL 301 RC (rozsah m/q 0,4 – 300 amu, maximální rozlišení 0,01 amu, detektor Faraday a channeltron)
- Hmotnostní spektrometrie neutrálního plynu a iontů s analýzou energií iontů: Hiden EQP (rozsah m/q 0,4 – 300 amu, maximální rozlišení 0,01 amu, rozsah energie iontů 0 – 1000 eV, detektor Faraday a channeltron)
- Optická emisní spektroskopie (OES): Acton Research SpectraPro 300i (rozsah 200 – 900 nm, rozlišení 0,2 nm, snímání optickým vláknem, detektor fotonásobič Hamamatsu R928)
- Mikroskopie atomových sil (AFM): Quesant Q-Scope 350 (maximální drsnost povrchu vzorku 2 – 20 μm (podle měřicí hlavy), maximální rozměr vzorku cca 10×10 cm, maximální rozměr scanu 20×20 μm – 200×200 μm (podle měřicí hlavy))
- Doplňkové měření tloušťky: Surfometr Planer Industrial SF200 (výškové rozlišení 10 nm)

- Krystalový měřič tloušťky: Senzor s křemenným krystalem o průměru 1 cm s oscilátorem 5 MHz
- Smáčivost (statický kontaktní úhel vody, měřeno kapkovou metodou): Stavitelný optický stojan s CCD kamerou
- K napájení magnetronů při přípravě vzorků byly užity zdroje 13,56 MHz: ENI ACG-6B (RF výkon 0 – 600 W), Dressler Cesar 136 (RF výkon 0 – 600 W)

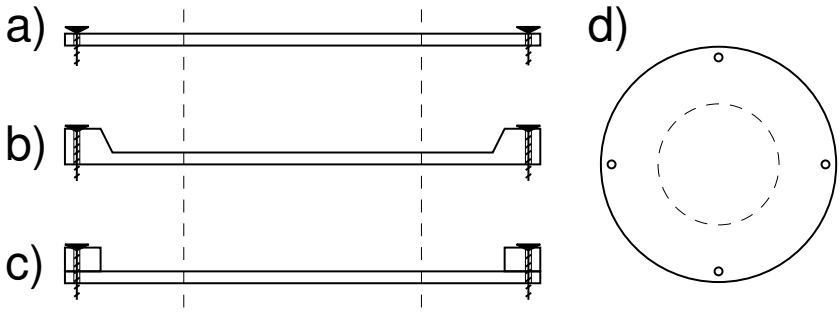
2.2 Typy vzorků a terčů

Pro účely různých analýz bylo třeba používat různé typy vzorků připravených na různých podložkách. Pokud to konfigurace experimentu umožňovala, byly podložky umístěny na společném držáku ve stejné vzdálenosti od depozičního zdroje (magnetron, napařovací lodička) poblíže středu depoziční stopy. Ne vždy byly použity všechny typy vzorků.

Sklo tloušťky 1 mm bylo základní podložkou pro měření kontaktního úhlu vody, měření tloušťky vrstev surfometrem a pro vizuální kontrolu vrstev. Dále bylo použito sklo s napařenou/naprášenou vrstvou odrazivou v infračerveném oboru (stříbro, zlato) pro měření FTIR-RAS. Pro měření prvkového složení (XPS, popř. RBS/ERDA) byl použit jako substrát leštěný křemík. Stejný materiál s nanesenou blankou acetátu celulosy byl použit pro zjišťování tloušťky a povrchové topografie pomocí AFM (před měřením se blanka odtrhne, čímž je ve vrstvě vytvořen dobře definovaný ”schod”). Pro účely UV/VIS spektroskopie byla použita křemenná destička.

Terče pro naprašování byly kotouče o průměru 80 mm a tloušťky 2 – 5 mm připevněné čtyřmi šroubky k elektrodě magnetronu. Byla snaha dělat terče co nejtenčí (pro využití silnějšího magnetického pole blíže u povrchu elektrody a pro zlepšení chlazení terče) při zachování mechanické odolnosti proti kroucení tepelným namáháním. Proto byly některé silnější terče ztenčeny kromě okraje, za který byly přichyceny. Když poddajnost materiálu terče neumožňovala přichycení přímo, byl k přichycení použit kroužek z jiného, chemicky podobného, ale pevnějšího materiálu (v dostatečné vzdálenosti od erozní dráhy, aby příliš neovlivňoval proces). Schematický nákres terčů je na Obr. 2.1. V případech, kdy hrozilo odprašování materiálu příchytných šroubků do výboje, byly tyto překryty destičkou z materiálu terče.

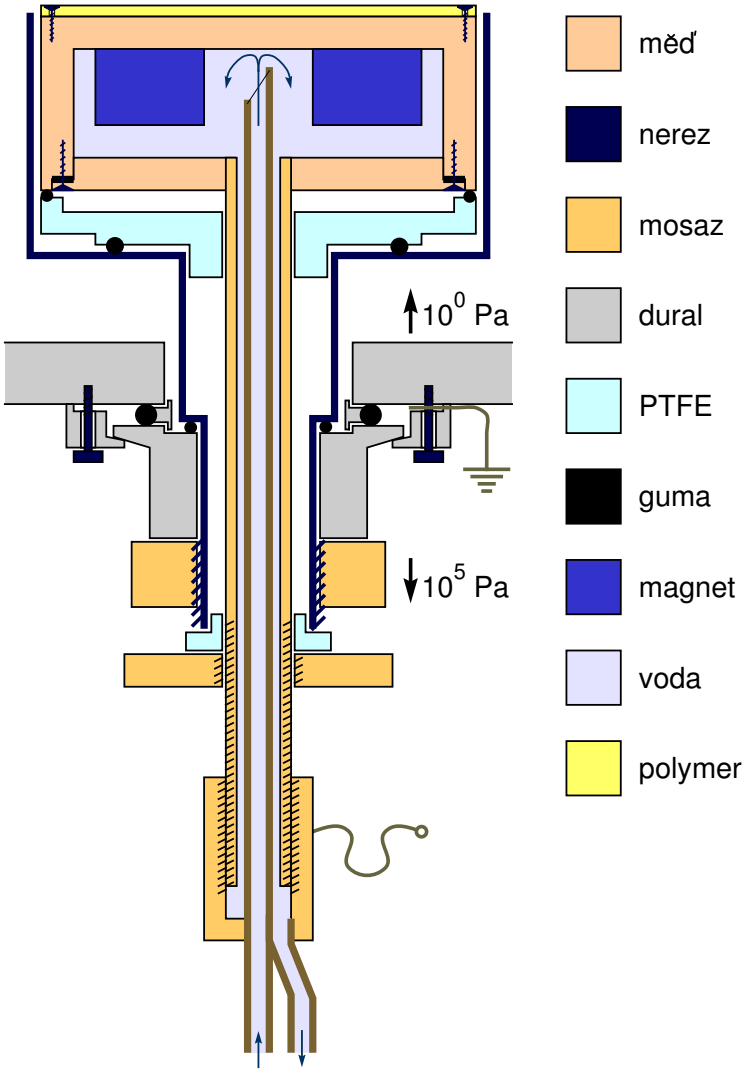
Pro napařování byly do molybdenové napařovací lodičky vloženy kousky materiálu terče o objemu několika desítek mm^3. Bylo vyzkoušeno i použití prášku získaného z terče.



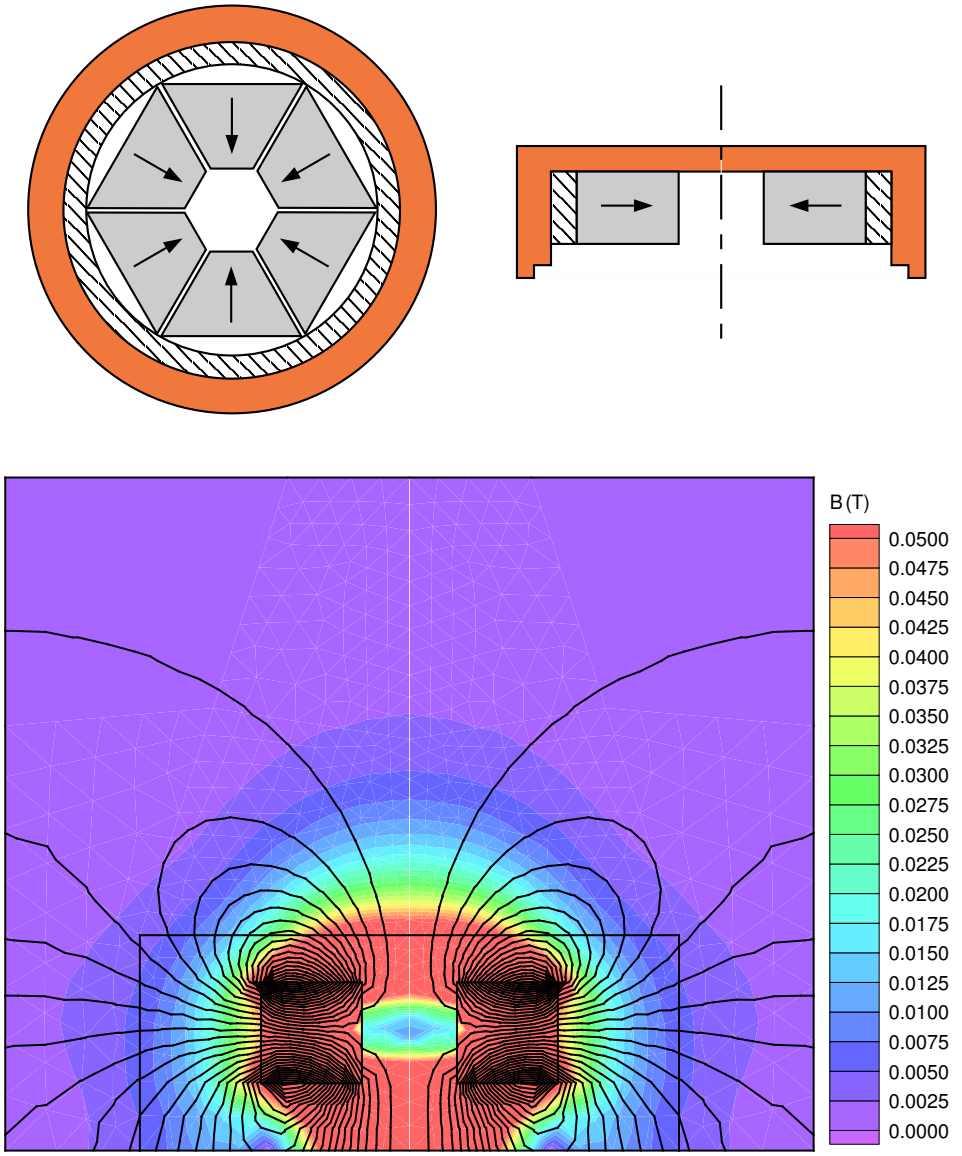
Obrázek 2.1: Použité typy terčů: a) plochý b) se zesíleným okrajem c) s přídržným kroužkem. Rozmístění příchytných šroubků - d). Čárkovaně vyznačen přibližný relativní rozměr erozní dráhy.

2.3 Magnetronové naprašování

Experimenty s naprašováním byly prováděny na plochých kruhových magnetronech o průměru elektrody 80 mm (Obr.2.2) s magnetickým polem jen málo nevyváženým. Většina experimentů využívala konstrukci magnetického obvodu s feritovými magnety s magnetickým polem u povrchu elektrody v erozní dráze (průměr cca 40 mm) přibližně $B_{||max} = 30$ mT (Obr. 2.3). Ve speciálnch případech (viz kapitola 2.5) byl použit magnetický obvod s neodymovými magnety s polem v erozní dráze (průměr cca 30 mm) přibližně $B_{||max} = 170$ mT. Měděná elektroda, ke které byly terče připevňovány, byla zevnitř chlazena protékající vodou. Elektroda byla uložena v zemněném nerezovém stínění, s mezerou 1 mm mezi stíněním a elektrodou pro zamezení vzniku parazitního výboje. V prezentovaných experimentech pracovaly magnetrony ve vysokofrekvenčním režimu (13,56 Mhz) za výkonu $0 - 200$ W (typicky $20 - 50$ W).



Obrázek 2.2: Schéma konstrukce magnetronů.

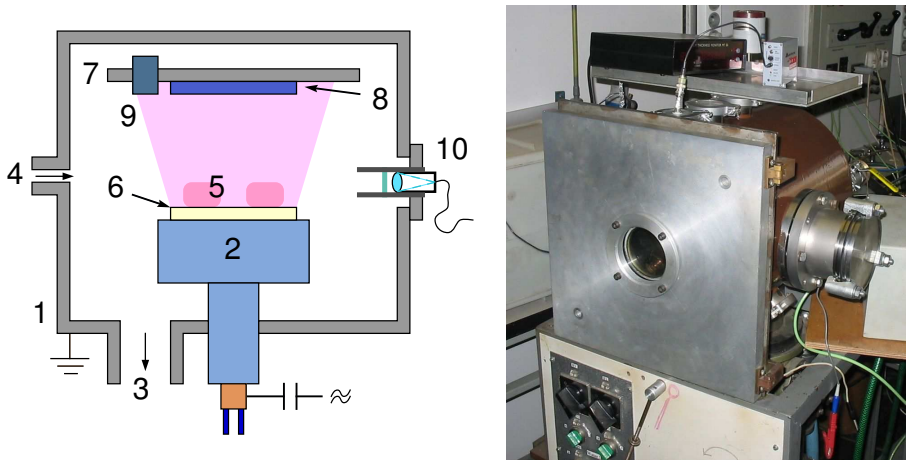


Obrázek 2.3: Schéma uspořádání magnetického obvodu a přibližný model magnetického pole magnetronu (varianta s feritovými magnety).

2.4 Obecná depoziční aparatura

Všechny aparatury, které jsem používal k experimentům na MFF UK sestávaly z válcové depoziční komory s objemem $40-50$ l, čerpacího systému (difuzní výměva předčerpávaná rotační olejovou vývěvou, mezní tlak systému $\leq 1.10^{-3}$ Pa), vnitřních elektrod (magnetron a zemněný držák vzorků) s vysokofrekvenčním zdrojem napětí (13,56 MHz) a regulovatelného přívodu pracovního plynu. Pracovním plynem byl obvykle argon při tlaku $2-5$ Pa a průtoku $5-40$ $\mathrm{cm}^3_{\mathrm{STP}}/\mathrm{min}$. Průtok netěsnostmi byl vždy bezpečně pod 1 % průtoku pracovního plynu.

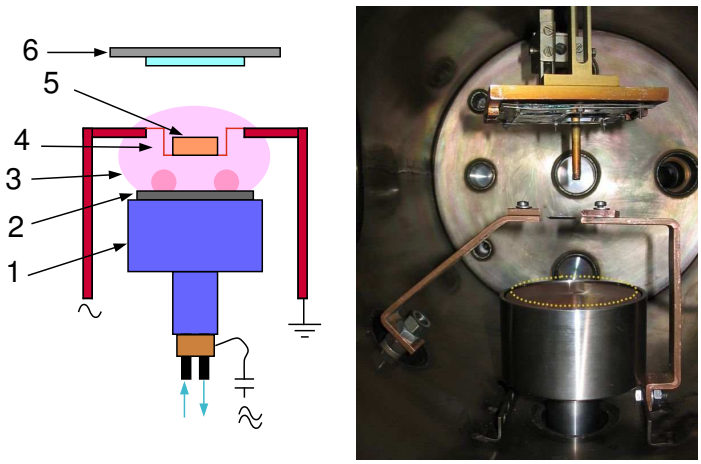
Základními diagnostikami, dostupnými v každé aparatuře, byly krystalový měřič tloušťky a optická emisní spektroskopie (Obr. 2.4).



Obrázek 2.4: Obecná depoziční aparatura:
Vlevo: 1 - vakuová komora, 2 - vodou chlazený magnetron, 3 - čerpání, 4 - přívod pracovního plynu, 5 - plazma, 6 - polymerní terč, 7 - držák vzorků, 8 - substráty, 9 - krystalový měřič tloušťky, 10 - adaptér pro optické vlákno
Vpravo: Foto depoziční aparatury

2.5 Napařování a plazmová polymerace z tepelně dekomponovaných terčů

V předchozích pracích při depozici plazmových polymerů RF naprašováním z polymerů [34, 68] bylo zjištěno, že při větších příkonech na magnetronu dochází ke značnému odpařování povrchové vrstvy polymerního terče. Bylo proto zkoumáno nanášení vrstev plazmovou polymerací produktů tepelné dekompozice polymerů [69].



Obrázek 2.5: Experimentální uspořádání pro napařování polymerů.
Vlevo: 1 - vodou chlazený magnetron, 2 - grafitový terč, 3 - plazma, 4 - vypařovadlo, 5 - polymer, 6 - substráty
Vpravo: Foto experimentálního uspořádání (bez grafitového terče, naznačen kresbou)

Vnitřní uspořádání aparatury pro tyto experimenty je znázorněno na Obr. 2.5. Je to modifikace klasického tepelného napařování. V molybdenovém vypařovadle byl umístěn kousek polymeru. Teplota vypařovadla byla měřena termočlánkem. Pod vypařovadlem byl magnetron se silným magnetickým polem ($B_{||max} = 170$ mT), který zde slouží jako obecný plazmový zdroj. Jako terč je použit grafit pro svůj poměrně malý rozprašovací koeficient a složení kompatibilní s polymerem. Při tlaku pracovního plynu (argon) 0,5 Pa bylo možno ještě udržet výboj na magnetronu. Při depozičním procesu bylo vypařovadlo zahřáto průchodem proudu na teplotu dostatečnou pro dekompozici polymeru a odpařování jeho fragmentů. Ty byly při průchodu plazmatem aktivovány a následně vytvářely vrstvu plazmového polymeru na substrátu. Depoziční rychlost byla měřena krystalovým měřičem tloušťky.

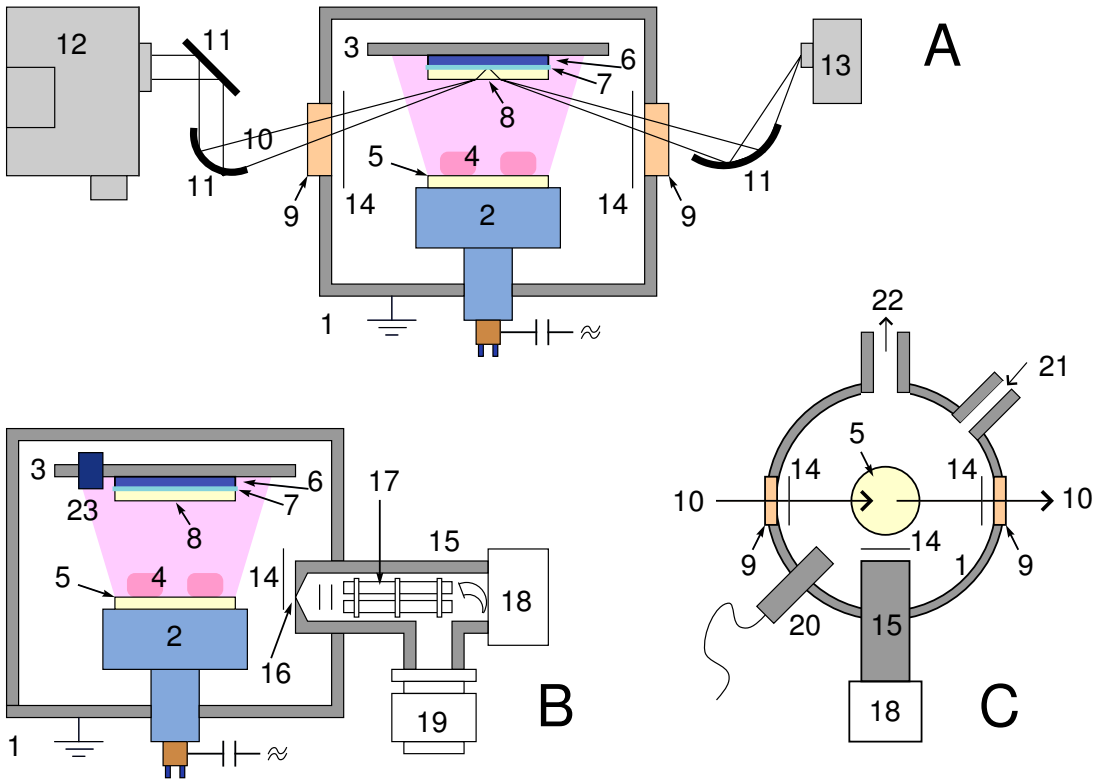
Bylo též možno sledovat optická emisní spektra plazmatu a pro některé experimenty byl k aparatuře připojen hmotnostní spektrometr (se vstupní aperturou 1 cm nad úrovní vypařovadla, cca 15 cm od něj).

2.6 Aparatura pro in-situ diagnostiky

Pro účely získání podrobnějších údajů o depozičním procesu byla vybudována aparatura umožňující použití několika in-situ diagnostických technik. Aparatura umožnovala přímo během depozičního procesu souběžné měření infračervených spekter rostoucí vrstvy metodou

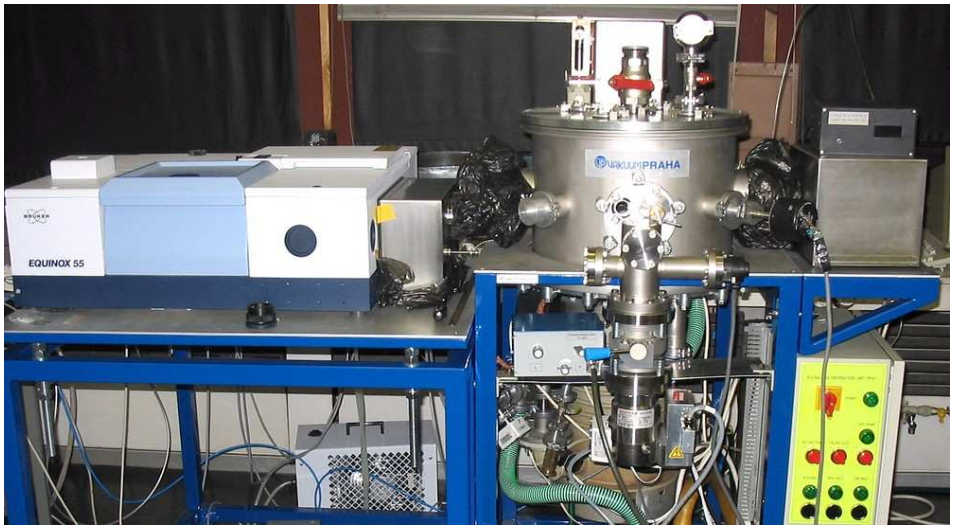
reflexní-absorpční spektroskopie (FTIR-RAS), složení neutrálního plynu v komoře hmotnostní spektrometrií (Obr. 2.9), UV/VIS emisní spektra z plazmatu pomocí optické spektroskopie a průběžnou kontrolu depoziční rychlosti pomocí 5 MHz krystalového měřiče tloušťky.

Schema aparatury je na Obr. 2.6 a celkový pohled na Obr. 2.7. Pohled shora na vniřní uspořádání je na Obr. 2.8.



Obrázek 2.6: Aparatura pro in-situ diagnostiky:
A) pohled zepředu B) pohled zboku C) pohled shora
1 - vakuová komora, 2 - vodou chlazený magnetron, 3 - držák vzorků, 4 - plazma, 5 - polymerní terč, 6 - substrát, 7 - odrazná vrstva, 8 - rostoucí film, 9 - KBr okénko, 10 - infračervený svazek, 11 - zrcátko, 12 - FTIR spektrometr (zdroj+interferometr), 13 - CMT detektor, 14 - klapka, 15 - komora hmotnostního spektrometru, 16 - vzorkovací otvor, 17 - kvadrupólový hmotnostní spektrometr, 18 - ovládání hmotnostního spektrometru, 19 - turbomolekulární výměva, 20 - adaptér pro optické vlákno, 21 - přívod pracovního plynu, 22 - čerpání, 23 - krystalový měřič tloušťky

Průměr vakuové depoziční komory byl 400 mm a výška 300 mm (objem 40 l). Čerpána byla difuzní výměvou (2000 l/s) předčerpávanou rotační olejovou výměvou. Pro snížení zpětného toku olejových par z výměv a toku zplodin z výboje do výměv byla mezi difuzní výměvu a ko-

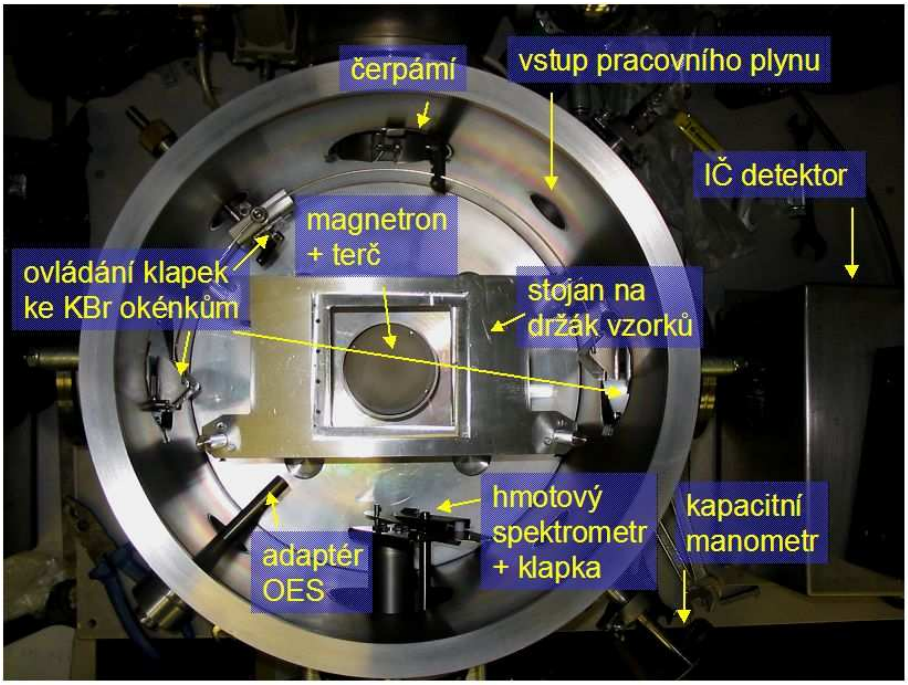


Obrázek 2.7: Celkový pohled na aparaturu.

moru umístěna vymrazovačka chlazená kapalným dusíkem. Mezní tlak aparatury byl přibližně 5.10^{-4} Pa, obvyklý pracovní tlak $2 - 5$ Pa. Mezní tlak byl kontrolován ionizační měrkou, pracovní tlak byl měřen kapacitním manometrem (MKS Baratron). Elektroda byla umístěna ze spodní strany, horní víko bylo možné odklopit. Substráty byly upevněny na stolek s nastavitelným sklonem, přibližně 75 mm nad elektrodou.

Hmotnostní spektrometr (Obr. 2.9) byl umístěn v diferenciálně čerpané komoře spojené s depoziční komorou přes uzavíratelnou aperturu o průměru 0,2 mm. Zvnějšku mechanicky ovládaná klapka s těsněním na apertuře umožňovala (kromě snížení kontaminace spektrometru) otevření aparatury bez zavzdušnění komory hmotnostního spektrometru. Vstupní apertura byla přibližně 30 mm nad úrovní plochy terče, 110 mm od jeho okraje, ionizační zdroj spektrometru byl přibližně 20 mm za aperturou. Komora spektrometru byla čerpána turbomolekulární výměvou předčerpávanou membránovou výměvou. Mezní tlak byl 5.10^{-6} Pa, pracovní tlak 5.10^{-5} Pa.

In-situ infračervená spektroskopie vrstev byla sestavena v reflexně absorpčním uspořádání. Svazek infračerveného záření z interferometru FTIR spektrometru byl vyveden ven a systémem zrcátek přes KBr okénko zfokusován do středu substrátu s reflexní vrstvou, kam dopadal přibližně pod úhlem 84° od kolmice. Držák vzorků bylo třeba mírně vychýlit, aby odražený svazek mohl být vně aparatury zaostřen na infračervený CMT detektor chlazený kapalným dusíkem. Protože materiály ve spektrometru i KBr okénka na aparatuře jsou hygroskopické a samy vodní páry ve vzduchu mají velkou infračervenou absorpci, bylo třeba veškerou cestu svazku mimo komoru vést suchým vzduchem. Optický systém byl až k okénkům v aparatuře



Obrázek 2.8: Pohled do aparatury shora.

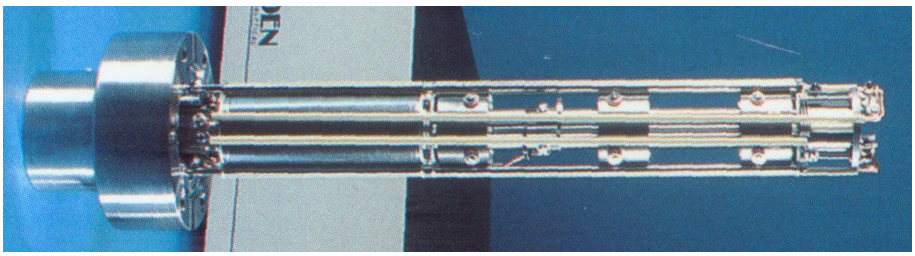
dostatečně těsně zakrytován a profukován vzduchem zbaveným vlhkosti (komerční sušička připojená na rozvod tlakového vzduchu s několikastupňovou filtrací). Klapky, které zabraňovaly nadbytečné kontaminaci KBr okének, naznačené ve schematu (Obr. 2.6), byly ovládané zvenku společným převodovým mechanismem. Uspořádání umožňovalo změřit uspokojivě in-situ spektrum vrstvy (již od několika nm tloušťky) během necelé jedné minuty.

Optická emisní spektra plazmatu bylo možné snímat přes optické vlákno umístěné za křemenným okénkem zhruba v rovině nejintenzivnější části výboje.

Senzor krystalového měřiče tloušťky byl umístěn vedle držáku vzorků a sloužil tak jako relativní indikátor depoziční rychlosti.

Zdrojem RF (13.56 MHz) výkonu byl zpočátku generátor ENI ACG-6B, později Dressler Cesar 136, v obou případech připojený k elektrodě přes impedanční přizpůsobovací člen.

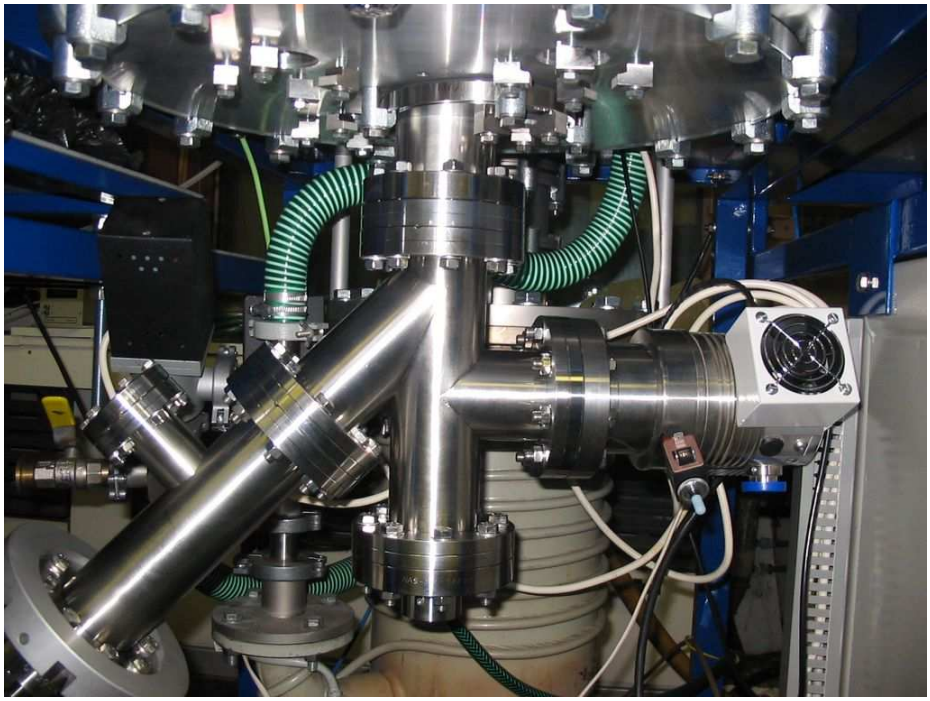
Pracovní plyn byl do komory připouštěn jehlovým ventilem.



Obrázek 2.9: Kvadrupólový hmotnostní spektrometr Hiden HAL 301 RC.

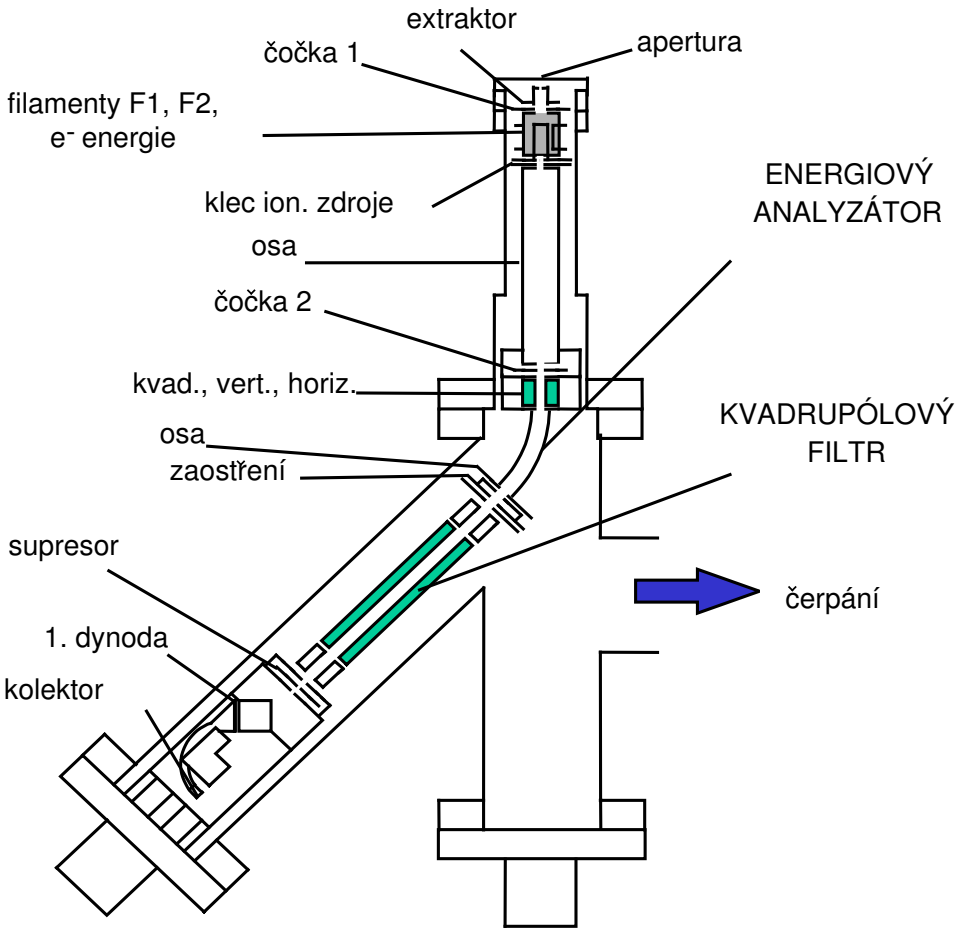
2.7 Rozšíření aparatury pro in-situ diagnostiky

V současné době probíhá přestavba aparatury pro in-situ diagnostiku. Byl zakoupen hmotnostní spektrometr s analyzátorem energií iontů Hiden EQP (Obr. 2.10, 2.11). Pro rychlejší a přesnější analýzy složení vrstev byla zakoupena aparatura pro rentgenovou fotoelektronovou spektroskopii (XPS) Specs Phoibos 100 (Obr. 2.12).



Obrázek 2.10: Hmotnostní spektrometr s analyzátorem energií iontů Hiden EQP, foto po připojení k aparatuře.

Pro značné rozměry a hmotnost nového hmotnostního spektrometru bylo třeba zcela změnit vnitřní uspořádání aparatury, hmotnostní spektrometr je nyní umístěn zespodu, se vstupní aperturou blízko vzorkové roviny přibližně pod erozní drahou magnetronu, aby bylo možno analyzovat kromě neutrálního plynu také ionty dopadající z plazmatu. Elektroda je umístěna shora (Obr. 2.14). Kromě úprav stávajících technik (FTIR-RAS, optická emisní spektroskopie, krystalový měřič tloušťky), bude značným vylepšením možnost přenosu vzorku vrstev do XPS aparatury bez přerušení vakua. Značnou nevýhodou předchozí verze aparatury byla nutnost otvírat aparaturu při vkládání vzorků, daná zejména nároky na přesnost umístění vzorků pro in-situ FTIR-RAS. Nový systém bude umožňovat vkládání vzorky bez přerušení vakua v depoziční komoře. Není vyloučeno pozdější přestavění elektrodového systému tak, že hmotnostní spektometr bude mít vstupní aperturu přímo v elektrodě v rovině terče, zakoupená varianta Hiden EQP to umožňuje.



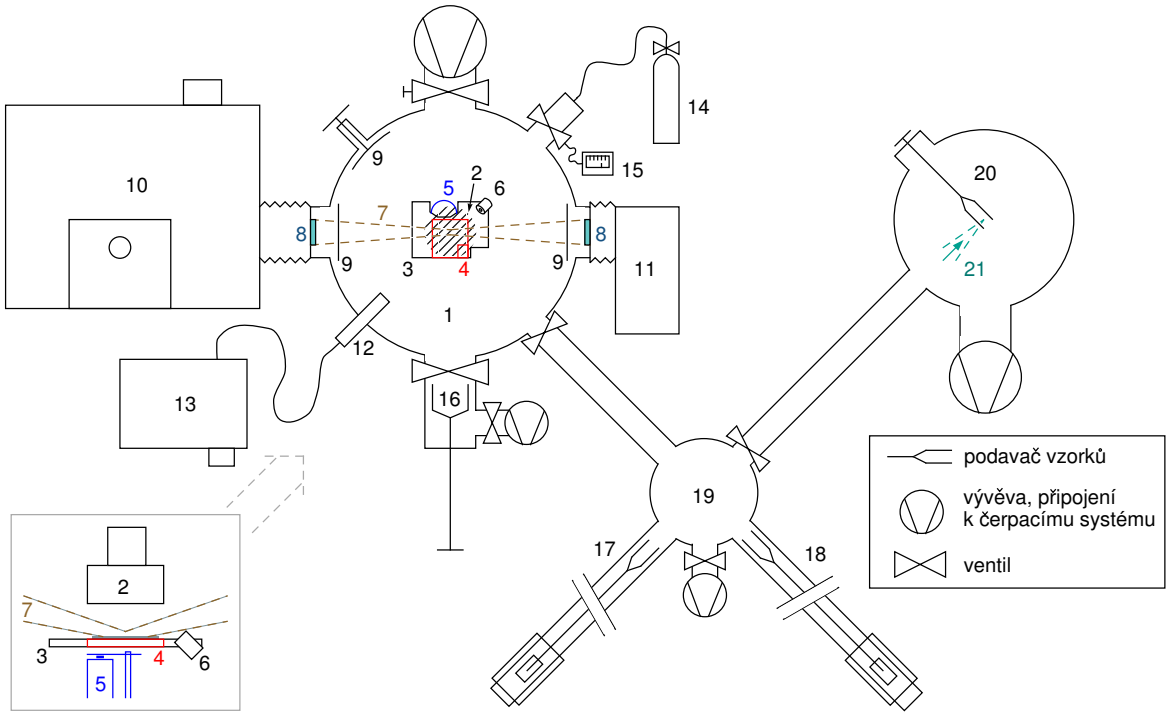
Obrázek 2.11: Hmotnostní spektrometr s analyzátorem energií iontů Hiden EQP, schéma.

V současné době je z nových diagnostických technik uvedena do provozu hmotnostní spektrometrie iontů (nový systém uzavírání vstupní apertury spektrometru se sníženým zdvihem je na Obr. 2.13) a ex-situ měření pomocí XPS. Přestavění optické dráhy pro infračervenou spektroskopii, systém vkládání vzorků a přenos vzorků z reaktoru do XPS komory je ve stavbě.

Tato aparatura bude využívána i k úlohám specializovaných experimentálních cvičení pří výuce studentů [70].

Obrázek 2.12: XPS aparatura Specs Phoibos 100.

Obrázek 2.13: Uzavírací systém hmotnostního spektrometru Hiden EQP.



Obrázek 2.14: Celkové schéma aparatury (plán). Shora, ve výřezu centrální část depoziční aparatury zboku.

1 - depoziční komora, 2 - magnetron (v pohledu shora průmět elektrody naznačen šrafováním), 3 - držák destičky se vzorky, 4 - destička se vzorky (naznačena oddělitelná část pro XPS), 5 - hmotnostní spektrometr s uzavírací klapkou, 6 - krystalový měřič tloušťky, 7 - svazek infračerveného záření, 8 - KBr okénka, 9 - klapky pro KBr okénka s ovládáním, 10 - Fourierovský infračervený spektrometr, 11 - externí infračervený detektor, 12 - adaptér pro optické vlákno, 13 - optický spektrometr, 14 - bomba s pracovním plynem, 15 - regulátor průtoku (flow-controller), 16 - komora pro vkládání vzorků, 17 - podavač do XPS, 18 - podavač z depoziční komory, 19 - komora pro předávání vzorků a vkládání ex-situ vzorků, 20 - komora XPS, 21 - svazek rentgenového záření

2.8 Detaily experimentálních metod, způsoby zpracování dat

Pokud nebude v textu k jednotlivým sériím výsledků specifikováno jinak, byly experimentální a diagnostické techniky použity následujícími způsoby:

2.8.1 Infračervená ex-situ spektroskopie

Referenční spektrum bylo vždy získáno před měřením na substrátu připraveném ve stejné sérii jako substráty, na kterých byly měřené vrstvy. Protože vzhled spektra závisí na teplotě ve vzorkovém prostoru a na množství CO_2 a zejména vodní páry ve vzduchu (vzorkový prostor je profukován suchým vzduchem, ale není dokonale těsný) byla spektra referenční a spektra vzorků snímána v rozmezí pokud možno nejvýše několika desítek minut, aby měření nebylo ovlivněno změnami atmosférických podmínek. Spektra byla po uzavření vzorkového prostoru snímána vždy dvakrát za sebou. Druhé spektrum bylo poděleno spektrem referenčním, čímž bylo získáno transmisní spektrum (resp. spektrum transmisnímu spektru velice blízké). První spektrum bylo poděleno spektrem druhým, čímž bylo získáno transmisní spektrum vodních par za dané teploty (dané rozdílem obsahu vodních par ve vzorkovém prostoru po uzavření a po profukování suchým vzduchem po dobu měření prvního spektra). Obě takto získaná spektra byla převedena na absorbční spektra a spektrum vody bylo odečteno (v násobku blízkém 1). Zbývající artefakty (spektrum CO_2, ohyb pozadí) byly odstraněny ručně. Výsledné spektrum může být uváděno buď v absorbanci nebo převedeno na transmitanci. Osa x je směrována ve smyslu rostoucí vlnové délky záření čili klesajícího vlnočtu.

Pokud není uvedeno jinak, jsou prezentována spektra ex-situ.

2.8.2 Krystalový měřič tloušťky

Krystalový měřič tloušťky vrstev dává jako přímý údaj jen změnu frekvence krystalu, v jistém rozmezí přímo úměrnou celkové hmotnosti vrstvy na krystalu, která je při předpokladu homogenity vrstvy úměrná její tloušťce. Konstanta úměrnosti je jiná pro každý krystal a z prostorových důvodů nebylo obvykle možné umístit senzor s krystalem do místa se stejnou depoziční rychlostí, jaká byla v místě upevnění vzorků. Proto bylo měření časového průběhu růstu tlouštky vrstvy (a depoziční rychlosti) jen relativní. Tento údaj však bylo možné nakalibrovat na tloušťku vrstvy na vzorku a tím získat reálný časový průběh růstu tloušťky vrstvy. Citlivost krystalu se v našem případě pohybovala okolo $2 - 5$ Hz/nm.

2.8.3 Mikroskopie atomových sil

Všechny vzorky byly měřeny v bezkontaktním režimu. Scany byly dělány v rozměrech 20×20 μm, 5×5 μm a 1×1 μm. Z posledního jmenovaného byla určována drsnost vzorku.

2.8.4 Statický kontaktní úhel vody

Objem kapek destilované vody byl přibližně 15 μl. Fotografie kapky byla pořízena do jedné sekundy po konktaktu kapaliny se vzorkem a následně zpracována na počítači. Oprava kontaktního úhlu na drsnost nebyla používána, u většiny vrstev byla drsnost z hlediska vlivu na konktakní úhel zanedbatelná. U vrstev s vyšší drsností byl horizontální rozměr nerovností tak velký, že efektivní povrch vrstev nebyl příliš zvýšen.

2.8.5 Optická emisní spektroskopie

Vstupní štěrbina byla otevřena nejvíce, jak jen to bylo možné bez vlivu na výsledné rozlišení spekter. Spektra byla snímána s různým nastavením zisku na fotonásobiči tak, aby bylo vždy k dispozici jak spektrum bez vlivu saturace fotonásobiče u intenzivnějších čar, tak spektrum snímané s maximální citlivostí. Obvykle byla snímána spektra v rozsazích 200 – 400 nm, 400 – 600 nm a 600 – 800 nm. Rozsah 200 – 400 nm se ukázal jako nejužitečnější.

2.8.6 Hmotnostní spektrometrie

Pokud není v textu uvedeno jinak, nejsou hmotnostní spektra nijak upravována odečtením pozadí změřeného před experimentem. V případech, kdy byl signál oproti pozadí málo výrazný, je uvedeno i spektrum pozadí. Protože i v případě hmotnostní spektrometrie neutrálního plynu je plyn před vstupem do analyzátoru zionizován, jsou označení detekovaných fragmentů psána ve formě XY^+. Ve spektrech se však mohou objevit i příspěvky iontů z plazmatu, reálně se jedná o iont Ar^+. Spektra jsou většinou prezentována v semilogaritmické škále.

2.8.7 Zacházení s podložkami a vzorky před a po depozici

Podložky před depozicí nebyly nijak speciálně čištěny, pouze byly proudem vzduchu zbaveny prachu. Výjimku tvoří vzorky skla, které byly zpočátku myty ethanolem. Později byla i u nich přijata praxe brát je tak, jak jsou očištěny výrobcem, aniž by se to projevilo na vlastnostech vrstev.

Protože ve vrstvě je životnost nezreagovaných radikálů, které mohou způsobit velmi rychlou oxidaci při vystavení vrstvy na vzduch, přibližně půl hodiny [71], byly vzorky po depozici ponechány ve vakuu (řádu $10^{-2} - 10^{-3}$ Pa) nejméně po tuto dobu a až následně vytaženy z aparatury na vzduch. Vzorky byly skladovány za běžných pokojových podmínek (tlak 10^5 Pa, teplota $20 - 27°$C, relativní vlhkost $40 - 70\%$).

2.9 Tabulky vybraných spektrálních čar a pásů pro OES a vibrací FTIR

K interpretaci výsledků získaných pomocí OES a FTIR jsem užil dat z literatury, která jsou uvedena v následujících tabulkách.

Tabulka 2.1: Vybrané atomární čáry a molekulové pásy, vyskytující se (jistě nebo pravděpodobně) v naměřených optických emisních spektrech mezi 200 – 440 nm. Identifikace a značení podle [72, 73, 74].

Zdroj	Přechod	Jméno systému	Pozice hlavních čar n. hlav pásů [nm]
Ar	Ar I		360,6 364,9 377, 0 **383,4** 394,8 394,9 **404,4** **415,9** **416,4** 418,1 **419,1** **419,8** **420,1** **425,9** **426,6** **427,2** **430,0** **433,3** 434,5
OH	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	306,4 nm systém	281,3 281,6 283,1 289,3 **306,4** **308,8**
CO	$b^3\Sigma - a^3\Pi$	Třetí pozitivní systém	**283,1** **297,3** 313,4 329,8 349,3 369,9
	$b^3\Sigma - a^3\Pi$	5B pásy	**266,5** 361,3 382,5
	$a^3\Pi - X^1\Sigma$	Cameronovy pásy	206,5 **216,1** 226,5 239,5
	$a'^3\Sigma - a^3\Pi$	Tripletní pásy	403,6 418,3
N_2	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	Druhý pozitivní systém	281,4 282,0 295,3 296,2 **297,7** 310,4 311,7 313,6 **315,9** 326,8 328,5 330,9 333,9 **337,1** 344,6 346,9 350,0 353,7 **357,7** 364,2 367,2 371,0 375,5 **380,5** 385,8 389,5 394,3 399,8 **405,9** 409,5 414,2 420,0 427,0 **434,4** 435,5
CN	$B^2\Sigma - X^2\Sigma$	Fialový systém	359,0 385,2 386,0 387,0 **388,3**
CH	$A^2\Delta - X^2\Pi$	430,0 nm systém	**431,2**
	$B^2\Sigma - X^2\Pi$	390,0 nm systém	387,1 388,3
	$C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	314,3 nm systém	**315,6**
C_3H_3		Difuzní pásy 290,0-345,0 nm	**332,2**
NO	$B^2\Pi - X^2\Pi$	β systém	**357,0** **358,0** 378,8 380,2
NH	$A^3\Pi - X^3\Sigma^-$	336,0 nm systém	**336,8** 336,2
N_2O^+	$^2\Sigma - ^2\Pi$		**370,4** 355,2
CO_2^+	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	288,3 a 289,6 nm systém	**289,6**

Tabulka 2.2: Vybrané absorpční pásy chemických vazeb a skupin v infračervených spektrech zkoumaných polymerních vrstev v oblasti $4000 - 1000$ cm^{-1}. Identifikace podle [52, 54, 74, 75, 76, 55].

vlnočet [cm^{-1}]	vazba skupina	vibrace	výskyt poznámka
3600-2500	**O – H**	valenční	vodíkové můstky
3500-3050	**N – H**	valenční	vodíkové můstky
3100-3000	C – H	valenční	aromatické a nenasycené sloučeniny
2962	**CH_3**	asym. valenční	nasycené uhlovodíky
2926	**CH_2**	asym. valenční	nasycené uhlovodíky
2890	C – H	valenční	nasycené uhlovodíky; slabá
2872	**CH_3**	sym. valenční	nasycené uhlovodíky
2853	**CH_2**	sym. valenční	nasycené uhlovodíky
2260-2190	$C \equiv C$	valenční	dialkylacetyleny
2250-2225	$C \equiv N$	valenční	nitril
2183-2150	$-N\overset{+}{\equiv} C^-$	valenční	isokyanidy
2250-2050	$C \equiv O$	valenční	plyn
2150	$C = C = O$	asym. valenční	keteny
2140-2100	$C \equiv C$	valenční	monoalkylacetyleny
1820-1650	**C = O**	valenční	karbonyl
1780	C = O	valenční (Imid I)	imidy
1730	C = O	valenční (Imid I)	imidy
1680-1650	**C = C**	valenční	nenasycené uhlovodíky
1680-1630	**C = N**	valenční	iminy
1640-1560	NH_2	deformační	primární aminy
1650-1550	**NH**	deformační	sekundární aminy
1610-1590	aromatický kruh	vibrace kruhu	aromatické sloučeniny
1500-1480	aromatický kruh	vibrace kruhu	aromatické sloučeniny
1470-1420	CH_3	asym. deformační	alkylbenzenové deriváty
1467	**CH_2**	deformační nůžkové	nasycené uhlovodíky
1460	**CH_2**	asym. deformační	nasycené uhlovodíky
1400-1340	–O – H	deformační	alkoholy apod.
1390-1380	C – N	valenční (Imid II)	imidy
1380-1375	**CH_3**	sym. deformační	nasycené uhlovodíky
1360-1330	C – H	deformační	větvěné uhlovodíky
1350-1040	uhlovodíkový řetězec	skeletové	lineární řetězce
1310-1175	CH_2	kroutivé a kolébavé	nasycené uhlovodíky
1280-1070	C – O – C	asym. valenční	estery, laktony apod.
1266-700	aromatický kruh	„dýchací“	aromatické sloučeniny
1205-1125	C – OH	valenční	alifatické alkoholy apod.
1141-1132	CH_3	deformační kolébavé	alifatické uhlovodíky
1075-1020	C – O – C	sym. valenční	aromatické a nenasycené sloučeniny
1050	C – OH	valenční	nenasycené alkoholy apod.

Kapitola 3

Výsledky a diskuse

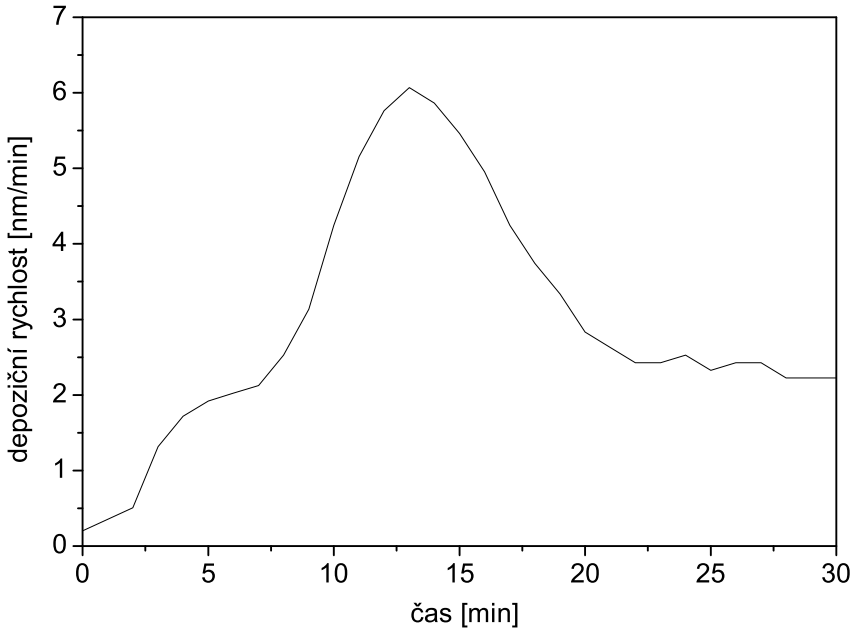
3.1 LDPE a PIB naprašování

Pokusy s naprašováním uhlovodíkových polymerů jako je polyethylen a polypropylem se datují do 70. let minulého století [43]. Zejména v posledních době je jim opět věnována zvýšená pozornost [33, 32, 34, 35, 36].

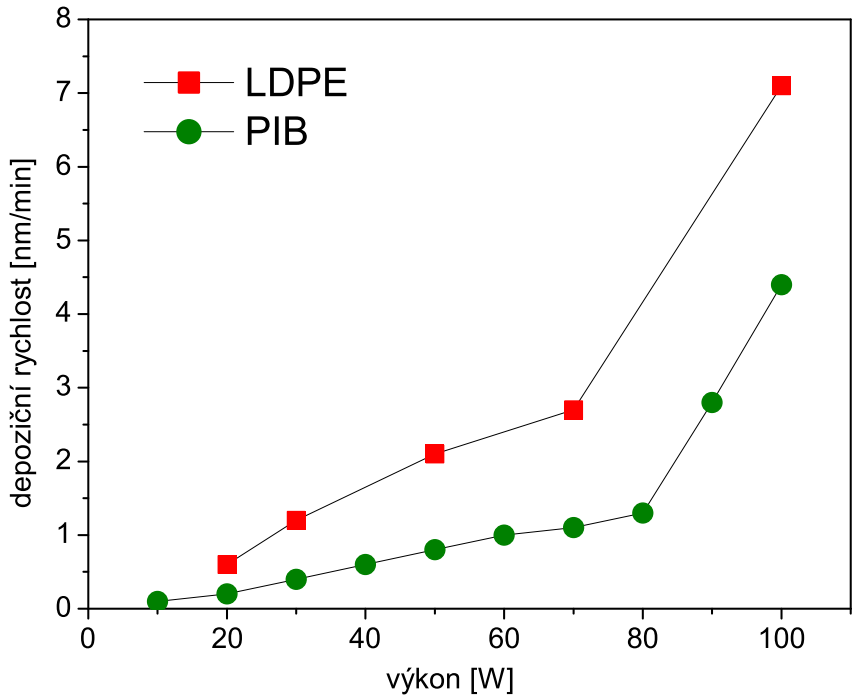
Při experimentech přímo předcházejících tuto práci při naprašování polyethylenu bylo zjištěno, že za vyšších výkonů může docházet k povrchovému ohřevu terče a jeho částečnému odpařování [34]. To mělo značný vliv na depoziční rychlost a fyzikální i chemickou strukturu připravených vrstev. Pro další sledování těchto efektů bylo studováno naprašování nízkohustotního polyethylenu (LDPE, $(-CH_2-CH_2-)_n$) a polyisobutylenu (PIB, $(-CH_2-C(CH_3)_2-)_n$). Tyto materiály byly vybrány, protože bylo předpokládáno, že by se u nich mohly tyto efekty projevit ještě výrazněji než u polyethylenu. Výsledky těchto experimentů byly publikovány v [68]. Použitými počátečními materiály byly LDPE (Aldrich 42,802-7) ve formě granulí (průměr 5 mm, tloušťka 2,5 mm) a PIB (Aldrich 181455) ve formě pružného bloku.

3.1.1 Depoziční podmínky

Vzdálenost substrátů od magnetronu byla 40 mm. Pracovním plynem byl argon za tlaku 5 Pa a průtoku 33 cm^3_{STP}/min. Příkon do magnetronu byl $15-100$ W (Dressler Cesar 136) a samopředpětí $170-550$ V.



Obrázek 3.1: Časový průběh depoziční rychlosti PIB (výkon 50 W, Ar 5 Pa).



Obrázek 3.2: Závislost depoziční rychlosti na RF výkonu pro PIB (Ar 5 Pa, skládaný terč) a LDPE (Ar 5 Pa, sypané granule)

3.1.2 Úvodní experimenty

První experimenty byly provedeny na neupravovaných materiálech. V případě polyisobutylenu byly do přídržného kroužku na povrch magnetronu vyskládány ploché bločky tloušťky $5 - 8$ mm (přesně mechanicky opracovat pružný a houževnatý polymer nebylo možné). V případě LDPE byla do přídržného kroužku nasypána vrstva granulí do výšky $4 - 6$ mm.

Na Obr. 3.1 je časová závislost depoziční rychlosti polyisobutylenu. Její nárůst je možné připsat postupnému ohřevu povrchové vrstvy terče plazmatem. Její pokles a následné plato je známkou vzniku pozměněné vrstvičky na povrchu terče, která už obsahuje menší množství snadno odprašovatelných polymerních fragmentů a zůstávají pevněji vázané řetězce, odprašováním ochuzené o vodík (karbonizace terče). Podobné efekty již byly pozorovány například při naprašování teflonu [77].

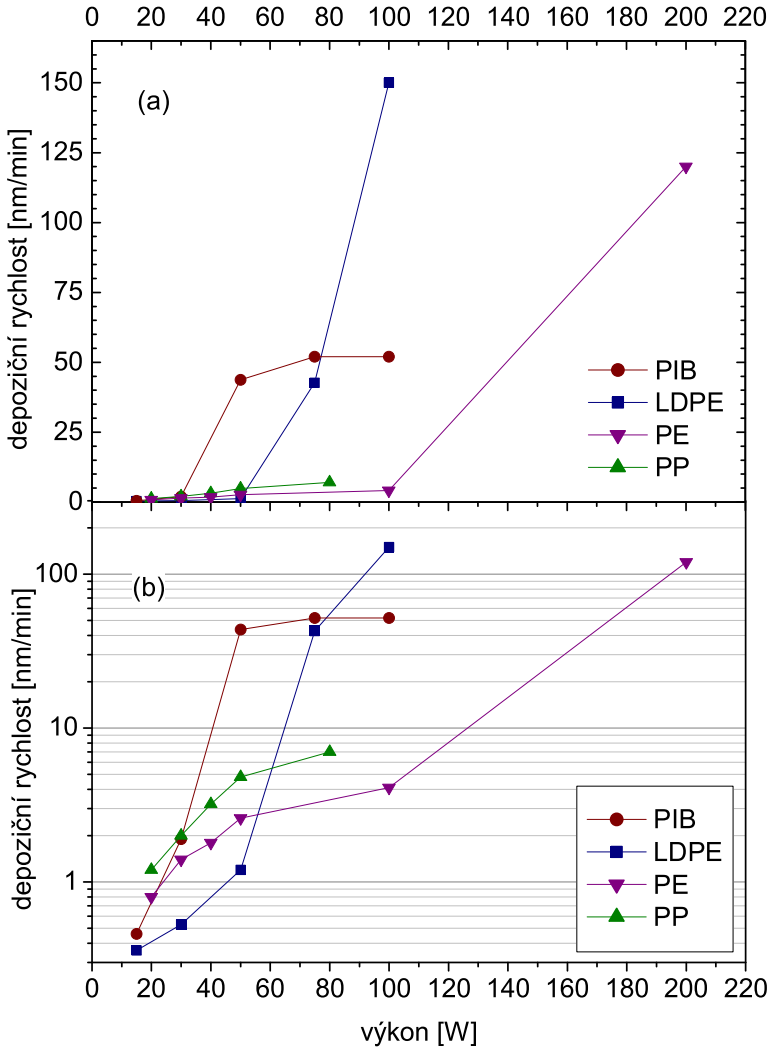
Depoziční rychlosti PIB i LDPE jsou na Obr. 3.2. Je zřejmý výrazný nárůst depoziční rychlosti při vyšších výkonech na magnetronu.

3.1.3 Příprava terčů

Pro účely studia magnetronového naprašování těchto polymerů za podmínek srovnatelných s ostatními experimenty bylo třeba vyrobit ploché terče připevnitelné k elektrodě magnetronu, což bylo provedeno díky laskavé spolupráci Ing. Antonína Kuty, CSc z Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Oba materiály byly částečně namlety a lisovány za tepla (tlak cca 2 MPa, teplota 110 °C u LDPE, 90 °C u PIB) do podoby desek (tloušťka 3 mm u LDPE, 2 mm u PIB). Protože PIB je velmi měkký a LDPE měl tendenci se kroutit, terče bylo třeba k magnetronu připevnit na okraji kroužkem z polypropylenu (mimo erozní dráhu magnetronu, viz Obr. 2.1). Polypropylen je podstatně tvrdší a přitom by případná malá příměs jeho fragmentů neměla zásadně ovlivnit proces naprašování.

3.1.4 Depoziční rychlost v závislosti na výkonu

Oba materiály vykazovaly kvalitativně podobný průběh závislosti depoziční rychlosti na příkonu do magnetronu. Jakmile příkon přesáhl určitou hranici (přibližně 30 W pro PIB a 50 W pro LDPE) depoziční rychlost velmi (řádově) stoupla. Lze to připsat ohřevu zejména povrchové vrstvy terče [77]. Závislosti jsou uvedeny v Obr. 3.3, pro srovnání jsou uvedeny i závislosti získané na polypropylenu (PP) a vysokohustotním polyethylenu (PE).



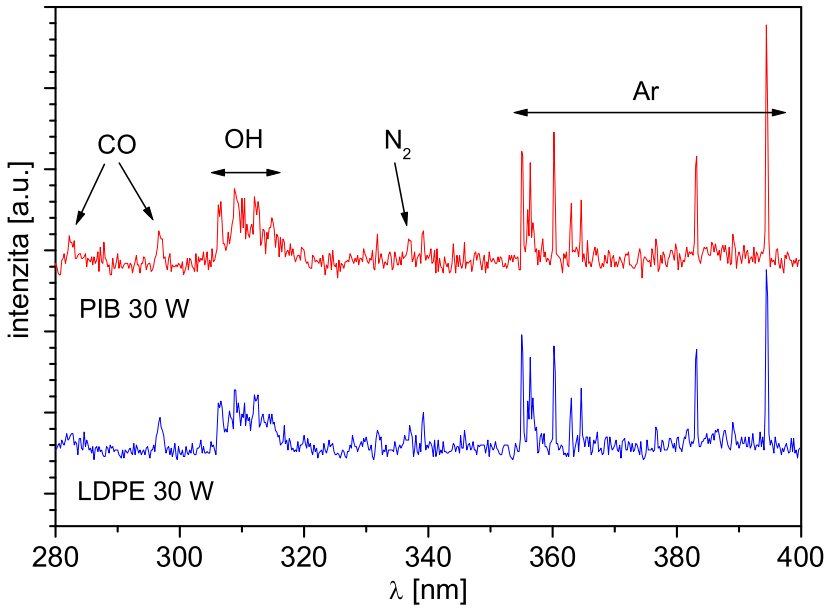
Obrázek 3.3: Závislost depoziční rychlosti na RF výkonu pro PIB (Ar 5 Pa, tloušťka terče 2 mm), LDPE (Ar 5 Pa, tloušťka terče 3 mm), PE (Ar 4 Pa, tloušťka terče 2.5 mm) a PP(Ar 5 Pa, tloušťka terče 1.5 mm). Předchozí experimenty s PE a PP byly prováděny v mírně odlišném experimentálním uspořádání. a) lineární měřítko b) semilogaritmické měřítko.

Celková tloušťka vrstev se pohybovala od 40 nm u vrstev připravených za malého výkonu po 1 μm u vrstev připravených za velkého výkonu.

3.1.5 Optická emisní spektroskopie

V optických emisních spektrech plazmatu při naprašování PIB a LDPE nebylo dostupnou technikou zjištěno mnoho fragmentů, které by mohly pocházet z terče. Spektra při naprašování PIB a LDPE jsou si velmi podobná (Obr. 3.4). Kromě čar argonu jako pracovního plynu byly ještě zjištěny pás OH u 306 nm, pásy CO mezi 280 – 300 nm a pravděpodoně velmi slabý pás N_2

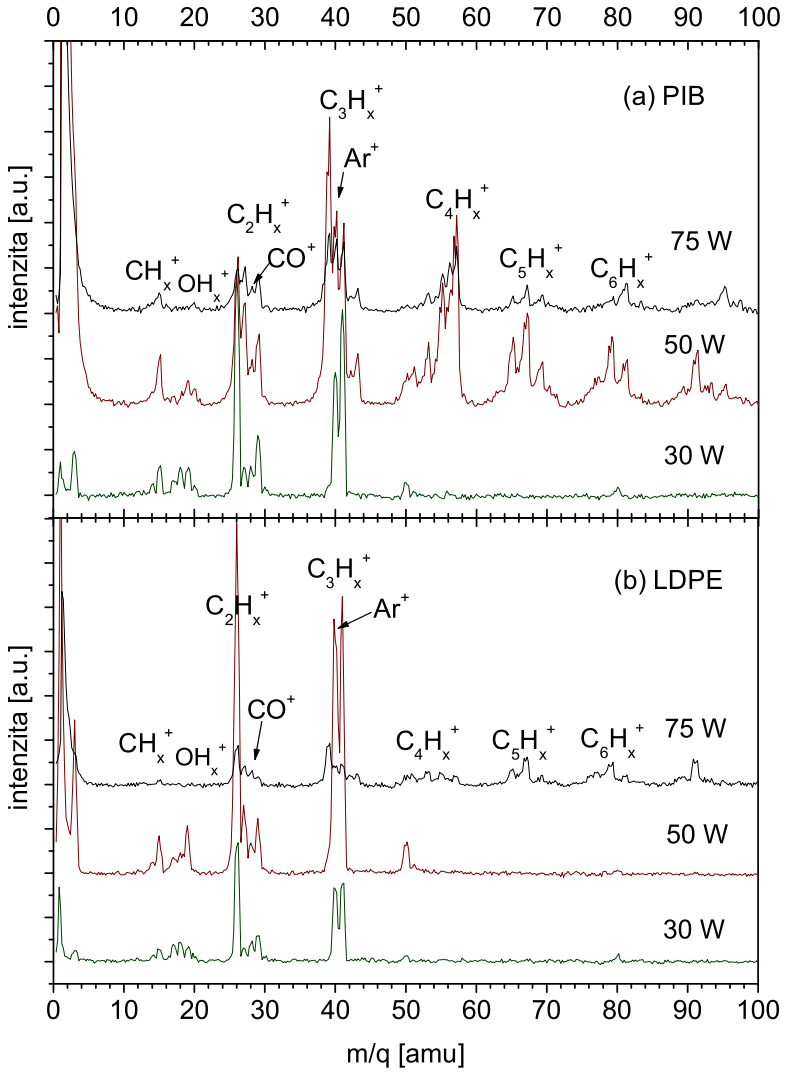
na 337 nm. Signál OH pochází pravděpodobně z vody vázané a absorbované v polymerním terči [36] a na stěnách aparatury. Kyslík zřejmě opět pocházející z této vody tvoří při reakcích s uhlovodíkovými fragmenty CO. Pás příslušející pravděpodobně N_2 byl v optických spektrech jedinou stopou zbytkových plynů v aparatuře. Signál fragmentů C_xH_y byl pravděpodobně pod hladinou šumu.



Obrázek 3.4: Optická emisní spektra plazmatu při naprašováni PIB a LDPE.

3.1.6 Hmotnostní spektrometrie

V hmotnostních spektrech neutrálního plynu v plazmatu při naprašování PIB a LDPE dominují (kromě píků pracovního plynu) uhlovodíky $C_xH_y^+$. Nezanedbatelný signál dávají také H_2O^+ a CO^+ (Obr. 3.5). Při zvyšování výkonu po překročení jeho určité hodnoty (30 W pro PIB a 50 W pro LDPE) nastaly v hmotnostních spektrech jasné změny. Množsví lehkých uhlovodíkových fragmentů pokleslo, stoupl však podíl těžších fragmentů $m/q > 50$ amu. To velmi dobře odpovídá představě o „odpařování“povrchové vrstvy polymerního terče.

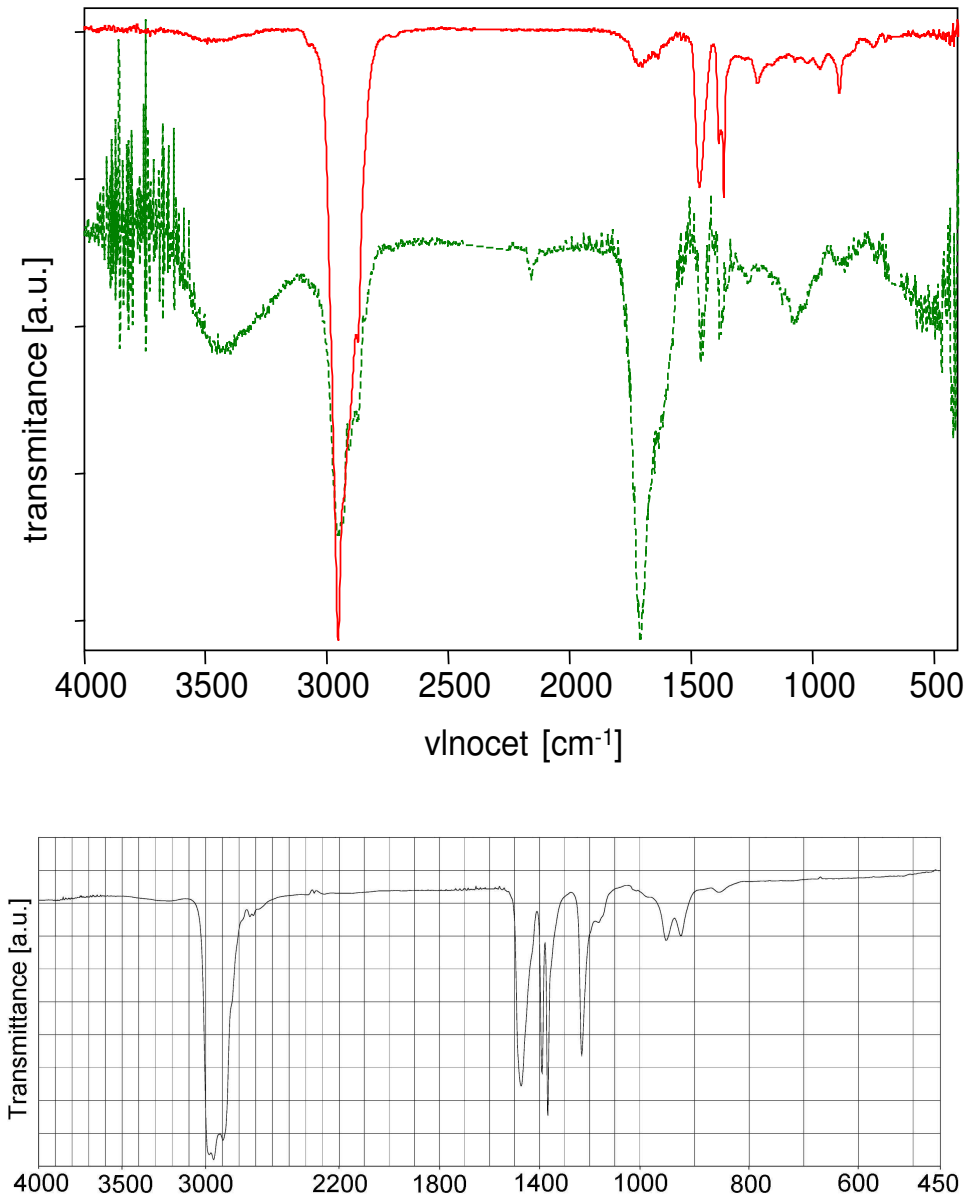


Obrázek 3.5: Hmotnostní spektra neutrálního plynu při magnetronovém naprašování. a) PIB terč, Ar 5 Pa b) LDPE terč, Ar 5 Pa.

3.1.7 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie připravených vrstev ukázala zásadní rozdíly v molekulární struktuře vrstev připravených za malých a velkých výkonů, a to jak u PIB, tak u LDPE (Obr. 3.6, Obr. 3.7).

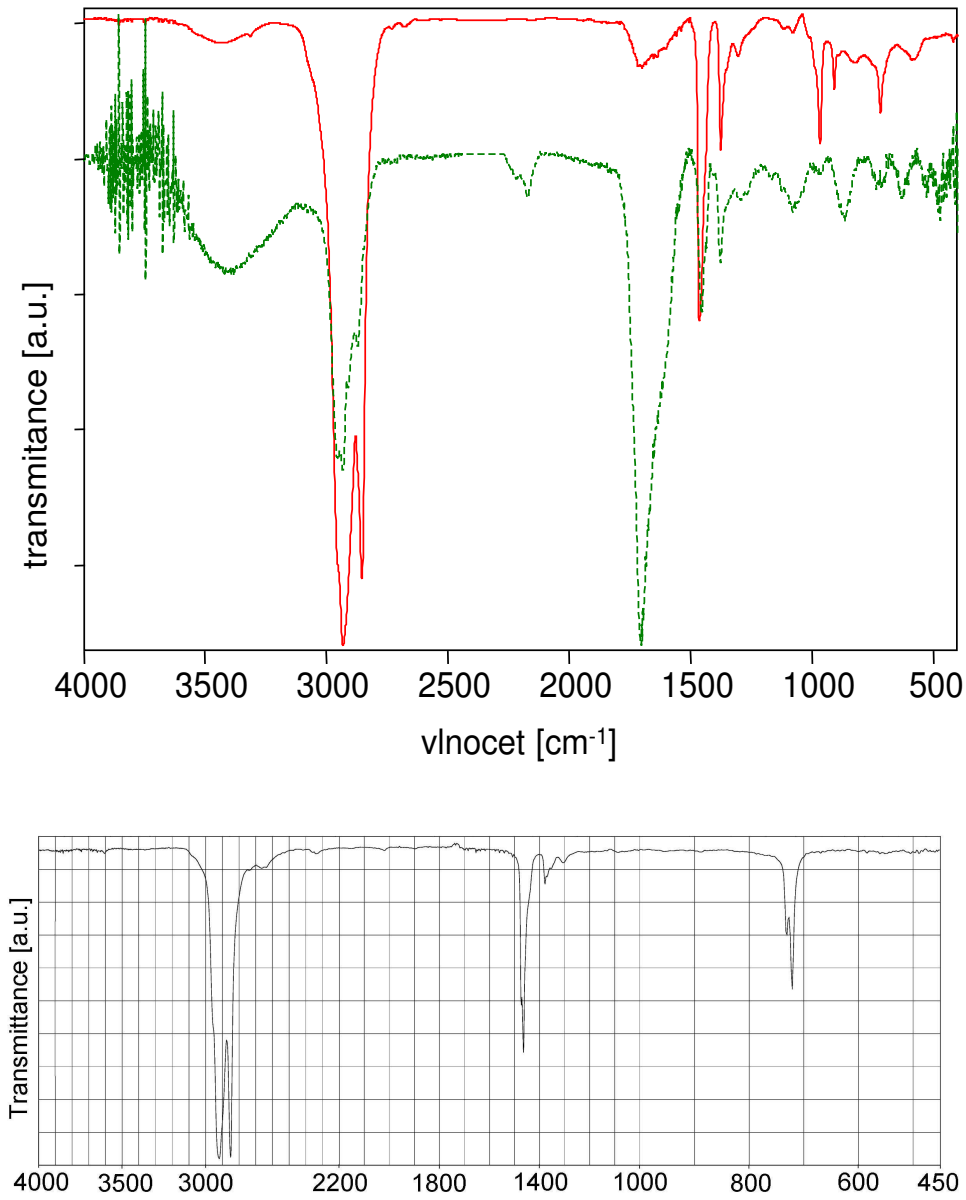
Spektra vrstev připravených za malých výkonů se jen málo podobají spektrům původního materiálu a ukazují na značné přeuspořádání a fragmentaci materiálu, jak je obvyklé při naprašování organických C:H vrstev. Obsahují značné množství OH skupin (valenční vibrace kolem 3400 cm^{-1}) a $C = O$ vazeb (valenční vibrace u 1700 cm^{-1}). Vyšší přeuspořádání naznačují pásy nepřítomné v původních materiálech: valenční vibrace $C \equiv C$ ($2250 - 2150$ cm^{-1}), valenční vibrace $C = C$ (kolem 1650 cm^{-1}, překrývá se s $C = O$ vazbami).



Obrázek 3.6: nahoře: Infračervená spektra vrstev připravených naprašováním PIB (čárkovaná čára - 15 W, plná čára - 100 W)
dole: referenční spektrum polyisobutylenu

Ve spektrech mohou být přitomny i jisté příspěvky od vazeb s dusíkem (srov. XPS). Také oblast charakteristických vibrací (< 1300 cm^{-1}) ve vrstvách je naprosto nepodobná charakteristickým vibracím v původních polymerech. Ani poměry intenzit signálu CH_2 a CH_3 vazeb (valenční vibrace $3000 - 2800$ cm^{-1}, deformační vibrace 1380 cm^{-1} a 1450 cm^{-1}) neodpovídají.

Naproti tomu spektra vrstev připravených za vyšších výkonů jsou prakticky shodná se spektry původních materiálů a podporují tak představu „vypařování“ materiálu terče za těchto podmínek. Vibrace OH a $C = O$ nejsou zdaleka tak výrazné jako za malých výkonů a celkově



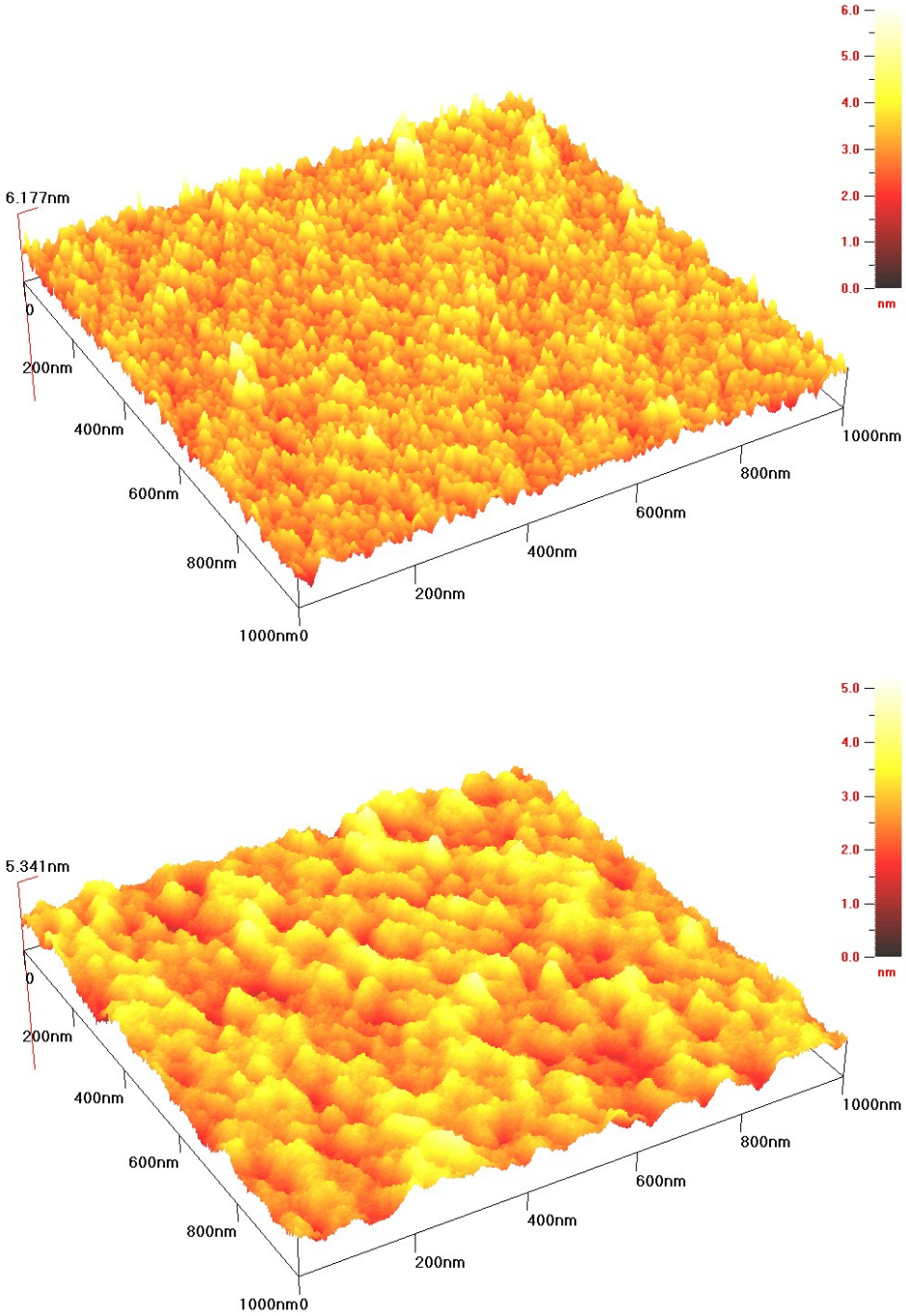
Obrázek 3.7: nahoře: Infračervená spektra vrstev připravených naprašováním LDPE (čárkovaná čára - 15 W, plná čára - 100 W)
dole: referenční spektrum nízkohustotního polyethylenu

spektrum vrstev obsahuje prakticky tytéž vibrace jako spektra původních materiálů (včetně oblasti charakteristických vibrací), i v odpovídajících intenzitách.

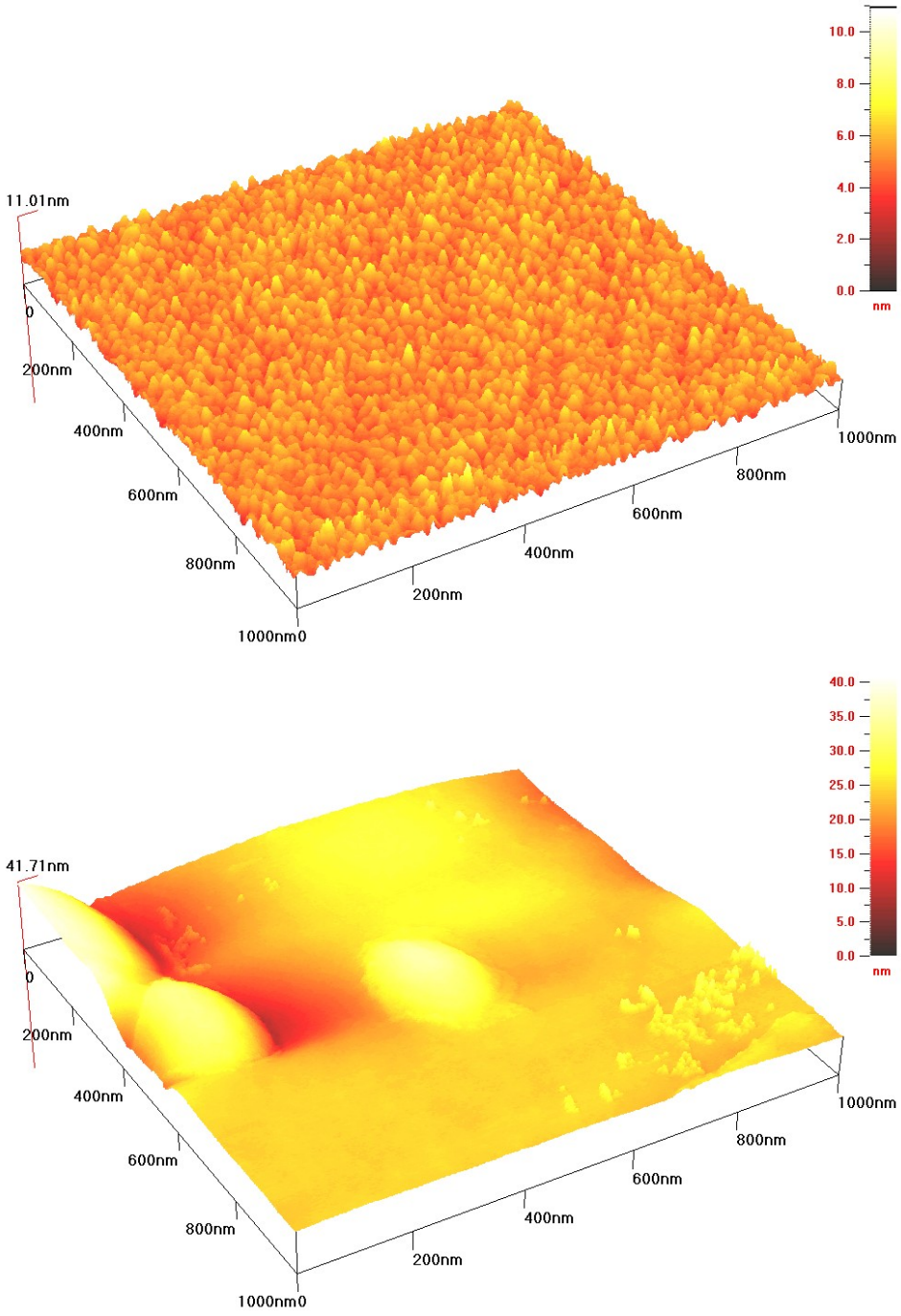
3.1.8 Mikroskopie atomových sil a optická mikroskopie

Povrch vzorků zkoumaný pomocí AFM byl poměrně hladký ($R_a \sim 1$ nm) (Obr. 3.8, Obr. 3.9). Výjimkou byla vrstva připravená z LDPE za nejvyššího výkonu, kde se objevily velké nepravidelnosti. Tyto byly tak velké, že bylo možné je pozorovat i v optickém mikroskopu

(Obr. 3.10). „Stříkance“ a bublinky dosahovaly rozměrů desítek mikrometrů (násobně více, než byla průměrná tloušťka vrstvy). „Odpařování“ LDPE terče za těchto podmínek je pravděpodobně tak drastické, že se z terče uvolňují makroskopické částečky. Je to srovnatelné s pohledem na vrstvu připravenou skutečným tepelným „napařováním“ (viz Obr. 3.15, strana 49).



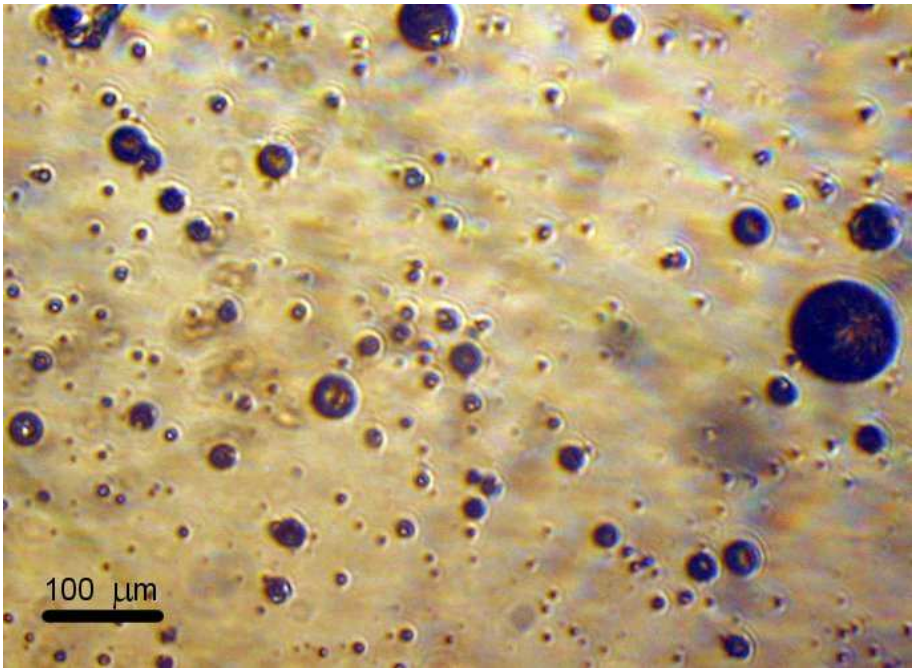
Obrázek 3.8: AFM scany vzorků připravených naprašováním polyisobutylenu.
nahoře: 15 W; dole: 100 W



Obrázek 3.9: AFM scany vzorků připravených naprašováním nízkohustoního polyethylenu. nahoře: 15 W; dole: 100 W

3.1.9 XPS analýzy a kontaktní úhel vody

Prvková složení vrstev určená pomocí XPS (Tab.3.1) potvrdila, co bylo možno předpokládat z FTIR analýz. Vrstvy z naprašování PIB i LDPE za malých výkonů obsahují značné množství kyslíku a stopy dusíku. Naproti tomu vrstvy připravené za velkých výkonů obsahují kyslíku mnohem méně a z prvků detekovatelných pomocí XPS obsahují prakticky jen uhlík, což



Obrázek 3.10: Fotografie z optického mikroskopu: vrstva připravená naprašováním LDPE při výkonu 100 W.

odpovídá původním polymerům. I v detailních scanech C1s pásu (285 eV) byl patrný rozdíl (Obr. 3.11). Zatímco při velkých naprašovacích výkonech má pás prakticky jen jednu složku (C:C, C:H), za malých výkonů se objevují i jiné vazby s kyslíkem.

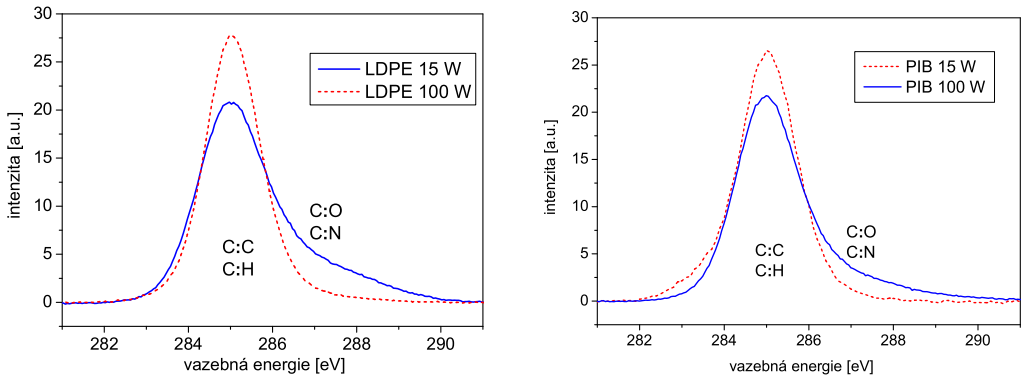
Také statický kontaktní úhel vody byl jiný pro vrstvy připravené za vysokého a nízkého výkonu (Tab.3.1), za vysokých výkonů se kontaktní úhel více blížil kontaktnímu úhlu terčů.

U LDPE za nejvyšších výkonů vrstva jevila tendenci vodu nasávat a odlupovat se, což lze přičíst její zjevně porézní struktuře (viz. optická mikroskopie).

	C [atom. %]	N [atom. %]	O [atom. %]	kontaktní úhel vody
PIB 15 W	87,0	2,4	10,6	61°
PIB 100 W	88,5	0,0	9,1*	101°
LDPE 15 W	82,0	3,3	14,7	54°
LDPE 100 W	97,9	0,0	2,1	90°

Tabulka 3.1: Prvkové složení (bez H) určené pomocí XPS a statický kontaktní úhel vody pro vrstvy připravené naprašováním PIB a LDPE za různého výkonu.
Kontaktní úhel vody pro původní polymer byl 100° pro PIB a 78° pro LDPE.

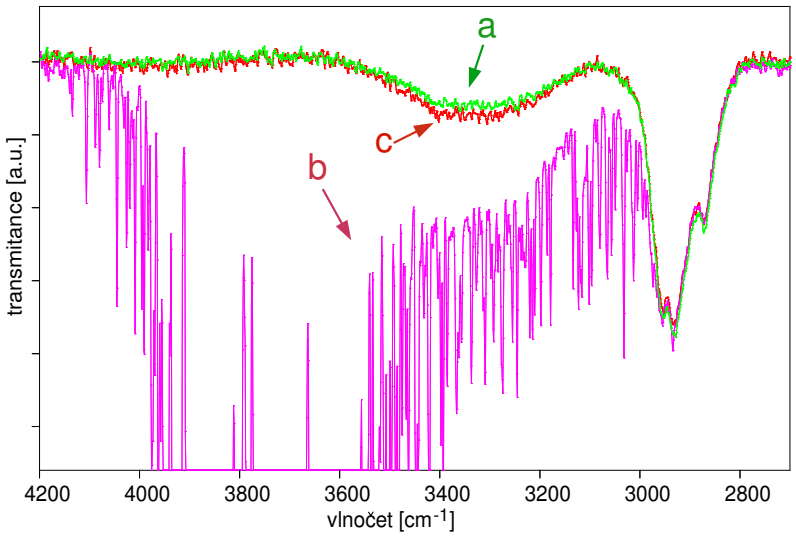
* Vzorek byl zřejmě po depozici kontaminován SiO_2 (2,4% Si v XPS spektru)



Obrázek 3.11: XPS spektra vysokého rozlišení naprášených vrstev (pás uhlíku C1s). Vlevo: LDPE 15 W, 100 W; Vpravo: PIB 15 W, 100 W

3.1.10 Efekty krátkodobého stárnutí

In-situ FTIR spektroskopie bylo využito i ke stanovení vlivu vystavení vrstvy po depozici vzdušnému kyslíku a vlhkosti. Po depozici byla po době potřebné k rekombinaci volných radikálů ve vrstvě aparatura zavzdušněna na dobu 10 minut a poté znovu odčerpána. Porovnáním spekter vrstvy před zavzdušněním komory, při zavzdušnění a po opětovném odčerpání komory bylo zjištěno, že změny se týkají prakticky jen vratné absorpce vzdušné vlhkosti (Obr. 3.12).



Obrázek 3.12: In-situ infračervená spektra, vliv krátkodobého působení vzduchu na vzorek připravený naprašováním LDPE (výkon 100 W). a) 30 minut po depozici, pod vakuem b) po 10 minutách na vzduchu (čarové absorpční spektrum atmosférické vody se překrývá s absorpčním spektrem vzorku) c) opět pod vakuem

3.1.11 Závěr

- Depoziční rychlost pro PIB je přibližně 1,2 nm/min do 30 W, pak rychle roste až na 50 nm/min při 50 W, což je důsledek počínajícího odpařování.
- Depoziční rychlost pro LDPE je 1 nm/min do 50 W, pak prudce vzrůstá na 50 nm/min při 75 W a na 150 nm/min při 100 W (odpařování).
- Při zvýšení příkonu narostl počet fragmentů o vyšších molekulových hmotnostech u obou polymerů.
- Za velkých výkonů jsou FTIR spektra připravených vrstev prakticky shodná se spektry původního materiálu. Vykazují i relativní pokles intenzity pásů skupin obsahujících kyslík (OH, $C = O$).
- Smáčivost vrstev v souhlase se závěry FTIR spektroskopie, ukazuje nárůst kontaktního úhlu k 100° při příkonech 100 W u obou polymerů.
- AFM ukazuje, že povrch vrstev při vyšších příkonech (odpařování) je velmi hrubý až dokonce s náznakem kapek.
- Krátkodobé stárnutí vrstev na atmosféře je malé.

3.2 LDPE a PIB napařování

Během 70. let minulého století byly zkoumány možnosti napařování polymerů z pevné fáze [45, 46, 47, 48]. Novější práce zkoumají možnosti využití přídavné ionizace při napařování pro lepší vlastnosti takto získaných vrstev [49, 50, 51].

V našem případě bylo motivací u PIB a LDPE srovnat vlivy odprašování a tepelného uvolňování materiálu terče při velkých výkonech v plazmatu (kapitola 3.1). Bylo provedeno několik modelových experimentů s napařováním jak PIB, tak LDPE. Bylo použito experimentální uspořádání podle kapitoly 2.5.

3.2.1 Depoziční podmínky

Vzdálenost magnetronu od vypařovadla byla 45 mm, vzdálenost vypařovadla od substrátu byla 70 mm. Vypařovadlo byla klasická otevřená molybdenová „lodička“. Materiál k odpaření měl přibližné rozměry 5×2 - 3×2 - 3 mm.

V režimu napařování bez výboje byl pracovní tlak v řádu 10^{-3} Pa. Při napařování s plazmovou polymerací byl pracovním plynem argon za tlaku 0,5 Pa a průtoku 33 $\mathrm{cm}^3_{\mathrm{STP}}/\mathrm{min}$ a příkon do magnetronu byl 20 W. Teplota vypařovadla byla přibližně 350 °C.

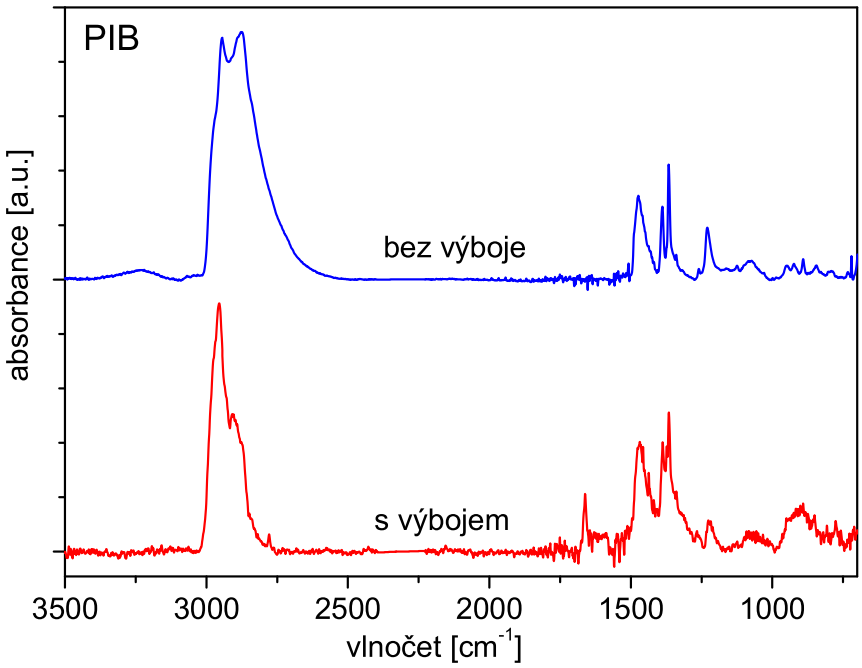
3.2.2 Průběh experimentu

Jak v případě PIB, tak LDPE ve vypařovadle vzniká tavenina, která se začíná se stoupající teplotou čím dál rychleji odpařovat. Po roztavení celé vsázky se zbytek polymeru odpařil během 30 – 90 s. Depoziční rychlost byla příliš vysoká pro měření krystalovým měřičem tloušťky, pro pomalejší vypařování by bylo třeba změnit konstrukci vypařovadla [78]. Výsledné vrstvy byly velice měkké (natolik, že to prakticky znemožňovalo přesné změření jejich tloušťky, měla by však být několik μm).

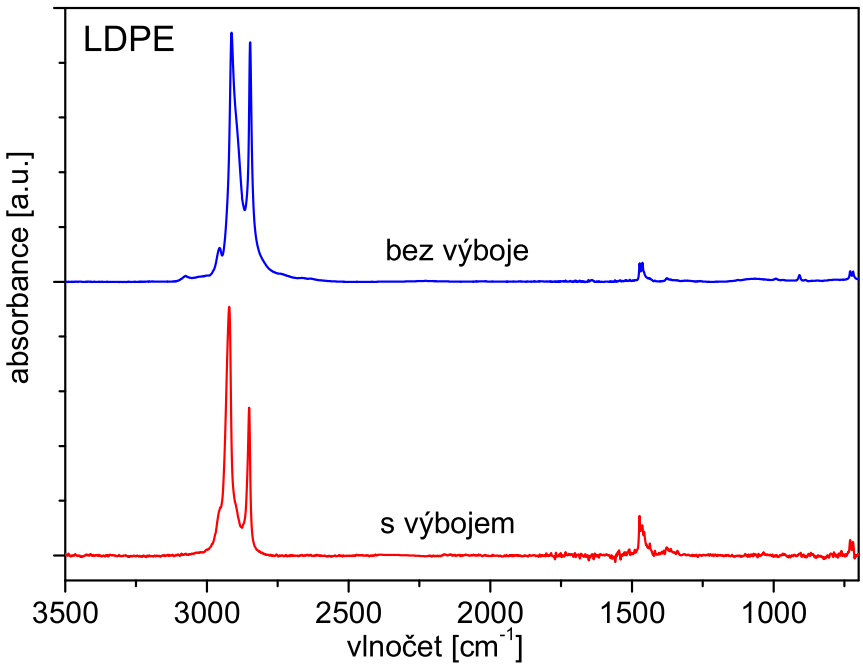
3.2.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra vrstev připravených napařováním PIB i LDPE (Obr. 3.13, Obr. 3.14) byla velmi podobná spektrům referenčním a spektrům vrstvev připravených naprašováním za velkého výkonu (Obr. 3.6, strana 40, Obr. 3.7, strana 41). Spektra vrstev, kde fragmenty letící z vypařovadla byly ve výboji plazmově polymerizovány, mají pásy poněkud hůře rozlišené, případně obsahují určité množství $C = O$ vazeb (u 1700 cm^{-1}). Rozdíly mezi spek-

try při napařování bez výboje a napařování s výbojem se projevují na oblasti C – H vazeb (3000 – 2800 cm^{-1}). U PIB i LDPE jsou ve spektrech vrstev připravených ve výboji méně intenzivní asymetrické vibrace skupin CH_3 a CH_2. To by mohlo svědčit o větší neuspořádanosti ve vrstvách.



Obrázek 3.13: Infračervená spektra vrstev připravených napařováním PIB.



Obrázek 3.14: Infračervená spektra vrstev připravených napařováním LDPE.

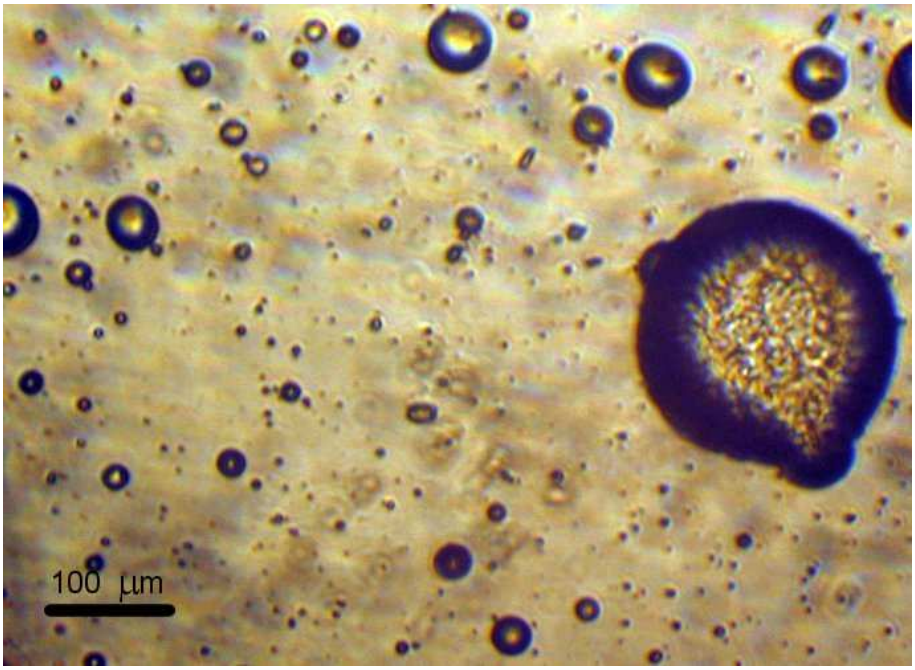
3.2.4 Kontaktní úhly a optická mikroskopie

Kontaktní úhly vody (Tab. 3.2) byly podobné jako u vzorků připravených naprašováním za velkého výkonu (Tab. 3.1, strana 44) a poměrně podobné jako u zdrojových materiálů. Vrstvy připravené napařováním ve výboji měly kontaktní úhly o něco menší, než vrstvy z napařování bez výboje.

materiál	bez výboje	s výbojem	původní
PIB	99°	95°	100°
LDPE	110°	99°	78°

Tabulka 3.2: Statický kontaktní úhel vrstev připravených napařováním PIB a LDPE a srovnání s původním polymerem.

Problematický byl zejména LDPE napařený bez výboje, vrstva měla tendenci vodu velice rychle nasákat. V optickém mikroskopu bylo vidět částečky a bublinky o rozměrech desítek mikrometrů i více (Obr. 3.15). I to však nebylo překvapivé ve srovnání s vrstvou připravenou při naprašování LDPE za vysokého výkonu (Obr. 3.10, strana 44).



Obrázek 3.15: Fotografie z optického mikroskopu: vrstva připravená napařováním LDPE.

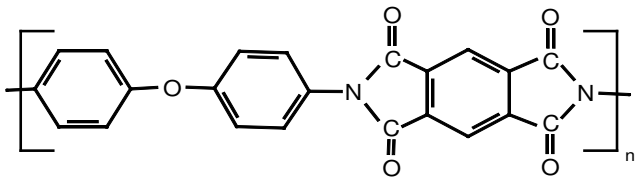
3.2.5 Závěr

- Lze připravit vrstvy napařováním (procesem tepelné degradace) polymerů PIB a LDPE.
- Napařování v přídavném plazmatu poněkud zlepšilo špatnou soudržnost vrstev, poněkud však pozměnilo jejich molekulární strukturu.
- Vrstvy připravené napařováním jsou velmi podobné vrstvám připraveným naprašováním za vysokého výkonu.

3.3 PI naprašování

Jednou z aplikačně velmi zajímavých skupin polymerů jsou polyimidy (polymery obsahující imidovou skupinu $R_1 - (C = O) - (N - R_2) - (C = O) - R_3$), patří mezi ně například Mylar nebo Kapton. Mezi jejich výhody patří dobré mechanické vlastnosti (pevnost a otěruvzdornost), tepelná odolnost (až do 260°C, krátkodobě některé typy až 500°C) a dielektrická pevnost. Z těchto důvodů byla už před lety věnována pozornost tenkým vrstvám polyimidů zejména pro tribologické a mikroelektronické aplikace. V posledních letech stoupá také význam polymerních vrstev obsahujících dusík a aminoskupiny jako mezivrstev pro bioaplikace. Jednou z metod přípravy takových vrstev je i magnetronové naprašování [37, 38, 39, 40, 41, 42, 35].

Experimenty prezentované v této práci byly provedeny na polymidu jednoho z nejběžnějších typů PMDA-ODA (pyromellitický dianhydrid-4,4'-oxydianilin) od firmy Goodfellow pod komerčním názvem Cirlex CL-HN (Obr. 3.16).



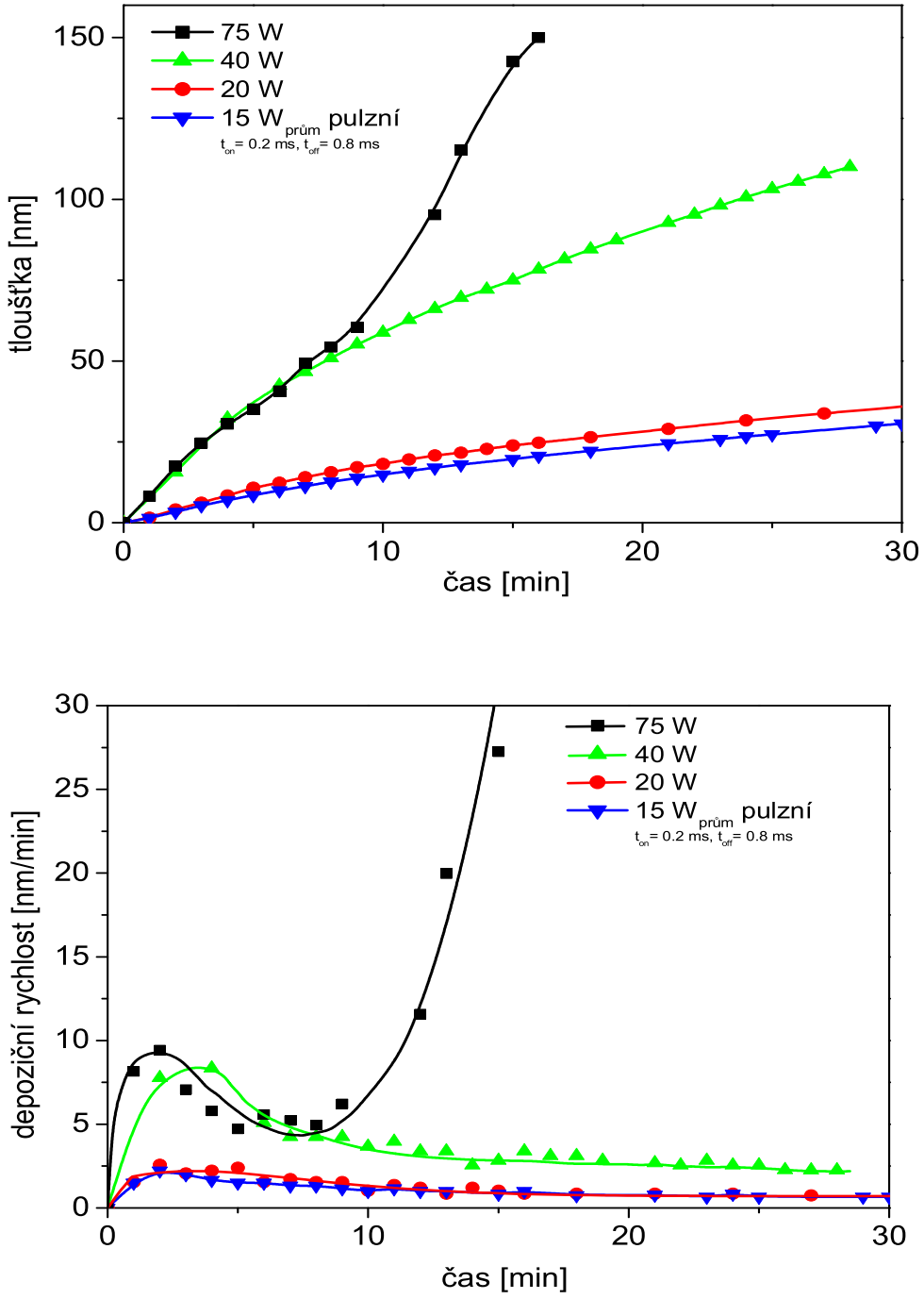
Obrázek 3.16: Molekulární struktura polyimidu typu PMDA-ODA (Cirlex CL-HN)

V práci jsem navazoval na úvodní experimenty provedené v naší laboratoři dr. Choukourovem (XPS analýzy a většina experimentů v pulzním režimu) s využitím nově dostupných diagnostických technik. Získané výsledky z naprašování polyimidu v rámci této práce byly publikovány [79, 69, 80].

3.3.1 Depoziční podmínky

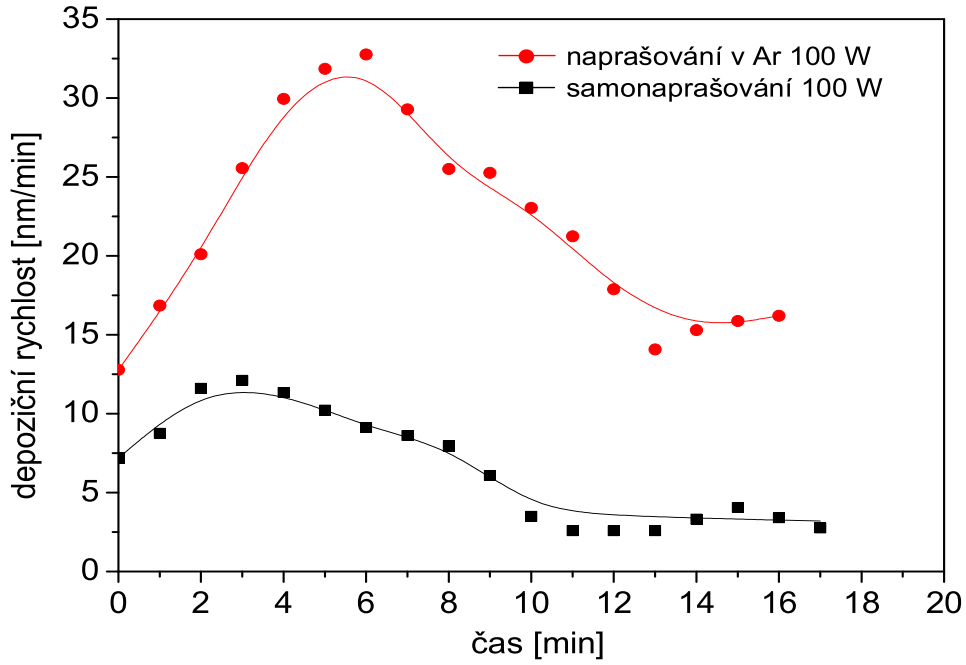
Pro návaznost na úvodní experimenty byly zachovány depoziční podmínky. Pracovním plynem byl argon za tlaku 2 Pa a průtoku 10 cm^3_{STP}/min. Vzdálenost substrátů od magnetronu byla 40 mm. Tloušťka terče byla 1 mm. Příkon do magnetronu byl $15 - 150$ W (ENI ACG-6B, Dressler Cesar 136) a samo-předpětí $145 - 600$ V. Bylo provedeno i několik experimentů v pulzním režimu (perioda $0{,}1 - 1$ ms).

3.3.2 Depoziční rychlost



Obrázek 3.17: Celková tloušťka vrstvy (nahoře) a depoziční rychlost (dole) v závislosti na čase pro různé výkony v kontinuálním a pulzním režimu.

Růst tloušťky vrstvy a depoziční rychlost v závislosti na výkonu je na Obr. 3.17. Podobně jako u jiných materiálů byl pozorován nejprve nárůst depoziční rychlosti v prvních minutách po začátku experimentu a její následný pokles a ustálení na určité hodnotě, jakmile se ustaví plazmatem pozměněná vrstvička na povrchu terče [77].



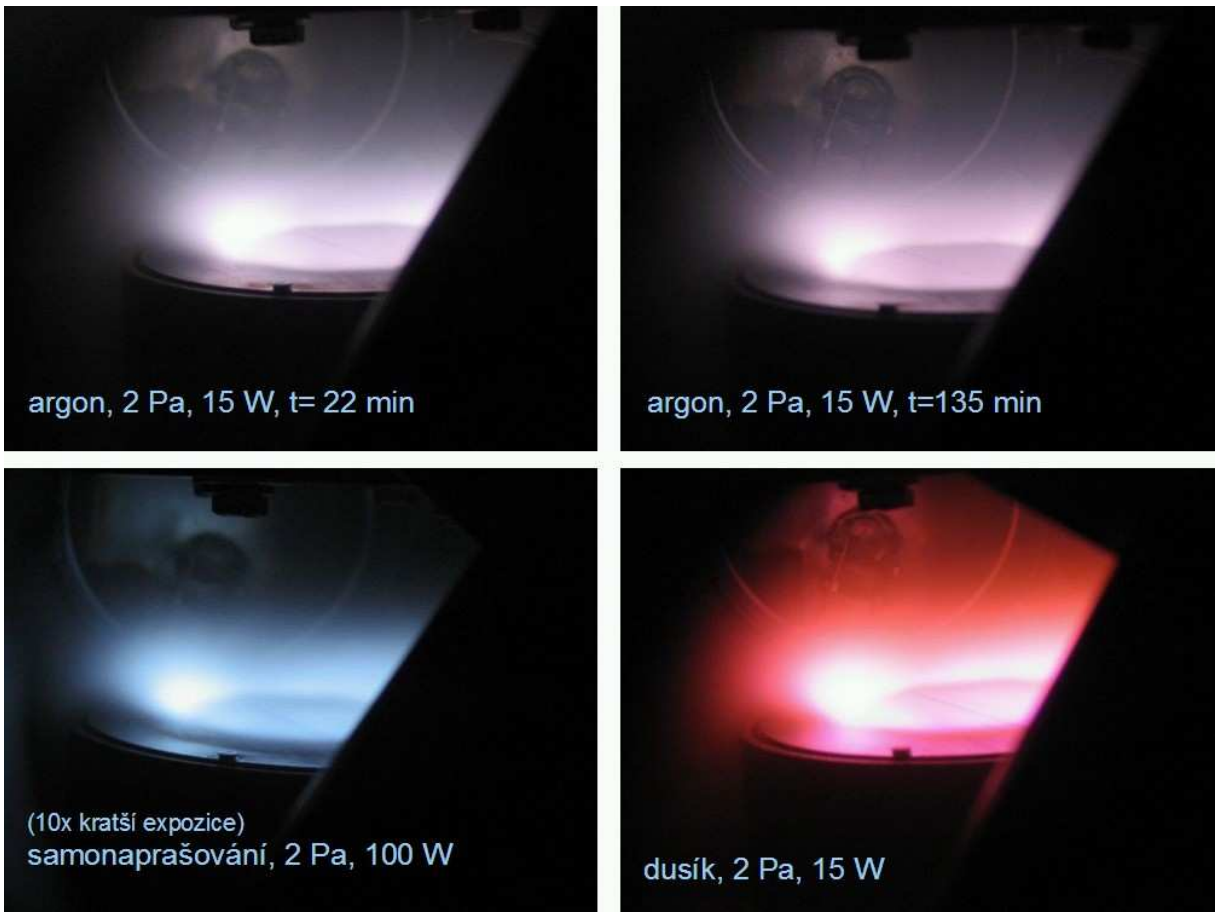
Obrázek 3.18: Časová závislost depoziční rychlosti při naprašování v argonu a v samonaprašovacím režimu (výkon 100 W).

Tloušťka připravených vrstev byla 30 – 200 nm.

Tak jako u LDPE a PIB, i v případě polyimidu byl zjištěn velmi výrazný nárůst depoziční rychlosti, jakmile výkon přesáhl určitou mez, zde přibližně 75 W. U polyimidu se podařilo zachytit i časový průběh tohoto nárůstu. Při hraniční hodnotě výkonu je časový průběh depoziční rychlosti zpočátku podobný jako u nižších výkonů, ale po necelých 10 minutách začne depoziční rychlost velmi silně růst (až na 30 nm/min). To je v souladu s představou, že tento nárůst depoziční rychlosti je způsoben postupným ohřevem povrchu terče na teplotu, při které může lokálně docházet k „odpařování“ fragmentů polymerního materiálu. V tomto režimu depozice má terč velmi omezenou životnost (nejvýše desítky minut).

V režimu, kdy dochází k odpařování materiálu terče, může toto být dostatečně intenzivní, aby bylo možné udržet výboj na magnetronu i bez přívodu pracovního plynu, jen v plynných fragmentech polymeru (samonaprašovací režim). Depoziční rychlost je však v tomto případě několikanásobně nižší (Obr. 3.18) a je nutný poměrně velký příkon do magnetronu, aby se samonaprašovací režim udržel. I při samonaprašování dochází ke značnému povrchovému opotřebení terče.

Změny v depozičních podmínkách byly patrné i vizuálně (Obr. 3.19).



Obrázek 3.19: Fotografie výboje při naprašování polyimidu v argonu (v různém čase po začátku depozice), v samonaprašovacím režimu a v dusíku (viz kapitola 3.5).

3.3.3 Optická emisní spektroskopie

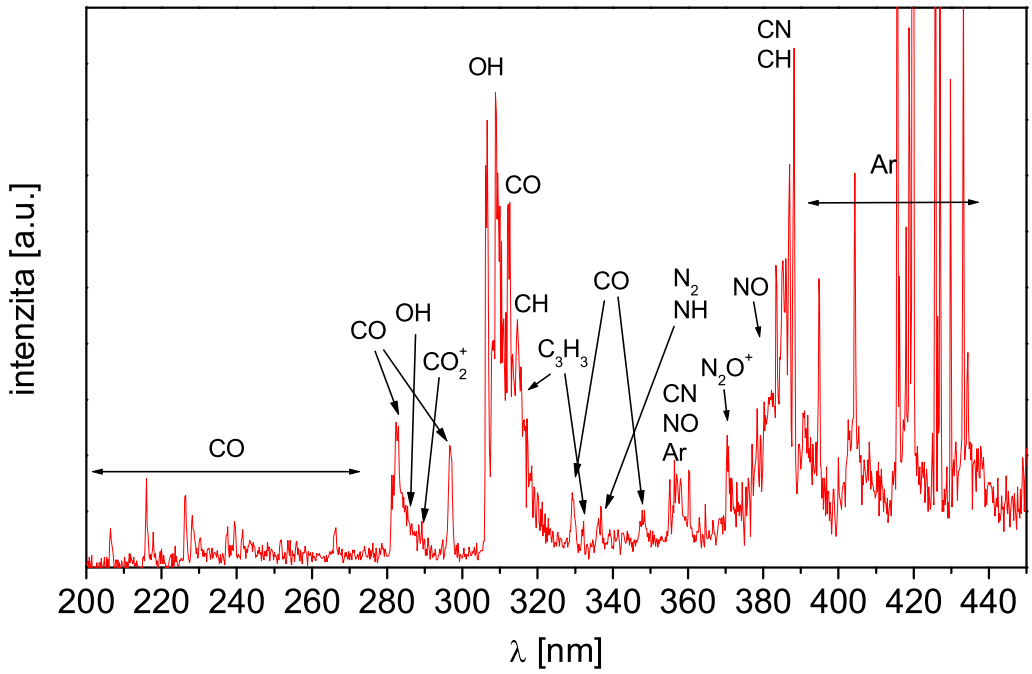
Ve sledovaném rozsahu 200 – 800 nm byly výraznější změny v optických emisních spektrech plazmatu pozorovány prakticky jen v rozsahu 200 – 400 nm. V tomto rozsahu bylo možno kromě čar pracovního plynu (které ve zbytku spektra dominují) registrovat i některé fragmenty pocházející z terče a z nečistot ve výboji. I přes částečné překrývání rotačně-vibračních pásů molekul bylo možno některé fragmenty identifikovat [72].

Kromě čar argonu patří mezi nejvýraznější molekulové pásy, které lze připsat CO, OH a CN (Obr. 3.20).

Pásy CO dominují zejména oblasti 200 – 250 nm (Cameronovy pásy) a velmi výrazný je třetí pozitivní systém CO (349,3 nm; 329,8 nm; 313,4 nm; 297,3 nm; 283,1 nm).

Hlavní pás OH je na 306,4 nm, nad 310 nm přechází v pásy CO a CH. Další slabé pásy OH (kolem 282 nm) se částečně překrývají s pásem CO na 283,1 nm.

Emise CN se nachází hlavně v pásu na 388,3 nm.



Obrázek 3.20: Optická emisní spektra při naprašování polyimidu v argonu (výkon 20 W).

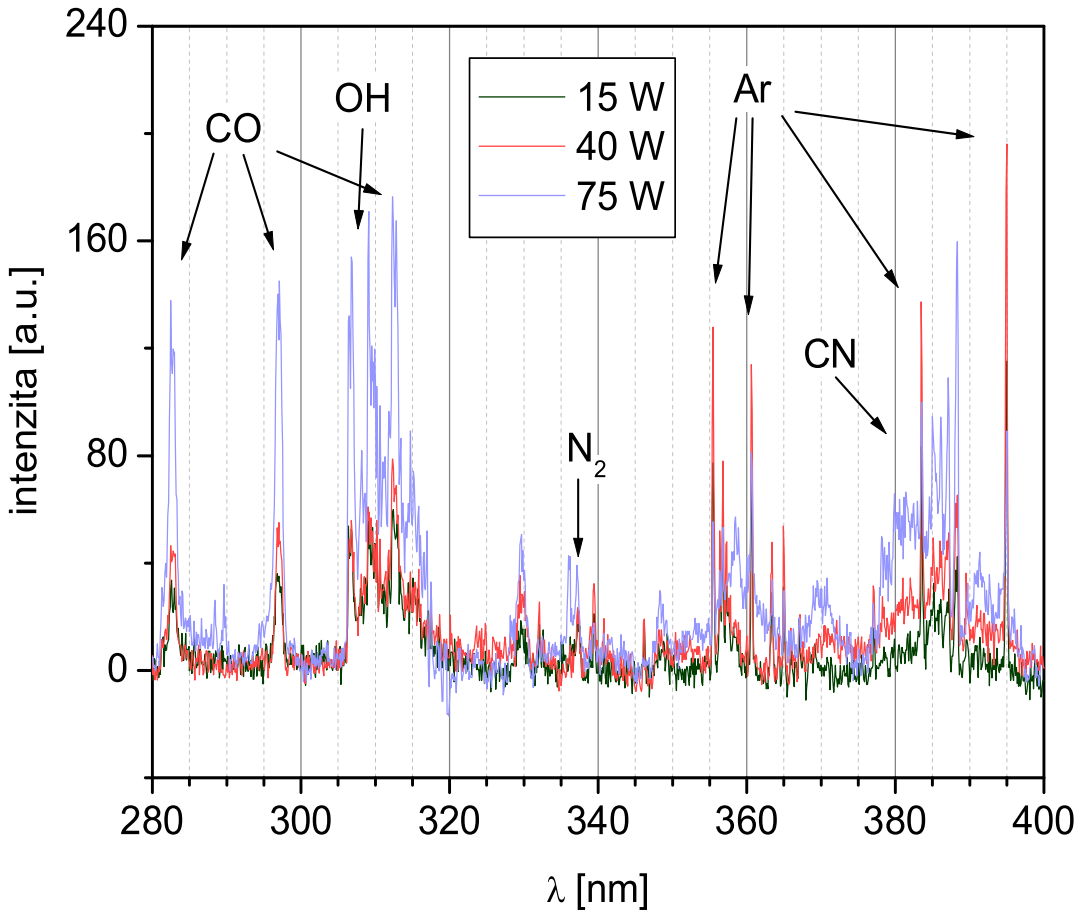
Dalšími molekulami zjistitelnými z optických spekter jsou CH, N_2, C_3H_3, NO, NH, nelze vyloučit N_2O^+ a CO_2^+. Podrobnější rozpis možné identifikace pásů je v Tab. 2.1 (strana 32). Ne vždy je však identifikace bezesporná. Nebyla zaregistrována žádná emisní spektra derivátů benzenu.

Se stoupajícím výkonem se měnily jen intenzity čar. Je patrný značný nárůst intenzity zejména CO a OH, jakmile výkon dosáhl 75 W (Obr. 3.21). Naopak klesala intenzita čar argonu.

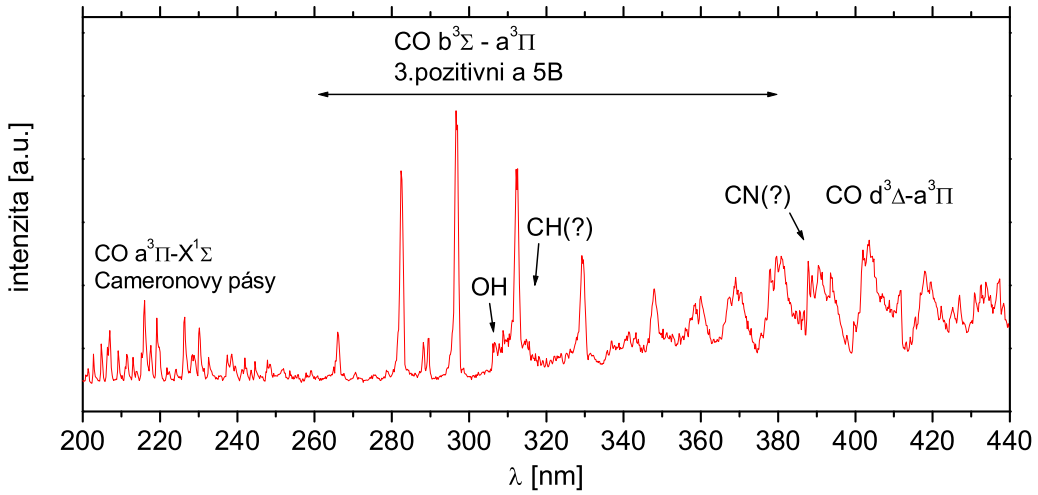
V režimu samonaprašování chyběly ve spektru čáry argonu (jak lze očekávat). Také emise OH byla slabá a spektru naprosto jasně dominoval signál CO (s přispěním CN a uhlovodíků) (Obr. 3.22).

V časové závislosti intenzity spektrálních čar (Obr. 3.23) je patrné, že při naprašování v argonu během 1 – 1,5 minuty prudce stoupla intezita všech čar, především však OH a CO. U těch následně došlo k poklesu, zatímco intenzita čar argonu a CN se již držela vcelku konstantní. Výrazný nárůst čar v první minutě depozice OH lze přičíst uvolňování vody absorbované v polymerním terči a na stěnách aparatury.

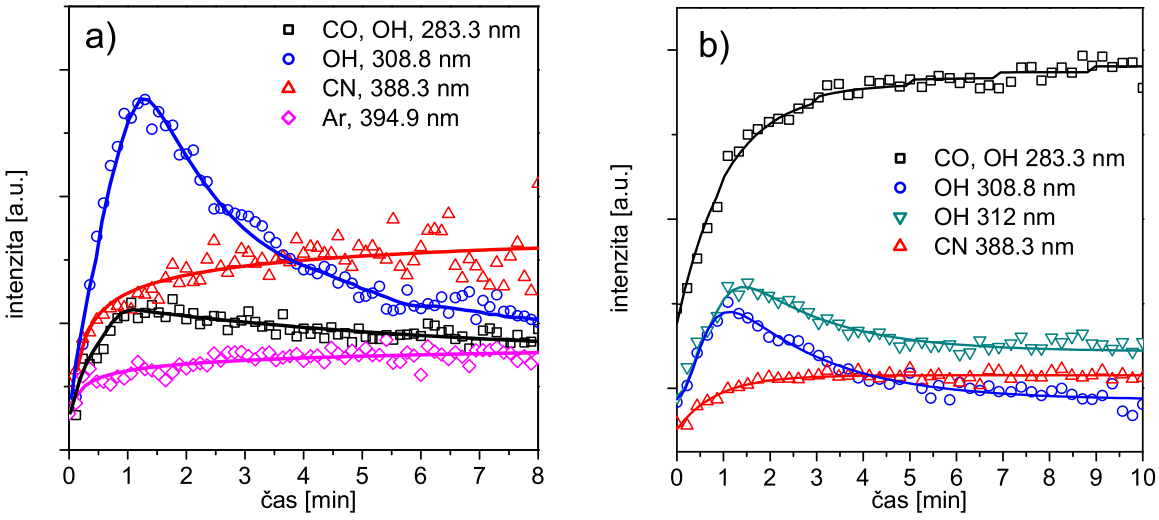
V režimu samonaprašování se čáry OH a CN chovají podobně jako u naprašování v argonu, drasticky však stoupla intenzita CO, která po počátečním nárůstu neklesla.



Obrázek 3.21: Optická emisní spektra plazmatu při naprašování polyimidu (Ar 2 Pa)

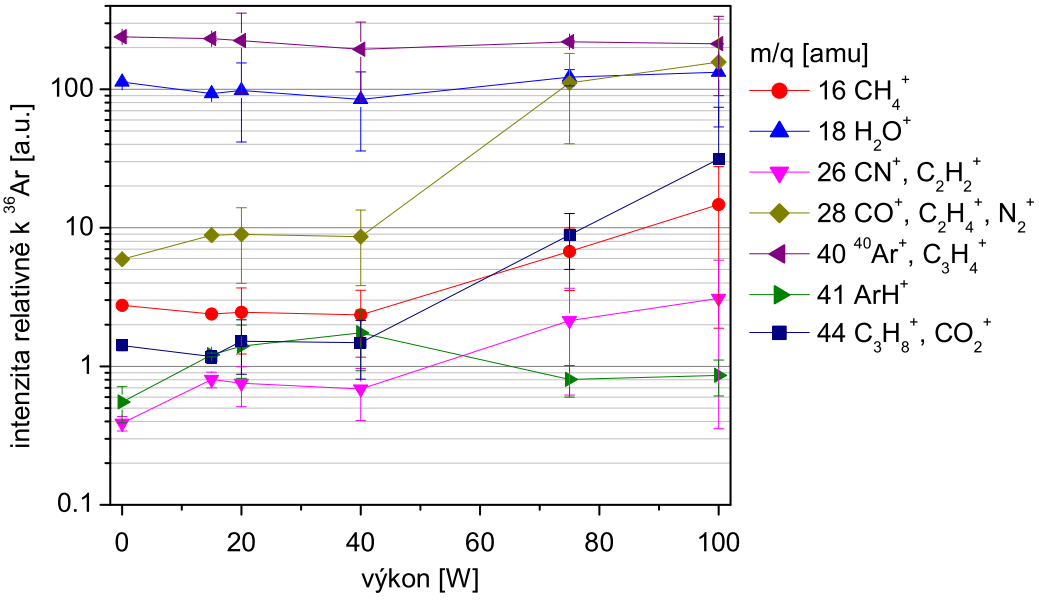


Obrázek 3.22: Optická emisní spektra při samonaprašování polyimidu (výkon 100 W).



Obrázek 3.23: Časové závislosti intenzity některých spektrálních čar (výkon 100 W). a) v argonu b) v samonaprašovacím režimu

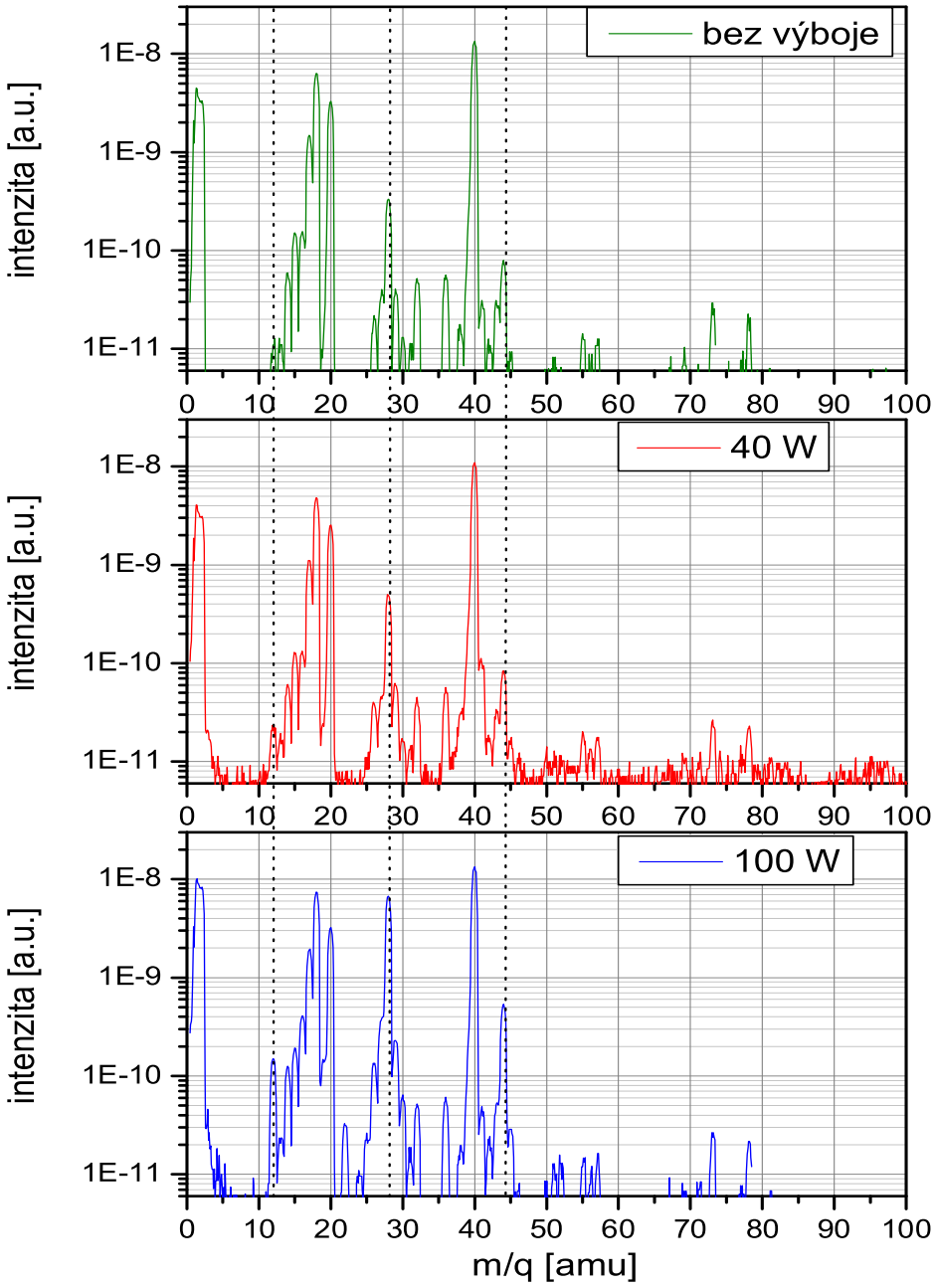
3.3.4 Hmotnostní spektrometrie



Obrázek 3.24: Intenzity píků vybraných hodnot m/q v hmotnostních spektrech neutrálního plynu v závislosti na výkonu.

Hmotnostní spektra neutrálního plynu depozičního plazmatu ukazují kromě pracovního plynu a pozadí tvořeného především vodou spíše lehčí fragmenty polymerního materiálu (Obr. 3.25).

Značné změny nastávají při větších výkonech na magnetronu (Obr. 3.25, Obr. 3.24). U signálu některých fragmentů došlo mezi 40 a 75 W k nárůstu jejich intenzity o řád. Týká se to především píku $m/q = 28$ amu, který může náležet CO^+, N_2^+ a $C_2H_4^+$. Vzhledem k výsledkům dalších diagnostických metod je v tomto případě hlavní složkou $m/q = 28$ amu píku CO^+. Tento fragment může pocházet jak z terče (je to jedna z nejstabilnějších částí molekuly polyimidu), tak z druhotné reakce zbytkové H_2O nebo O_2 s uhlovodíky uvolněnými z terče.

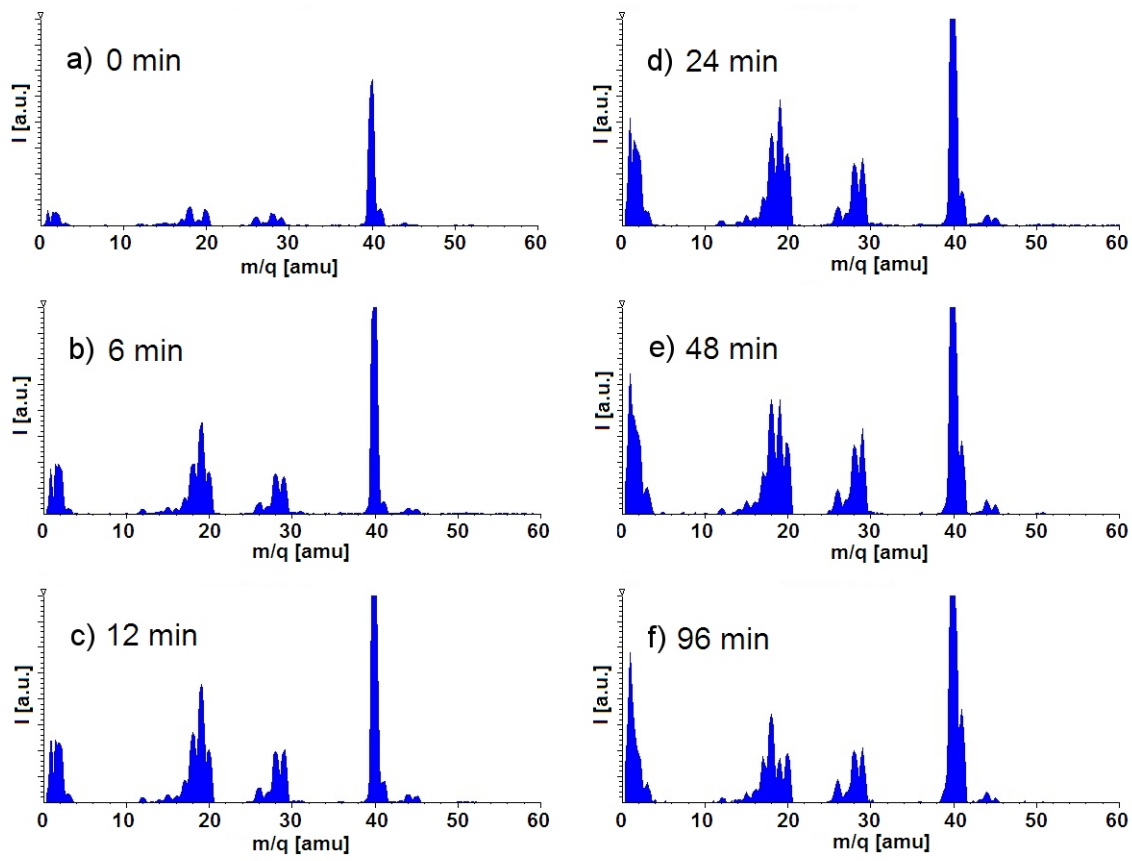


Obrázek 3.25: Hmotnostní spektra neutrálního plynu při naprašování polyimidu v závislosti na výkonu.

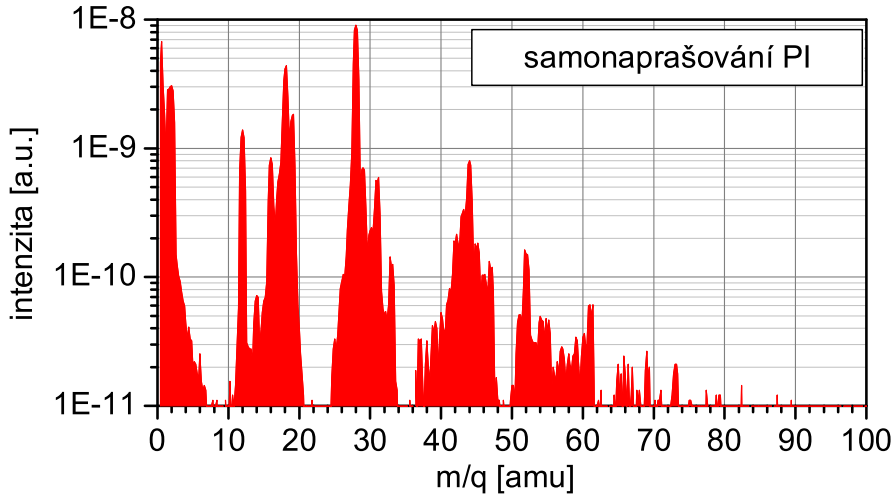
Podobně jako u optických spekter lze i v hmotnostních spektrech sledovat jejich časový vývoj (Obr. 3.26). I zde je patrný nárůst a pozvolný pokles intenzity většiny píků.

V režimu samonaprašování je oproti naprašování za velkého výkonu v argonu v plazmatu přítomno více uhlík obsahujících fragmentů, např. $m/q = 12$ amu (C^+), $m/q = 28$ amu (hlavně CO^+), $m/q = 44$ amu (CO_2^+, $C_3H_8^+$) a objevuje se více těžších fragmentů ($m/q > 50$ amu) (Obr. 3.27).

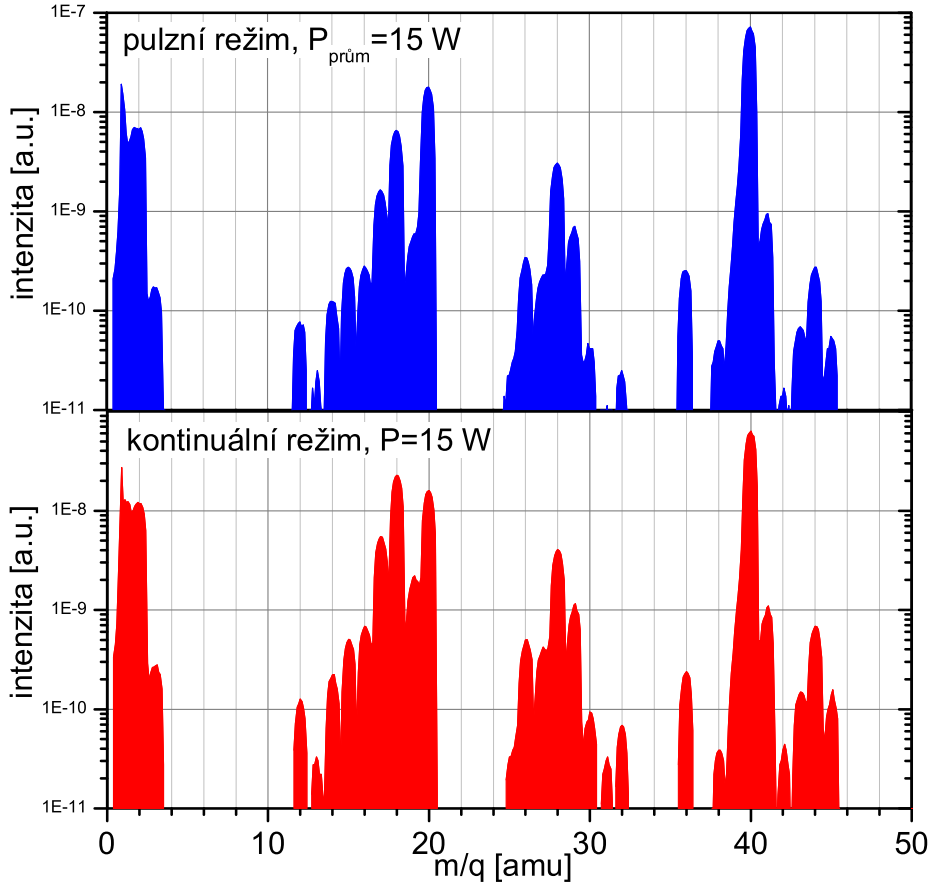
Při naprašování v pulzním režimu jsou hmotnostní spektra téměř identická se spektry při naprašování v kontinuálním režimu za stejného průměrného výkonu (Obr. 3.28).



Obrázek 3.26: Hmotnostní spektra v závislosti na čase (výkon 15 W).



Obrázek 3.27: Hmotnostní spektra v samonaprašovací režimu (výkon 100 W).



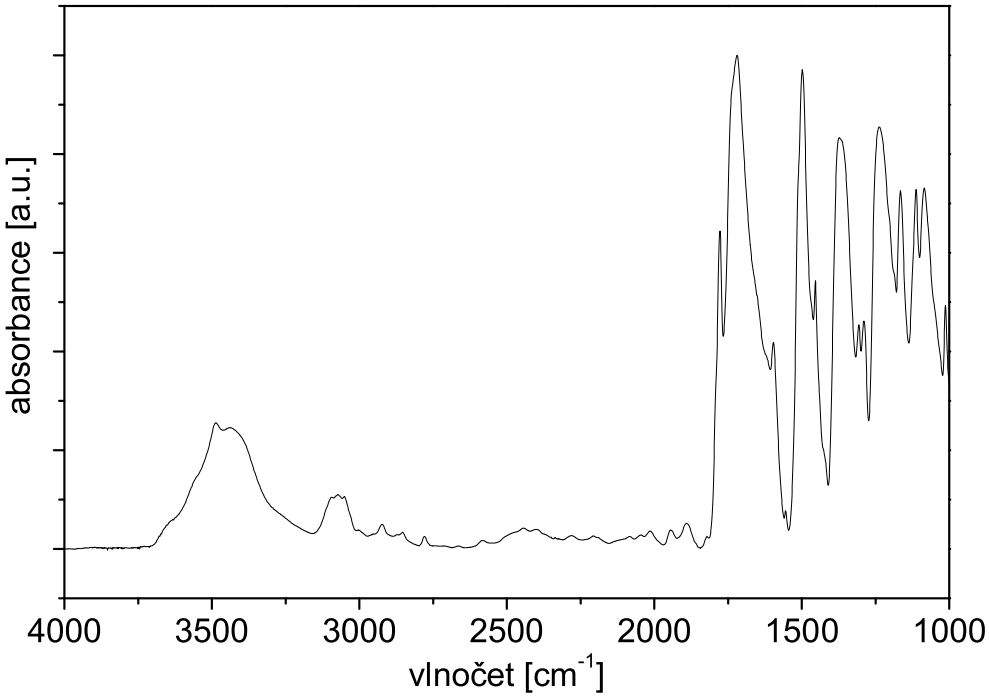
Obrázek 3.28: Srovnání hmotnostních spekter neutrálního plynu při depozici v pulzním a kontinuálním režimu při stejném průměrném výkonu.

nahoře - pulzní režim, $P_{prum} = 15$ W, $P_{max} = 75$ W, $t_{zap} = 0{,}2$ ms, $t_{vyp} = 0{,}8$ ms

dole - kontinuální režim, $P = 15$ W

3.3.5 Infračervená spektroskopie

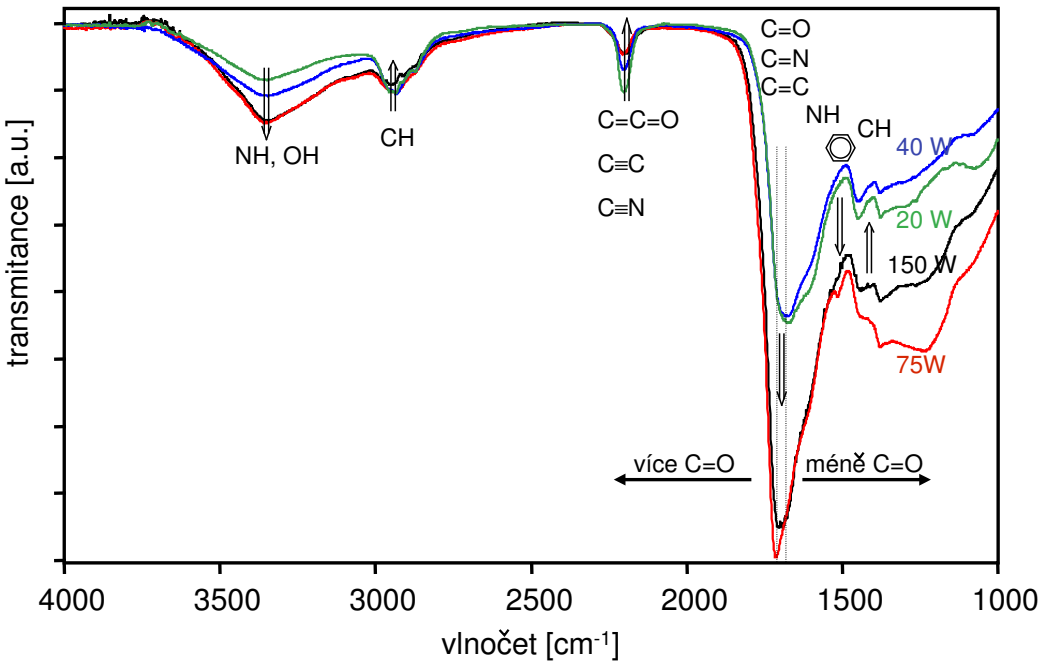
Infračervená spektra vrstev připravených naprašováním polyimidu jsou velmi podobná spektrům jiných plazmových polymerů, s jen několika málo neostrými pásy, což ukazuje na značnou fragmentaci a přeuspořádání polymeru.



Obrázek 3.29: Referenční FTIR spektra polyimidového terče

V oblasti $3700 - 3000$ cm^{-1} se přes sebe překrývají široké pásy vibrací OH a NH skupin. Mezi $3000 - 2800$ cm^{-1} jsou valenční vibrace CH_2 a CH_3 na nasycených vazbách, vibrace CH_2 skupin nenasycených/aromatických vazbách ($3100 - 3000$ cm^{-1}) v porovnání se spektrem materiálu terče chybí. Naopak přibyl signál kolem 2200 cm^{-1}, který lze připsat hlavně vazbám $C \equiv N$, $C \equiv C$ a $C = C = O$. Oproti zdrojovému polymeru (Obr. 3.29) nejsou patrné vibrace Imid I (1780 a 1730 cm^{-1}), Imid II (1380 cm^{-1}) a ve většině spekter ani vibrace benzenového kruhu (1500 cm^{-1}). Také oblast charakteristických vibrací (< 1300 cm^{-1}) je nezřetelná. Nejvýraznější ve spektru vrstev je pás mezi $1500 - 1800$ cm^{-1}, kde se překrývá hlavně signál valenčních vibrací $C = O$ ($1750 - 1650$ cm^{-1}), $C = N$, $C = C$ (cca 1650 cm^{-1}) a deformačních vibrací NH (1550 cm^{-1}). Kolem 1380 cm^{-1} a 1450 cm^{-1} jsou deformační vibrace CH_3 resp. CH_2/CH_3.

Se stoupajícím výkonem (Obr. 3.30) stoupá signál OH/NH skupin a naopak klesá signál CH_x skupin a trojných vazeb okolo 2200 cm^{-1}. Při výkonu 75 W a vyšším se objevil náznak



Obrázek 3.30: FTIR spektra (ex-situ) vrstev připravených naprašováním PI za různých výkonů (Ar 2 Pa). Dvojité šipky naznačují relativní změny intenzity některých pásů se stoupajícím výkonem.

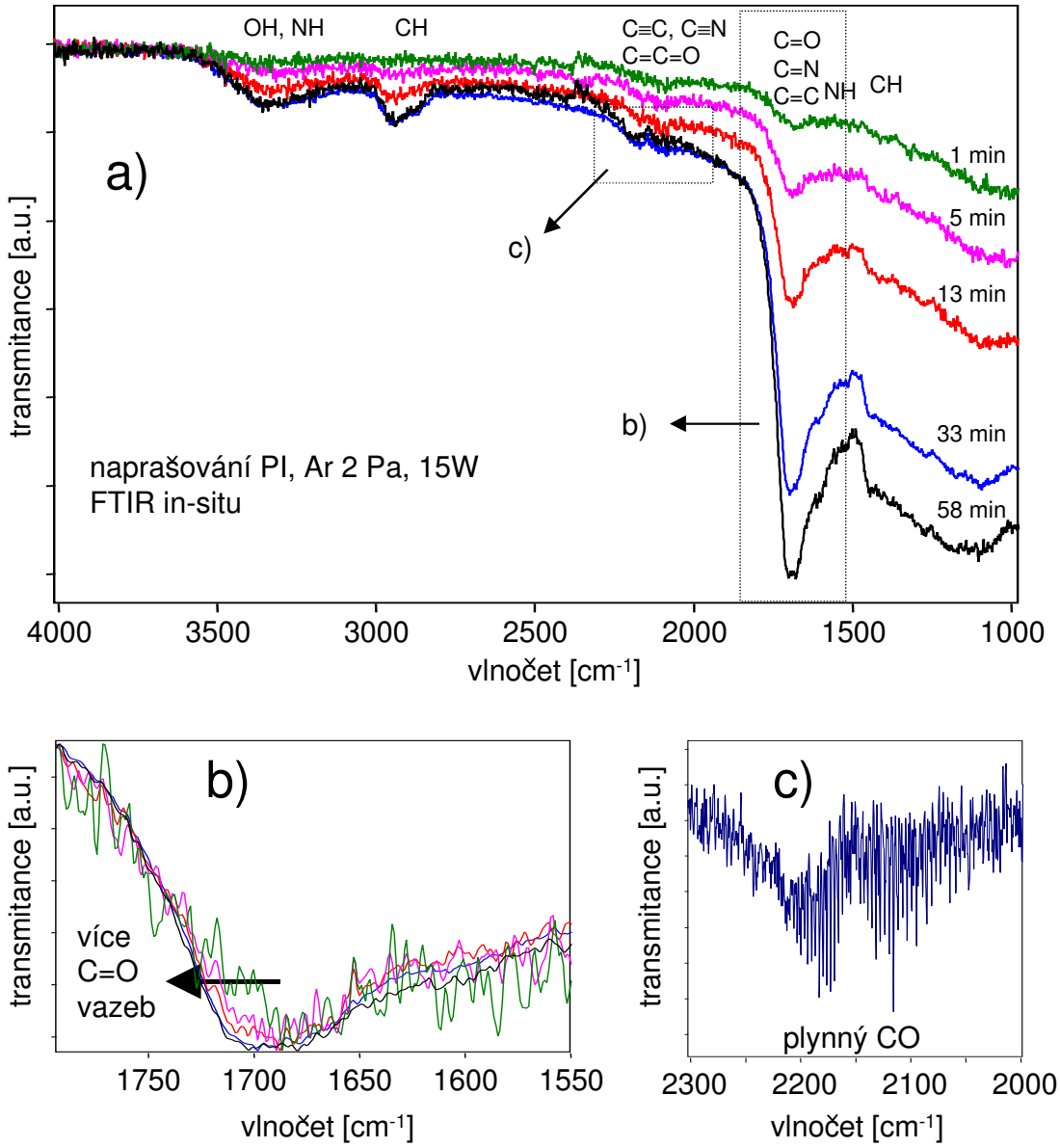
pásu benzenového kruhu (1500 cm^{-1}) a velmi výrazně vzrostl pás okolo 1700 cm^{-1}. Při podrobnějším pohledu lze přitom zaregistrovat posun vrcholu pásu směrem k vyšším vlnočtům. Protože pás C = O leží většinou na vyšších vlnočtech než pásy C = N a C = C, lze tento posun připsat zejména nárůstu počtu C = O vazeb ve vrstvě, což je v dobré shodě s ostatními diagnostickými metodami.

Tato změna tvaru pásu kolem 1700 cm^{-1} je dobře patrná i na spektrech získaných in-situ přímo během depozice (Obr. 3.31). Zde se však jedná o změnu s časem, což předpokládá časovou závislost uvolňovaní (zřejmě) fragmentu CO do plazmatu. To bylo pozorováno jak optickou, tak hmotnostní spektrometrií.

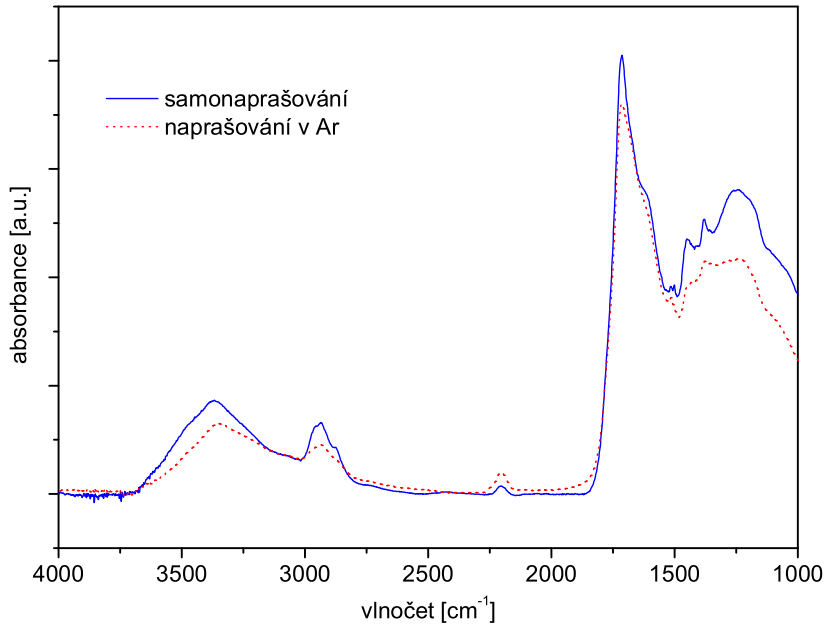
Že se jedná opravdu o C = O vazbu je podpořenou i přímou detekcí plynného CO infračervenou spektroskopií při experimentu (Obr. 3.31). Infračervený svazek totiž procházel částečně i plazmatem a i když na to experimentální uspořádání nebylo stavěno, byla (velmi vzácně) možná i detekce nejvýraznějších molekulárních složek plazmatu.

Spektra vrstev připravených v samonaprašovacím režimu jsou velice podobná spektrům vrstev připravených za vyšších výkonů (Obr. 3.32). I v těchto spektrech je přítomen slabý pás benzenového kruhu (1500 cm^{-1}) a také je patrné přibývání počtu C = O vazeb během depozice (Obr. 3.33).

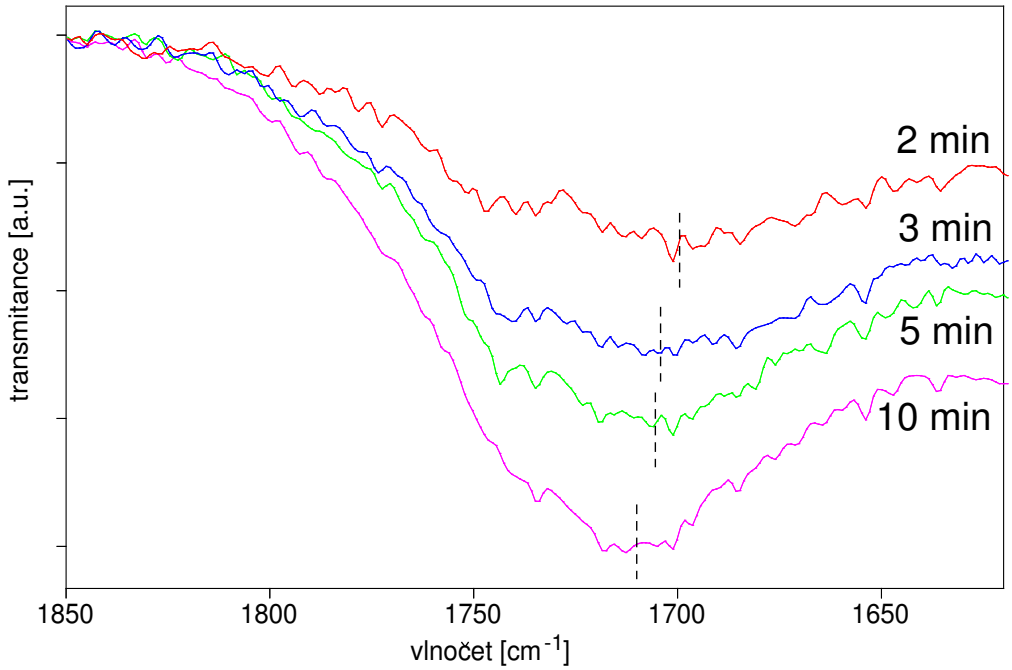
Vrstvy připravené v pulzním režimu se v infračervených spektrech podobají vrstvám připravených v kontinuálním režimu stejného průměrného výkonu. Poněkud výraznější je pás u 2200 cm^{-1} (vazby $X \equiv Y$ a $X = Y = Z$) (Obr. 3.34).



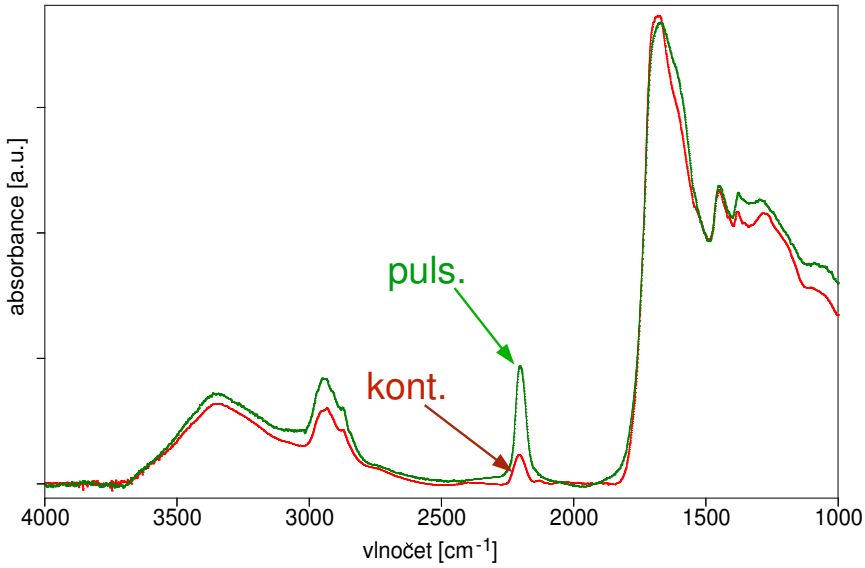
Obrázek 3.31: In-situ infračervené spektrum vrstvy během depozice v argonu (výkon 15 W). a) časový vývoj spektra (ohýbání pozadí je dáno ohřevem detektoru RF zářením) b) oblast 1800 – 1550 cm^{-1} nanormovaná na největší intenzitu c) detail oblasti, kde byl detekován plynný CO.



Obrázek 3.32: Infračervené spektrum vrstvy připravené v samonaprašovacím režimu (výkon 100 W) a srovnání se spektrem vrstvy připravené při naprašování v argonu (výkon 75 W).



Obrázek 3.33: In-situ infračervené spektrum vrstvy během depozice v samonaprašovacím režimu (výkon 100 W). Čárkovaně je naznačen vrchol pásu u 1700 cm^{-1}.



Obrázek 3.34: Infračervená spektra vrstev připravených v pulzním a kontinuálním režimu za stejného průměrného výkonu.
a) pulzní režim, $P_{prum} = 15$ W, $P_{max} = 75$ W, $t_{zap} = 0{,}2$ ms, $t_{vyp} = 0{,}8$ ms
b) kontinuální režim, $P = 15$ W

3.3.6 XPS analýzy

Při experimentech předcházejících této práci bylo pomocí XPS analýz stanoveno prvkové složení vrstev. Vrstvy připravené při nízkých výkonech měly nižší obsah kyslíku a dusíku a podíl procentuálního zastoupení uhlíku a dusíku $C/N > 25$. Vrstvy připravené za vysokých výkonů měly $C/N \sim 10$, což odpovídá poměru u materiálu terče ($C/N = 11$). Obsah kyslíku ve vrstvách byl oproti jeho obsahu ve zdrojovém polymeru $1{,}5 - 2$ násobný.

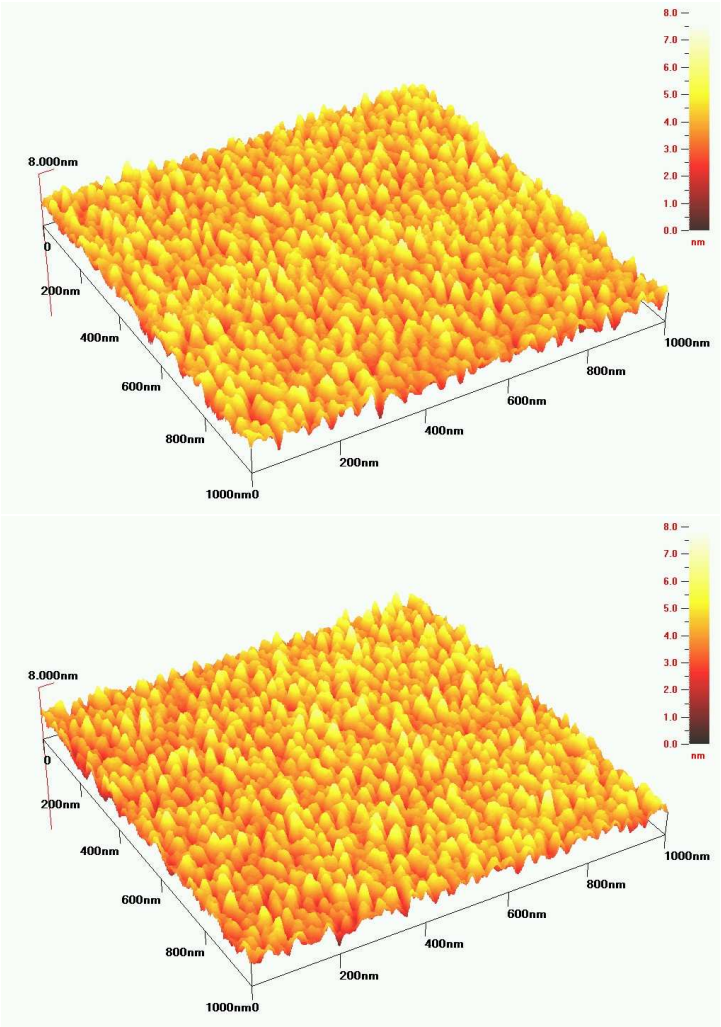
Rozklad pásu C1s odhalil nejméně tři jeho složky: $C-C$ a $C-H$ vazby (285 eV), $C-O$, $C-N$ a $C \equiv N$ vazby (286 eV) a $C=O$, $O-C-O$ a $N-C=O$ vazby (288 eV). Za vyšších výkonů zejména druhá složka vzrostla a posuv třetí složky naznačoval zvýšený podíl vazeb s kyslíkem.

3.3.7 Kontaktní úhel vody

Statický kontaktní úhel vody v připravených vrstvách nevykazoval výraznou závislost na výkonu v plazmatu a pohyboval se okolo 50° (původní materiál má kontaktní úhel 65°).

3.3.8 Mikroskopie atomových sil

Povrchová topografie vzorků získaná pomocí AFM byla navzájem poměrně podobná (Obr. 3.35). Drsnost vzorků byla okolo RMS ~ 1 nm.



Obrázek 3.35: AFM scany vzorků připravených za různých příkonů: nahoře - 15 W, dole - 75 W.

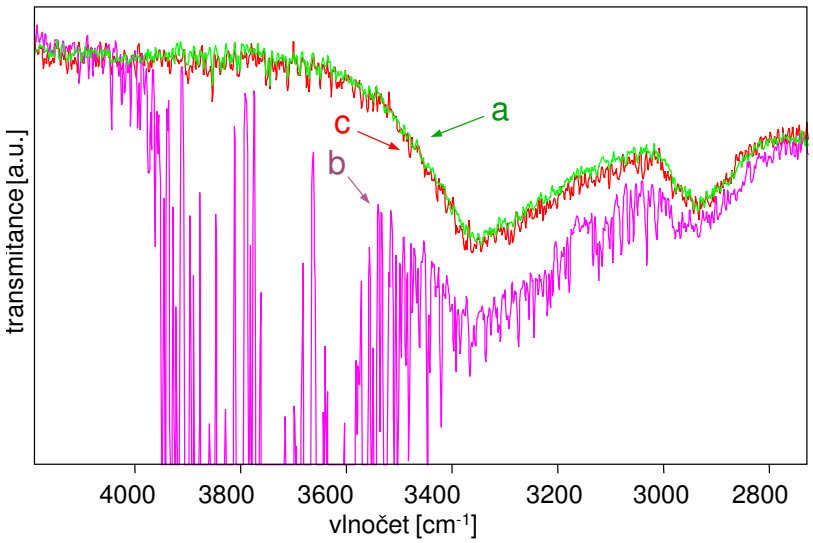
3.3.9 Pulzní režim

Od experimentů v pulzním režimu výboje byla očekávána změna v depozičním procesu, zejména v lepším zachování některých chemických funkčních skupin v materiálu terče. Bylo provedeno několik depozic pro $t_{zap} = 1$ ms, $t_{vyp} = 9$ ms a $t_{zap} = 0.2$ ms, $t_{vyp} = 0.8$ ms. Průměrný výkon (tj. časově zprůměrovaný po celou dobu cyklu zapnuto-vypnuto) byl $15 - 25$ W, maximální výkon během pulzu $75 - 250$ W. V tomto rámci experimentálních podmínek však ani při experimentech předcházejících této práci ani při experimentech s mým přispěním nebyl žádnou z použitých diagnostik zjištěn zásadní rozdíl mezi vrstvami

připravenými při kontinuálním režimu a vrstvami připravených v pulzním režimu za stejného průměrného výkonu.

3.3.10 Efekty krátkodobého stárnutí

Možností in-situ FTIR spektroskopie bylo využito i ke stanovení vlivu vystavení vrstvy po depozici vzdušnému kyslíku a vlhkosti. Proto byla 30 minut po depozici aparatura zavzdušněna na dobu 10 minut a poté znovu odčerpána, stále se vzorkem v držáku. Přitom byla průběžně snímána FTIR spektra. Jejich porovnáním bylo zjištěno, že takto krátkodobé změny při vystavení vrstvy vzduchu jsou velmi malé. Citlivost vzorků na vzdušný kyslík není velká a u vodních par se jedná z většiny o vratnou absorpci, jak je vidět na Obr. 3.36.



Obrázek 3.36: In-situ infračervená spektra, vliv krátkodobého působení vzduchu na vzorek (výkon 15 W). a) 30 minut po depozici, pod vakuem b) po 10 minutách na vzduchu (čarové absorpční spektrum atmosférické vody se překrývá s absorpčním spektrem vzorku) c) opět pod vakuem

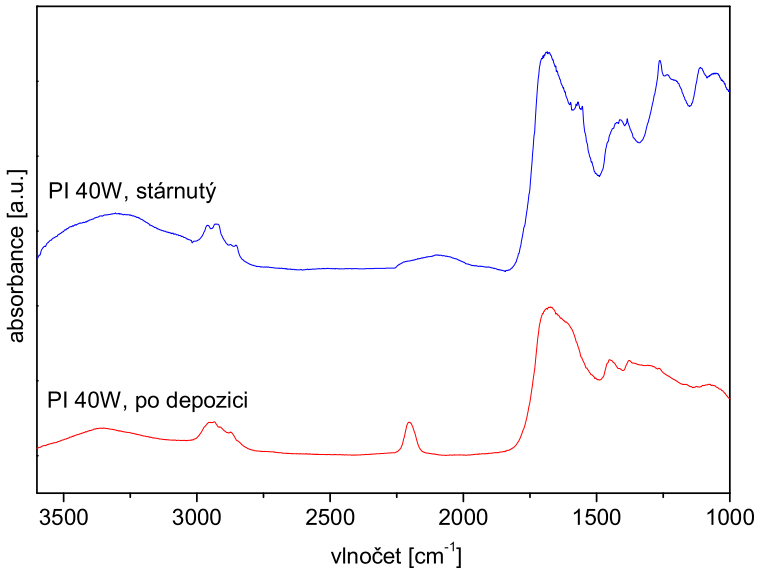
Bylo vyzkoušeno i vystavení vzorku atmosféře téměř ihned (do několika minut) po skončení depozice, i v tomto případě po opětovném odčerpání komory zůstávaly změny převážně vratné.

U hydroxylových skupin je poměrně malá reaktivita vzorků podpořena i chemickou derivatizací pomocí XPS. Hydroxylové skupiny je možno „označit“ atomy fluoru pomocí chemické vazby s anhydridem kyseliny trifluorooctové (trifluoroacetic anhydride, TFAA). S odstupem jednoho dne od depozice byly derivatizovány vzorky připravené za výkonu 15 W, 75 W a vzorek v pulzním režimu o průměrném výkonu 15 W (max. výkon v pulzu 75 W). U všech

bylo zjištěno jen velmi málo hydroxylových skupin na povrchu, méně než 1 OH skupina na 100 atomů uhlíku.

3.3.11 Efekty dlouhodobého stárnutí

I když to nebylo přímým účelem práce, vzhledem k dobré kvalitě substrátů pro FTIR-RAS bylo možno změřit spektra vrstev i s mnohaměsíčním odstupem (Obr. 3.37). Po dlouhé době (24 měsíců) došlo pravěpodobně k určitému přeuspořádání molekulární struktury. Je plánováno podrobnější studium těchto změn.



Obrázek 3.37: Srovnání infračervených spekter vrstvy naprašovaného polyimidu (výkon 40 W) po depozici a po 24 měsících.

3.3.12 Závěr

- Během naprašování PI dochází k emisi fragmentů s nízkou molekulovou hnotností, které po průchodu zónou plazmatu vytvářejí na přilehlých površích vrstvu plazmového polymeru.
- Počáteční stadia naprašování jsou charakterizována vysokou koncentrací OH skupin pocházejích zřejmě z vody absorbované v terči.
- Pokud RF příkon do výboje překročí jistou mez (75 W pro daný magnetron), dojde k současnému odpařování z povrchu terče, což způsobí vysoký nárůst depoziční rychlosti.

Tento fakt je potvrzen všemi diagnostickými metodami.

- Výsledky hmotnostní spektrometrie a optické emisní spektroskopie jsou v dobré shodě se složením vrstev získaným pomocí FTIR.
- Nejdůležitější molekulou detekovanou v plazmatu je CO, byl detekován pomocí OES, hmotnostní spektrometrie i FTIR.
- Nárůst množství skupin $C = O$ byl pozorován souběžně s náběhem odpařování.
- Bylo dosaženo režimu samonaprašování.
- Vrstvy připravené za vyšších výkonů zřejmě obsahují určité množství aromatických cyklů.
- Efekty krátkodobého stárnutí pozorované při cyklování vzorku z vakua na atmosféru a zpět se ukázaly jako zanedbatelné.
- Vrstvy připravené v pulzním režimu odpovídají vrstvám připraveným v kontinuálním režimu za předpokladu, že průměrný výkon do pulzního výboje se rovná výkonu v kontinuálním výboji.

3.4 PI napařování

Tenké vrstvy polyimidů byly často připravovány vakuovým tepelným napařováním monomerů [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16] někdy za užití přídavného plazmatu pro lepší aktivaci monomerů [17, 18].

Při tepelném rozkladu polyimidu se uvolňují různé části jeho řetězce [81]. Podobně jako u PIB a LDPE, byly i u polyimidu provedeny experimenty s jeho napařováním, aby bylo možno porovnat působení odprašování a tepelného uvolňování materiálu terče při velkých výkonech v plazmatu. Při srovnání s napařováním PIB a LDPE (kapitola 3.2) je navíc možno porovnat chování termoplastů vůči termosetu, polyimid je silně sesíťovaný.

Bylo použito experimentální uspořádání podle kapitoly 2.5. Výsledky byly publikovány v [69, 82].

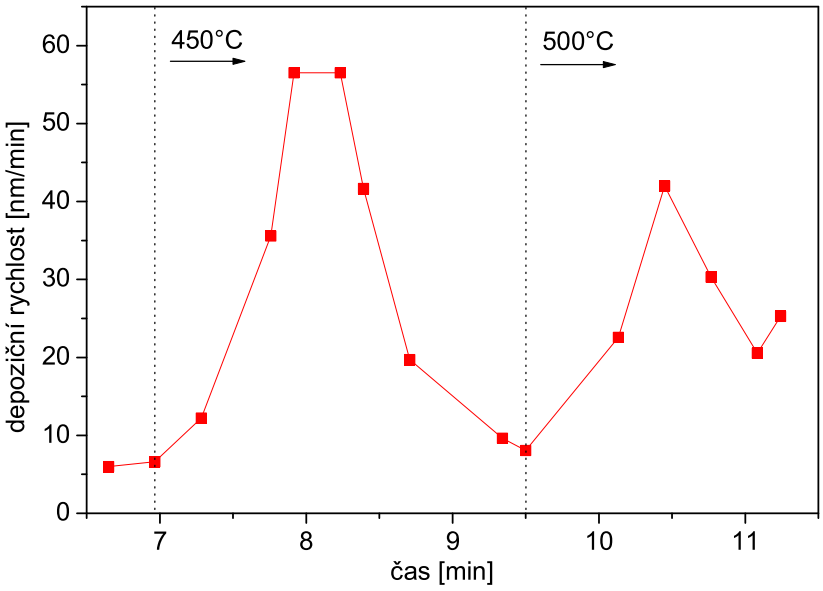
3.4.1 Depoziční podmínky

Vzdálenost magnetronu od vypařovadla byla 40 mm a vzdálenost vypařovadla od substrátu byla 110 mm. Vypařovadlo byla molybdenová „lodička“ vnitřních rozměrů $15 \times 10 \times 5$ mm s děrovaným víčkem (průměr dírek 1 mm). Vsázka materiálu k odpaření měla hmotnost kolem 0,1 g pro celistvé kousky PI rozměru $7 \times 3 \times 1$ mm a 0,02 g v případě PI prášku. Teplota vypařovadla dosahovala $450 - 650$ °C, teplota substrátů zůstávala prakticky na pokojové teplotě.

V režimu napařování bez výboje byl pracovní tlak v řádu 10^{-3} Pa. Při napařování s plazmovou polymerací byl pracovním plynem argon za tlaku 0,5 Pa a průtoku 33 $\mathrm{cm}^3_{\mathrm{STP}}/\mathrm{min}$ a příkon do magnetronu byl $10 - 160$ W.

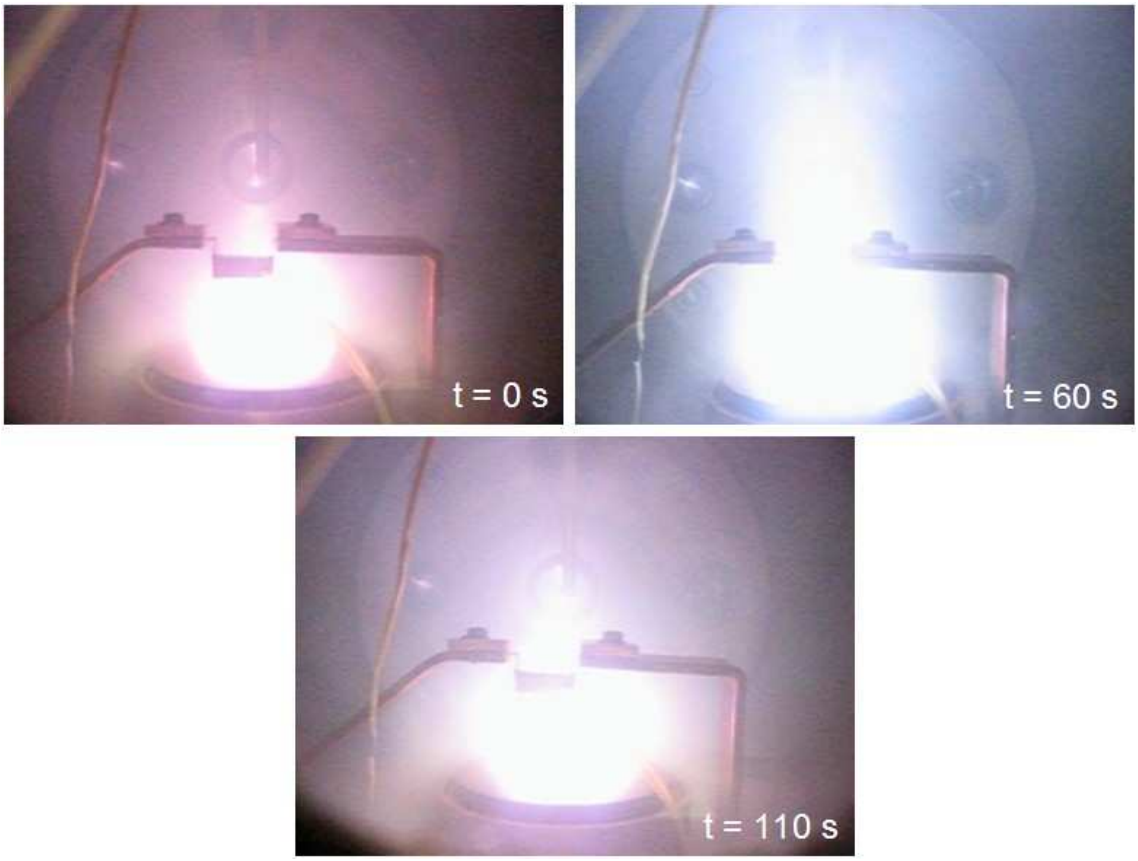
3.4.2 Průběh experimentu

Narozdíl od PIB a LDPE se při napařování polyimidu při zvyšování teploty vypařovadla prakticky nic nedělo až do teplot kolem $400 - 450$ °C, krystalový měřič vykazoval jen nepatrný posuv frekvence. Po překročení této teploty se začal materiál z vypařovadla uvolňovat velmi rychle, depoziční rychlost dosáhla 60 nm/min. Materiál ve vypařovadle zůstával v pevném stavu, plynné složky vycházející z vypařovadla nad ním zcela jasně zbarvily výboj z růžové na modrobílou (Obr. 3.39), podobně jako u samonaprašování polyimidu. Během jedné minuty depoziční rychlost opět poklesla na řádově menší hodnoty. Pokud byla zvýšena teplota



Obrázek 3.38: Závislost depoziční rychlosti na čase, vliv teploty na proces.

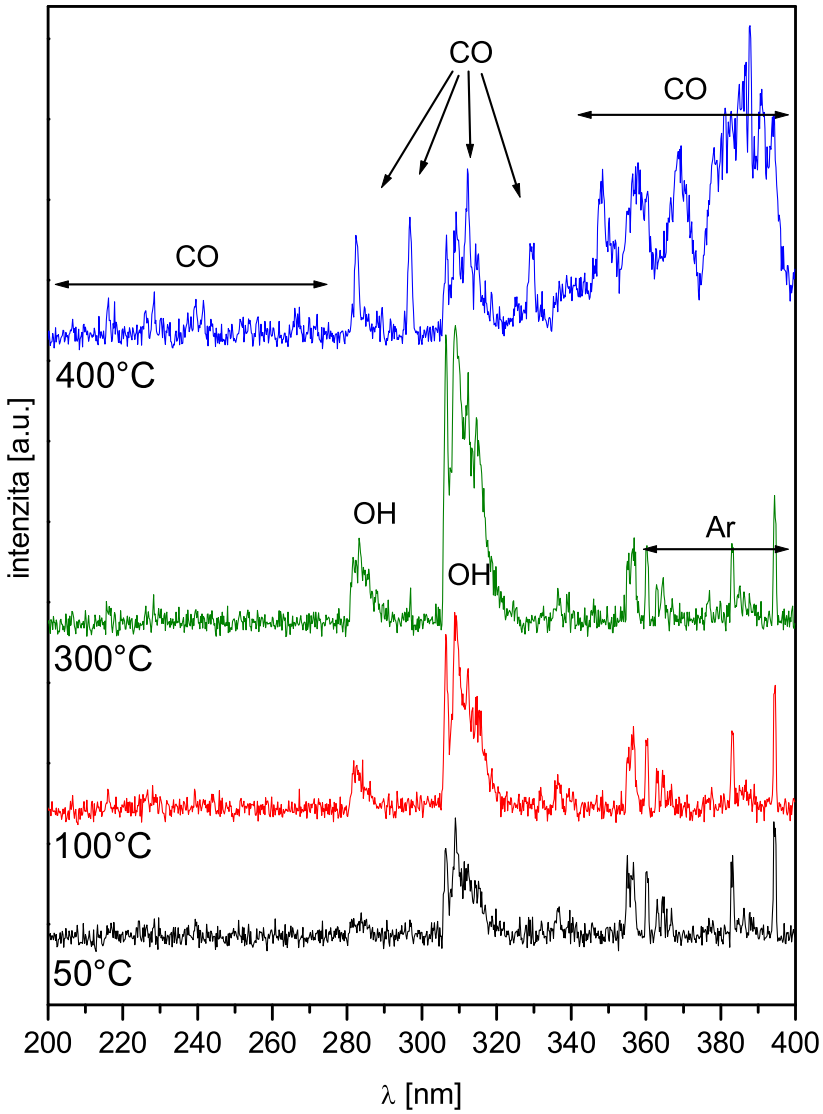
vypařovadla, děj se opakoval (s poněkud menší depoziční rychlostí, Obr. 3.38). Při překročení teploty 600 – 650 °C už depozice neprobíhala, pravděpodobně došlo k definitivní pyrolýze polyimidu. Celková tloušťka vrstvy na substrátu byla několik desítek nm. Ve vypařovadle po experimentu zůstal „nafouknutý“ křehký leskle černý zbytek materiálu. Vážením tohoto zbytku (hmotnost vrstvy nanesené přímo na lodičce a na substrátu byla neměřitelná) bylo zjištěno, že množství odpařeného materiálu obvykle nepřesahovalo 20 – 30 % vsázky. To spolu s „nafouknutím“ zbytku po napařování vedlo k přesvědčení, že z polyimidu se dostaly do plynné fáze jen některé řetězce (a jejich fragmenty), které byly méně sesíťované s ostatními. Proto bylo vyzkoušeno použití prášku získaného broušením terče (zrna přibližně 0,1 – 0,01 mm), pak využití vsázky stouplo na 60 %.



Obrázek 3.39: Fotografie z videozáznamu dokumentující ovlivnění výboje plynnými fragmenty uvolňovanými z polyimidu (pod středem záběru je vypařovadlo, zcela dole magnetron).

3.4.3 Optická emisní spektroskopie

V optických emisních spektrech (při použití plazmatu) byla při teplotách vypařovadla menších než 400 °C detekována převážně vodní pára a argon (Obr. 3.40). Protože intenzita emise OH se stoupající teplotou rostla, pocházela voda pravděpodobně převážně z vody vázané v polyimidu a na povrchu držáku vypařovadla (i zbytku komory). Po dosažení 400 °C, kdy se vsázka začala odpařovat, intenzita čar argonu i pásů OH poklesla. Spektru pak jasně dominovaly pásy CO s možným přispěním dalších fragmentů.



Obrázek 3.40: Optická emisní spektra plazmatu při napařování polyimidu ve výboji (výkon 20 W) pro postupně stoupající teplotu vypařovadla.

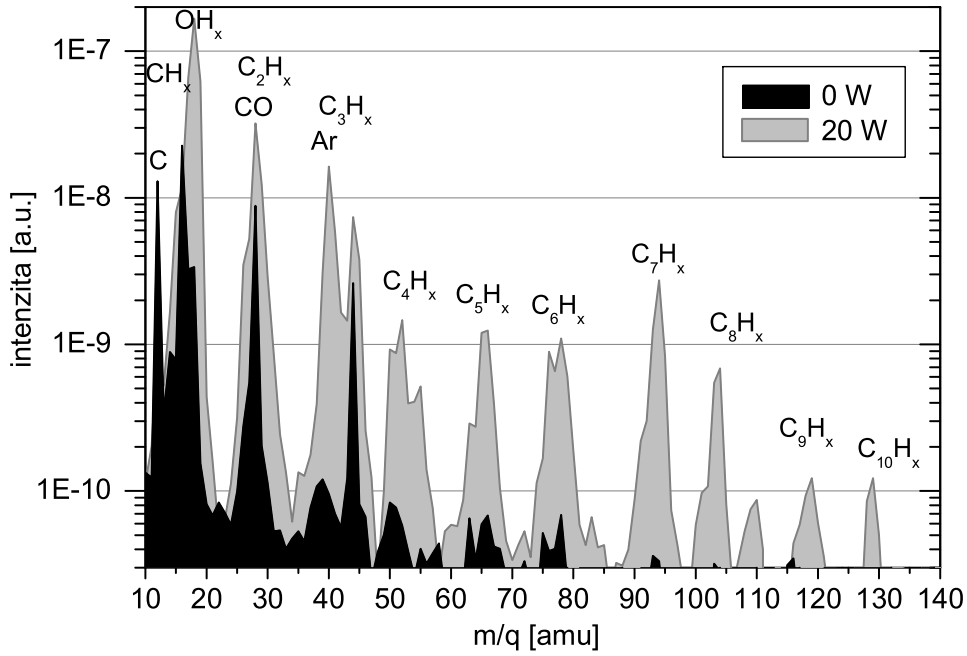
3.4.4 Hmotnostní spektrometrie

Při nižších teplotách vypařovadla dominovaly v hmotnostních spektrech voda a případně argon.

Jakmile bylo dosaženo $400 - 450$ °C, objevily se ve spektru píky uhlovodíkových fragmentů. Při napařování bez výboje se jednalo zejména o pík $m/q = 12$ amu (C^+), $m/q = 28$ amu, který patří (po přihlédnutí k výsledkům ostatních diagnostik) z hlavní části CO^+ a pík $m/q = 44$ amu, který lze nejspíše připsat CO_2^+ a $C_3H_8^+$. Signál dalších $C_xH_y^+$ fragmentů byl přítomen, ale byl poměrně slabý. Po zapnutí výboje pro plazmovou polymeraci fragmentů uvolňovaných z polyimidu, intenzita všech $C_xH_y^+$ píků (s možnými příspěvky $C_xH_yO_z^+$, $C_xH_yN_z^+$ a $C_xH_yN_zO_w^+$) silně stoupla, byly zaznamenány i silné píky těžších fragmentů

$m/q > 100$ amu (Obr. 3.41).

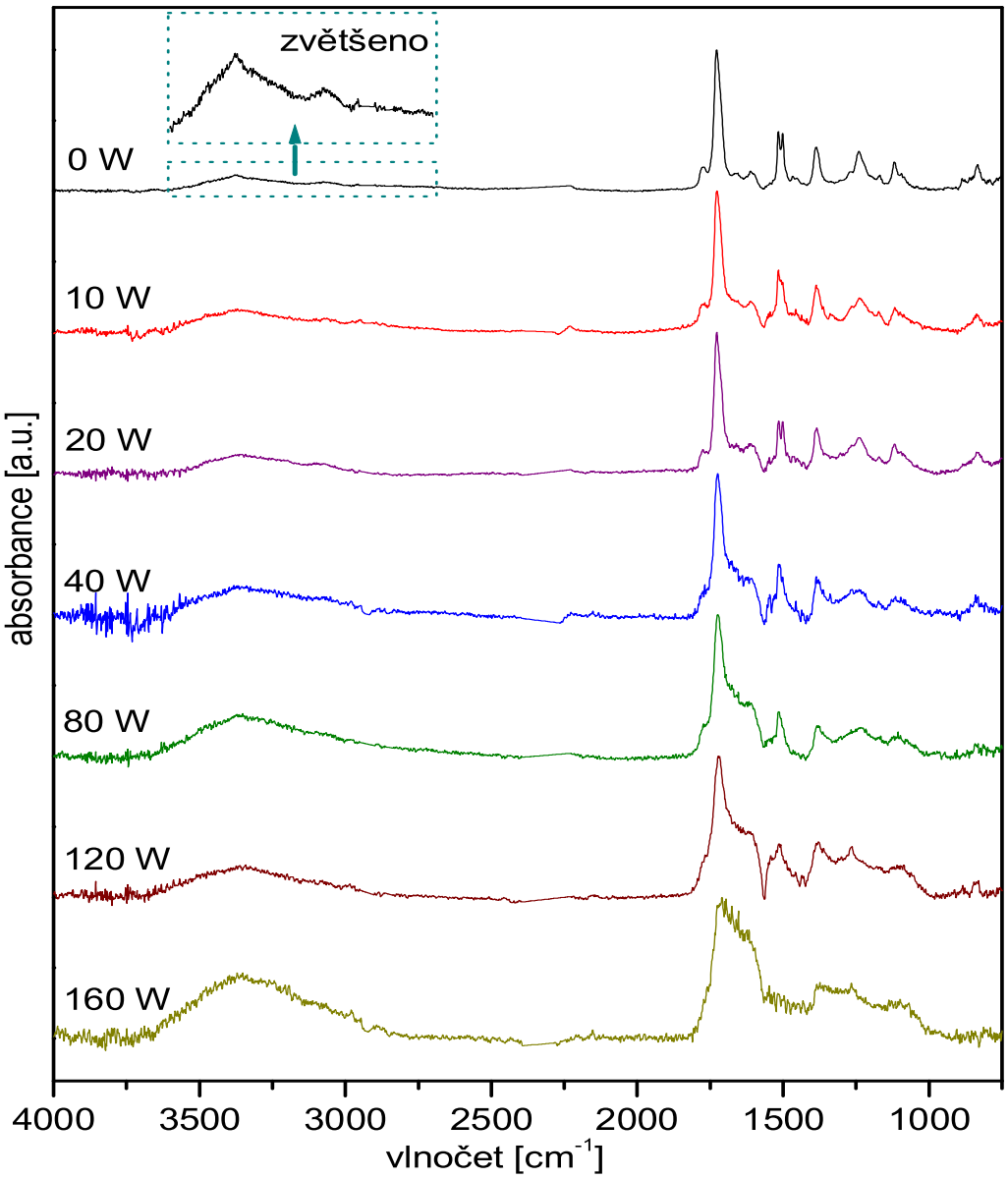
To se zdá být v rozporu s představou, že plazma způsobuje další fragmentaci řetězců tepelně uvolněných z polyimidu. Použitý spektrometr měl však měřící rozsah do $m/q = 300$ amu a jeho citlivost pro vyšší hmotnosti není velká. Je proto pravděpodobné (i vzhledem k výsledkům z infračervené spektroskopie uvedeným níže), že v režimu napařování bez výboje se do komory dostávají spíše fragmenty v menším počtu, ale delší (relativní molekulová hmotnost základní jednotky polyimidu je 382), takže spektrometr je nedokáže detekovat. Ve výboji jsou pak tyto řetězce fragmentovány na více menších částí, které už mohou být detekovány.



Obrázek 3.41: Hmotnostní spektra neutrálního plynu při napařování polyimidu bez výboje a s výbojem.

3.4.5 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra vrstev připravených napařováním polyimidu bez přítomnosti plazmatu byla prakticky shodná se spektry původního polyimidu (Obr. 3.29, strana 61). Jsou například zachovány pásy Imid I (1780 a 1730 cm^{-1}), Imid II (1380 cm^{-1}), zůstávají zřetelně zachovány vibrace benzenového kruhu (1500 cm^{-1}) i oblast charakteristických vibrací (< 1300 cm^{-1}). Také jsou zřetelné valenční vibrace CH_2 skupin na nenasycených/aromatických vazbách ($3100 - 3000$ cm^{-1}).

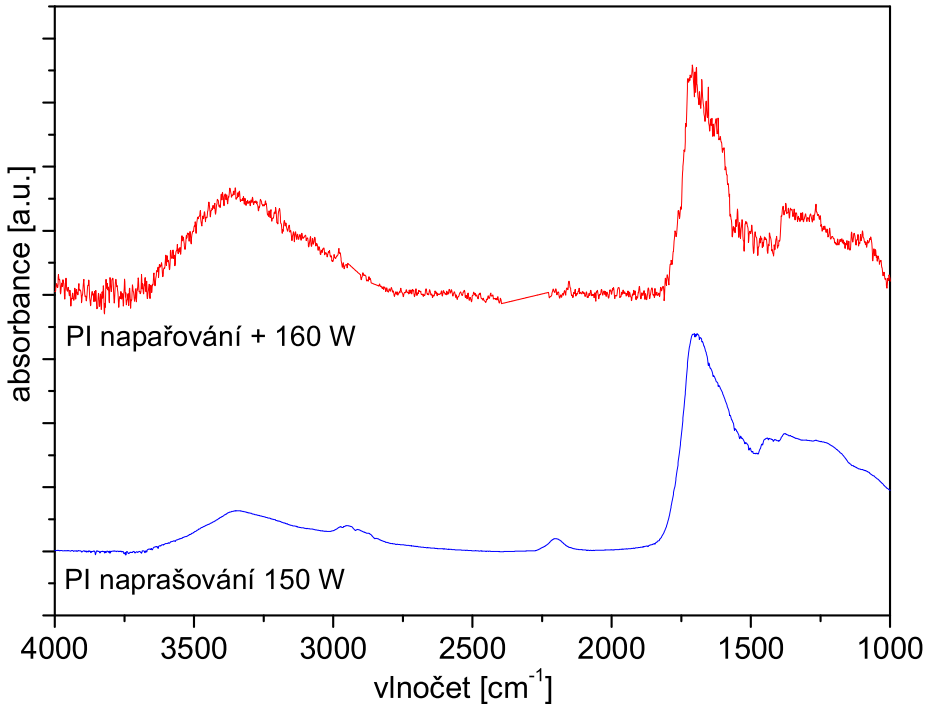


Obrázek 3.42: Infračervená spektra vrstev připravených tepelným napařováním polyimidu za různého výkonu v přídavném plazmatu.

Při napařování v plazmatu jsou se stoupajícím výkonem ve výboji ve spektrech zřetelné jasné změny (Obr. 3.42). Oblast charakteristických vibrací ztrácí jasnou strukturu, méně zřetelné jsou i vibrace CH_2 skupin na nenasycených vazbách a vibrace aromatických jader. Imidový pás $C = O$ na 1730 cm^{-1} zůstává dominantní, objevuje se však na něm částečně překrývající pás u 1620 cm^{-1}, který lze připsat vazbám $C = N$ a $C = C$ s příspěvkem deformačních vibrací $N - H$ (což může naznačovat i mírný nárůst pásu OH/NH vazeb na 3400 cm^{-1}).

Při nejvyšším výkonu (160 W) se spektrum stává celkově nezřetelným a velmi se podobá spektru vrstev připravených magnetronovým naprašováním polyimidu (Obr. 3.43). Obsahuje jen méně vazeb typu $X \equiv Y$ a $X = Y = Z$ (u 2200 cm^{-1}) a valenčních vibrací CH_2 a CH_3 na nasycených vazbách (3000 – 2800 cm^{-1}).

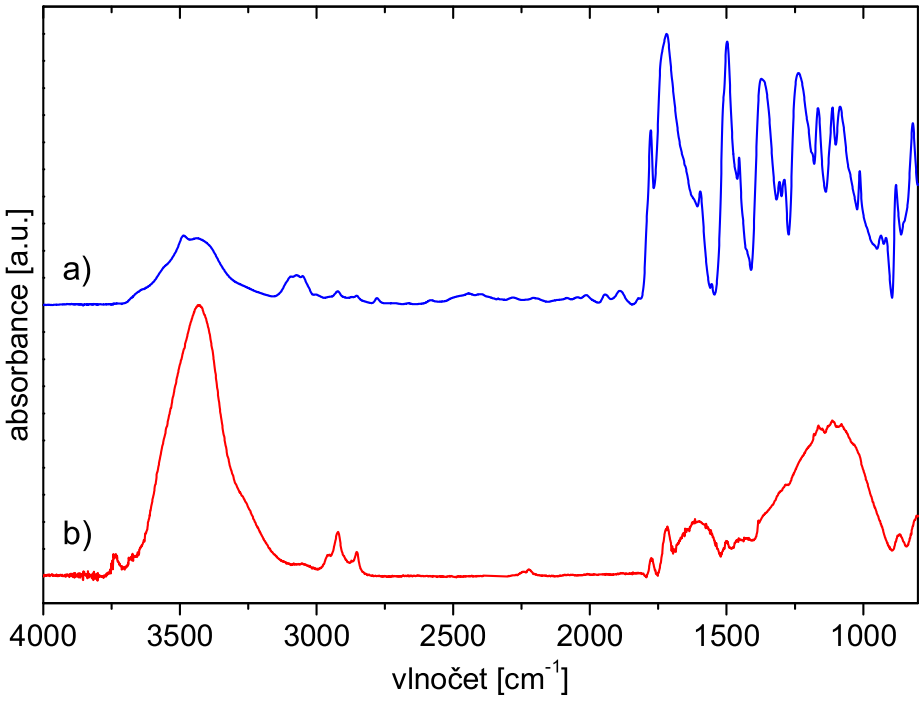
Toto všechno jasně ukazuje na fragmentaci materiálu uvolněného z polyimidu ve výboji (včetně ztráty typické imidové struktury i aromatických vazeb). Za vysokých výkonů v plazmatu se výsledné vrstvy podobají spíše plazmovým polymerům s velkou fragmentací a přeuspořádáním molekulární struktury.



Obrázek 3.43: Srovnání infračervených spekter.
nahoře: vrstva připravená tepelným napařováním polyimidu ve výboji za výkonu 160 W
dole: vrstva připravená magnetronovým naprašováním polyimidu za výkonu 150 W

Při napařování vrstev z práškového polymerního materiálu bylo možno srovnat spektrum původního materiálu se spektrem tepelně dekomponovaného materiálu, který zůstal po depozici ve vypařovadle (Obr. 3.44). U materiálu po tepelném rozkladu je zjevný rozpad aromatických vazeb, chybí pás na 1500 cm^{-1} a místo vibrací CH_2 skupin nenasycených/aromatických vazbách (3100 – 3000 cm^{-1}) jsou přítomny valenční vibrace CH_2 a CH_3 na nasycených vazbách (3000 – 2800 cm^{-1}). Velmi vzrostl pás OH/NH vazeb na 3400 cm^{-1}, což lze zřejmě

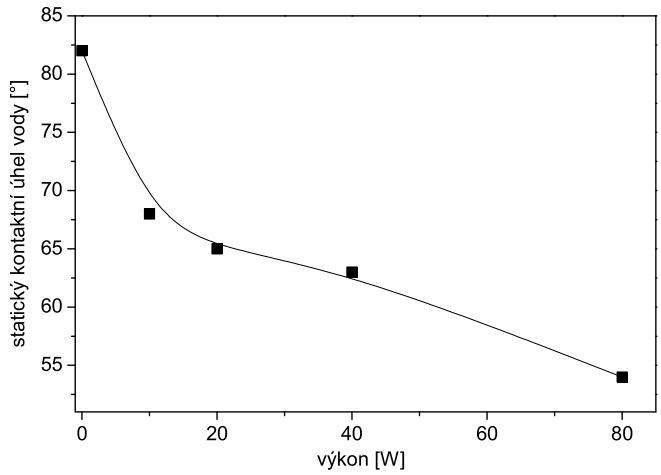
připsat vyšší absorpci vodních par ze vzduchu u dekomponovaného materiálu. Imidové struktury taktéž téměř zanikly. Objevil se výrazný pás kolem 1100 cm^{-1}, který je pravděpodobně možné přičíst zejména valenčním vibracím $-C-O-C-$ a různým vibracím skeletu $-C-C-$. Celkově je možné usoudit, že zbytek po napařování je zoxidovaný obecný uhlovodíkový až grafitický materiál.



Obrázek 3.44: Srovnání spekter a) práškového polyimidu b) zbytku po jeho tepelné dekompozici ve vypařovadle.

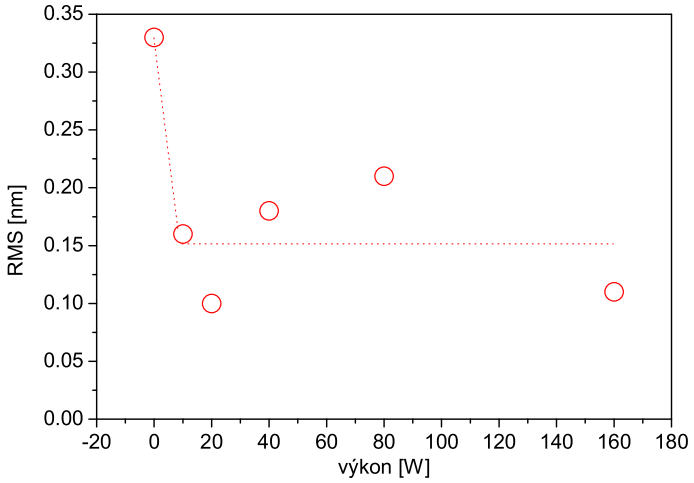
3.4.6 Kontaktní úhel vody

Statický kontaktní úhel vody byl nejvyšší (83°) pro vrstvy připravené napařováním bez plazmatu. Byl vyšší než u původního materiálu (který měl kontaktní úhel vody 65°), což by mohlo být způsobeno tím, že při zahřívání polyimidu se uvolní voda vázaná v materiálu dříve než uhlovodíky (jak naznačují například optická spektra) a připravená vrstva má tak na povrchu méně hydrofilních skupin. U vrstev připravených při napařování v plazmatu kontaktní úhel klesl (Obr. 3.45) k hodnotám obvyklým spíše u naprašování, což je v korelaci s infračervenými spektry (nárůst pásu OH/NH skupin s výkonem v plazmatu, což znamená více hydrofilních skupin na povrchu).



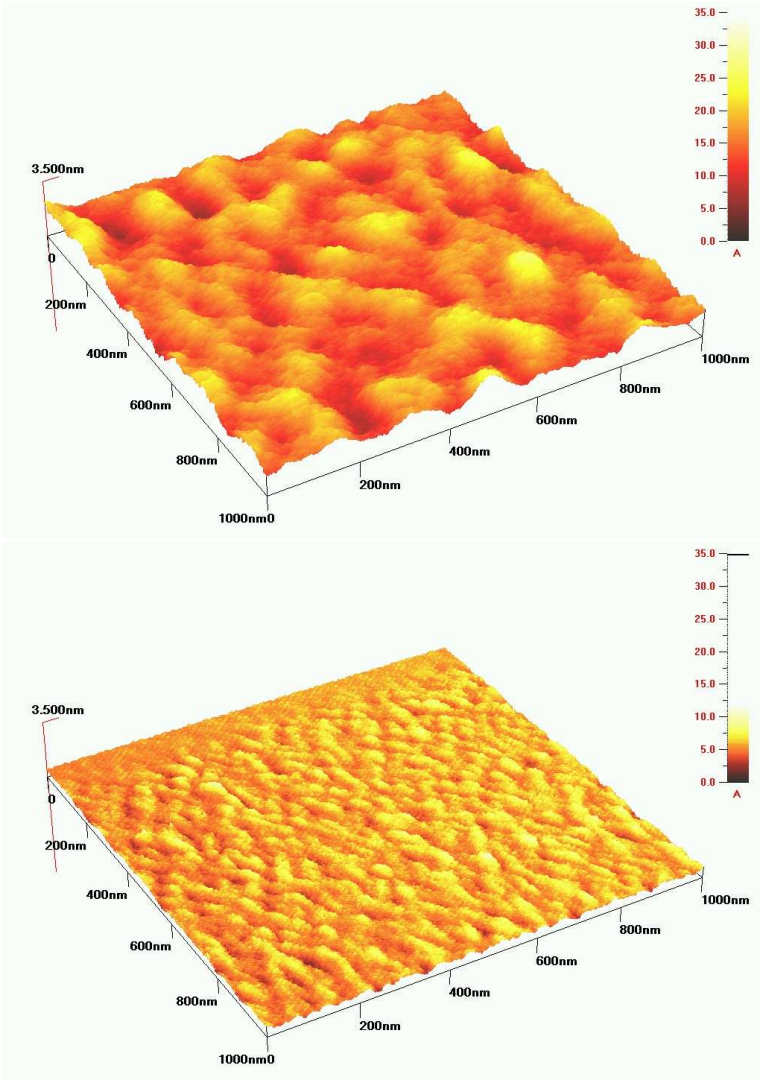
Obrázek 3.45: Statický kontaktní úhel vody pro vrstvy připravené tepelným napařováním polyimidu za různého výkonu v přídavném plazmatu.

3.4.7 Mikroskopie atomových sil



Obrázek 3.46: Drsnost (RMS) vrstev připravených napařování polyimidu za různého výkonu v plazmatu.

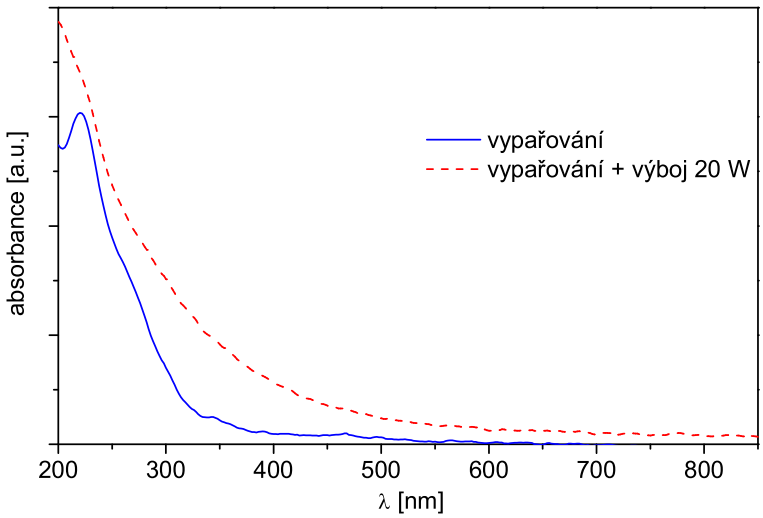
Vrstvy měly tloušťku $12 - 55$ nm a byly poměrně hladké. Jejich drsnost byla (při výpočtu drsnosti z plochy 1×1 μm) několik desetin nm. Drsnost vrstev připravených napařováním ve výboji však byla zřetelně nižší, než drsnost vrstev připravených pouze napařováním (Obr. 3.46). Měnil se poněkud i horizontální rozměr nerovností (Obr. 3.47).



Obrázek 3.47: AFM scany povrchu vrstev z napařování polyimidu.
nahoře: vrstva připravená pouze tepelným napařováním
dole: vrstva připravená napařováním s přídavným plazmatem, 40 W na magnetronu

3.4.8 UV-VIS spektroskopie

U této série experimentů byla použita i UV-VIS absorpční spektroskopie vrstev, bylo očekáváno, že pozměnění a fragmentace struktury polyimidu se projeví i ve spektrech ve viditelné oblasti. To bylo skutečně pozorováno (Obr. 3.48). Vrstva připravená napařováním bez výboje na křemennou podložku absorbuje především v ultrafialové oblasti. Vrstva připravená ve výboji má srovnatelnou absorbanci už od 450 nm, což lze připsat přebytku uhlíku ve vrstvě a její vyšší sesíťovanosti.



Obrázek 3.48: UV-VIS absorpční spektra vrstev připravených napařováním PI s plazmatem a bez plazmatu.

3.4.9 Závěr

- Napařování polyimidu probíhá procesem založeném na jeho tepelné degradaci.
- Při postupném zahřívání polyimidu se nejprve uvolňuje vázaná voda a teprve při teplotách nad 400 °C probíhá uvolňování fragmentů materiálu nesoucí specifické funkční skupiny. Tyto fragmenty „kondenzují“ na podložce a vytvářejí vrstvu.
- Složení vrstev je celkově více podobné původnímu PI, než je tomu v případě naprašování.
- V případě, že emitované fragmenty prochází výbojem, dochází k procesu plazmové polymerace. Výsledná vrstva je v molekulární struktuře přeuspořádáná a ztrácí původní polyimidový charakter.
- Vrstvy připravené napařovaním v přítomnosti v plazmatu za vyšších výkonů ($\sim$ 150 W) jsou podobné vrstvám, které byly připraveny magnetronovým naprašováním.

3.5 PI a PP naprašování ve směsi Ar–N_2

Pro některé aplikace plazmových polymerů může být užitečné zvýšení obsahu dusíku, případně aminoskupin ve vrstvě. Jednou z možných cest je naprašování polymerů v dusíku. Byl zaznamenán značný vliv jeho přítomnosti v pracovním plynu na vlastnosti vrstev, zejména mechanické [41, 42].

Pro studium naprašování polymerů v pracovní směsi argon-dusík byl vybrán jeden polymer, který dusík ve své molekule obsahuje (polyimid) a jeden s molekulou bez dusíku (polypropylen).

Zejména experimenty s polypropylenem byly prováděny společně s Mgr. Hanušem. Při této studii jsem se zaměřil na hmotnostní spektrometrii plazmatu a infračervenou spektroskopii vrstev. Výsledky těchto experimentů jsou zahrnuty v pracích [83, 84, 85].

3.5.1 Depoziční podmínky

Vzdálenost substrátů od magnetronu byla 40 mm. Tloušťka terče byla 1 mm u polyimidu a 2 mm u polypropylenu. Pracovním plynem byla směs argonu a dusíku (podíl dusíku 0 – 100 %). Vizuální rozdíl ve vzhledu výboje je zřejmý z Obr. 3.19 (strana 54).

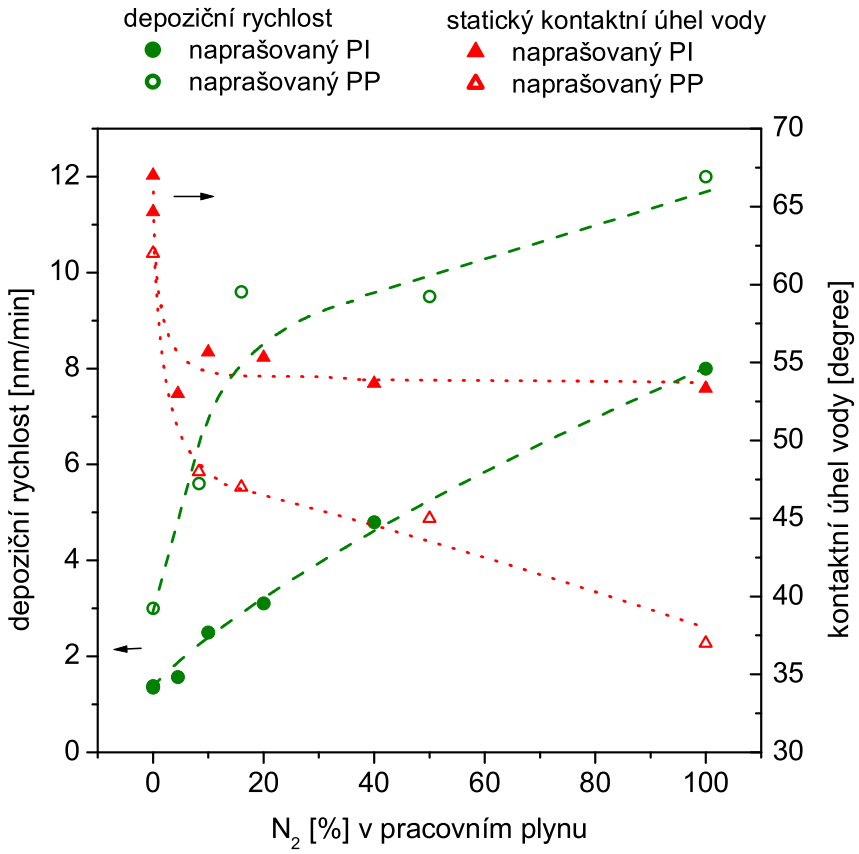
Pro návaznost na předchozí experimenty na obou materiálech [36, 80] byly zachovány celkové tlaky, celkové průtoky pracovního plynu a výkony na magnetronu. Polyimid byl naprašován za tlaku 2 Pa, průtoku 10 cm^3_{STP}/min a výkonu 20 W (samo-předpětí 150 V). Polypropylen byl naprašován za tlaku 5 Pa, průtoku 6 cm^3_{STP}/min a výkonu 40 W (samo-předpětí 310 V). Generátorem RF napětí byl Dressler Cesar 136.

3.5.2 Depoziční rychlost a kontaktní úhel vody

Depoziční rychlost vrstev silně rostla se stoupajícím podílem dusíku v pracovním plynu (Obr. 3.49). V čistém dusíku byly naprašovací rychlosti několikanásobně vyšší než v čistém argonu (6 násobně pro PI, 4 násobně pro PP). Celková tloušťka vrstev byla přibližně 40 nm u PI a 150 – 400 nm u PP.

Zřejmý je také vliv příměsi dusíku v pracovním plynu na statický kontaktní úhel vody na připravených vrstvách. Už při méně než 10 % dusíku v pracovním plynu jsou výsledné vrstvy znatelně více hydrofilní, než při naprašování v argonu. Závislost je výraznější pro naprašovaný PP. To odpovídá faktu, že PI terč sám o sobě obsahuje dusík a kyslík. Vrstvy připravené v pra-

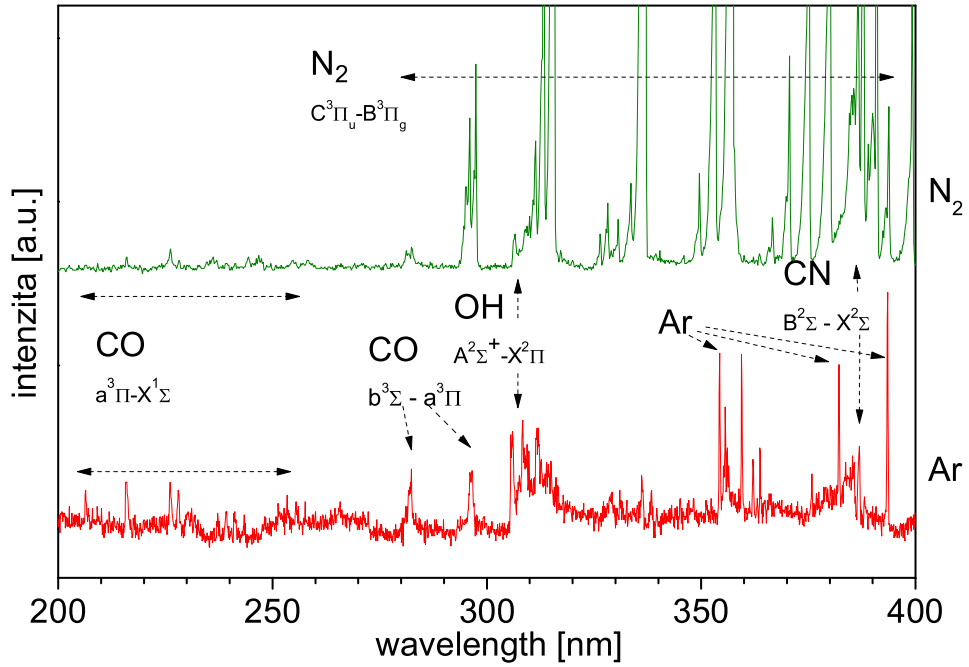
covním plynu obsahujícím dusík však byly náchylné k bobtnání ve vodě, která je poměrně snadno oddělovala od podložky (sklo).



Obrázek 3.49: Depoziční rychlost a statický kontaktní úhel vody vrstev připravených naprašováním polyimidu a polypropylenu ve směsi argon-dusík.

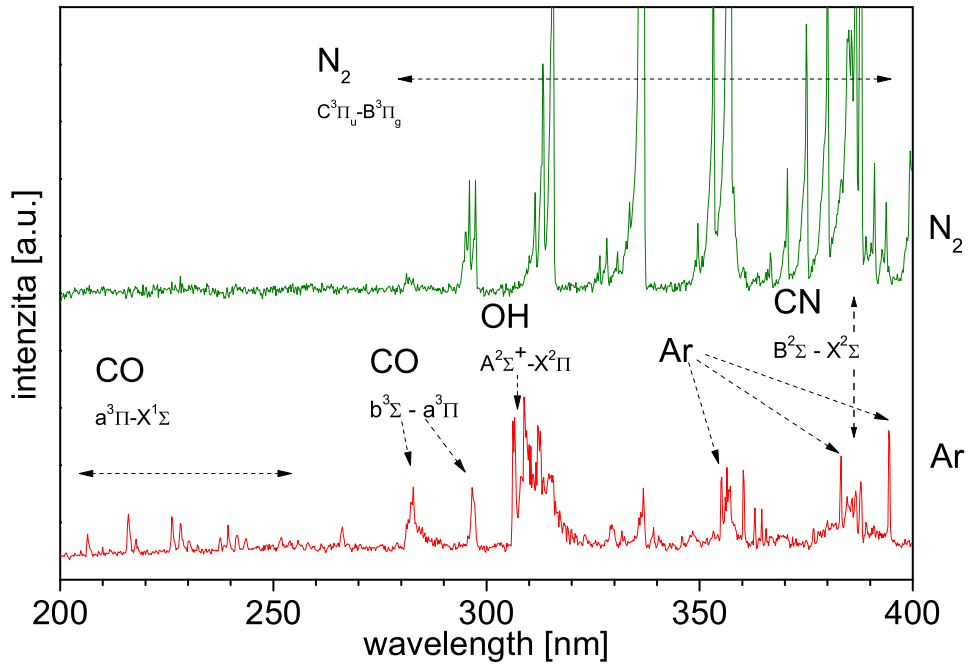
3.5.3 Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektra plazmatu při naprašování polyimidu a polypropylenu byla za daných podmínek velice podobná. Kromě pracovního plynu (Ar a N_2) byly pozorovány prakticky jen voda, pocházející pravděpodobně z terče, CO, pravděpodobně vznikající pří reakcích kyslíku z vody absorbované v terčích s uhlovodíkovými fragmenty (v případě polyimidu však zčásti zřejmě pochází i z terče, viz. kapitola 3.3) a CN. V případě naprašování v dusíku je pás CN silnější, což lze vysvětlit reakcemi uhlovodíků terče s pracovním plynem. Pás CN (388,3 nm) je přítomen i ve spektrech při naprašování polypropylenu v argonu. Tento pás je však velmi intenzivní a může snadno objevit i jako nečistota [72], což je pravděpodobně i tento případ. V případě naprašování polypropylenu v dusíku poklesla oproti naprašování v argonu intenzita pásu OH a pásy CO téměř zmizely.



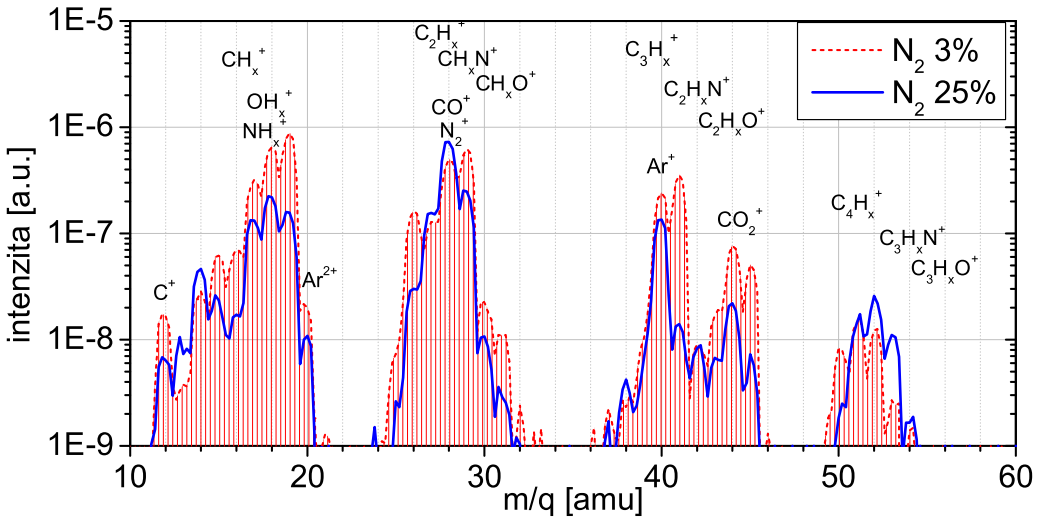
Obrázek 3.50: Optická emisní spektra při naprašování polyimidu v dusíku a v argonu (výkon 20 W)

.

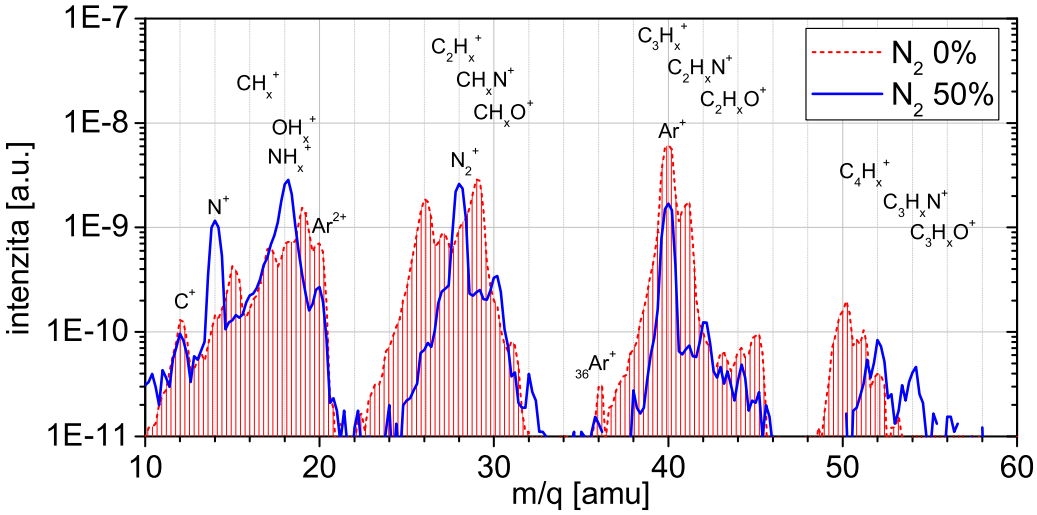


Obrázek 3.51: Optická emisní spektra při naprašování polypropylenu v dusíku a v argonu (výkon 40 W)

3.5.4 Hmotnostní spektrometrie



Obrázek 3.52: Hmotnostní spektra neutrálního plynu při naprašování polyimidu za různého podílu dusíku v pracovním plynu.



Obrázek 3.53: Hmotnostní spektra neutrálního plynu při naprašování polypropylenu za různého podílu dusíku v pracovním plynu.

V hmotnostních spektrech z plazmatu (Obr. 3.52, Obr. 3.53) byly detekovány složky pracovního plynu (Ar, N_2) a páry vody absorbované v terči. Kromě toho byly ve spektru zjištěny lehčí uhlovodíky ($1-3$ uhlíkové atomy) a jejich deriváty s kyslíkem a dusíkem. U polyimidu byl výrazný pík $m/q = 28$ amu (podobně jako u naprašování v argonu, kapitola 3.3), který je zde však kombinací příspěvku CO a N_2. Přesné přiřazení jednotlivých píků konkrétním fragmentům

je nesnadné, bylo však možno zaznamenat určitý trend (zejména při naprašování polypropylenu, který v sobě neobsahuje dusík). Při větším podílu dusíku v pracovním plynu je pravděpodobný posun od $C_xH_y^+$ fragmentů k $C_xH_yN_z^+$ fragmentům s možným příspěvkem $C_xH_yO_z^+$ (vzhledem k níže uvedeným výsledkům infračervené spektroskopie je však posun pravděpodobně ve prospěch fragmentů s dusíkem) (Tab. 3.3).

m/q	fragment	m/q	fragment	m/q	fragment	m/q	fragment
13-16	CH_x^+	25-30	$C_2H_x^+$	37-44	$C_3H_x^+$	50-57	$C_4H_x^+$
		27-31	CH_xN^+	40-45	$C_2H_xN^+$	54-58	$C_3H_xN^+$
		29-33	CH_xO^+	42-47	$C_2H_xO^+$	55-63	$C_3H_xO^+$

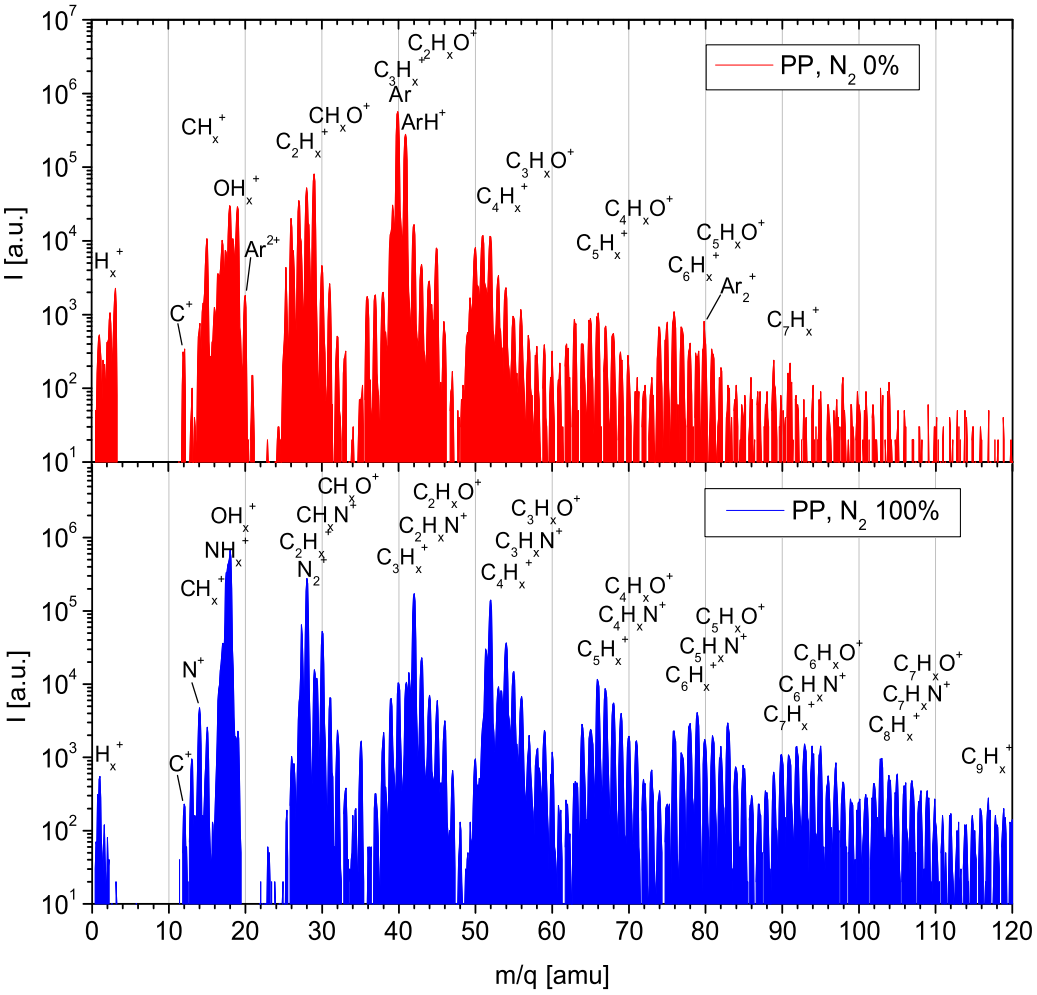
Tabulka 3.3: Hlavní $C_xH_y^+$, $C_xH_yN_z^+$ a $C_xH_yO_z^+$ fragmenty (podle m/q [amu]).

Na novém hmotnostním spektrometru Hiden EQP (kapitola 2.7) se již podařilo naměřit spektra kladných iontů při naprašování polypropylenu v argonu a v dusíku. Jako kontrola správné funkce nového zařízení sloužilo i uspokojivé srovnání s iontovými spektry z naprašování polypropylenu v argonu, získané na stejném typu spektrometru [35].

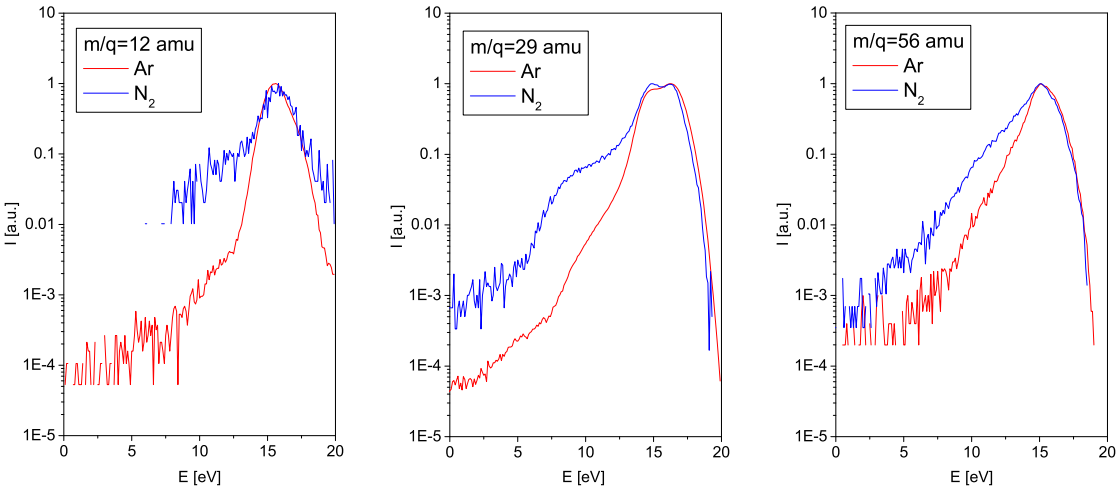
Díky dobré citlivosti spektrometru v iontovém režimu byly zaznamenány i ionty o hmotnosti kolem $m/q = 120$ amu odpovídající $C_9H_x^+$ (Obr. 3.54). Podobně jako u hmotnostních spektrer neutrálního plynu je u spekter z naprašování v dusíku patrný určitý posun pásů uhlovodíků o několik málo amu k vyšším hodnotám. To lze interpretovat jako zvýšení podílu iontů vázajících dusík, případně kyslík. Tento posun je zřetelný zejména u signálu iontů s hmotnostmi $m/q = 60 - 85$ amu.

Ve spektrech iontů (podobně jako ve spektrech neutrálního plynu) je při naprašování v dusíku oproti naprašování v argonu patrný vzrůst $m/q = 18$ amu provázený poklesem $m/q = 19$ amu. Lze ho vysvětlit snížením množství iontů pocházejících z vody (přinejmenším H_3O^+ $m/q = 19$ amu) a přítomností (NH_4^+ $m/q = 18$ amu).

Měření energií iontů (Obr. 3.55) ukázalo, že pro dané podmínky (tlak 5 Pa, výkon 40 W) je maximum energií iontů okolo $15 - 16$ eV. Poměrně výrazná je složka s nízkými energiemi (10 eV a méně), což může být způsobeno RF fluktuací plazmového potenciálu v okolí vstupní apertury spektrometru [5]. Při naprašování v dusíku je rozdělení energií iontů pocházejích z terče výrazně širší, než při naprašování v argonu.



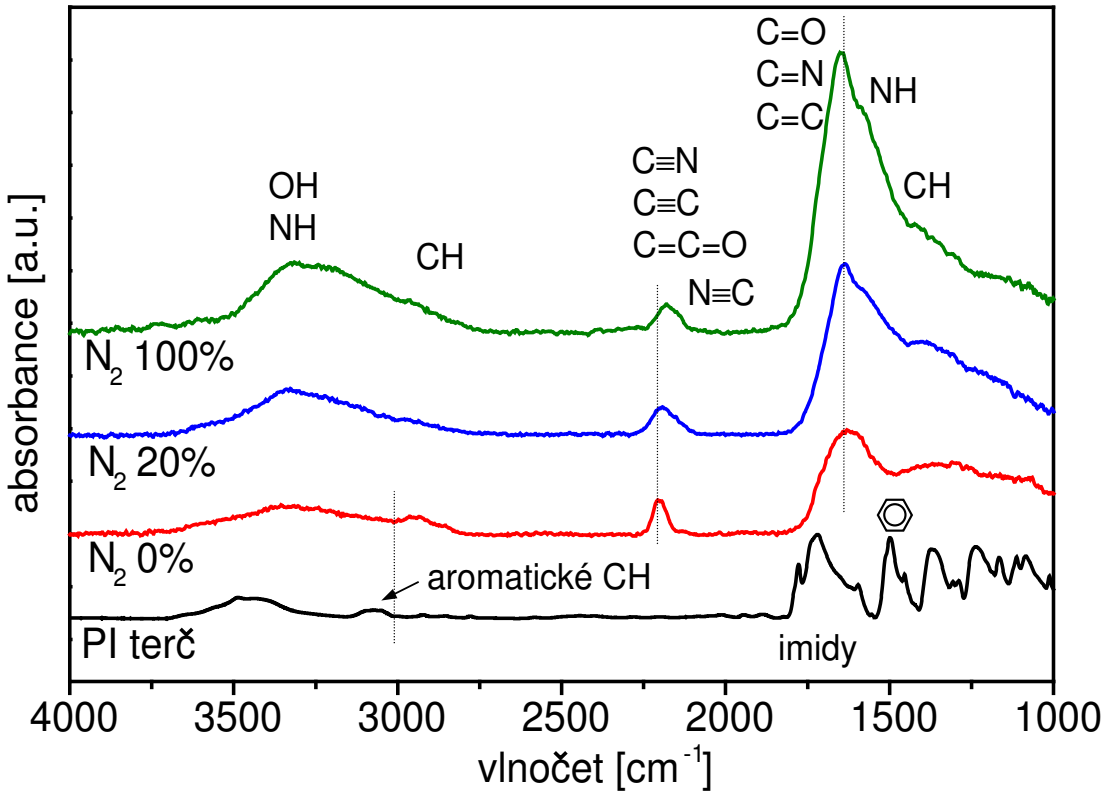
Obrázek 3.54: Hmotnostní spektra kladných iontů při naprašování polypropylenu v argonu a v dusíku (tlak 5 Pa, výkon 40 W).



Obrázek 3.55: Rozdělení energií kladných iontů při naprašování polypropylenu v argonu a v dusíku (nanormované na maximální intenzitu, tlak 5 Pa, výkon 40 W).

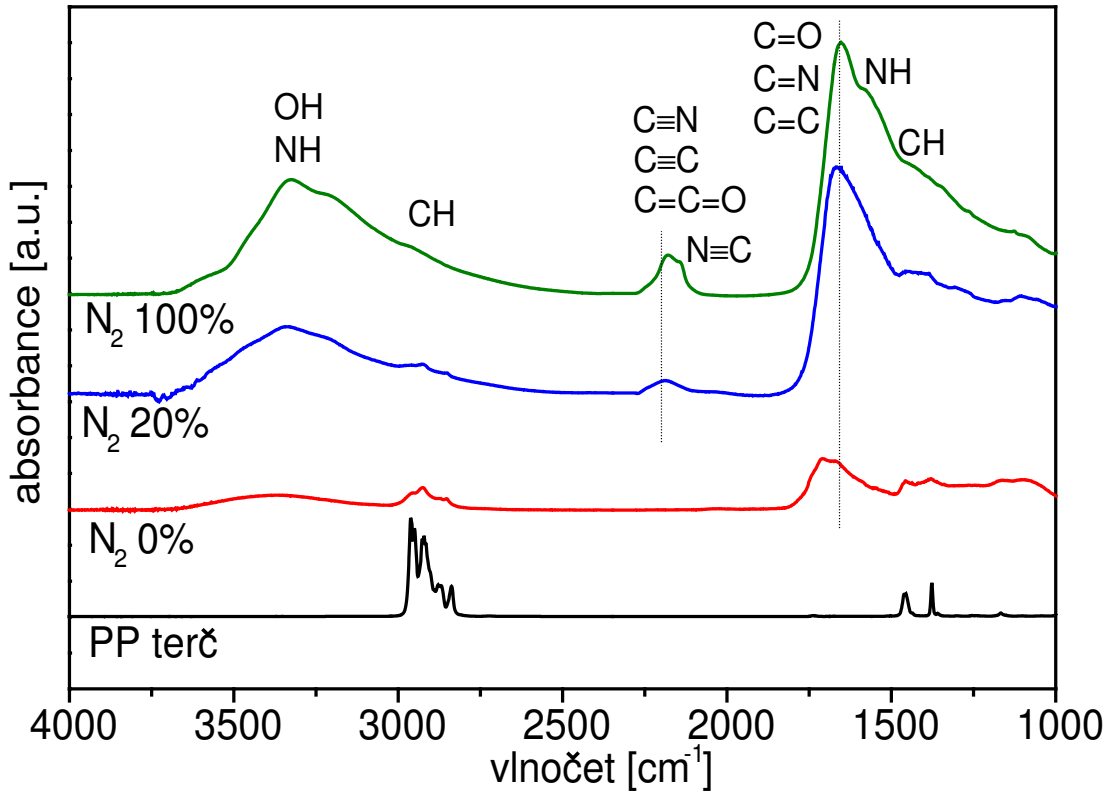
3.5.5 Infračervená spektroskopie

Podobně jako u většiny experimentů s naprašováním polymerů, infračervená spektra připravených vrstev nejsou příliš podobná spektrům původnímu materiálu (Obr. 3.56, Obr. 3.57). Neostré pásy a nečitelná oblast charakteristických vibrací (< 1300 cm^{-1}) svědčí o značné fragmentaci a přeuspořádání výsledného plazmového polymeru, zejména složitější struktury (jako aromatická jádra u PI) nejsou zachovány.



Obrázek 3.56: Infračervená spektra polyimidu a vrstev připravených jeho naprašováním ve směsi argon-dusík (tlak 2 Pa, výkon 20 W).

Vrstvy naprašovaného PI i PP vykazují podobné změny v molekulárním složení se stoupajícím podílem dusíku v pracovním plynu během depozice. Zřetelně stoupá intenzita pásu OH/NH (se středem u 3400 cm^{-1}). Souběžně klesá intenzita CH_2/CH_3 valenčních vibrací $3000 - 2800$ cm^{-1} i deformačních vibrací CH_3 resp. CH_2/CH_3 (1380 cm^{-1} a 1450 cm^{-1}). Je také patrná změna u pásu u 1700 cm^{-1}. Při naprašování v argonu lze (zejména u vrstev z PP) očekávat, že hlavní příspěvek k jeho intenzitě má valenční vibrace vazby $C = O$. Se stoupajícím podílem dusíku v pracovním plynu je především u vrstev z PP patrný posun vrcholu pásu k nižším vlnočtům (okolo 1650 cm^{-1}). To odpovídá zvýšenému obsahu $C = N$ vazeb ve vrstvě. Tato změna je provázena i vzrůstem absorbance u 1550 cm^{-1} („rameno“ pásu), který lze



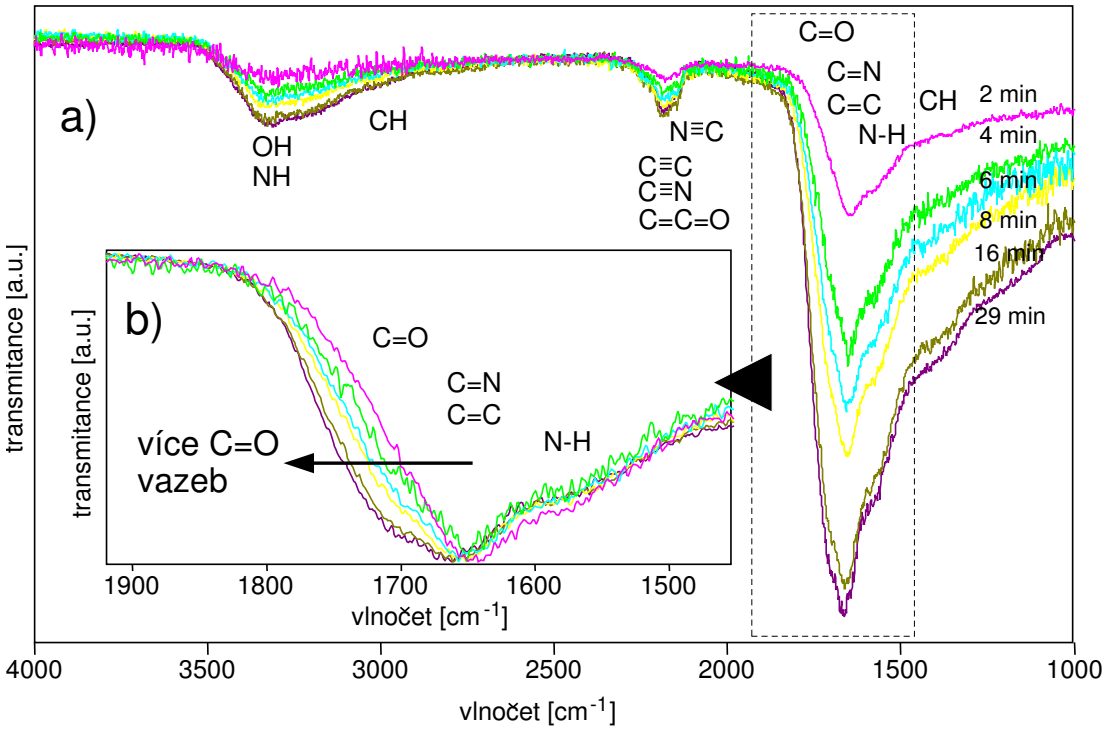
Obrázek 3.57: Infračervená spektra polypropylenu a vrstev připravených jeho naprašováním ve směsi argon-dusík (tlak 5 Pa, výkon 40 W).

připsat deformačním vibracím N-H. Spolu s výše zmíněnou změnou pásu OH/NH to signalizuje zřejmě zabudovávání dalších NH skupin do vrstev. Mění se i intenzita pásu u 2200 cm^{-1}, který převážně obsahuje signál skupin $C \equiv C$ a $C = C = O$. S množstvím dusíku v plazmatu se u tohoho pásu objevuje „rameno“ na $2190 - 2150$ cm^{-1}. To lze připsat skupině $-C \equiv CH$ a skupině $-N\overset{+}{\equiv} C^{-}$.

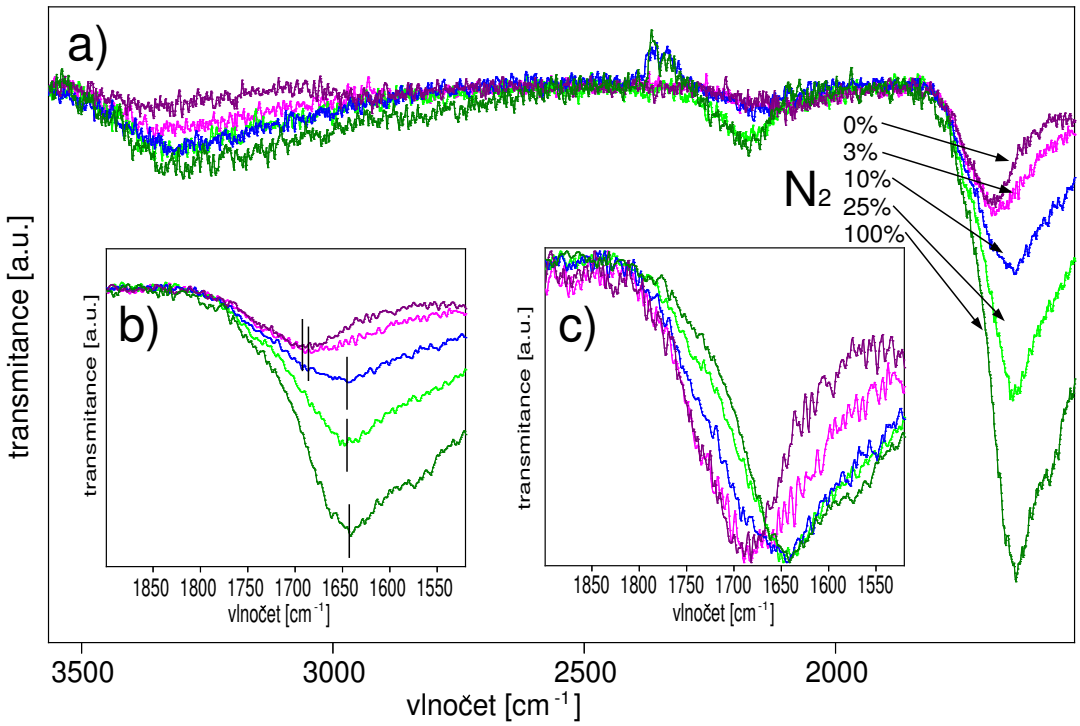
I u naprašování polyimidu s dusíkem v pracovním plynu bylo možno pozorovat během depozice časově závislé změny v infračervených spektrech vrstev (Obr. 3.58). Podobně jako při naprašování v argonu nebo při samonaprašování (Obr. 3.31, Obr. 3.33) je možno během depozice pozorovat změnu tvaru pásu u 1700 cm^{-1}. Je zřejmé, že ke složce odpovídající $C = N/C = C$ vazbám (1650 cm^{-1}) s časem přibývá intenzity složky u 1700 cm^{-1}, odpovídající $C = O$ vazbám. Lze to pravděpodobně jako u naprašování v argonu přičíst opotřebení a ohřevu terče během experimentu (kapitola 3.3).

Vrstvy PI byly deponovány na přibližně stejnou tloušťku, tedy vrstvy připravené za podmínek, kdy byla depoziční rychlost vysoká, byly připraveny za kratší čas. Nabízela se tedy otázka, zda změny ve spektrech vrstev připravených za různého podílu dusíku v pracovním plynu nejsou ve skutečnosti z velké části způsobeny změnami v depozičním procesu v závislosti

na čase. Aby byl vyloučen vliv různé depoziční doby na spektrum, byla ze spekter in-situ během depozice vybrána sada pořízená v přibližně stejnou dobu (3 minuty) od začátku experimentu (Obr. 3.59). I přes šum (některé z vrstev byly během poměrně rychlého měření jen několik nm tlusté) je vidět, že charakter změn ve spektrech se změnou podílu dusíku v pracovním plynu je stejný jako u ex-situ spekter.



Obrázek 3.58: In-situ infračervené spektrum vrstvy připravených naprašováním polyimidu v dusíku. a) časový vývoj spektra b) oblast 1920 – 1550 cm^{-1} nanormovaná na největší intenzitu.



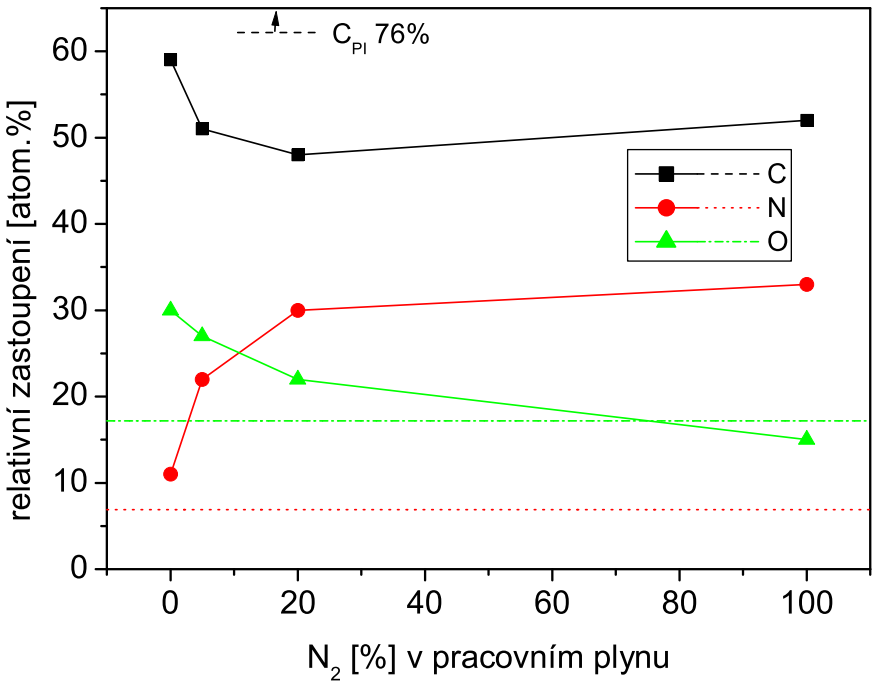
Obrázek 3.59: In-situ infračervená spektra vrstev připravených naprašováním polyimidu pro různý podíl dusíku v pracovním plynu (3 minuty od začátku depozice). a) celková spektra b) oblast $1700 - 1520\ \mathrm{cm}^{-1}$, čárkami je naznačena poloha vrcholu pásu c) oblast $1700 - 1520\ \mathrm{cm}^{-1}$ nanormovaná na největší intenzitu

3.5.6 XPS analýzy

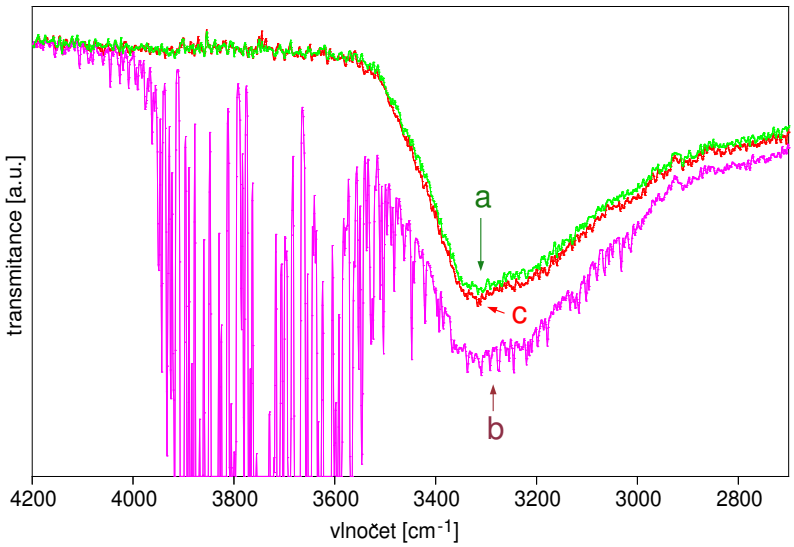
Jedním z prvním měření na rozšířené aparatuře pro in-situ diagnostiky byla XPS analýza prvkového složení vrstev připravených naprašováním polyimidu ve směsi argon-dusík (Obr. 3.60). I zde je vliv složení pracovního plynu na složení vrstev zřejmý. Dusík z plazmatu je prokazatelně zabudován do vrstvy, jeho koncentrace je až 5 krát vyšší, než v samotném polyimidovém terči.

3.5.7 Efekty krátkodobého stárnutí

I pro vzorky naprašované v dusíku byla ověřena jejich citlivost na vzdušný kyslík a vlhkost. Po 30 minutách po skončení experimentu byla aparatura zavzdušněna na dobu 10 minut a poté znovu odčerpána. Z porovnáním infračervených spekter je zřejmé, že takto krátkodobé změny při vystavení vrstvy vzduchu jsou velmi malé. Hlavním procesem je převážně vratná absorpce vodních par do vrstvy (Obr. 3.61).



Obrázek 3.60: Relativní prvkové složení (bez vodíku) vrstev připravených naprašováním PI ve směsi Ar – N_2 v závislosti na podílu N_2 ve směsi. Přerušované čáry naznačují relativní koncentrace prvků v původním polyimidu.



Obrázek 3.61: In-situ infračervená spektra, vliv krátkodobého působení vzduchu na vzorek připravený naprašováním polyimidu v čistém dusíku. a) 30 minut po depozici, pod vakuem b) po 10 minutách na vzduchu (čarové absorpční spektrum atmosférické vody se překrývá s absorpčním spektrem vzorku) c) opět pod vakuem

3.5.8 Závěr

- Depoziční rychlost při naprašován polyimidu v pracovní směsi $Ar + N_2$ roste od 1 nm/min (N_2 0%) do 8 nm/min (N_2 100%). Kontaktní úhel klesá od 70° do 53°. Významný pokles kontaktního úhlu nastává už při obsahu N_2 v pracovní směsi pod 10%.
- Depoziční rychlost při naprašování polypropylenu se chová podobně, roste od 2 nm/min (N_2 0%) do 12 nm/min (N_2 100%). Kontaktní úhel s růstem podílu N_2 v pracovní směsi klesá od 62° k 36°.
- Hmotnostní spektra naznačují zabudování dusíku z pracovního plynu do polymerních fragmentů v plazmatu.
- Je-li dusík v pracovní směsi, FTIR spektra ukazují jeho zabudování do vrstev.
- In-situ FTIR spektra vrstvy ukazují nárůst absorbce $C = O$ s časem, což je důsledek opotřebení a ohřevu terče během depozice.

3.6 Výpočet plnícího faktoru plazmově polymerních kompozitů z jejich prvkového složení

3.6.1 Odvození ekvivalentního plnicího faktoru

U kompozitních materiálů se pro názornější představu o jejich složení zavádí pro složky kompozitu tzv. plnicí faktor (faktor plnění, filling factor).

$$f = \frac{V_A}{V_A + V_B} \tag{3.1}$$

kde V_A je objem složky kompozitu a V_B je objem zbývající složky (nebo složek) - matrice, přičemž se předpokládá, že složka A je jasně oddělena od matrice.

U tenkých vrstev je často přímé určení tohoto poměru obtížné, zvláště jedná–li se o kompozit se složkami s podobnými vlastnostmi a částečně podobným složením. Pokud je k dispozici dostatečně zřetelný snímek např. z transmisního elektronového mikroskopu ukazující jasně zrna složky, jejíž plnicí faktor hledáme, je možno využít některou z metod pro určení prvkového složení a strukturu kompozitu výpočtem namodelovat (např. pro kompozity $\mathrm{nc-TiN/a-Si_3N_4}$ viz [86]).

Někdy však není k dispozici dostatečně jasný snímek udávající velikost zrn složky A, ať už pro příliš malé rozměry zrn nebo jejich neostrost až faktickou absenci, malý kontrast mezi složkami nebo i jejich chemické mísení. Pro takovéto případy jsem navrhl zjednodušený postup výpočtu plnicího faktoru, u kterého za určitých předpokladů stačí znát kvantitativně prvkové složení kompozitu.

Předpokládejme, že známe hustotu jednotlivých složek. Pokud ji neznáme přímo, předpokládejme, že je rovna hustotě odpovídajícího materiálu v makroskopických rozměrech. Pak je možno (3.1) přepsat jako

$$f = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{n} m_{Ai}}{\rho_A}}{\frac{\sum_{i=1}^{n} m_{Ai}}{\rho_A} + \frac{\sum_{i=1}^{m} m_{Bi}}{\rho_B}} \tag{3.2}$$

kde m_{Xi} jsou celkové hmotnosti jednotlivých prvků ve složce X a ρ_X jsou hustoty složek. Protože m_{Xi} lze vyjádřit pomocí atomární koncentrace jednotlivých prvků jako

$$m_{Xi} = N\, n_{Xi}\, A_{Xi} \tag{3.3}$$

kde N je celkový počet atomů ve vrstvě, n_{Xi} je atomární zlomek (atomární koncentrace) daného prvku a A_{Xi} je jeho atomová hmotnost. Po dosazení 3.3 do 3.2 a vykrácení N dostaneme

$$f = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{n} n_{Ai}\, A_{Ai}}{\rho_A}}{\frac{\sum_{i=1}^{n} n_{Ai}\, A_{Ai}}{\rho_A} + \frac{\sum_{i=1}^{m} n_{Bi}\, A_{Bi}}{\rho_B}} \tag{3.4}$$

Výše uvedený postup nepředpokládal chemické mísení složek a každý z prvků byl obsažen pouze v jedné ze složek. V reálných případech jsou zejména některé prvky (O, H) „sdíleny“ několika složkami. Zde je pak třeba provést další úvahy a použít další dostupná data, aby bylo možno správně rozdělit celkové množství daného prvku mezi jednotlivé složky, které ho obsahují.

Především díky těmto předpokladům a odhadům je chyba takto získaného plnicího faktoru okolo 20-30% jeho hodnoty. Je ovšem sporné, zda u látek, které nemají jasně oddělené složky, má plnicí faktor podle definice (3.1) vůbec smysl zavádět. Odhlédneme–li od toho, že se jedná o jakousi „historickou zvyklost“, ukazuje se, že i v těchto případech dává takto získaná hodnota plnicího faktoru rychlou a přehlednou představu o přibližném složení kompozitu. Aby však nedocházelo k nevhodným asociacím s „pravými“ kompozity, bude lépe výše naznačeným postupem získanou hodnotu označovat jako „ekvivalentní plnicí faktor“. I pojmy „složka“, „matrice“ a „inkluze“ jsou v následujícím textu použity volněji, než jak jsou obvykle vnímány.

Výše naznačený postup byl aplikován na kompozity typu SiO_x/PTFE [87] a SiO_x/PI [88] následujícím způsobem.

3.6.2 Kompozit SiO_x/PTFE

Ekvivalentní plnicí faktor byl určen pro kompozit SiO_x/PTFE připravený magnetronový naprašováním ze dvou magnetronů, jedním s terčem SiO_2, druhý s terčem PTFE. Základním parametrem, kterým bylo měněno složení vrstev, byl poměr výkonů do magnetronů P_{SiOx}/P_{PTFE}. Ten bylo nutno přepočíst na plnicí faktor.

Předpokládáme, že kompozit se skládá z SiO_x inkluzí v mírně zoxidované fluorouhlíkové matrici s absorbovanou vodou. Pak vztah 3.2 nabývá tvaru

$$f = \frac{\frac{m_{Si} + m_O}{\rho_{SiOx}}}{\frac{m_C + m_F + m_O''}{\rho_{CFx}} + \frac{m_O' + m_H}{\rho_{H2O}} + \frac{m_{Si} + m_O}{\rho_{SiOx}}} \tag{3.5}$$

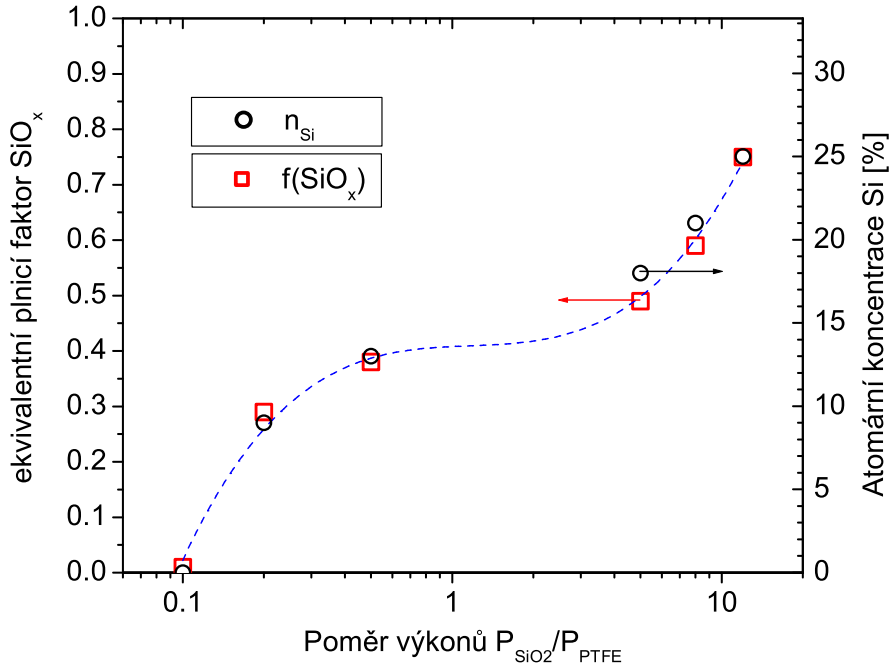
kde m_{Si}, m_C, m_F, m_H jsou hmotnosti křemíku, uhlíku, fluoru a vodíku ve vrstvě. Hmotnost kyslíku je rozdělena mezi kyslík vázaný v SiO_x (m_O), oxidaci polymeru (m_O'') a kyslík ve vodě (m_O'). Hustoty ρ_{SiOx}, ρ_{CFx} a ρ_{H2O} jsou hustoty SiO_x polymeru a vody. Po úpravě podle vztahu 3.3 nabývá vztah pro ekvivalentní plnicí faktor tvaru

$$f = \frac{1}{\frac{n_C A_C + n_F A_F + n_O'' A_O}{n_{Si} A_{Si} + n_O A_O} \frac{\rho_{SiOx}}{\rho_{CFx}} + \frac{n_O' A_O + n_H A_H}{n_{Si} A_{Si} + n_O A_O} \frac{\rho_{SiOx}}{\rho_{H2O}} + 1} \tag{3.6}$$

kde n_x jsou koncentrace a A_x atomové hmotnosti prvků odpovídající koncentracím a hmotnostem ve vztahu 3.5. Atomární koncentrace prvků byly zjištěny metodou RBS/ERDA. Z infračervených spekter vrstev bylo zřejmé, že v kompozitu jsou přítomny OH skupiny a jen zanedbatelné množství $C-H$ vazeb. Z rozboru chemických posuvů v XPS spektrech vyplynulo, že Si je pravděpodobně vázán výhradně na O. Pro zjednodušení jsme předpokládali, že všechny OH skupiny patří absorbované vodě.

Hustoty byly určeny následovně: Z předchozích experimentů byla přímým měřením známa hustota fluorouhlíkového plazmového polymeru. Hodnota ρ_{CFx} byla 1,8 $\mathrm{g/cm^3}$ a tato hodnota byla použita pro všechny vzorky, i když ve skutečnosti se může měnit s měnícím se poměrem P_{SiOx}/P_{PTFE}. Hustota ρ_{SiOx} byla odhadnuta jako přibližně rovna ρ_{CFx} (makroskopická hustota křemene je 2,2 $\mathrm{g/cm^3}$, přičemž hustotu naprašovaného Si lze očekávat nižší). Množství kyslíku vázaného na vodík bylo určeno jako ($n_O' = 2\,n_H$) (předpokládáme, že všechen vodík je v podobě absorbované H_2O). U vzorků s vysoký podílem SiO_x a poměrem koncentrací $n_F/n_C < 2$ lze očekávat oxidaci polymerní matrice $n_O'' \doteq 2\%$ [89]. Zbylý kyslík je započten do n_O jako vázaný na křemík. Pak poměr n_O/n_{Si} v SiO_x je $1{,}2-1{,}8$. To je v souladu s běžným složením vrstev naprašovaného SiO_2.

Výsledné hodnoty ekvivalentního plnicího faktoru pro různé poměry výkonů na magnetronech P_{SiOx}/P_{PTFE} jsou v Obr. 3.62. Porovnáním s koncentrací Si je zřejmé, že i přes různé opravy je v daném případě pro hodnotu ekvivalentního plnicího faktoru určující koncentrace Si ve vrstvě.



Obrázek 3.62: Závislost ekvivalentního plnicího faktoru v kompozitu SiO_x/PTFE a závislost koncentrace Si na poměru výkonu na magnetronech P_{SiOx}/P_{PTFE}.

3.6.3 Kompozit SiO_x/PI

Podobně jako v předchozím případě, byly kompozity SiO_x/PI připraveny souběžným naprašováním z křemenného a polyimidového terče ze dvou magnetronů a určujícím parametrem byl poměr výkonů na magnetronech P_{SiOx}/P_{PI}. V tomto typu kompozitů jsou zrna SiO_x prakticky nezřetelná a proto je nutno zvlášť zdůraznit, že hodnoty, které získáme z následujícího výpočtu, neudávají „klasický“ plnicí faktor.

Vzhledem k tomu, že polymerní matrice z naprašovaného polyimidu obsahuje značné množství chemicky vázaného kyslíku (i původní materiál ho obsahuje), a jako ostatní uhlovodíkové plazmové polymery absorbuje značně vodu, je zejména rozdělení množství kyslíku mezi matrici a SiO_x složku komplikovanější. Byly proto zvoleny následující předpoklady a odhady:

1. Atomární koncentrace prvků jsou stanoveny metodou RBS/ERDA.

2. Protože v infračervených spektrech nebyly identifikovány s křemíkem jiné vazby, než Si – O, lze předpokládat, že křemík je vázán pouze na kyslík, ostatní prvky (C, N, H) se nachází pouze v matrici.

3. Absorbovaná voda v polymeru (její množství lze očekávat jako několik procent) je brána jako neodlišená součást polymerní matrice.

4. Pro rozhodování, jak rozdělit naměřenou koncentraci kyslíku mezi kyslík vázaný v plazmovém polymeru a kyslík v SiO_x byly porovnány dva přístupy pro nastavení smysluplných horních a dolních mezí. Pro každou z nich budou hodnoty ekvivalentního plnicího faktoru zvlášť vyčísleny.

   - Poměr n_C/n_O v původním polyimidu je 4,4. Naprašovaná polymerní vrstva obsahuje obvykle více kyslíku než terč. Poměr n_C/n_O ve vrstvě tedy předpokládáme mezi 2,5 a 4. Zbylý kyslík je započítán do složky SiO_x.
   - U naprašování křemene je poměr n_O/n_{Si} v připravené vrstvě menší než 2, obvyklé jsou hodnoty mezi 1,8 a 1,2. Zbylý kyslík je započítán do polymerní matrice.

5. Hustota SiO_x je odhadnuta na 1,8 g/m^3 (naprašovaný křemen má o něco nižší hustotu než $\rho_{SiO2} = 2{,}2\ g/cm^3$). Hustota plazmového polymeru je aproximována makroskopickou hustotou polyimidu 1,4 g/cm^3.

Za těchto předpokladů lze vztah 3.2 napsat pro daný případ jako

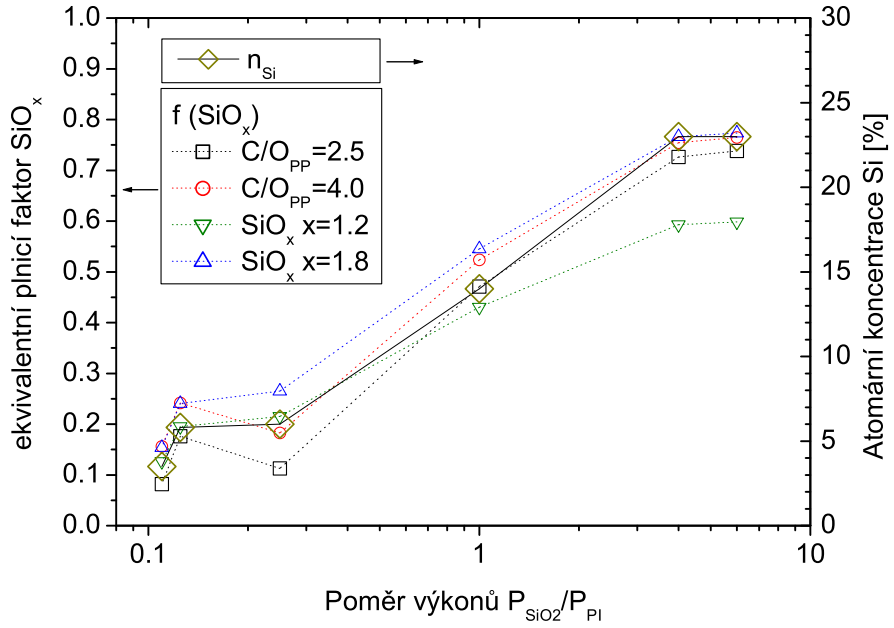
$$f = \frac{\frac{m_{Si} + m_O}{\rho_{SiOx}}}{\frac{m_C + m_N + m_H + m_O'}{\rho_{PI}} + \frac{m_{Si} + m_O}{\rho_{SiOx}}} \tag{3.7}$$

kde m_{Si}, m_C, m_N, m_H a m_O jsou hmotnosti křemíku, uhlíku, dusíku, vodíku a kyslíku ve vrstvě (m_O je kyslík v SiO_x a m_O' je kyslík v polymeru). Hustota ρ_{PI} a ρ_{SiOx} jsou hustotu plazmového polymeru a SiO_x. Za použití vztahu 3.3 lze ekvivalentní plnicí faktor pro tento případ vyjádřit jako

$$f = \frac{1}{\frac{n_C A_C + n_N A_N + n_H A_H + n_O' A_O}{n_{Si} A_{Si} + n_O A_O} \frac{\rho_{SiOx}}{\rho_{PI}} + 1} \tag{3.8}$$

kde n_x jsou koncentrace a A_x atomové hmotnosti prvků podle vztahu 3.7.

Takto spočtený ekvivalentní plnicí faktor pro různé poměry výkonů na magnetronech P_{SiOx}/P_{PI} je vynesen na Obr. 3.63. Všechny čtyři limitní případy závislostí (pro různé způsoby rozdělení kyslíku mezi SiO_x a polymer) mají stejný trend a i jejich hodnoty se poměrně shodují. Poměrně dobře sleduje trend těchto závislostí i závislost koncentrace Si ve vrstvě.



Obrázek 3.63: Závislost ekvivalentního plnicího faktoru v kompozitu SiO_x/PI pro extrémní případy a závislost koncentrace Si na poměru výkonu na magnetronech P_{SiOx}/P_{PI}

3.6.4 Závěr

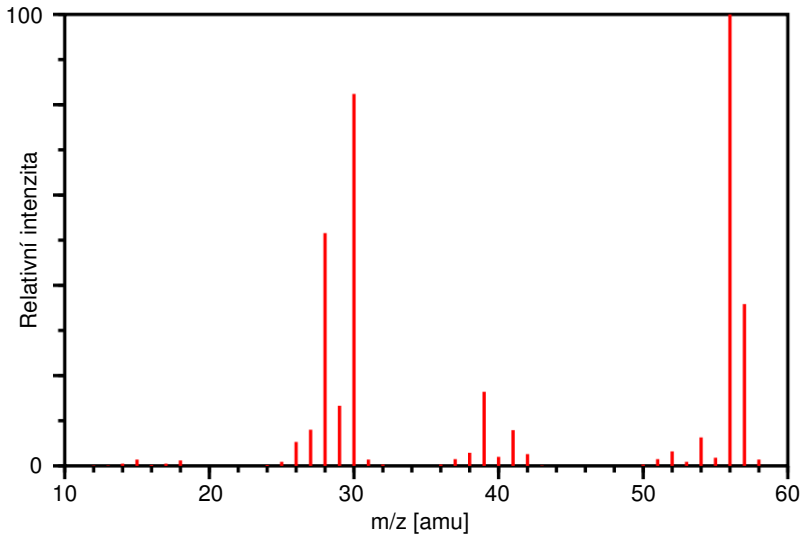
Pro případy, kdy je v nanokompozitních materiálech složité určit plnicí faktor za pomoci zobrazovacích metod, byl navržen postup, který umožňuje získat hrubé přiblížení hodnot plnicího faktoru ze znalosti prvkového složení materiálu - „ekvivalentní plnicí faktor“.

Po dosazení naměřených koncentrací prvků je zřejmé, že pro kompozity typu $SiO_x/PTFE$ a SiO_x/PI je pravěpodobně dostatečně dobrým přiblížením hodnoty ekvivalentního plnicího faktoru hodnota atomární koncentrace Si vynásobená třemi. Pro jiné typy kompozitů však nemusí být možné takovýto „reprezentativní“ prvek najít.

3.7 Iontová hmotnostně selektovaná depozice vrstev

Během dvouměsíční stáže na University of Illinois at Chicago (UIC) jsem se podílel na společném projektu skupiny prof. Biedermana (UK) a skupiny prof. Hanleye (UIC) srovnávající iontovou depozici a plazmovou polymeraci allylaminu ($CH_2 = CH - CH_2 - NH_2$). Předchozí experimenty s iontovou depozicí využívaly hlavní molekulární iont allylaminu ($m/q = 56$ amu s příspěvkem $m/q = 57$ amu). Mým úkolem bylo otestovat depozici jiného allylaminového fragmentu $CH_2 - NH_2^+$ ($m/q = 30$ amu, Obr. 3.64).

Výsledky získané během stáže byly zahrnuty do [90].

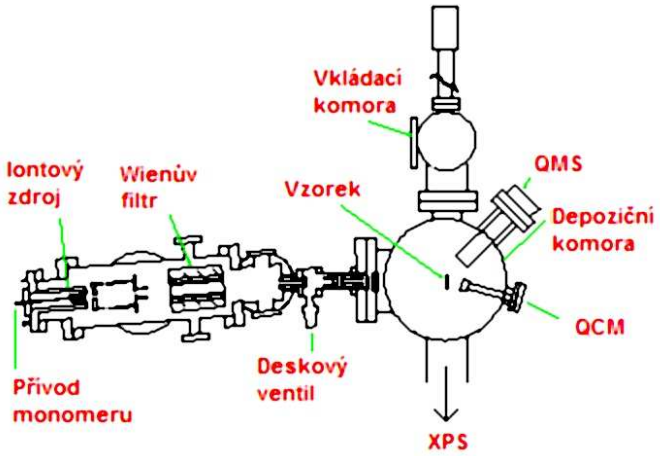


Obrázek 3.64: Standardní hmotnostní spektrum allylaminu. Převzato z [91].

3.7.1 Aparatura

Aparatura na UIC umožňuje různé režimy iontové depozice a transport vzorků k XPS analýze bez přerušení vakua (Obr. 3.65). Pro iontovou hmotnostně selektovanou depozici allylaminu bylo do iontového zdroje se žhavenou katodou vpouštěno malé množství par allylaminu. Po průchodu fokusační a akcelerační optikou, kde byly ionty urychleny na stejnou energii (a tím různou rychlost podle jejich hmotnosti) procházely ionty Wienovým rychlostním filtrem, který propustil jen ionty o zadané hmotnosti. Svazek vybraných iontů urychlených na zadanou energii dopadal na křemíkovou podložku. Průměr svazku byl $2 - 3$ mm. Stabilita procesu byla kontrolována sledováním iontového proudu ve svazku (měřeném přes podložku). Po depozici byl vzorek přenesen do komory pro XPS analýzu. Po měření byl vzorek vyjmut z aparatury a pro chemickou derivatizaci vystaven parám trifluoromethyl benzaldehydu (TFBA), čímž byly

skupiny NH_2 „označeny“ atomy fluoru. To po další XPS analýze prvkového složení dovoluje určit koncentrace skupin NH_2 ve vrstvě.



Obrázek 3.65: Schéma aparatury pro iontovou hmotnostně selektovanou depozici vrstev.

3.7.2 Experiment

Bylo třeba postavit nový rozvod plynů pro dávkování monomeru a chemickou derivatizaci. Při experimentu muselo být vyladění hmotnostního filtru velmi přesné, aby kromě požadovaného iontu $CH_2 - NH_2^+$ ($m/q = 30$ amu) byl co nejvíce omezeno propouštění jiných iontů, zejména iontů zbytkových plynů (N_2^+ $m/q = 28$ amu a O_2^+ $m/q = 32$ amu). I tak však činilo množství zbytkového vzduchu vstupujícího do iontového zdroje až několik procent ionizovaného plynu (páry allylaminu měly tlak přibližně 300 Pa). Energie iontů dopadajících na podložku byla 15 eV. Vzhledem k tomu, že maximální iontový proud použitého zdroje byl poměrně malý ($20 - 30$ nA) a hmotnost iontu $m/q = 30$ amu je skoro poloviční oproti iontu $m/q = 56$ amu, byly depoziční časy velmi dlouhé (až 12 hodin). Tloušťka vrstev byla pod 10 nm.

3.7.3 Výsledky

Především bylo zjištěno, že obsah dusíku ve vrstvách (bez započtení vodíku, který nelze pomocí XPS určit) připravených depozicí iontu $m/q = 30$ amu byl vyšší než ve vrstvách připravených za stejné energie pomocí iontů $m/q = 56$ amu (18 % oproti 9 %). To odpovídá tomu, že v iontu $CH_2 - NH_2^+$ je vyšší relativní podíl dusíku ($C/N = 1$) než v iontu $CH_2 = CH - CH_2 - NH_2^+$ ($C/N = 3$). Určitý vliv mohl mít i zbytkový vzduch, ve vrstvách bylo kyslíku srovnatelné množství jako dusíku. Dusík je však výrazně méně reaktivní, pro bezpečné vyloučení

zbytkového atmosférického dusíku na proces by však bylo třeba provést experimenty zaměřené na reaktivitu dusíkových iontů vůči deponované vrstvě.

Chemická derivatizace pro určení koncentrací skupin NH_2 se bohužel nezdařila, z důvodu starší kontaminace části aparatury derivatizačním činidlem, kterou se podařilo odstranit až koncem stáže. Pro systematické odstranění tohoto problému by bylo potřeba nainstalovat na rozvod plynů vyhřívací tělesa, případně rozvod plynů zásadně překonstruovat.

3.7.4 Závěr

- Podařilo se nadeponovat vrstvy pomocí molekulárního iontu allylaminu $m/q = 30$ amu.
- Obsah dusíku v těchto vrstvách byl výrazně vyšší, než ve vrstvách připravených depozicí iontu $m/q = 56$ amu.

3.8 Měření parametrů plazmatu dvojnou a jednoduchou Langmuirovou sondou

V rámci stáže na Technische Universität (TU) Chemnitz v roce 2005 jsem vyvinul program Lprobe pro vyhodnocení charakteristik jednoduché Langmuirovy sondy. Je zaměřen na jednoduché a rychlé zpracování větších sérií měření s menším počtem měřených bodů v charakteristice a nezanedbatelným šumem, kdy je použití metod používajících druhou derivaci sondové charakteristiky problematické. Vyhodnocení jedné sondové charakteristiky (hustot, teplot, potenciálů v plazmatu) trvá po zácviku $1-2$ minuty. Program i s dokumentací jsou v příloze práce, zde proto jen nastíním jeden z problémů použité metody zpracování a první výsledky získané z naměřených dat.

3.8.1 Metoda lineárních fitů

Po odečtení extrapolovaného iontového proudu je v případě Maxwellova rozdělení energií elektronů elektronový proud roven

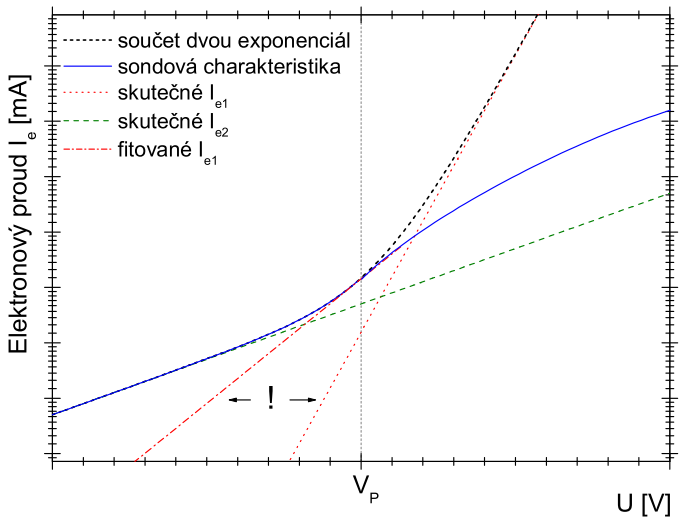
$$I_e = I_{e\ sat}\ e^{\frac{q_e\ (V-V_p)}{T_e}} \tag{3.9}$$

kde I_e je elektronový proud, $I_{e\ sat}$ je nasycený elektronový proud, q_e je náboj elektronu, V je napětí na sondě, V_p je plazmový potenciál a T_e je teplota plazmatu v eV. Je zřejmé, že logaritmus této závislosti bude mít tvar přímky, jejíž směrnice bude rovna $1/T_e$.

Poměrně častým případem je takové rychlostní rozdělení elektronů, které alespoň zhruba odpovídá dvěma překrývajícím se Maxwellovým rozdělením („horká“ a „studená“ populace elektronů). Pak je elektronový proud v přechodové oblasti součtem dvou exponenciálních závislostí. Pokud budeme chtít určit parametry plazmatu, nejpřesnější metodou (pochopitelně mimo metod používajících druhé derivace) by zde bylo přímé fitování této části sondové charakteristiky např. metodou nejmenších čtverců. Poněkud jednodušší a velmi často užívaná pro svoji názornost a snadnou vizuální kontrolu je metoda lineárních fitů částí logaritmu elektronového proudu zvlášť pro nejnižší („horké“ elektrony) a nejvyšší („studené“ elektrony) napětí. V obecném případě je však takto možné věrohodně rozložit součet dvou exponenciálních závislostí, jen pokud máme k dispozici takový rozsah dat, aby bylo možné najít pro obě závislosti oblasti, kde už se navzájem neovlivňují.

To však rozhodně nemusí být případ sondové charakteristiky. Přechodová oblast elektronového proudu může totiž končit v místě, kde je hodnota proudu „studených“ elektronů

stejného řádu jako proud „horkých“ elektronů a přímý lineární fit v tomto místě dá špatnou hodnotu směrnice a tím i elektronové teploty „studených“ elektronů (Obr. 3.66).



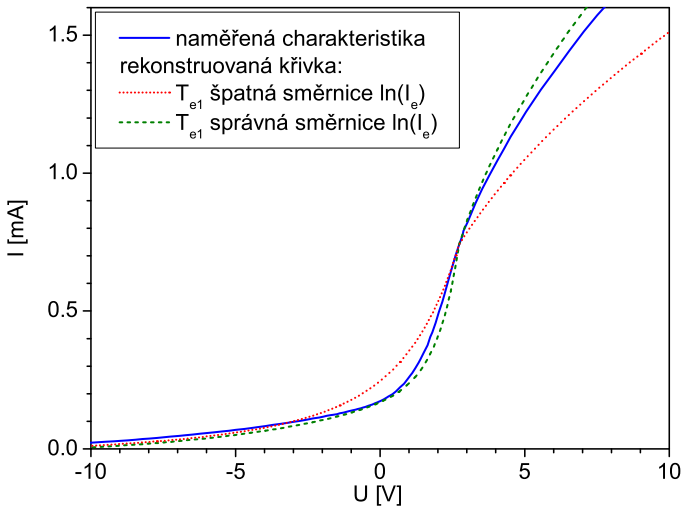
Obrázek 3.66: Demonstrace problému při lineárním fitování částí sondové charakteristiky v případě „dvojteplotního“ rozdělení rychlostí elektronů.

Protože většinou bývá proud „horkých“ elektronů (dále od plazmového potenciálu) ovlivněn proudem „studených“ elektronů podstatně méně než naopak, je přímé použití lineárního fitu pro oblast proudu „horkých“ elektronů v pořádku. Takto získaný proud extrapolujeme k plazmovému potenciálu a odečteme od celkového elektronového proudu (obojí po přepočtu do lineární škály). Zůstane proud „studených“ elektronů, který zlogaritmujeme a můžeme opět použít lineární fit, kterým určíme parametry jeho závislosti na sondovém napětí. Takto určíme teplotu i hustotu obou populací elektronů.

Rozdíl mezi přímým použitím lineárních fitů a fitováním obou populací elektronů zvlášť je znázorněna na Obr. 3.67, kde je porovnána naměřená sondová charakteristika a charakteristika zpětně vypočtená z naměřených hodnot hustot a teplot plazmatu.

V extrémních případech může nastat i opačná situace, kdy „studených“ elektronů je o tolik více, že by bylo nutné nejprve fitovat jejich část charakteristiky a po jejím odečtení teprve fitovat oblast „horkých“ elektronů. Tato situace se však v aplikacích, pro které je program Lprobe určen, nevyskytla.

Tento v podstatě triviální problém kupodivu nebývá zmíněn v základní literatuře a i v soudobých pracích využívajících zpracování sondové charakteristiky metodou lineárních fitů je možné setkat se i u renomovaných autorů s korektním [92] i méně korektním postupem [93, 94, 95]. Program Lprobe umožňuje použití obou postupů. Zvažuji stručnou publikaci



Obrázek 3.67: Srovnání naměřené sondové charakteristiky a křivek rekonstruovaných ze spočtených parametrů při použití nepřesné a přesnější metody určení T_{e1}.

v odborném časopise zaměřenou na meze použitelnosti metody dvou nezávislých lineárních fitů sondové charakteristiky, případně na možnost zpětného přepočtu již zpracovaných dat přesnější metodou.

3.8.2 Experiment

V rámci stáže jsem pro získání srovnávacích dat naměřil za stejných podmínek charakteristiky jednoduché a dvojné sondy (pro techniku dvojné sondy již na TU Chemnitz software vyvinutý byl). Experimenty byly prováděny na stejnosměrném kruhovém nevyváženém magnetronu o průměru 10 cm, nejčastěji v argonu. Terčem byl grafit. Pracovní tlak byl 0,11 – 2 Pa, výkon do magnetronu 10 – 560 W (proud 0,1 – 0,9 A). Sonda byla 4 cm nad povrchem magnetronu, což bylo dostatečné, aby bylo možno zanedbat vliv magnetického pole na sondová měření. Její konstrukci nebylo potřeba oproti konstrukci dvojné sondy měnit, změněno bylo jen elektrické zapojení.

3.8.3 Zpracování naměřených dat

Některá z naměřených dat prezentuji zde. Srovnání hodnot získaných pomocí jednoduché a dvojné sondy jsou na Obr. 3.68 a Obr. 3.69. Na Obr. 3.70 jsou závislosti teplot a hustot na radiální poloze v konstantní výšce nad magnetronem.

Te_double, resp. ne_double je teplota, resp. koncentrace elektronů získaná dvojnou sondou, všechny ostatní hodnoty byly naměřeny jednoduchou sondou. Te1, resp. ne1 jsou

teplota, resp. koncentrace „studených“ elektronů, Te2, resp. ne2 jsou teplota, resp. koncentrace „horkých“ elektronů, ne_tot je celková koncentrace elektronů. T_eff je efektivní teplota elektronů ve smyslu efektivní kinetické energie $T_{eff} = \sqrt{\frac{n_{e1}\sqrt{T_{e1}} + n_{e2}\sqrt{T_{e2}}}{n_{e1} + n_{e2}}}$, nSonin je koncentrace iontů počítaná Soninovou metodou [96] (stejná byla použita u dvojné sondy).

Měření jednoduchou sondou dávají podstatně více informací, zejména odlišení „horkých“ a „studených“ elektronů je kvalitativní změna. Celkově je vidět přijatelný souhlas mezi měřeními jednoduchou a dvojnou sondou. Dvojná sonda dává hodnoty teplot bližší spíše hodnotám pro „horké“ elektrony, což je pro metodu typické (u dvojné sondy se teplota elektronů měří blízko plovoucího potenciálu). Iontové koncentrace naměřené jednoduchou sondou (které v tomto případě jsou spíše doplňkovým měřením) odpovídají měřením z dvojné sondy.

V teplotách obou populací elektronů byly značné rozdíly - $0{,}5 - 1{,}0$ eV u „studených“ a $4 - 7$ eV u „horkých“ elektronů. Se stoupajícím výkonem a/nebo tlakem je zřetelný trend k termalizaci výboje, obě populace začínají splývat.

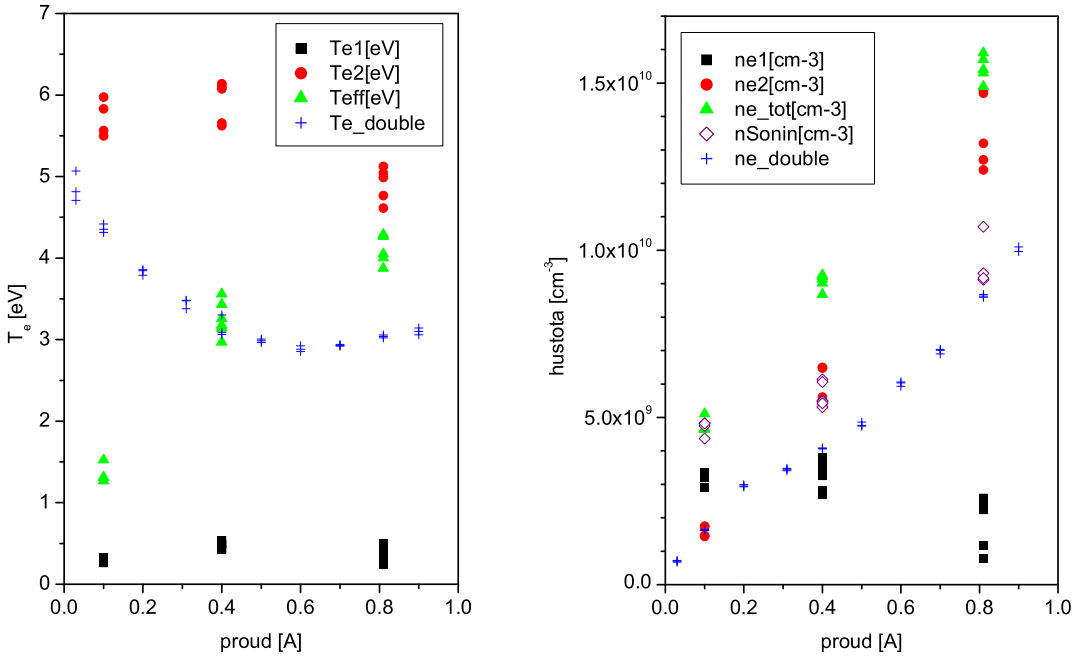
V radiálních profilech nad magnetronem je vidět „horké“ elektrony z erozní dráhy a „studené“ difundující elektrony.

Při naprašování grafitu nebyla kontaminace sondy problém.

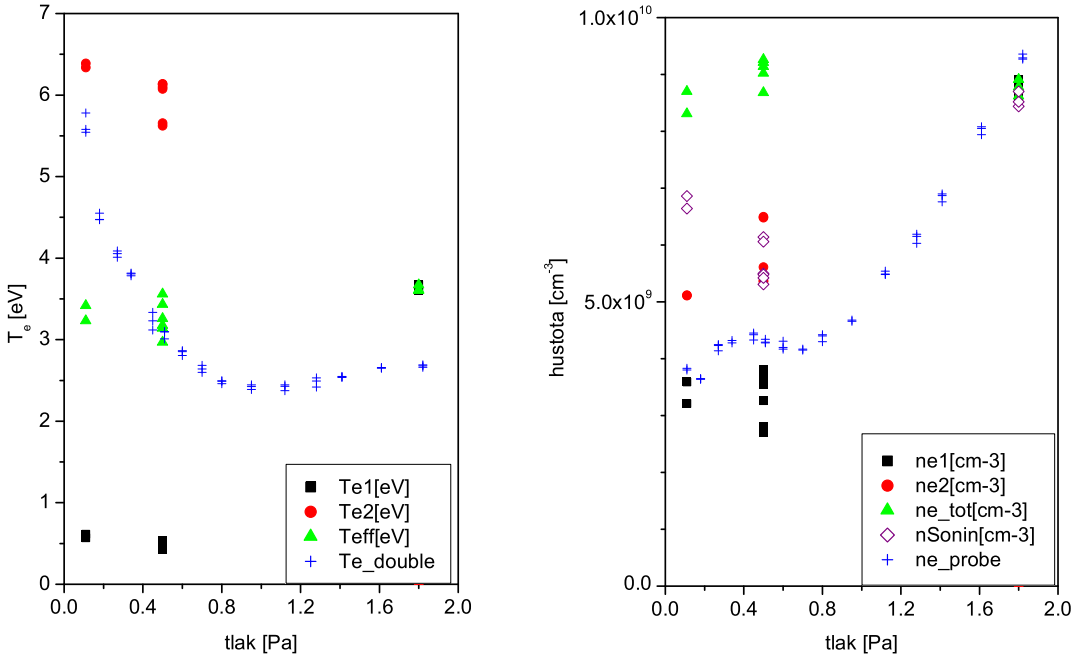
Na základě získaných zkušeností zvažuji zabudování některé metody Langmuirových sond i do aparatury pro in-situ diagnostiku plazmové polymerace na MFF UK.

3.8.4 Závěr

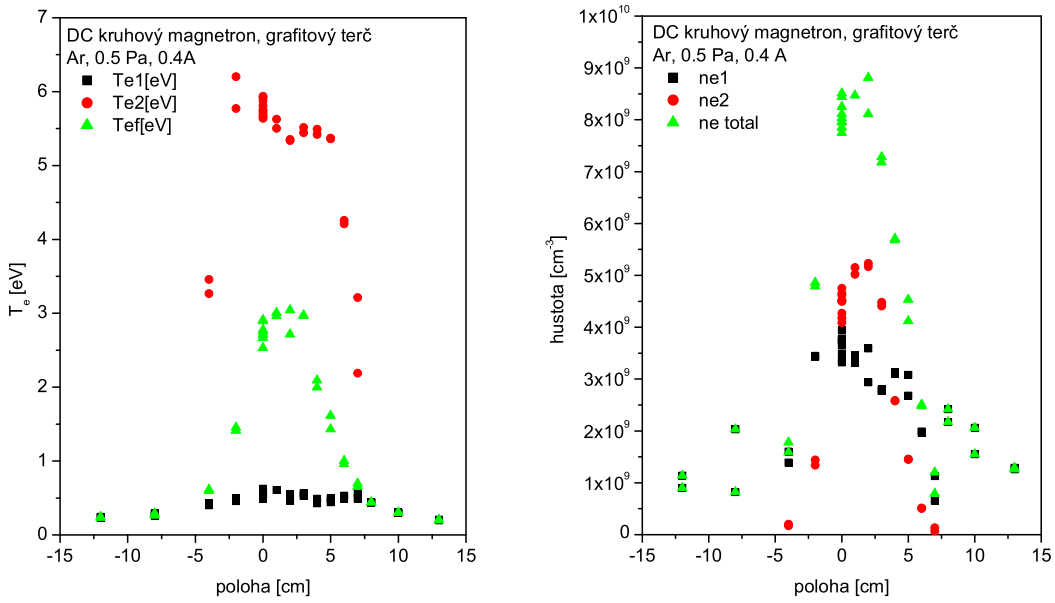
- Během stáže bylo potvrzeno, že stávající vybavení pro měření dvojnou sondou na TU Chemnitz je dobře použitelné i pro měření pomocí jednoduché sondy.
- Byl vyvinut program pro zpracování dat z jednoduché Langmuirovy sondy, se zřetelem zejména k jednoduchému zpracování větších sérií dat.
- Kontrolní měření ukazují přijatelný souhlas mezi měřeními z jednoduché a dvojné sondy. Jednoduchá sonda však dává mnohem více informací.



Obrázek 3.68: Závislost parametrů plazmatu na proudu magnetronem (Ar, 2 Pa).



Obrázek 3.69: Závislost parametrů plazmatu na pracovním tlaku (Ar, 0,4 A).



Obrázek 3.70: Závislost parametrů plazmatu na radiální poloze nad magnetronem (Ar, 2 Pa, 0,4 A).

Kapitola 4

Závěrem

Výsledky předkládané práce lze rozdělit do dvou oblastí.

1) Předně byly rozšířeny experimentální možnosti pracoviště o tyto diagnostické metody:

Do aparatury pro vícemetodovou diagnostiku plazmové polymerace byla zabudována a zprovozněna metoda in-situ infračervené spektroskopie umožňující analyzovat složení vrstev i během depozice.

Do téže aparatury byla zavedena a zprovozněna metoda hmotnostní spektrometrie neutrálního plynu pro sledování složení plazmatu během procesu depozice.

Metoda hmotnostní spektrometrie byla výrazně rozšířena zabudováním a zprovozněním hmotnostního spektrometru s analyzátorem energií iontů (do energie 1000 eV a hmotnosti $m/q = 300$ amu).

2) Následně tyto nové experimentální metody spolu se stávajícími možnostmi diagnostiky byly využity pro studium procesu přípravy vrstev vysokofrekvenčním magnetronovým naprašováním z polymerních terčů (nízkohustotní polyethylen, polyisobutylen, polyimid, polypropylen). Nové metody usnadnily i studium procesu depozice vrstev termální degradací („napařováním“) těchto polymerů. Dosažené výsledky jsou shrnuty v závěrech podkapitol kapitoly 3.

Navíc byl také navržen výpočet plnícího faktoru plazmově polymerních kompozitů z jejich prvkového složení. V rámci stáže na TU Chemnitz byl vytvořen program pro vyhodnocování charakteristik jednoduché Langmuirovy sondy.

Výsledky byly průběžně publikovány (str. 118-120).

Na základě zkušeností získaných během této práce lze jednoznačně říci, že možnost souběžného užití různých in-situ diagnostických metod během a po procesu plazmové polymerace významně rozšiřuje možnosti studia tohoto procesu a jeho návaznost na vlastnosti připravených vrstev. Větší instrumentační náročnost experimentů je bohatě vyvážena množstvím získaných dat, jejichž vzájemným porovnáním je výrazně usnadněna jejich interpretace.

Literatura

[1] H. König, G. Helwig. Über dünne aus Kohlenwasserstoffe durch Elektronen oder Ionenschuß gebildete Schichten. *Zeitschrift für Physik A*, 129 (5):491–503, 1951.

[2] H. Yasuda. *Plasma Polymerization*. Academic Press, 1985.

[3] H. Biederman, Y. Osada. *Plasma Polymerization Processes*, svazek 3 z *Plasma Technology*. Elsevier, 1992. editor L. Holland.

[4] N. Inagaki. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Technomic Publishing, 1996.

[5] H. Biederman, editor. *Plasma Polymerization Processes*. Imperial College Press, 2004.

[6] M.C. Buncick, D.D. Denton. The curing kinetics of polyamic acid in the presence of water vapor. *J. Vac.Sci.Technol. A*, 9(2):350–354, 1991.

[7] H.C. Liou, P.S. Ho, B. Tung. Structure-property correlation for thin films of semi-interpenetrating polyimide networks. I. miscibility, curing, and morphology studies. *J. Appl. Polym. Sci.*, 70:261–272, 1998.

[8] H.C. Liou, P.S. Ho, B. Tung. Structure-property correlation for thin films of semi-interpenetrating polyimide networks. II. anisotropy in optical, electrical, thermal, and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 70:273–285, 1998.

[9] J.R.Salem, F.O.Sequeda, J.Duran, W.Y.Lee, R.M. Yang. Solventless polyimide films by vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4 (3):369–374, 1986.

[10] Y. Takahashi, M.Iijima, K. Inagawa, A. Itoh. Synthesis of aromatic polyimide film by vacuum deposition polymerization. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5 (4):2253–2256, 1987.

[11] R.N.Lamb, J.Baxter, M. Grunze, C.W. Kong, W.N. Unert. An xps study of the composition of thin polyimide films formed by vapor deposition'. *Langmuir*, 4 (2):249–256, 1988.

[12] A.Kubono, H. Higuchi, S. Umemoto, N. Okui. Direct formation polymerization of polyimide thin films by vapor deposition. *Thin Solid Films*, 232:256–260, 1993.

[13] V.Malba, V. Liberman, A.F. Bernhardt. Vapor deposition polymerization of polyimide for microelectronic applications. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15 (3):844–849, 1997.

[14] V. Liberman, V. Malba, A.F. Bernhardt. Vapor deposition of polyimide: segregation of partially reacted species at the polyimide/si(100) interface. *Thin Solid Films*, 305:26–29, 1997.

[15] G.Maggioni, S. Carturan, D. Boscarino, G. Della Mea, U. Pieri. Polyimide and platinum containing polyimide thin films obtained by vapour deposition polymerization; effects of thermal treatment. *Materials Letters*, 32:147–150, 1997.

[16] I. Karamancheva, V. Stefov, B. Soptrajanov, G. Danev, E. Spasova, J. Assa. Ftir spectroscopy and ftir microscopy of vacuum-evaporated polyimide thin films. *Vibrational Spectroscopy*, 19:369–374, 1999.

[17] G. Maggioni, S. Carturan, V. Rigato. Polyimide films by glow discharge vapor deposition polymerization. *Materials Letters*, 37:259–262, 1998.

[18] G. Maggioni, S. Carturan, V. Rigato, G. Della Mea. Glow discharge vapour deposition polymerisation of polyimide thin coatings. *Surface and Coatings Technology*, 142-144:156–162, 2001.

[19] G. Maggioni, A. Quaranta, S. Carturan, A. Patelli, M. Tonezzer, R. Ceccato, G. Della Mea. Deposition of copper phthalocyanine films by glow discharge-induced sublimation for gas sensing applications. *Surface and Coatings Technology*, 200:476–480, 2005.

[20] K.W. Kim, C.E. Hong, S.C Choi, S.J Cho, C.N. Whang, T.E. Shim, D.H Lee. Characteristics of polyimide films deposited by ionized cluster beams. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12 (6):3180–3185, 1994.

[21] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. Wiley, 1994.

[22] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K.H. Schoenbach, editoři. *Low Temperature Plasma Physics: Fundamental Aspects and Applications*. Wiley-VCH, 2001.

[23] J. Reece Roth. *Industrial Plasma Engineering*, svazek 1. Taylor & Francis, 1995.

[24] J. Reece Roth. *Industrial Plasma Engineering*, svazek 2. Taylor & Francis, 1995.

[25] I.H. Pratt, T.C. Lausmann. A comparison of rf sputtered. and plasma polymerized thin films of tetrafluorcethylene. *Thin Solid Films*, 10:151, 1972.

[26] J.M. Tibbitt, M. Shen, A.T. Bell. A comparison of rf sputtered. and plasma polymerized thin films of tetrafluorcethylene. *Thin Solid Films*, 29:L43, 1975.

[27] L. Holland, H. Biederman, S.M. Ojha. Sputtered and plasma polymerized fluorocarbon films. *Thin Solid Films*, 35:L19, 1976.

[28] H. Biederman, S.M. Ojha, L. Holland. The properties of fluorocarbon films prepared by r.f. sputtering and plasma polymerization in inert and active gas. *Thin Solid Films*, 41:329, 1977.

[29] H. Biederman. Fluorocarbon films sputtered under various conditions. *Thin Solid Films*, 55:L11, 1978.

[30] N. Maréchal, Y. Pauleau. Radio frequency sputtering process of a polytetrafluoroethylene target and characterization of fluorocarbon polymer films. *J. Vac. Sci. Technol. Part A*, 10:477, 1992. e.

[31] M.E. Ryan, J.L.C. Fonseca, S. Tasker, J.P.S. Badyal. Plasma polymerization of sputtered poly(tetrafluoroethylene). *J. Phys. Chem.*, 99:7060, 1995.

[32] H. Biederman, P. Bílková, J. Ježek, P. Hlídek, D. Slavínská. Rf magnetron sputtering of polymers. *J. Non-Crystalline Solids*, 218:44, 1997.

[33] J.P. Youngblood, T.J. McCarthy. Plasma polymerization using solid phase polymer reactants (non-classical sputtering of polymers). *Thin Solid Films*, 382:95, 2001.

[34] I. Kholodkov, , H. Biederman, D. Slavínská, A. Choukourov, M. Trchová. Plasma polymers prepared by RF sputtering of polyethylene. *Vacuum*, 70:505–509, 2003.

[35] M. Mišina, H. Koshelyev, H. Biederman, A. Choukourov, D. Slavinska, L. Hanley E. Fuoco and. Characterization of RF polymer sputtering by ion mass spectrometry. *Proceedings of SVC*, Dallas, USA, May 2004.

[36] V. Stelmashuk, H. Biederman, D. Slavínská, M. Trchová, P. Hlídek. Rf magnetron sputtering of polypropylene. *Vacuum*, 75:207–215, 2004.

[37] Y. Yamada, K. Tanaka, K. Saito. Friction and damage of coatings formed by sputtering polytetrafluorethylene and polyimide. *Surf. Coat. Technol.*, 43/44:618–628, 1990.

[38] M.Kitoh, Y. Honda. Preparation and tribological properties of sputtered polyimide film. *Thin Solid Films*, 271:92–95, 1995.

[39] G.A.Hishmeh, T.L. Barr, A. Sklyarov, S. Hardcastle. Thin polymer films prepared by radio frequency plasma sputtering of polytetrafluoroethylene and polyetherimide targets. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14 (3):1330–1338, 1996.

[40] H. Biederman. Organic films prepared by polymer sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. Part A*, 18:1642, 2000.

[41] K.Fukushima, Y. Ikeda, T. Hayashi, N. Kikuchi, E. Kusano, A. Kinbara. Imidized organic thin films deposited on glass substrates. *Thin Solid Films*, 392:254–257, 2001.

[42] A. Kinbara, T. Hayashi, K. Wakahara, N. Kikuchi, E. Kusano, H. Nanto. Polyimide-based organic thin films prepared by rf magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 433:274–276, 2003.

[43] D.T. Morrison, T. Robertson. R.f. sputtering of plastics. *Thin Solid Films*, 15:87, 1973.

[44] R.A. Roy, R. Messier, S.V. Krishnaswami. Preparation and properties of r.f.-sputtered polymer-metal thin films. *Thin Solid Films*, 109:27, 1983.

[45] P.P. Luff, M. White. Thermal degradation of polyethylene and polytetrafluoroethylene during vacuum evaporation. *Vacuum*, 18:437–440, 1968.

[46] P.P. Luff, M. White. The structure and properties of evaporated polyethylene thin films. *Thin solid films*, 6:175–195, 1970.

[47] N. Boonthanom, M. White. Polymer-metal composite films. *Thin Solid Films*, 24:295–306, 1974.

[48] C. Hogarth, N. Iqbal. The electrical and structural properties of thin films of polymers deposited from the vapour phase, with special reference to polypropylene. *Physica Status Solidi A*, 65:12, 1981.

[49] H. Usui, H. Koshikawa, K. Tanaka. Effect of substrate temperature on the deposition of polytetrafluoroethylene by an ionization-assisted evaporation method. *J. Vac. Sci. Technol.A*, 13(5):2318–2324, 1995.

[50] H. Usui, H. Koshikawa, K. Tanaka, S. Miyata, T. Watanabe. Deposition polymerization of polyurea thin films by ionization-assisted method. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16(1):108–113, 1998.

[51] H. Usui. Polymeric film deposition by ionization-assisted method for optical and optoelectronic applications. *Thin Solid Films*, 365:22–29, 2000.

[52] R. N. Jones, C. Sandorfy. *Chemical Applications of Spectroscopy*, svazek 9 z *Technique of Organic Chemistry*. Interscience Publishers, 1956.

[53] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Wiley, 1986.

[54] M. Horák, D. Papoušek. *Infračervená spektra a struktrura molekul: použití vibrační spektroskopie při určování struktury molekul*. Academia, 1976.

[55] J. Coates. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. Wiley, 2000. v Encyclopedia of Analytical Chemistry, editor R.A. Meyers.

[56] F.W. McLafferty, F. Turecek. *Interpretation of Mass Spectra*. University Science Books, 1993. 4.vydání.

[57] R. Payling, D. Jones, A. Bengtson, editoři. *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*. Wiley, 1997.

[58] V. J. Morris, A. P. Gunning, A. R. Kirby. *Atomic Force Microscopy for Biologists*. World Scientific Publishing Company, 1999.

[59] R. Howland, L. Benatar. *A practical guide to scanning probe microscopy*. ThermoMicroscopes, 2000.

[60] D.S. Ballantine a kol. *Acoustic Wave Sensors - Theory, Design, and Physico-Chemical Applications*. Academic Press, 1996.

[61] C. Lu, A.W. Czanderna, editoři. *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*. Elsevier, 1984.

[62] H. Ibach, editor. *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, svazek 4 z *Topics in Current Physics*. Springer, 1977.

[63] L. Eckertová, editor. *Metody analýzy povrchů I.* Academia, 1990.

[64] P.G. de Gennes. Wetting: statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 57 (3):827–863, 1985.

[65] K.L. Mittal, editor. *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. VSP, 1993.

[66] R.H. Huddlestone, S.L. Leonard, editoři. *Plasma Diagnostic Techniques*. Academic Press, 1965.

[67] A.A. Ovsyannikov, M.F. Zhukov, editoři. *Plasma Diagnostics*. Cambridge International Science Publishing, 2001.

[68] J. Kousal, J. Hanuš, A. Choukourov, P. Hlídek, H. Biederman, D. Slavínská, J. Zemek. RF magnetron sputtering and evaporation of polyisobutylene and low density polyethylene. *Surface and Coatings Technology*, 200:472–475, 2005.

[69] J. Kousal, J. Hanuš, A. Choukourov, A. Grinevich, Y. Pihosh, P. Hlídek, J. Zemek, H. Biederman, D. Slavínská. Diagnostics of plasma polymerization process in RF magnetron sputtering and evaporation of polymers. *Proceedings of 17th International Symposium on Plasma Chemistry*, 2005.

[70] J. Kousal, H. Biederman. Diagnostické metody procesu přípravy plazmových polymerů, 2006. návod k úloze experimentálního cvičení.

[71] V. Stundžia, P. Bílková, H. Biederman, D. Slavínská, P. Hlídek. Electrical properties of plasma-polymerized C:H films. *Vacuum*, 50:23–25, 1998.

[72] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon. *The Identification of Molecular Spectra*. Wiley, New York, 1976. 4.vydání.

[73] A.R. Striganov, N.S. Sventitskii. *Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms*. IFI/Plenum, New York-Washington, 1968. překlad z ruštiny.

[74] D.R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC, 2001. 82. vydání.

[75] D. Li-Vien N.B. Colthup W.G. Fately J.G. Graselli. *The handbook of infrared adn raman characteristic frequencies of organic molecules*. Academic Press, 1991.

[76] T. Steffen, editor. *Spectroscopic tools (http://www.chem.uni-potsdam.de/tools)*. Universität Potsdam, 2006.

[77] H. Biederman, V. Stelmashuk, I. Kholodkov, A. Choukourov, D. Slavínská. RF sputtering of hydrocarbon polymers and their derivatives. *Surface and Coatings Technology*, 174-175:27–32, 2003.

[78] J. Hanus, J. Kousal, A. Choukourov, H. Biederman, J. Zemek. Plasma polymerization of evaporated conventional polymers. *Proceedings of 17th International Symposium on Plasma Chemistry*, 2005.

[79] J. Kousal, A. Choukourov, J. Hanuš, P. Hlídek, H. Biederman, D. Slavínská. Diagnostics of RF magnetron sputtering of polymers. *Proceedings of WDS*, Praha, CZ, 2004.

[80] A. Choukourov, J. Hanuš, J. Kousal, A. Grinevich, Y. Pihosh, D. Slavínská, H. Biederman. Plasma polymer films from polyimide sputtering. bude publikováno v: *Vacuum*, 2006.

[81] E.E. Ortelli, F. Geiger, T. Lippert, A. Wokaun. Pyrolysis of Kapton in air: An in situ DRIFT study. *Applied Spectroscopy*, 55 (4):412–419, 2001.

[82] A. Choukourov, J. Hanuš, J. Kousal, A. Grinevich, Y. Pihosh, D. Slavínská, H. Biederman. Thin polymer films from polyimide vacuum thermal degradation with and without a glow discharge. *Vacuum*, 80:923–929, 2006.

[83] J. Kousal, J. Hanuš, A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavínská. Sputtering of polymers in argon-nitrogen mixture. *Proceedings of the 49th SVC Annual Technical Conference*, Washington D.C., USA, 2006. Society of Vacuum Coaters.

[84] J. Kousal, J. Hanuš, A. Choukourov, D. Slavínská, H. Biederman. Magnetron sputtering of polymers in the presence of nitrogen. *Proceedings of WDS*, Praha, CZ, 2006. MFF UK.

[85] A. Choukourov H. Biederman D. Slavinska J. Hanus, J. Kousal. R.f. sputtering of polypropylene in mixture of argon and nitrogen. *Surface and Coatings Technology*, 2006. připravuje se.

[86] Colligon J. On the mechanism of formation and applications of hard nanostructured coatings. *36th IUVSTA Workshop*, Plzeň, CZ, 22.-24.října 2002.

[87] Y. Pihosh, H. Biederman, D. Slavinska, J. Kousal, A. Choukourov, M. Trchova, A. Mackova, A. Boldyryeva. Composite SiO_x/fluorocarbon plasma polymer films prepared by r.f. magnetron sputtering of SiO_2 and PTFE. *Vacuum*, 2006. v tisku.

[88] M. Drabik, J. Kousal, Y. Pihosh, A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, A. Mackova, A. Boldyreva, J. Pesicka. Composite SiO_x/hydrocarbon plasma polymer films prepared by RF magnetron sputtering of SiO_2 and polyimide. *zasláno do Vacuum*, 2006.

[89] V. Stelmashuk, H. Biederman, D. Slavínská, , J. Zemek, M. Trchová. Plasma polymer films rf sputtered from PTFE under various argon pressures. *Vacuum*, 77:131–137, 2005.

[90] A. Choukourov, J. Kousal, D. Slavínská, H. Biederman, E.R. Fuoco, S. Tepavcevic, J. Saucedo, L. Hanley. Growth of primary and secondary amine films from polyatomic ion deposition. *Vacuum*, 75:195–205, 2004.

[91] *NIST Chemistry Webbook (http://webbook.nist.gov/chemistry)*. National Institute of Standards, 2006.

[92] M. Čada, Z. Hubička, P. Adámek, P. Ptáček, H. Šíchova, M. Šícha, L. Jastrabík. Investigation of rf and dc plasma jet system during deposition of highly oriented zno thin films. *Surface and Coatings Technology*, 174–175:627–631, 2003.

[93] H. Bäcker, J.W. Bradley. Observations of the long-term plasma evolution in a pulsed dc magnetron discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 14:419–431, 2005.

[94] R.L. Stenzel. Typical langmuir probe trace evaluation, 1997. učební text na UCLA.

[95] H. Tsuboi, S. Horio, Y. Kajitani, M. Itoh, T. Hayashi. Measurements of parameters of two-electron-temperature plasma produced by electron cyclotron resonance. *Jap. J. Appl. Phys.*, 33:541–543, 1994.

[96] A.A.Sonin. The behaviour of free molecule cylindrical langmuir probes in supersonic flows, and their application to the study of the blunt body layer, 1965. UTIAS report no. 109, Institute of Aerospace Studies, University of Toronto.

Publikace

Časopisy

1. A. Choukourov, J. Kousal, D. Slavínská, H. Biederman, E.R. Fuoco, S. Tepavcevic, J. Saucedo, L. Hanley, **Growth of primary and secondary amine films from polyatomic ion deposition**, Vacuum, 75:2004, 195-205

2. J. Kousal, J. Hanuš, A. Choukourov, P. Hlídek, H. Biederman, D. Slavínská, J. Zemek, **RF magnetron sputtering and evaporation of polyisobutylene and low density polyethylene**, Surface & Coatings Technology, 200:2005, 472-475

3. Y. Pihosh, H. Biederman, D. Slavinska, J. Kousal, A. Choukourov, M. Trchova, A. Mackova, A. Boldyreva, **Composite SiO_x/hydrocarbon plasma polymer films prepared by r.f. magnetron sputtering of SiO_2 and polyethylene or polypropylene**, Vacuum, 81(1):2006, 32-37

4. Y. Pihosh, H. Biederman, D. Slavinska, J. Kousal, A. Choukourov, M. Trchova, A. Mackova, A. Boldyryeva, **Composite SiO_x/fluorocarbon plasma polymer films prepared by r.f. magnetron sputtering of SiO_2 and PTFE**, Vacuum, 81(1):2006, 38-44

5. A. Choukourov, J. Hanuš, J. Kousal, A. Grinevich, Y. Pihosh, D. Slavínská, H. Biederman, **Thin polymer films from polyimide vacuum thermal degradation with and without a glow discharge**, Vacuum, 80:2006, 923-929

6. M. Drabik, J. Kousal, Y. Pihosh, A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, A. Mackova, A. Boldyreva, J. Pesicka, **Composite SiO_x/hydrocarbon plasma polymer films prepared by RF magnetron sputtering of SiO_2 and polyimide**, zasláno do Vacuum, 2006

7. A. Choukourov, J. Hanuš, J. Kousal, A. Grinevich, Y. Pihosh, D. Slavínská, H. Biederman, **Plasma polymer films from polyimide sputtering**, bude publikováno v Vacuum, 2006

8. A. Choukourov, A. Grinevich, J. Hanuš, J. Kousal, D. Slavínská, H. Biederman, A. Bowers, L. Hanley, **A comparison of polyatomic ion deposited, RF magnetron sputtered and plasma polymer organosilicon films**, Thin Solid Films, 502 (1-2), 2006, 40-43

9 .J. Hanus, J. Kousal, A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, **R.f. sputtering of polypropylene in mixture of argon and nitrogen**, Plasma Proc. Polym., 2006, připravuje se

Recenzované sborníky

10. J. Kousal, A. Choukourov, J. Hanuš, P. Hlídek, H. Biederman, D. Slavínská, **Diagnostics of RF Magnetron Sputtering of Polymers**, sborník WDS, MFF UK, 2004

11. J. Hanuš, J. Kousal, A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavínská, **Stability of plasma polymers in water**, sborník WDS, MFF UK, 2004

12. J. Kousal, J. Hanuš, A. Choukourov, D. Slavínská, H. Biederman, **Magnetron Sputtering of Polymers in the Presence of Nitrogen**, sborník WDS, MFF UK, 2006

13. J. Matoušek, J. Kousal, D. Slavínská, H. Biederman, **Plasma polymerization of n-hexane in a modular reactor**, sborník WDS, MFF UK, 2006

14. M. Drabik, J. Hanus, J. Kousal, H. Biederman, D. Slavinska, **Preparation of Nanocomposites** TiO_x**/plasma polymer and Their Properites**, sborník WDS, MFF UK, 2006

Ostatní

15. P. Hlídek, H. Biederman, J. Kousal, D. Slavínská, **FTIR spectrometry of argon / hexane plasma during the deposition of Ag/C:H films**, sborník ISPC 16, 2003

16. H. Biederman, Y. Pihosh, J. Kousal, D. Slavínská, P. Hlídek and J. Zemek, **Composite films with plasma polymer matrix prepared by rf magnetron sputtering**, sborník ISPC 16, 2003

17. A. Choukourov, A. Grinevich, J. Hanuš, J. Kousal, D. Slavínská, H. Biederman, A. Bowers,L. Hanley, **Comparison of Polyatomic Ion Deposited, RF Magnetron Sputtered and Plasma Polymer Organosilicon Films**, sborník ICCG, 2004

18. J. Hanus, J. Kousal, A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, J. Zemek, **Hydrocarbon plasma polymer films sputtered from polypropylene**, sborník IVC16, 2004

19. J. Kousal, J. Hanuš, A. Choukourov, A. Grinevich, Y. Pihosh, P. Hlídek, J. Zemek, H. Biederman, D. Slavínská, **Diagnostics of plasma polymerization process in RF magnetron sputtering and evaporation of polymers**, sborník 17th International Symposium on Plasma Chemistry, 2005

20. J. Hanus, J. Kousal, A. Choukourov, H. Biederman, J. Zemek, **Plasma polymerization of evaporated conventional polymers**, sborník 17th International Symposium on Plasma Chemistry, 2005

21. A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, J. Hanus, J. Kousal, A. Grinevich, L. Hanley, **Amine rich coatings prepared by plasma polymerization of allylamine**, sborník 17th International Symposium on Plasma Chemistry, 2005

22. J. Kousal, J. Hanuš, A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavínská, **Sputtering of polymers in argon-nitrogen mixture**, sborník 49th SVC Annual Technical Conference, 2006

23. J. Kousal, H. Biederman, **Diagnostické metody procesu přípravy plazmových polymerů**, 2006, návod k úloze experimentálního cvičení

Publikace předcházející tuto práci:

24. J. Kousal, M. Klíma, J. Janča, V. Kapička, A. Brablec, P. Sulovský, P. Slavíček, **Plasma pencil - A new small-scale source for atmospheric surface modifications**, Czechoslovak Journal of Physics, 50 Suppl. 3: 2000

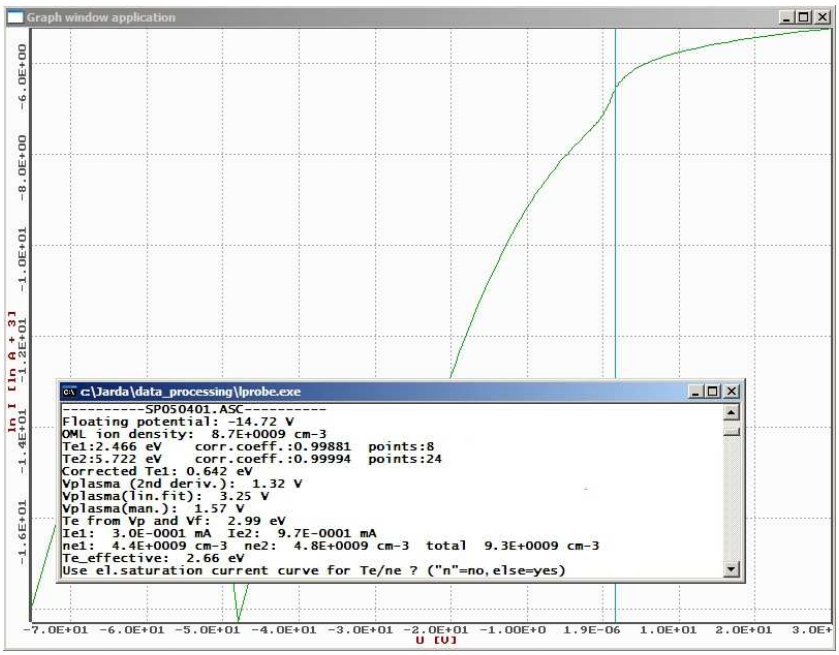
25. J. Kousal, Z. Pokorná, A. Brablec, P. Slavíček, M. Klíma, J. Janča, **Electron concentration in atmospheric non-isothermal plasma jets**, Czechoslovak Journal of Physics, 52 Suppl. D: 2002

26. Z. Raskova, F. Krcma, M. Klima, J. Kousal, **Diagnostic of plasmachemical treatment of archaeological artifacts**, Czechoslovak Journal of Physics, 52 Suppl. D: 2002

27. J. Kousal, **Atmosférické výboje duté katody**, diplomová práce, 2002, Přirodovědecká fakulta MU, Brno

Příloha: Program Lprobe s dokumentací (na CD)

Program samotný i jeho dokumentace (v angličtině) je na přiloženém CD.



Obrázek 4.1: Pracovní obrazovka programu Lprobe (verze 0.11.5 beta).