

# **Depozice polysiloxanových vrstev v nízkoteplotním plazmatu**

Mgr. Martin Šuranský, MSc.

---

Diplomová práce  
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2013/2014

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Mgr. Martin Šuranský, MSc.**  
Osobní číslo: **T12524**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Depozice polysiloxanových vrstev v nízkoteplotním plazmatu**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracovat rešerši na dané téma s využitím doporučené literatury.
2. Experimentálně vytvořit vrstvy polysiloxanů na polymerních deskách pomocí nízkoteplotního plazmatu.
3. Provést charakterizaci deponovaných vrstev vybranými analytickými metodami.
4. Zhodnotit získané výsledky, shrnout je v závěru a srovnat s literaturou.
5. Jednotlivá měření a postup při charakterizaci konzultovat s vedoucím práce.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- 1.FRIDMAN, A. Plasma Chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. ISBN 9781107684935.
- 2.INAN, U. S., GOÚKOWSKI, M. Principles of Plasma Physics for Engineers and Scientists. B.m.: Cambridge University Press, 2011. ISBN 978-0521193726.
- 3.ROSSNAGEL, S. M., CUOMO, J. J., WESTWOOD, W. D. Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions. B.m.: Noyes Publications, 1990. ISBN 9780815512202.
- 4.ROTH, J. R. Industrial Plasma Engineering – 2 Volume Set: Industrial Plasma Engineering: Volume 2 – Applications to Nonthermal Plasma Processing. B.m.: Taylor & Francis, 2001. ISBN 0750305452.
- 5.MARTINU, L., POITRAS., D. Plasma deposition of optical films and coatings: A review. Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2000, roč. 18, č. 6, s. 2619?2645. ISSN 0734-2101.
- 6.BRUNDLÉ, C. R., EVANS, C. A., WILSON, S. Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films. B.m.: Gulf Professional Publishing, 1992. ISBN 9780750691680.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Ondřej Grulich**

Ústav fyziky a mater. inženýrství


Datum zadání diplomové práce:

**10. ledna 2014**


Termín odevzdání diplomové práce:

**14. května 2014**

Ve Zlíně dne 7. února 2014

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
děkan



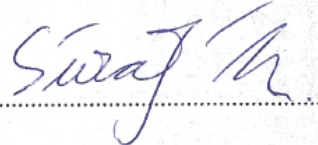
  
Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
ředitel ústavu

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby<sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3<sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 2/5/2014



<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

<sup>2)</sup> *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

<sup>3)</sup> *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

## **ABSTRAKT**

Plazmatické technologie dnes nacházejí široké uplatnění v mnoha aplikacích náročných na kvalitu, produktivitu, přesnost a flexibilitu, které ale zároveň splňují náročné ekologické požadavky. Nabývají proto na významu v rychle se vyvíjejících oborech jako je elektronika, automobilový průmysl, strojírenství, energetika a v technologiích environmentálních, textilních a v neposlední řadě také při výrobě materiálů pro lékařství a farmacii. Jednou z aplikací plazmatu je i povlakování. Tenké vrstvy mohou modifikovat povrchové vlastnosti substrátu. Polysiloxany jsou polymery na bázi křemíku odolné teplotě, UV záření a oxidaci. Nastavení správných depozičních podmínek (typ plazmatického reaktoru a jeho geometrická konfigurace, frekvence výboje, výkon, průtok monomeru, tlak, teplota substrátu, velikost a pozice substrátu v reaktoru) je klíčové pro dosažení správných očekávaných vlastností povlaku a také jejich reprodukovatelnosti v průmyslovém měřítku. Polysiloxanové vrstvy mohou fungovat kupříkladu jako ochranné vrstvy proti poškrábání, bariérové, izolační a optické vrstvy (i gradientní), nebo vrstvy upravující hydrofilní vlastnosti substrátu. Tato práce se zabývá nastavením vhodných depozičních parametrů k nanesení polysiloxanové vrstvy na polystyrenový substrát v daných podmínkách (RF kapacitní plazma reaktor pracující za sníženého tlaku).

***Klíčová slova:*** plazmatické technologie, plazmatické povlaky, tenké vrstvy, polysiloxanové vrstvy, organokřemičité povlaky

## **ABSTRACT**

Plasma technology nowadays finds application in all those areas that place high demands on quality, productivity, precision and flexibility, but also environmental compatibility. It is especially important in the growth areas of electronics, automotive, machine- and tool-making industries, energy technology, the optics industry, and textile, environmental, and medical technologies. One of the broadly used applications is also thin film deposition. Thin films can modify surface properties of substrate material. Polysiloxanes are polymers based on silicon and are resistant to heat, UV radiation and oxygen degradation. The key point for reaching coherent coatings with expected properties and their reproducibility in industrial applications is to set up correct deposition parameters e.g. type and configuration of plasma reactor, discharge frequency, power, flow rate of precursor, pressure, temperatu-

re of substrate, dimensions and position of substrate in plasma chamber. Polysiloxane layers can be used as scratch resistant, barrier or insulation coatings (also as so called gradient layers) or coatings modifying hydrophilic properties of original material. This work is focused on finding optimal deposition parameters for creating polysiloxane layer on polystyrene substrate at given conditions (RF capacitively coupled plasma generator).

**Keywords:** Plasma Technology, Plasma Coating, Thin Layers, Polysiloxane Layers, Organosilicon Coating

Rád bych upřímně poděkoval vedoucímu diplomové práce Ondřeji Grulichovi za velkou pomoc a cenné rady při přípravě této práce, Aleši Mráčkovi za konzultace, své rodině za pomoc a trpělivost a dceři Nině za to, že je.

Motto: Na všem záleží... (*Tesco*)

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně 12/05/2014

.....

Podpis diplomanta



# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>13</b>
<b>1 ÚVOD DO TÉMATIKY PLAZMATU</b> .....	<b>14</b>
1.1    DEFINICE A ZÁKLADNÍ PARAMETRY PLAZMATU .....	14
1.2    TEPLOTA A STUPEŇ IONIZACE PLAZMATU.....	15
1.3    TERMODYNAMICKÁ ROVNOVÁHA PLAZMATU .....	17
1.4    GENERACE PLAZMATU A PROCESY PROBÍHAJÍCÍ V PLAZMATU .....	18
<b>2 TENKÉ VRSTVY, JEJICH PŘÍPRAVA A APLIKACE</b> .....	<b>23</b>
2.1    METODY DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV .....	23
2.2    PLAZMOCHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE - PECVD .....	24
2.3    APLIKACE POVLAKŮ DEPONOVANÝCH VE VAKUU .....	26
2.4    PLAZMOVÁ POLYMERACE.....	28
2.5    POLYSILOXANOVÉ VRSTVY .....	31
2.5.1    Prekurzory a mechanismus depozice polysiloxanových vrstev .....	32
2.5.2    Vlastnosti a aplikace plazmaticky deponovaných polysiloxanových vrstev .....	36
<b>3 ANALYTICKÉ METODY</b> .....	<b>38</b>
3.1    SKENOVACÍ (RASTROVACÍ) ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE – SEM.....	38
3.2    MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL – AFM .....	40
3.3    MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU .....	40
3.4    INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ – FTIR.....	42
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>43</b>
<b>4 POUŽITÝ MATERIÁL</b> .....	<b>44</b>
4.1    SUBSTRÁT .....	44
4.2    PREKURZORY A PRACOVNÍ PLYNY .....	44
4.3    VLOŽENÁ PLASTOVÁ DIELEKTRIKA .....	45
<b>5 DEPOZICE VRSTEV V PLAZMATU</b> .....	<b>47</b>
5.1    PŘÍPRAVA VZORKŮ SUBSTRÁTU .....	47
5.2    PLAZMATICKÁ DEPOZICE.....	47
5.2.1    Plazmatický reaktor.....	47
5.2.2    Průběh a podmínky depozice .....	48
<b>6 ANALÝZA POVRCHU</b> .....	<b>50</b>
6.1    KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ – METODA SEDÍCÍ KAPKY.....	50
6.2    MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL – AFM .....	51
6.3    SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE – SEM.....	52
6.4    RENTGENOVÁ ENERGIově DISPERSNÍ ANALÝZA – EDX.....	52
6.5    INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ – FTIR.....	53
<b>7 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>54</b>

7.1	KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ – METODA SEDÍCÍ KAPKY.....	54
7.2	MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL – AFM .....	56
7.3	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE – SEM.....	61
7.4	RENTGENOVÁ ENERGIIVĚ DISPERZNÍ ANALÝZA – EDX.....	67
7.5	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ – FTIR.....	69
<b>ZÁVĚR .....</b>		<b>75</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>		<b>79</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>		<b>85</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>		<b>88</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>		<b>89</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>		<b>90</b>

## ÚVOD

Plazma se vyskytuje v přírodě, ale může být také efektivně generováno laboratorně či průmyslově. Plazmochemie je dnes rychle se rozvíjejícím vědním oborem a počet průmyslových aplikací plazmatu stále narůstá.

Plazma nabízí tři hlavní výhody pro aplikace v chemii a příbuzných oborech:

- Teplota přinejmenším některých součástí plazmatu a jejich hustota energie výrazně převyšují tyto veličiny dosahované konvenčními chemickými technologiemi
- Plazma je schopno produkovat vysoké koncentrace energeticky a chemicky aktivních částic (např. elektronů, iontů, atomů a radikálů, excitovaných stavů a fotonů o různé vlnové délce)
- Plazmatické systémy existují daleko od termodynamické rovnováhy, a přesto jsou schopny poskytovat vysoké koncentrace chemicky aktivních částic i za celkově nízké teploty blízké pokojové teplotě

Tyto vlastnosti plazmatu umožňují podstatnou intenzifikaci tradičních chemických procesů, zvyšují významně jejich efektivitu a často úspěšně stimulují chemické reakce nedosažitelné konvenční chemickou cestou. Dalším přínosem bývá často jejich ekologická šetrnost ve srovnání s klasickými chemickými postupy. Aplikace nízkoteplotního plazmatu zahrnují dvě hlavní oblasti uplatnění:

- Modifikace povrchových vlastností (čištění povrchů, aktivace polymerů, iontová implantace, síťování polymerů, roubování funkčních skupin, leptání, apod.)
- Depozice vrstev (tvrdé a supertvrde vrstvy, polymerní vrstvy (antikorozi, ochranné), nevodivé  $\text{SiO}_x$  vrstvy, vysoce vodivé Si filmy pro polovodiče, antireflexní vrstvy, semipermeabilní membrány, hydrofilní nebo hydrofobní vrstvy, apod.)

Polysiloxanové (organokřemičité) povlaky vykazují vynikající optické, mechanické a elektrické užité vlastnosti, které je předurčují k využití v aplikacích, jako jsou ochranné a bariérové povlaky, filmy odolné proti poškrábání, planární světlovody, dielektrika v kondenzátorech, izolační vrstvy v integrovaných obvodech, apod. Polysiloxany jsou také odolné vyšším teplotám, UV záření a oxidaci.

Depozice tenkých vrstev v plazmatu je komplexní proces, který je ovlivňován celou řadou proměnných parametrů. Jmenujme například typ plazmatického reaktoru a způsob buzení výboje, rozměry komory reaktoru a jeho geometrickou konfiguraci, frekvenci výboje, dodaný výkon, regulaci impedance, průtok monomeru, tlak v komoře reaktoru, teplotu substrátu, druh a složení použitého prekurzoru, teplotu par prekurzoru, velikost a pozici substrátu v reaktoru. Tento výčet depozičních parametrů jistě není úplný a vezmeme-li v úvahu i počet jejich různých kombinací, je zřejmé, že nalezení optimální kombinace těchto proměnných pro depozici výsledné tenké vrstvy vykazující určité užité vlastnosti je úkol opravdu nelehký. Mohlo by se zdát, že cíle vytyčené v zadání této práce jsou vymezeny poměrně široce a obecně, ale mimo výše zmíněnou komplexnost problematiky plazmatické depozice vrstev je třeba podotknout, že na univerzitních plazmatických reaktorech, které byly k dispozici pro tuto práci, byla doposud hlavně prováděna aktivace povrchů a modifikace povrchových vlastností substrátů, ale nebyly zatím ve větší míře využívány pro depoziční pokusy.

Pokud bychom měli tedy stručně shrnout hlavní směr a cíl této práce, bylo jím nalezení optimálních depozičních parametrů pro nanesení tenkých polysiloxanových vrstev na polymerní substrát v místních podmínkách a základní analýza vlastností takto deponovaných povlaků.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 ÚVOD DO TÉMATIKY PLAZMATU

## 1.1 Definice a základní parametry plazmatu

Nejčastěji je plazma definováno jako kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic vykazující kolektivní chování.

**Kvazineutralita** znamená, že z makroskopického hlediska je i v malých dílčích objemech plazmatu hustota elektronů (a záporně nabitých iontů) téměř rovna hustotě kladně nabitých částic. Navenek se tedy plazma jeví jako elektricky neutrální, ale z mikroskopického hlediska volné elektrony a ionty způsobují svými elektromagnetickými interakcemi všechny charakteristické jevy v jeho chování (např. možnost různých teplot elektronů a iontů v jednom plazmatu, driftování neboli unášení částic v magnetickém poli, vlny v plazmatu, nelineární jevy, existence tzv. plazmové hrany, apod.). Přírodní i umělá plazmata jsou kvazineutrální. [1]

**Kolektivním chováním** se rozumí takové pohyby, které nezávisejí pouze na podmínkách nejbližšího okolí, ale rovněž na stavu plazmatu ve větších vzdálenostech. Neutrální molekuly spolu interagují pouze prostřednictvím srážek, jejich chování tedy závisí pouze na stavu nejbližších okolních molekul. Elektricky nabitá částice však mohou při svém pohybu vytvářet v určitých oblastech vyšší či nižší koncentrace kladného a záporného náboje, a tedy i elektrická pole. Tato pole ovlivňují prostřednictvím elektromagnetické interakce pohyb jiných nabitých částic i ve větších vzdálenostech, protože elektrostatické síly jsou mnohem větší než gravitační síly mezi atomy či molekulami a mají daleký dosah. To je důvod k tomu, aby mělo plazma možnost vlastních pohybů. Plazma tak ovlivňuje samo sebe. [1]

Plazma je více či méně ionizovaný plyn. Směs částic tvořících plazma je různorodé:

- Elektrony
- Kationty
- Anionty (omezené množství)
- Radikály
- Neionizované molekuly a atomy
- Excitované molekuly a atomy
- Kvanta elektromagnetické energie různých vlnových délek (fotony), atd. [2, 3]

Mezi parametry charakterizující plazma patří např. *Debyeova stínící délka, stupeň ionizace plazmatu, teplota, hustota nabitých částic, hustota plynu (tlak), distribuční funkce energie elektronů, plazmová frekvence* a jiné. [3]

Harry [4] shrnuje hlavní kritéria pro definování plazmatu následovně:

1. Nábojová rovnováha (kvazineutralita)
2. Dostatečná hustota nabitých částic, aby plazma nebylo nespojitě
3. Debyeův poloměr musí být větší než vzdálenost mezi částicemi a menší než celková délka plazmatického systému
4. Elektronová frekvence plazmatu  $\omega=2\pi f$  by měla být mnohem větší než frekvence srážek

## 1.2 Teplota a stupeň ionizace plazmatu

Přírodní i uměle připravená plazmata (výboje v plynu) se mohou vyskytovat v širokém rozmezí tlaků, elektronových teplot a elektronových hustot. Teploty uměle připraveného plazmatu pohybující se od pokojových teplot po teploty srovnatelné s jádrem hvězd, jakož i elektronové hustoty mohou nabývat rozpětí 15 řádů. Většina prakticky využívaných plazmat ovšem dosahuje elektronových teplot 1–20 eV<sup>1</sup> a elektronových hustot v rozmezí 10<sup>6</sup>–10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>. [4]

Ne všechny částice v plazmatu musí být ionizované. Běžnou praxí v plazmatické chemii je, že plyny jsou pouze částečně ionizované. Stupeň ionizace (poměr počtu nabitých částic k počtu všech částic) v běžných plazmochemických systémech nabývá hodnot 10<sup>-7</sup>–10<sup>-4</sup>. Když se ionizační stupeň blíží jedné, nazýváme takové plazma **úplně ionizované plazma** (např. v termionizovaných plazmatických systémech: tokamaky, stellarátory, plazmatické pinče a fokusy apod.) Je-li stupeň ionizace nízký, nazýváme takové plazma jako **slabě ionizované plazma**. [5] Stupeň ionizace závisí především na teplotě. Pouze malý podíl atomů v elektrických výbojích je ionizován, obvykle jeden z 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup>, což za tlaku 133 Pa odpovídá hustotě částic 10<sup>22</sup> m<sup>-3</sup> a elektronové hustotě 10<sup>16</sup> m<sup>-3</sup>. [3, 4]

---

<sup>1</sup> Vysoké teploty se s výhodou vyjadřují v elektronvoltech; 1eV se zhruba rovná 11 600K.

Tak jako v každém plynu, je teplota plazmatu podmíněna průměrnou energií plazmatických částic (neutrálních a nabitých) a stupni volnosti (translační, rotační, vibrační a spojené s excitací elektronů). Proto jsou plazmata jako vícesložkové systémy schopné vykazovat několik teplot. V elektrických výbojích běžných pro laboratorní generaci plazmatu je energie elektrického pole nejprve akumulována elektrony mezi srážkami a následně je energie přenášena z elektronů na těžké částice. Elektrony získávají energii z elektrického pole během jejich střední volné dráhy a během následných kolizí s těžkými částicemi ztrácejí jenom malou část své energie (protože jsou mnohem lehčí než těžké částice). Proto je tedy zpočátku teplota elektronů vyšší než teplota těžkých částic. Dalšími srážkami elektronů s těžkými částicemi se mohou jejich teploty vyrovnat. Mohou však nastat případy, kdy čas a energie nejsou dostatečné pro dosažení rovnováhy (jako při korónových a pulzních výbojích), nebo dochází k intenzivnímu chlazení zabraňujícímu ohřívání celého objemu plynu. [5] Plazma se často dělí na **horké a studené (nízkoteplotní) plazma**, které se odvozuje z relativních hodnot teploty iontů  $T_i$  vzhledem k teplotě elektronů  $T_e$ . [4]

Tab. 1 Dělení plazmatu podle teploty [4, 6]

Plazma	Stav	Příklady
Vysokoteplotní plazma (rovnovážné/izotermické)	$T_i \approx T_e \approx T_g > 10^6$ K $n_e > 10^{20}$ m <sup>-3</sup> Stupeň ionizace až 100%	Laserové fúzní plazma
<b>Nízkoteplotní plazma</b>		
Horké (termální) plazma (kva-zi-rovnovážné)	$T_i \approx T_e \approx T_g < 2 \cdot 10^4$ K $n_e > 10^{20}$ m <sup>-3</sup> Stupeň ionizace 1-10%	Oblouková plazmata, plazmové hořáky, RF indukčně buzené výboje
Studené (nízkoteplotní) plazma (nerovnovážné/neizotermické)	$T_i \approx T_g \approx 300$ K $T_i < T_e \leq 10^5$ K $n_e \approx 10^{10}$ m <sup>-3</sup> Stupeň ionizace 1-10 %	Doutnavé, korónové, dielektrické bariérové výboje, plazmatické proudové paprsky, výboje s dutou katodou

$T_g$  – teplota plazmatického plynu,  $n_e$  – elektronová hustota



### 1.3 Termodynamická rovnováha plazmatu

Teplota plazmatu souvisí úzce s termínem termodynamické rovnováhy. Rozlišujeme lokálně termodynamicky rovnovážné plazma (LTE) a lokálně termodynamicky nerovnovážné plazma (non – LTE).

#### a) Plazma v termodynamické rovnováze (LTE)

LTE plazma vyžaduje, aby přeměny a chemické reakce byly řízeny kolizemi, a ne radiačními procesy. Navíc musí být kolizní jev mikroreverzibilní. To znamená, že každý typ srážky musí být vykompenzován procesem inverzním (ionizace/rekombinace, excitace/deexcitace, kinetická rovnováha). Dále LTE vyžadují, aby lokální gradienty plazmatických vlastností (teplota, hustota, tepelná vodivost) byly dostatečně nízké, aby umožnily částicím plazmatu dosáhnout rovnováhy. Difúzní čas musí být stejný nebo delší než čas, který částice potřebuje na dosažení rovnováhy. Pro LTE plazma je charakteristické, že teplota těžkých částic se blíží teplotě elektronů. Díky těmto přísným kritériím značná část plazmat nesplňuje podmínky LTE, zejména všechny typy nízkohustotních laboratorních plazmat. [6, 7, 8]

#### b) Termodynamicky nerovnovážné plazma (non-LTE)

Odlišnost od Boltzmannovy distribuce hustoty excitovaných atomů podmiňuje odchylky od LTE. Pro níže ležící energetické hladiny je elektronově vyvolaná míra deexcitace atomu obecně nižší, než odpovídající elektronově indukovaná míra excitace, a to díky významné radiační míře deexcitace. Další odchylka od LTE je způsobena hmotnostním rozdílem mezi elektrony a těžkými částicemi. Elektrony se pohybují velmi rychle, zatímco těžké částice mohou být považovány za statické. Elektrony jsou proto ovládány srážkovými a přenosovými jevy. Odchylky od LTE jsou také zapříčiněny silnými gradienty v plazmatu a s nimi spojenými difúzními efekty. Non-LTE plazma je charakteristická dvouteplotním modelem: Teplotou elektronů ( $T_e$ ) a teplotou těžkých částic ( $T_i$ ). Díky značnému hmotnostnímu rozdílu mezi elektrony a těžkými částicemi je celková teplota plazmatu (nebo plazmového plynu) určena teplotou  $T_i$ . Čím větší je odchylka od LTE, tím větší je rozdíl mezi teplotami  $T_e$  a  $T_i$ . Nerovnovážná plazmata bývají obvykle generovaná za nízkých tlaků, za použití malých proudů či různých druhů systémů využívajících impulzní výboje. [5, 6, 7, 8]

Tab. 2 Hlavní charakteristiky LTE a non-LTE plazmatu [5, 6, 8]

	LTE plazma	Non-LTE plazma
Jiný název	Termální (horké) plazma Izotermické	Studené plazma Neizotermické
Vlastnosti	$T_e = T_i$ Vysoká elektronová hustota: $10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$ Nepružné srážky mezi elektrony a těžkými částicemi vytvářejí reaktivní částice, zatímco pružné srážky zahřívají těžké částice (energie elektronů se proto spotřebovává)	$T_e \gg T_i$ Nízká elektronová hustota: $<10^{19} \text{ m}^{-3}$ Nepružné srážky mezi elektrony a těžkými částicemi indukují plazmový chemismus; těžké částice jsou jenom mírně zahřívány nečetnými elastickými srážkami (proto zůstává energie elektronů velmi vysoká)
Příklady	Obloukové plazma (jaderné) $T_e = T_i \approx 10\,000 \text{ K}$ (a více)	Doutnavé výboje $T_e \approx 10\,000 - 100\,000 \text{ K}$ $T_i \approx 300 - 1\,000 \text{ K}$

#### 1.4 Generace plazmatu a procesy probíhající v plazmatu

Plyn je za normální teploty tvořen neutrálními atomy nebo molekulami a z hlediska elektrické vodivosti je velmi dobrý izolátor. Pro umožnění průchodu proudu ve vnějším elektrickém poli je třeba ionizační činidlo. Může jím být ultrafialové, rentgenové,  $\gamma$  nebo kosmické záření, vysoká teplota, silné elektrické pole nebo částice s vysokou energií.

Plazma je vytvářeno přenosem energie na plyn, který vede k reorganizaci struktury částic (atomů, molekul) a k tvorbě excitovaných částic a iontů. Plazma popisované v této práci je generováno pomocí elektrické energie. Elektrické pole přenáší energii na elektrony plynu (které jsou nejpohyblivější nabitě částice). Tato energie elektronů je dále předávána neutrálním částicím při jejich kolizích. Srážky podléhají statistickému rozdělení a mohou být rozděleny následovně:

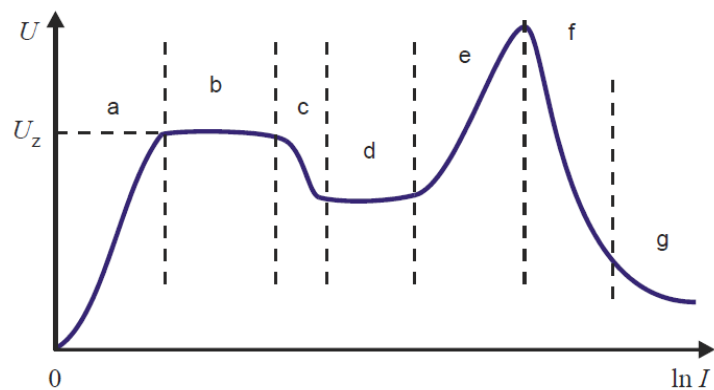
- a) Elastické (pružné) srážky: hybnost se zachovává, nemění se vnitřní energie neutrálních částic, ale mírně se zvyšuje jejich kinetická energie
- b) Neelastické srážky: když je energie elektronů dostatečně vysoká, srážky mohou modifikovat elektronovou strukturu neutrálních částic. To vede ke vzniku excitovaných částic nebo iontů, pakliže je kolize dostatečně energetická. Hybnost se mění v potenciální energii [8]

Při elastické srážce elektronu se stacionárním atomem či protonem vodíku činí přenesená energie asi 0,1 % původní energie elektronu. Pokud je srážka neelastická, může dojít k přenosu až 99 % původní energie elektronu. Kolizní frekvence protonu ve vzduchu za atmosférického tlaku je řádově  $7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Střední volná dráha  $\lambda$  (vzdálenost mezi srážkami)

atomu nebo molekuly ve vzduchu za atmosférického tlaku je asi  $6 \times 10^{-8}$  m a klesá přibližně nepřímo úměrně s tlakem, takže při tlaku 0,1 Pa činí střední volná dráha řádově 60 mm. Čím je větší střední volná dráha částice mezi dvěma srážkami, tím může částice v elektrickém poli dosáhnout větší rychlosti (a tím i kinetické energie). Většina excitovaných částic má velmi krátkou životnost a vrací se do základního stavu za vyzáření fotonu. Částice v metastabilním stavu jsou rovněž excitované, ale mají dlouhou životnost, protože jejich rozpadu a emisi záření brání fakt, že nemají dostatek energie k přestupu na další povolenou energetickou hladinu. Rozklad může nastat pouze skrze další transfer energie pocházející z následné srážky. [4]

Tab. 3 Typy reakčních srážkových procesů v elektrických výbojích [9]

Název procesu	Reakce	Popis procesu
Excitace atomů a molekul	$\text{He} + e^- \rightarrow \text{He}^* + e^-$	Elektrony v základním stavu mohou přeskočit do vyšší energetické hladiny
Deexcitace	$\text{He}^* \rightarrow \text{He} + h\nu$	Po velmi krátké době se však obvykle elektron navrácí do hladiny s nižší energií nebo do základního stavu za současného vyzáření kvanta elektromagnetické energie
Disociace	$\text{O}_2 + e^- \rightarrow 2\text{O} + e^-$	Neelastická srážka s molekulou může způsobit disociaci bez vzniku iontů
Ionizace	$\text{He} + e^- \rightarrow \text{He}^+ + 2e^-$	Vznikají dva elektrony a kationt
Peningova ionizace	$\text{Ne}^* + \text{Ar} \rightarrow \text{Ne} + \text{Ar}^+ + e^-$	Některé excitované stavy ovšem mají mnohem vyšší stabilitu = metastabilní stavy. Metastabilní neonový atom se po kolizi vrací do základního stavu, ale zároveň přenáší energetický přebytek na atom argonu
Vznik záporných iontů	$\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}$ $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$	Volný elektron je zachycen molekulou
Elektron-iontová rekombinace	$\text{Ar}^+ + e^- \rightarrow \text{Ar}$	Srážky dvou nabitých částic
Iont-iontová rekombinace	$\text{O}^- + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{O} + \text{Ar}$	Srážky dvou iontů
Rekombinace s povrchem	$\text{S} + e^- \rightarrow \text{S}^-$ $\text{S}^- + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{S} + \text{Ar}$	Rekombinace na povrchu reaktoru. Kolize elektronů se stěnou reaktoru tento povrch záporně nabíjí (povrch reaktoru je značen S), což následně přitahuje kladné ionty, které neutralizují tento náboj. Uvolňuje se tepelná energie



Obr. 1 Voltampérová charakteristika typů výbojů [10]

Ve voltampérovém diagramu můžeme znázornit základní druhy elektrických výbojů (Obr. 1). Počáteční část křivky **a** znázorňuje nesamostatný výboj. Při něm prochází jen velmi slabý proud. Při napětí které dosáhne hodnotu tzv. zápalného napětí  $U_z$  je elektrické pole mezi elektrodami dostatečně silné pro urychlení elektronů. Urychlené elektrony narážejí na ionty a mohou uvolňovat další elektrony v objemu výboje a urychlené ionty dopadající na katodu uvolňují elektrony z katody v počtu dostatečném pro vytvoření dalších generací elektronů a udržení samostatného výboje. Proud v elektrických výbojích zpravidla vedou elektrony, neboť mají v porovnání s ionty menší hmotnost a v elektrickém poli větší pohyblivost. Při proudech  $10^{-10}$  až  $10^{-5}$  A jsou kinetické energie elektronů malé a srážky nejsou doprovázeny emisí viditelného záření. Tyto výboje znázorněné v části **b** se projevují šuměním, syčením a prskáním a nazýváme je temným Townsendovým výbojem. Oblast **c** je charakteristická pro korónu. Výboj znázorněný v oblasti **d** se nazývá normální doutnavý výboj. Při tomto výboji je energie a hustota proudu nízká, a katoda i plyn v trubici zůstávají chladné. Výboj s parametry příslušejícími části **e** křivky se nazývá anomálním elektrickým výbojem. Je charakterizován vyššími proudovými hustotami a vyšší teplotou katody. Townsendův a doutnavý výboj probíhají většinou ve zředěných plynech a tlacích desetin procent atmosférického tlaku. Při proudech větších než 1 kA v oblasti **f** probíhá jiskrový výboj. Zapaluje se při silném elektrickém poli o intenzitě  $E \sim 10^6$  V/m. Jiskrový kanál má vysokou vodivost a po propojení obou elektrod se snižuje napětí mezi elektrodami na 10 až 100 V. Je-li proudový zdroj dostatečně silný, odpovídají parametry výboje části **g** a výboj se nazývá obloukový. [10]

Tab. 4 Základní druhy elektrických výbojů [9]

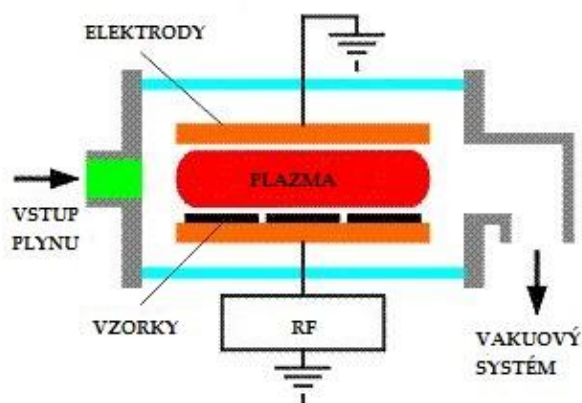
Elektrický výboj	Vlastnosti
Doutnavý výboj	Nízký proud, vysoké napětí, vnější obvod má vysoký odpor, termodynamicky nerovnovážný, obvykle za nízkého tlaku
Korónový výboj	Vysoký tlak (včetně atmosférického), silné ostře neuniformní elektrické pole, obvykle v blízkosti hran, hrotů nebo drátů o malém průměru, může být buzen i impulzními zdroji, termodynamicky nerovnovážný
Obloukový výboj	Vysoký tlak (včetně atmosférického), vysoký proud, nízký odpor vnějšího obvodu, vysoké teploty, blíží se termodynamické rovnováze

Buzení plazmatu se obvykle dělí na přímé a nepřímé. Přímé buzení elektrických výbojů byla první užívaná metoda a je dodnes hojně aplikována. Proces je ovládán elektrodami ve spojení s dalšími omezeními, které jsou společná pro všechny druhy plazmatu. Elektrody využívají stejnosměrný proud (DC), ale i střídavý proud (AC) při vysokých frekvencích. Přímé buzení je poměrně jednoduché, flexibilní, relativně levné řešení, které umožňuje využití pro praktický úplnou škálu plazmatických operací. Omezujícím faktorem je geometrie elektrod a kontaminace od elektrodových materiálů. Nepřímo buzené výboje umožňují generaci plazmatu bez omezení spojenými s elektrodami. Dostupnost vysokofrekvenčních zdrojů proudu vedla k aplikacím ve spektroskopii a později především vývoj polovodičových součástek vedl k masovějším aplikacím takto buzeného plazmatu. Použití magnetického pole k ovládnutí chování plazmatu zejména zpožděním přenosu skrze aktivované elektrické pole jeho otáčením kolem pole magnetického, umožnilo dosažení vysoceenergetických hustot plazmatu a nabitě částice tak mohou být směřovány na cíl dokonce za velmi nízkých tlaků. Nepřímé buzení může mít několik typů:

- Indukční buzení
- Kapacitní buzení
- Mikrovlnné buzení
- Elektronová cyklotronová rezonance (ECR)
- Helikonové zdroje plazmatu [11, 12]

Nízkoteplotní (nerovnovážná / non-LTE) plazmata bývají obvykle generována za nízkých tlaků nebo za použití malých proudů či různých druhů systémů využívajících impulzní výboje. K buzení výbojů se používá jak stejnosměrný proud (DC), tak i střídavý o různých

frekvencích. Radiofrekvenční buzení (RF) probíhá obvykle na tzv. dohodnutých frekvencích 13,56 MHz a 27,12 MHz. Nejčastější jsou dva typy RF buzených reaktorů – induktivně a kapacitně buzené. Induktivně buzené plazma vzniká uvnitř trubice, která je ovinuta závity cívky budící výboj. Kapacitně buzené plazma vzniká v reaktorech mezi dvěma obvykle paralelně umístěnými deskami (elektrodami). Na vyšších frekvencích pracují mikrovlnně buzená plazmata (MW). V praxi se obvykle pracuje na dohodnuté frekvenci 2,45 GHz. Mikrovlnné elektromagnetické vlnění budící výboj je do prostoru reaktoru přiváděno vlnovodem. Všechny výše zmíněné typy buzení (DC, RF, MW) mohou fungovat jak za nízkých tlaků, tak v upravených formách i za tlaku atmosférického. Následující tabulka shrnuje typické parametry nízkotlakých plazmatických zdrojů. [5, 12]



Obr. 2 Kapacitně buzený nízkotlaký RF plazmatický reaktor [13]

Tab. 5 Typické parametry nízkotlakých plazmatických zdrojů [4, 14]

Zdroj	Tlak plynu p (Torr)	Elektronová teplota $T_e$ (eV)	Elektronová hustota $n_e$ ( $m^{-3}$ )
DC doutnavý výboj	0,1-1	1-8	$10^{15}$ - $10^{18}$
RF Kapacitně buzený	0,05-1	2-4	$10^{15}$ - $10^{17}$
Indukčně buzený	$10^{-4}$ - $10^{-1}$	1-10	$10^{15}$ - $5 \times 10^{18}$
Magnetron	0,001-0,2	2-4	$10^{14}$ - $10^{16}$
ECR	$10^{-5}$ - $10^{-2}$	5-15	$10^{18}$
Mikrovlnný	$10^{-3}$ -5	5-15	$10^{14}$ - $10^{17}$
Helikon	0,01-0,101	5-15	$10^{18}$ - $10^{19}$

## 2 TENKÉ VRSTVY, JEJICH PŘÍPRAVA A APLIKACE

### 2.1 Metody depozice tenkých vrstev

Povlaky mění funkčnost povrchu látky (chemická bariéra, odolnost korozi, elektrická vodivost, aj.), zatímco objemové vlastnosti substrátu (zejména mechanické) zůstávají nezměněny. Depozice vrstev se provádí jako finální operace na hotovém a obvykle povrchově upraveném substrátu. Metody přípravy tenkých vrstev se dají klasifikovat na způsoby mechanické (natírání, sprejování), fyzikální (vakuové napařování PVD, epitaxe z molekulových svazků) a chemické (z plynné fáze - CVD, z kapalně fáze – elektrochemické metody, epitaxe z kapalně fáze VPE, pyrolýza aerosolu, apod.). Dále existují fyzikálně-chemické metody, které kombinují tyto procesy (PECVD, reaktivní napařování). Chemická metoda depozice vrstev z plynné fáze (CVD) využívá pro depozici směs chemicky reaktivních plynů (např.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , apod.) zahřátou obvykle na poměrně vysokou teplotu 900 – 1100 °C. Reakční složky jsou přiváděny v plynné fázi a vrstva vzniká na povrchu substrátu heterogenní reakcí. Fyzikální metoda depozice vrstev je technologie založená na fyzikálních principech, odpaření nebo odprášení materiálů obsažených ve vrstvě (např. Ti, Al, Si, Cr, atd.) a jejich následné nanesení na substrát. PVD proces se uskutečňuje často v prostředí vysokého vakua při teplotách mezi 150 – 500 °C. Za hlavní charakteristický rozdíl je brán způsob přípravy vrstvy, tj. z pevného terče u fyzikálních metod a z plynu u chemických. Přednosti a zápory jednotlivých metod shrnuje následující schéma. [15, 16]

Tab. 6 Přehled výhod a nevýhod metod chemické a fyzikální depozice [15, 16]

#### Metody fyzikální depozice

Výhody	Nevýhody
Ekologicky šetrná metoda	Nižší adheze k povrchu substrátu
Nižší depoziční teplota (obvykle do 500°C) umožňuje aplikace na teplotně citlivé substráty	Nižší tepelná stabilita vrstvy
Vysoká odolnost vrstev	Vyšší náklady na technologická zařízení
Nízký koeficient tření	
Možnost vytvořit velké množství různých druhů (kombinací) vrstev	
Malá a snadno reprodukovatelná tloušťka vrstev	
Možnost tvorby přesných tloušťek vrstev	

**Metody chemické depozice**

Výhody	Nevýhody
<p>Vysoká tepelná stabilita vrstev</p> <p>Možnost vytvářet poměrně složité vrstvy</p> <p>Rovnoměrná tloušťka i u složitých tvarů substrátu</p> <p>Možnost povlakování dutin a drážek</p> <p>Vysoká adheze vrstev a obvykle vysoká odolnost opotřebení</p> <p>Lze připravit velmi vrstvy různých chemických sloučenin buď v krystalickém či amorfním stavu, jež jsou vysoce čisté, mají požadované vlastnosti a lze rovněž řídit stechiometrii v širokých mezích.</p> <p>Relativně nízké náklady na technologické zařízení a řízení procesu</p>	<p>Použití je omezeno vysokou teplotou depozičního procesu (950- 1050°C).</p> <p>Ekologicky nevyhovující pracovní plynné směsi</p> <p>Tahová pnutí ve vrstvě (rozdílný koeficient tepelné roztažnosti)</p> <p>Obvykle delší pracovní cyklus</p>

Plazmaticky se také provádí povrchové úpravy materiálů: čištění (dekontaminace, odmašťování), aktivace (adhezní vlastnosti), leptání, omezení vypocování změkčovadel, implementace funkčních skupin (elektrická vodivost, ochrana před korozi, chemické bariéry). Čistící a aktivační kroky často předcházejí depoziční fázi a kvalita povrchu je určující pro kvalitu povlakování. [8, 17]

## 2.2 Plazmochemická depozice z plynné fáze - PECVD

V této práci je využita kombinovaná metoda tzv. plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD). Metoda je založena na zvýšení energie plynné atmosféry v komoře pomocí její ionizace a aktivace v plazmatickém výboji. Toto energeticky výbojové prostředí je dostatečné k rozkladu molekul na různé složky – elektrony, ionty, atomy v základním a excitovaném stavu, volné radikály, atd. Výsledným efektem chemických reakcí mezi těmito reaktivními molekulárními fragmenty je, že dochází k chemickým reakcím při mnohem nižších teplotách než u konvenčních CVD technik. Dříve vysokoteplotní reakce tedy mohou úspěšně probíhat i na teplotně citlivých materiálech (substrátech). [16, 18]

Metoda PECVD je založena na zvýšení energie plynné atmosféry v komoře pomocí její ionizace a aktivace v plazmatickém výboji. Takto energeticky výbojové prostředí je dostatečné k rozkladu molekul na různé složky – elektrony, ionty, atomy v základním a excitovaném stavu, volné radikály, atd. Výsledným efektem chemických reakcí mezi



těmito reaktivními molekulárními fragmenty je, že dochází k chemickým reakcím při mnohem nižších teplotách než u konvenčních CVD technik. [19]

V procesu PECVD se využívá energie elektronů v nízkoteplotních plazmatech. Když je jejich střední volná dráha velká a celková velikost plazmatického systému je relativně malá, volné elektrony neztrácí svou energii srážkami s ionty předtím, než kolidují s jinými vnějšími objekty. Energie elektronů je pak využita k disociaci pracovního plynu (prekurzoru) a tyto aktivní částice pak reagují v plynné fázi nebo na povrchu substrátu a vytvářejí na něm pevnou vrstvu. K excitaci a udržení excitovaných stavů částic je třeba přivést do plazmatu elektrický proud. Plazmatické excitace (tvorba volných elektronů, iontů, radikálů a excitovaných částic) je dosahováno obvykle formou doutnavého výboje. Ten nemusí být buzen pouze radiofrekvenčně, ale např. také stejnosměrným (DC) napětím, pulzním DC napětím, středními frekvencemi nebo mikrovlnně. Depozičním prekurzorem metody povlakování PECVD je plyn (nebo kapalina nesená plynem). Plazma je užíváno jako chemicky reaktivní médium k aktivaci depozičních reakcí. Reaktivní částice jsou přenášeny k povrchu substrátu, kde adsorbují. Následně pak mohou reagovat a případné vedlejší produkty reakce mohou desorbovat. Povlak narůstá tzv. pučícím růstovým jevem (germination-growth). Existují dvě konfigurace PECVD metody: přímá a dálková. V přímém módu je plazmatický plyn s prekurzorem vstříkovan do výboje. Tento mód zajišťuje úplný rozklad prekurzoru. V dálkovém módu je ve výboji excitován pouze plazmatický plyn. Prekurzor je zaváděn až v povýbojové fázi, kde mohou existovat pouze částice s dlouhou životností. Tato konfigurace umožňuje lepší ovládání reakce, neboť se zde nachází méně reaktivních částic. Prekurzor je částečně rozložený, což umožňuje adsorpci větších molekulárních fragmentů na povrchu substrátu. [6, 11]

Pracovní mód (výbojový nebo povýbojový) silně ovlivňuje povahu a tím i vlastnosti deponovaných vrstev. Navíc, při použití dálkového módu, je substrát umístěn daleko za výbojem, v nízkoteplotní zóně. Proto jsou v tomto módu možné i depozice na citlivější polymerní substráty. Povlakovány mohou být různé substráty, dokonce i jemné částice, za předpokladu, že reaktor obsahuje fluidní lože nebo jiný systém pro vhánění částic do výboje (ultrazvukovou anténu - sonifikátor nebo cyklon) a pro jejich ukládání. Jakékoliv látky mohou být povlakovány, za předpokladu, že existuje plynný (nebo kapalný) prekurzor. V tom případě mohou být realizovány povlaky oxidů, polymerů či uhlíku. Plazma je velmi komplexní a reaktivní médium. Přestože existují různé studie a jsou vyvíjeny modely depozičních procesů, nejsou depoziční mechanismy doposud zdaleka objasněny. Také pra-

covní podmínky ovlivňují kvalitu tenkých vrstev. Například zahřívání substrátu a použití  $H_2$  jako plazmatického plynu, napomáhá desorpci nečistot a vylepšuje povrchovou morfologii. Plazma inertního plynu (argon, helium) zase pomáhá štěpit chemické vazby (např. C-H, C-C, C=C). Pomocí metody PECVD je možno připravit široké spektrum tenkých vrstev. Nicméně v literatuře jsou doposud nejčastěji popisovány experimenty s PECVD nanášením fluoropolymerních filmů a organosilikátových tenkých vrstev.

Mezi další subtypy PECVD metody se řadí například:

- Nízkotlaková depozice LPCVD (Low Pressure CVD)
- CVD za asistence laserového záření (Laser Assisted CVD)
- Depozice indukovaná iontovým bombardem (IBICVD) [8]

### 2.3 Aplikace povlaků deponovaných ve vakuu

Vakuum se obvykle definuje jako prostředí, kde je tlak plynu výrazně nižší než atmosférický. Jako povlakování ve vakuu se obecně rozumí procesy depozice atomů či molekul vedle sebe jako je fyzikální depozice vrstev z plynné fáze (PVD) nebo chemická depozice z plynné fáze za nízkého tlaku (LP-CVD) nebo chemická depozice z plynné fáze za asistence plazmatu (PECVD). V některých případech reaguje deponovaný materiál s plynným prostředím a film pak tvoří sloučeniny jako oxidy, nitridy, karbidy nebo karbonitridy. PECVD se často provádí za sníženého tlaku (LP-PECVD) a páry prekurzoru jsou zde rozkládány zejména v plazmatu. V některých případech se používá hybridní depoziční proces PVD a LP-PECVD k depozici slitin a kompozitních povlaků. Příkladem mohou být kované karbonitridy, kde uhlík pochází z par prekurzoru jako je acetylen, dusík je přiváděn jako plyn a kov se zavádí napařováním, napařováním nebo obloukovým odpařováním z pevné či kapalné fáze. [20]

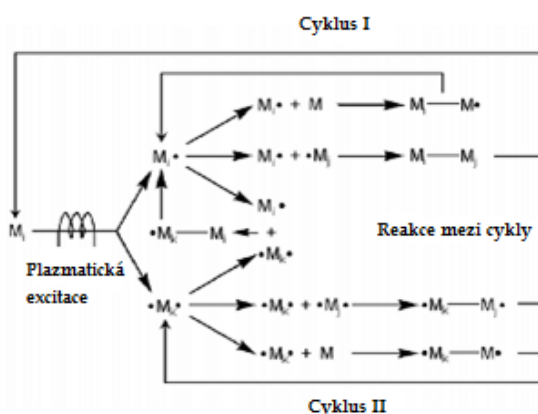
Tab. 7 Aplikace povlaků deponovaných ve vakuu [20, 21]

Druh povlaku	Složení vrstvy	Aplikace
Elektricky vodivé filmy	Karbidy, nitridy a silikáty kovů, $Cr_2O_3$ , $PbO$ , $RuO$ , směsi oxidů Y-Bi-Cu	Hybridní mikroobvody, polovodičové součástky, plastové kryty mobilních telefonů, elektrody nebo součásti radarů

Druh povlaku	Složení vrstvy	Aplikace
Transparentní elektricky vodivé vrstvy	$\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{ZnO}$ a slitiny oxidů india a cínu	Vrstvy na sklo pro rozmrazování, antistatické vrstvy na displeje, elektrody plochých obrazovek a dotykových displejů
Vrstvy elektrických izolantů	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{AlN}$	Izolanty elektricky vodivých součástek v polovodičových systémech, vrstvy dielektrika v kondenzátorech
Optické filmy	Střídavé vrstvy s vysokým ( $\text{Ge}$ , $\text{Si}$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{SiO}$ , $\text{CeO}_2$ a nízkým ( $\text{MgF}_2$ , $\text{SiO}_2$ ) indexem lomu	Antireflexní povlaky na optických čočkách, optické filtry, OVIDs filmy umožňují zobrazení podobné holografickému a jsou využívány v bezpečnostních aplikacích proti padělání
Vrstvy pro tepelnou regulaci	Vícevrstvý systém sklo- $\text{TiO}_2$ - $\text{Cr}$ - $\text{TiO}_2$ , sklo- $\text{ZnO}$ - $\text{Ag}$ -( $\text{Ti}$ )- $\text{ZnO}$ - $\text{Ag}$ -( $\text{Ti}$ )- $\text{ZnO}$ - $\text{TiO}_2$	Povlaky pro tepelnou regulaci oken (brání průchodu slunečního záření, udržují teplo v místnosti, apod.)
Reflexní vrstvy	$\text{Ag}$ , $\text{Al}$ , $\text{Cr}$	Kompaktní disky, reflektory lamp, zrcadla (studená i tepelná), zpětné zrcátka
Obalové filmy	$\text{Al}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ a jejich kompozity	Bariérové vrstvy na polymerní flexibilní materiály a papírové potravinové obaly k redukcí propustnosti vodních par a kyslíku
Tvrdé a ořezuvzdorné vrstvy	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{SiC}$ , $\text{B}_4\text{C}$ , uhlík podobný diamantu (DLC vrstvy), $\text{TiC}$ , $\text{AlN}$ , $\text{CrC}$ , $\text{B}_4\text{N}$ a jiné směsi karbidů, nitridů a karbonitridů, slitiny kovů ( $\text{CoCrAlY}$ , $\text{NiAl}$ , $\text{NiCrBSi}$ )	Zvýšení odolnosti proti únavě materiálu, zvýšení odolnosti proti poškrábání, zvýšení řezné účinnosti a provozní doby řezných nástrojů, k zachování rozměrové stability součástí
Magnetické paměťové vrstvy	Měkké magnetické materiály (slitiny $\text{Fe}$ a $\text{Ni}$ , $\text{Y}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) a tvrdé magnetické materiály ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , slitiny $\text{Co}$ , $\text{Ni}$ a $\text{W}$ ; $\text{Co}$ , $\text{Re}$ ; $\text{Co}$ , $\text{Gd}$ nebo $\text{Gd}$ , $\text{Tb}$ , $\text{Fe}$ )	Paměťová záznamová média
Antikoroziční vrstvy	$\text{Ta}$ , $\text{Pt}$ , $\text{C}$ , $\text{Cr}$ , $\text{Al}$ , $\text{Si}$ , slitiny $\text{MCrAlY}$ (kde $\text{M}$ je $\text{Ni}$ , $\text{Co}$ , $\text{Fe}$ )	Ochrana před agresivním chemickým prostředím
Lubrikační vrstvy s nízkým třením	$\text{Ag}$ , $\text{Pb}$ , $\text{MoS}_2$	Redukce opotřebení u aplikací, kde dochází k mechanickému kontaktu částí.
Polymerní vrstvy	Organické a anorganické polymerní filmy, polymery na bázi $\text{C}$ , $\text{Si}$ nebo $\text{B}$ často obsahující také $\text{H}$ , $\text{Cl}$ či $\text{F}$	Hydrofobní a hydrofilní povrchy, modifikace povrchových vlastností, úprava vlastností práškových polymerů, separační vrstvy (mikrofiltrace), apod.

## 2.4 Plazmová polymerace

Přestože ionizace molekul monomeru je nezbytná k tvorbě a udržování plazmatu, skutečná polymerizace je považována za vedlejší reakci ionizačního procesu. Podle Yasudy [22] je plazmová polymerizace založena na procesu rychlého stupňovitého růstu, tak jak je schematicky zobrazen na obrázku 3.  $M$  může být buďto molekula monomeru nebo některý z produktů disociace včetně atomů. Reaktivní částice jsou zde znázorněny jako monofunkční  $M\bullet$  nebo bifunkční  $\bullet M\bullet$  volné radikály, ale i ostatní aktivované částice mohou být součástí reakčního mechanismu. V cyklu I jsou produkty monofunkčních aktivovaných částic opakovaně aktivovány. V cyklu II pokračuje reakce bifunkčních radikálů s ostatními částicemi. [23]



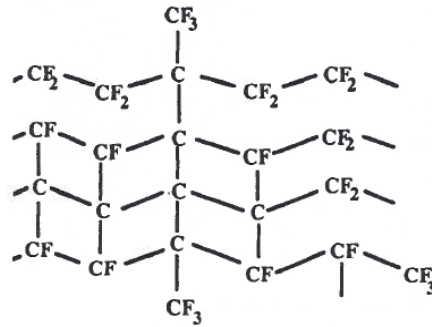
Obr. 3 Schéma mechanismu růstu při plazmové polymeraci

[podle 23]

Srovnání plazmové polymerace a konvenční polymerace:

- Monomery nemusí obsahovat dvojnou vazbu
- 3D struktura sítě z 1D řetězců (vysoce větvené a síťované řetězce)
- Plazmové polymery nemají pravidelně se opakující strukturální jednotky
- Chemická struktura a fyzikální vlastnosti plazmového polymeru se mohou lišit od vlastností konvenčních polymerů
- Povlaky jsou obecně chemicky inertní, amorfní (v důsledku strukturální nehomogenity plazmových polymerů), nerozpustné a mechanicky tuhé, často jsou hustě sesíťované a mohou obsahovat četné dvojně vazby
- Plazmová polymerace funguje na atomární bázi (ne molekulové)

- Díky vysoké energii plazmatu polymerizace často vede k fragmentaci monomerů, tzn. ztrátě funkčních skupin (např. metylových, esterových nebo karboxylových skupin), odštěpení vodíku z alkylových skupin nebo otevření kruhu cyklických a aromatických struktur
- Množství volných radikálů je zachyceno v polymeru. Tyto radikály jsou reaktivní i po plazmové polymeraci [24, 25, 26]



Obr. 4 Příklad struktury fluoropolymeru deponovaného PECVD  
metodou [27]

Výhody polymerů vytvořených v plazmatu:

- Snadná tvorba filmů o tloušťce 500 Å až 1 μm
- Vysoká koheze a adheze vrstev k podkladovým substrátům
- Polymerace bez použití solventů

Fáze plazmové polymerace:

- Tvorba aktivních skupin vhnáním plynů či par prekurzorů do plazmatu
- Aktivní částice reagují navzájem, s neutrálními částicemi, skupinami na povrchu substrátu, což vede k vlastní depozici tenké vrstvy [28]

Při depozici tenkých polymerních vrstev jsou důležité taktéž parametry plazmatického depozičního procesu. Struktura, složení, chemické a fyzikální vlastnosti plazmových polymerů a rychlost depozice závisí na mnoha parametrech daného reakčního plynu nebo směsi plynů. Nastavení těchto parametrů je individuální případ od případu, přesto je užitečné uvést přehled těch nejdůležitějších:

- Typ reaktoru a jeho geometrická konfigurace
- Frekvence excitačního výboje (popřípadě kontinuální nebo pulzní mód)

- Výkon dodaný výboji (obvykle 0,001 – 2,5 W/cm<sup>3</sup>)
- Průtok monomeru (obvykle 1-100 cm<sup>3</sup>/min)
- Tlak pracovního plynu (obvykle 1 – 100 Pa)
- Teplota substrátu
- Velikost a pozice substrátu [24]

Vliv těchto parametrů na tvorbu tenkých vrstev a jejich požadované vlastnosti může být v různých studiích interpretován odlišně, přesto lze vysledovat několik obecněji platných trendů:

1. Vliv průtoku monomeru (flow rate):

- Rychlost depozice lineárně roste se zvyšujícím se průtokem prekurzoru do určitého bodu a potom klesá
- Zvýšením příkonu lze prodloužit lineární růst

2. Vliv příkonu:

- Zvýšení příkonu vede ke zvýšení hustoty elektronů a ke zvýšení bombardování katod energetickými ionty

3. Vliv tlaku zahrnuje:

- Se zvyšujícím se tlakem rostou rezidenční časy
- Vliv na střední volnou dráhu molekul v plynu
- Vliv na průměrnou elektronovou energii

Požadavky na tvorbu polymerních filmů jsou nízká střední volná dráha, vysoký rezidenční čas a relativně vysoká energie elektronů. Další vlivy některých parametrů, které jsou v přímé souvislosti s depozicí polysiloxanových vrstev, jsou také popsány v kapitole 2.5.1. Nejčastějšími prekurzory (feed gases) užívanými pro plazmovou polymeraci jsou:

- Uhlovodíky (nemusí obsahovat skupiny nutné pro konvenční polymeraci)
- Uhlovodíky s polárními skupinami
- Fluorovodíky
- Prekurzory obsahující křemík [24, 26]

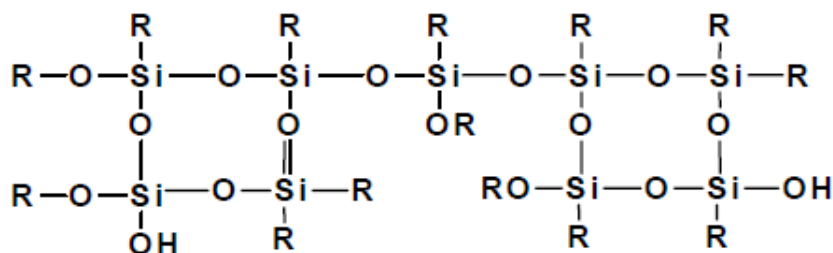
## 2.5 Polysiloxanové vrstvy

V anglické i české literatuře lze najít spoustu termínů pro sloučeniny křemíku a kyslíku, které mohou být při práci s překladem matoucí. Je proto vhodné uvést tuto kapitolu krátkým terminologickým přehledem (Tab. 8).

Tab. 8 Terminologie sloučenin kyslíku a křemíku [29]

Název český	Název anglický	Charakteristika
Křemík	Silicon	prvek Si
Silan	Silane	Buďto $\text{SiH}_4$ nebo obecně sloučeniny křemíku s vodíkem $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (obdoba nasycených uhlovodíků)
Silanol	Silanol	Silan s nejméně jedním vodíkem substituovaným skupinou OH
Oxysilan	Oxysilane	Sloučeniny křemíku s alespoň jedním alkoxy, hydroxy nebo aryloxy substituentem
Silikát (křemičitan)	Silicate	Kyslíkaté sloučeniny křemíku. Obvykle kovové soli aniontů křemíku a kyslíku (soli kyseliny křemičité)
Silika	Silica	Písek, hydratovaný oxid křemičitý, používána zejména jako plnivo v gumárenství
Siloxan (silikon)	Siloxane	Sloučenina se 2 - 4 kyslíky vázanými na křemík
Polysiloxan	Polysiloxane	Polymer s řetězcem z kyslíku a křemíku
Silikon	Silicone	Polysiloxan s organickými substituenty na každém křemíku (obvykle 2)

Polysiloxany jsou tedy polymery na bázi křemíku odolné vůči teplotě, UV záření a oxidaci. Jsou považovány za vysoce odolné ochranné vrstvy a zahrnují typy povlaků založených na čistě anorganických siloxanech, nebo hybridních organicko-anorganických siloxanech. Polysiloxany tedy můžeme obecně považovat za anorganicko-organické polymery s obecným vzorcem  $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$ , kde R je organický substituent (metyl, etyl, fenyl, apod.) a v jehož hlavním řetězci se střídají atomy křemíku a kyslíku díky tzv. siloxanové vazbě. [29, 30, 31]



Obr. 5 Idealizovaná struktura polysiloxanových vrstev (R=Si, H, metyl, fenyl, alkyl, aryl) [32]

### 2.5.1 Prekurzory a mechanismus depozice polysiloxanových vrstev

Polysiloxanové povlaky vykazují vynikající optické, mechanické a elektrické užité vlastnosti, které je předurčují k využití v aplikacích, jako jsou ochranné a bariérové povlaky, filmy odolné proti poškrábání, planární světlovody, dielektrika v kondenzátorech a izolační vrstvy v integrovaných obvodech.

Pro celou skupinu polysiloxanových prekurzorů platí dvě klíčové charakteristiky:

- Všechny obsahují alespoň jeden atom křemíku a alespoň jednu organickou skupinu (např. metylovou skupinu CH<sub>3</sub>)
- Všechny jsou složité molekuly často obsahující více než 15 atomů zejména vodík, uhlík, kyslík a/nebo dusík [33]

Skupina takových prekurzorů by byla zjevně značně široká. Pro jejich využití jako prekurzory vhodné pro depoziční metodu PECVD existují následující omezující kritéria:

- Prekurzor by měl být v plynné či kapalně fázi při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku (pevné prekurzory nejsou vyloučeny, ale složitost procesu by se výrazně zvýšila v důsledku nutnosti dalšího kroku odpařování primární látky)
- U kapalných prekurzorů je třeba, aby měly dostatečně vysoký tlak par při teplotě blízké pokojové teplotě. Jenom v tomto případě je totiž relativně jednoduché vhnět výpary monomeru do reaktoru pouhým podtlakem. Tato podmínka omezuje výběr vhodných látek na molekuly s ne více než dvěma atomy křemíku (eventuelně čtyřmi v případě cyklických molekul)
- Prekurzory by měly být komerčně dostupné v rozumných cenových hladinách



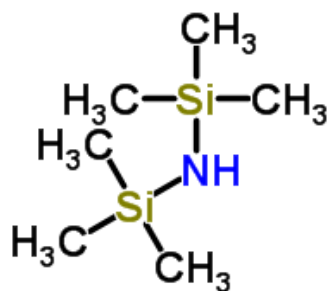
- Relativně častým cílem je depozice vrstev podobných  $\text{SiO}_2$  nebo  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Proto je třeba, aby uspořádání křemíkového atomu v molekule umožňovalo tvorbu čtyřbokých (tetrahedrálních) struktur v deponovaném filmu.

Z těchto důvodů se většina publikovaných prací zabývá dvěma hlavními primárními látkami pro depozici pomocí PECVD procesů: tetraethylortosilikátem TEOS a hexametyldisiloxanem HMDSO. Tyto a další nejčastěji používané prekurzory shrnuje následující tabulka. (Tab. 9). [24]

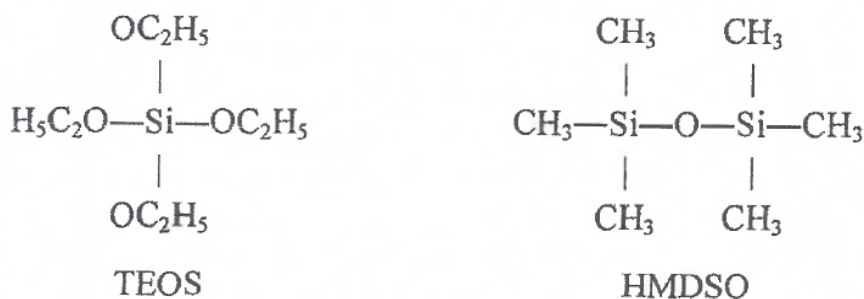
Tab. 9 Nejčastěji používané organosilikátové prekurzory [24]

Prekurzor	Struktura	Užívaná zkratka
Hexametyldisiloxan	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$	HMDSO
Tetraetoxysilan (tetraethylortosilikát)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{-O})_4\text{Si}$	TEOS
Tetrametyldisiloxan	$\text{H-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-(CH}_3)_2\text{Si-H}$	TMDSO
Divinyltetrametyldisiloxan	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{-Si-(CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2$	DVTMDSO
Metyltrimetoxysilan	$\text{CH}_3\text{-Si-(OCH}_3)_3$	MTMOS
Oktametylcyklotetrasiloxan		OMCATS
Bis(trimetylsilyl)metan	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	BTMSM
Hexametyldisilan	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$	HMDS
Tetrametylsilan	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	TMS
Hexametyldisilazan	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$	HMDSN
Tris(dimethylamino)silan	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{Si-H}$	TDAS
Tetrakis(dimethylamino)silan	$[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\text{Si}$	TDMAS
Heyametylcyklotrisilazan		HMCTSN

V praktické části této práce byly použity prekurzory TEOS, HMDSO a HMDSN. Všechny tři jsou za pokojové teploty a atmosférického tlaku kapaliny. Všechny jsou komerčně dostupné a relativně levné. HMDSN má typický aminový zápach. Výhodou je jejich chemická stabilita potřebná k jednoduchému zacházení a skladování. Jako nosné plyny se nejčastěji s polysiloxanovými prekurzory užívají kyslík nebo dusík.



Obr. 6 Struktura HMDSN [34]

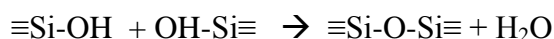


Obr. 7 Struktura TEOS a HMDSO [podle 24]

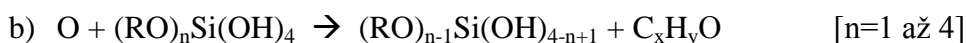
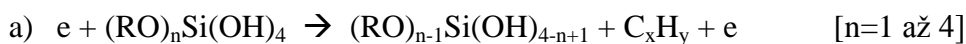
K detekci částic, které jsou v plazmatu přítomny (gas phase analysis/diagnostic) se v literatuře uvádí několik identifikačních technik, např. optická emisní spektroskopie, hmotnostní spektroskopie, infračervená absorpční spektroskopie, FTIR, Langmuirova sonda. Většina prací vykazuje kombinace Si, SiO, H, OH, C jako funkci poměru kyslík/prekurzor. Výsledky se do značné míry liší v závislosti na dalších depozičních podmínkách, ale lze vyzorovat následující obecné trendy:

- Intenzita CH skupin klesá s nárůstem kyslíku v nosném plynu
- Intenzity H, OH, C a CO nejprve rostou s obsahem kyslíku v nosném plynu, ale trend se obrací po dosažení maxima mezi 40 – 70 % obsahu O<sub>2</sub>
- Emise SiO skupin jsou intenzivnější s rostoucím obsahem O<sub>2</sub>. Formování těchto skupin heterogenními reakcemi na povrchu substrátu bylo vyloučeno

Všechny částice identifikované v plynné fázi plazmatu dosáhnou povrchu substrátu určitou rychlostí a s určitým energetickým obsahem. Poté mohou na povrchu desorbovat okamžitě nebo po určité době životnosti, během níž se mohou pohybovat po povrchu substrátu. Tento nahodilý pohyb může někdy vést k chemickým reakcím mezi pohybujícími se částicemi nebo mezi určitou skupinou na povrchu a pohybující se částicí. Depozičních modelů existuje více, ale obecněji uznávaným scénářem se zdá být reakce mezi dvěma molekulami silanolu adsorbovanými na povrchu:



Produkce silanolu může být způsobena dopadem elektronů na organokřemičitan nebo reakcemi s kyslíkem.



Skupiny  $\text{C}_x\text{H}_y$  a  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$  byly reálně detekovány IČ absorpční spektroskopií.

Polykondenzace silanolových skupin umožňuje modelování rychlosti růstu  $\text{SiO}_x$  vrstev. V literatuře existuje několik takových modelů, většina z nich nebere v potaz vliv iontů na depoziční proces, ale přesto jsou schopny přibližně modelovat rychlost růstu, stupeň pokrytí nebo termální aktivační energii (např. Bourreau a Turban model). Raupův model se ve zjednodušené formě pokouší zahrnout i vliv iontů na depoziční proces, ale tento se jeví být v reálu mnohem složitější. [24, 33, 35]

Také složení výsledných deponovaných vrstev v závislosti na poměru směsi plynu a výkonu je studováno různými metodami, jmenujme v literatuře nejčastěji se vyskytující XPS, IČ spektroskopii, pyrolýza/plynová chromatografie, hmotnostní spektroskopie, NMR, ESR, RBS, ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). Obecným trendem je úbytek uhlíkových skupin ve filmu se zvyšujícím se podílem kyslíku v hnacím plynu. Přestože výsledky ve studiích se mírně rozcházejí, lze vyvodit závěr, že pokud obsah kyslíku v plynné fázi deponovaných organokřemičitých filmů překročí 90 %, není v deponovaných vrstvách detekován žádný uhlík. Lze vysledovat také závěr, že pokud poměr kyslíku k prekurzoru (HMDSO) v pracovním plynu přesáhne hodnotu 6, je chemické složení výsledné vrstvy téměř konstantní (podíl skupin s uhlíkem klesá s rostoucím obsahem kyslíku v pracovním plynu již pouze pozvolna).

Také hustota vrstvy je důležitým parametrem sledovaným v souvislosti se zvýšením bariérových vlastností nebo snížením elektrické permitivity. V praxi se hustota nanášených vrstev pohybuje od hodnot blízkých 1 u filmů deponovaných bez kyslíku až k hodnotám kolem 2,2 i více u vrstev deponovaných pomocí plynů bohatých kyslíkem.

Doposud málo prací se věnuje korelaci plazmatických vlastností a výsledných mechanických vlastností vrstev. Taktéž role struktury a složení substrátu má jistě vliv na výsledný povlak, ale doposud v literatuře neexistuje jednoznačná odpověď na toto téma. [24, 36]

## 2.5.2 Vlastnosti a aplikace plazmaticky deponovaných polysiloxanových vrstev

### a) Tvrdost a odolnost proti abrazi

Směsi organokřemičitých monomerů s kyslíkem nebo kyslíkatými plyny mohou vytvářet  $\text{SiO}_x$  nebo  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  povlaky, které vykazují velmi dobrou tvrdost a odolnost abrazi. Tyto vlastnosti silně závisí na depozičních parametrech a zejména na poměru  $R = [\text{prekurzor}]/[\text{O}_2]$ . Obecný trend je, že čím je menší hodnota  $R$ , tím více organických částí je eliminováno a filmy pak vykazují vysokou tvrdost a otěruvzdornost. Mezi často užívané substráty k povlakování tohoto typu patří polykarbonáty a PMMA, které se hojně vyskytují v optických aplikacích. Vlastnosti spojené s odolností poškrábání se hodnotí na základě zákalu, který indikuje stupeň degradace povrchu poškrábáním. Hodnota zákalu klesá z 60 % u nepovlakovaného PMMA až na hodnotu 10 % u PMMA potaženého filmem PP/TEOS. Je třeba také poznamenat, že tloušťka povrchu je také důležitým faktorem v této oblasti. Nejlepších vlastností je bohužel dosahováno při vysokém procentu  $\text{O}_2$  ve směsi plynů, což jsou směsi, které vykazují nejnižší rychlost růstu vrstvy. [33]

### b) Elektrické vlastnosti

Polysiloxanové vrstvy jsou obecně velmi dobrá dielektrika, pokud jde o DC vodivost (na PP substrátu nižší než  $10^{-14} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) a průrazné napětí ( $1-10^7 \text{Vcm}^{-1}$ ). Proto našly tyto vrstvy využití jako intermetalické izolátory v integrovaných obvodech (hlavně ze směsi TEOS/ $\text{O}_2$ ) nebo v unipolárních tranzistorech. AC vlastnosti (dielektrická konstanta a ztrátový faktor) jsou velmi závislé na procesu přípravy. Pokud se neprovedou zvláštní opatření, zůstávají na povrchu filmu skupiny, které mohou reagovat se vzdušným kyslíkem. Po-

lární vazby jako C=O nebo C-O zvyšují ztrátový faktor a permitivitu. Bez speciálních opatření dosahují tedy tyto povlaky hodnot ztrátového faktoru v řádu  $10^{-2}$ , zatímco dobrá dielektrika musí dosahovat hodnot v řádu  $10^{-4}$ . Toho může být dosaženo za předpokladu dobrého zbytkového vakua v plazmatickém reaktoru. Dále jsou doporučovány dva způsoby:

- Depozice za zvýšené teploty substrátu - to má významný vliv na modifikaci chemických vlastností povrchu a upřednostňuje vzájemnou rekombinaci radikálů při růstu vrstvy
- Ponechání povlakovaného předmětu ve vakuu buďto za pokojové nebo zvýšené teploty - to má za následek opět vzájemnou rekombinaci radikálů oproti reakcím se vzdušným kyslíkem

V obou případech pak lze dosáhnout dielektrických ztrát v řádu požadovaných  $10^{-4}$ . [33]

### c) Bariérové vlastnosti

3D struktura plazmaticky deponovaných filmů je výhodným prvkem při jejich využití jako bariérových vrstev. Depoziční parametry dovolují ovlivňovat hustotu povlaku a tím i bariérové vlastnosti například proti průniku kyslíku či vodních par. Těchto vlastností se využívá v aplikacích, jako jsou potravinové obaly, předměty odolné korozi, automobilové reflektory, apod. [33]

### d) Ostatní vlastnosti

Další potenciálně využitelné vlastnosti a aplikace polysiloxanových filmů (na PP substrátu) mohou být:

- Optické vlastnosti - měrný útlum 0,04 dB/cm a možnost vytvoření tzv. gradientních vrstev, kdy parametr klesá či roste plynule a postupně od substrátu k povrchu povlaku.
- Senzory a snímače
- Biomedicínální aplikace - organokřemičité vrstvy jsou vhodné pro tyto aplikace – depoziční podmínky mohou upřednostňovat buďto anorganické povlaky ( $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) nebo přítomnost uhlovodíkových skupin. [33]

### 3 ANALYTICKÉ METODY

Součástí optimalizace depozičního procesu tenkých vrstev je charakterizace jejich vlastností. Je třeba získat ucelenou představu o vlastnostech vrstev s přihlédnutím k předpokládaným aplikacím. Charakterizačních metod je velké množství a s rozvojem nových poznatků se jejich počet zvyšuje. Metody analýzy tenkých vrstev lze klasifikovat podle sledovaných vlastností:

- metody pro měření tloušťky vrstev
- metody pro studium topografie (morfologie, topologie) povrchů vrstev
- metody pro měření krystalové struktury vrstev
- metody pro studium chemického složení vrstev, případně chemických vazeb
- metody pro studium chemických vazeb
- studium mechanických, optických, elektrických a magnetických vlastností
- další (studium biochemických vlastností, biomedicínských, atd.) [37, 38, 39]

Metody lze dále dělit podle různých dalších kritérií, např.:

- dle druhu interakce sondujícího svazku
- destruktivní nebo nedestruktivní techniky
- *in-situ* nebo *ex-situ* měření
- dle požadovaného prostorové rozlišení a sondovací hloubky
- dle citlivosti detekce (koncentrační)
- povrchová versus hloubková analýza
- kvantitativní versus kvalitativní analýza [6, 37, 38, 40]

V další části je uvedena stručná charakterizace metod použitých v praktické části této práce.

#### 3.1 Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie – SEM

**Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)** rastruje (řádkuje) elektronový svazek po povrchu vzorku a poskytuje zobrazení povrchu vzorku o vysokém rozlišení a vysoké ostrosti hloubek. SEM je jeden z nejpoužívanějších analytických nástrojů v průmyslu díky extrémně detailnímu zobrazení, které nabízí. Doplněná o pomocný detektor **EDX (rentge-**

**nová energiově disperzní spektroskopie**) nabízí tato technika i identifikaci prvků skoro celé periodické tabulky (nelze měřit H, Li a Be). EDX spektrometr (někdy označován i jako EDS nebo EDAX) funguje na principu měření energie rentgenového záření, které je vyvolané dopadem primárního elektronu na vnitřní elektron prvku, kde je tento elektron vyražen a poté nahrazen elektronem z vyšší slupky. Každý prvek má jinou energii rentgenového záření a podle typu a kvanta rentgenového záření je určen typ a množství prvku ve vzorku. [41, 42, 43]

Elektronová mikroskopie je metoda založená na vlnových vlastnostech elektronů a je analogií klasické optické mikroskopie. Místo zdroje světla zde je elektronové dělo (katoda), optické čočky jsou nahrazeny elektromagnetickými čočkami (vychylovacími cívkami). Narozdíl od optického však elektronový mikroskop musí pracovat ve vakuu. Výsledný obraz je tvořen pomocí zpětně odražených nebo sekundárních elektronů, což jsou dva ze základních módů SEM. Z vlnové povahy svazku elektronů vyplývá schopnost SEM mikroskopů rozlišit detaily řádově v jednotkách nanometrů. Elektronový paprsek urychlený v elektrickém poli je velmi dobře stabilizován a může být vychylován systémem elektromagnetických cívek. Povrch je postupným vychylováním snímán řádek po řádku a takto je postupně skládán obraz vzorku. [44]

Využití	Průmysl
Zobrazení s vysokým rozlišením	Letecký a vojenský, automobilový, telekomunikace
Prvková mikroanalýza a charakterizace částic (při využití EDS)	Plastikářský Elektronický (polovodiče, ukládání dat, displeje, osvětlení, fotovoltaika, fotonika) Biomedicína/biotechnologie/farmaceutika
Výhody	Nevýhody
Rychlé zobrazení s vysokým rozlišením	Vakuová kompatibilita je obvykle nutná
Rychlá identifikace přítomných prvků	Může narušit vzorek pro další analýzy
Dobrá hloubka ostrosti	Velikostní omezení mohou vyžadovat řezání vzorku
Univerzální platforma, která podporuje řadu dalších analytických nástrojů	Může vyžadovat leptání pro zvýšení kontrastu Je vyžadována pečlivá příprava vzorku

### 3.2 Mikroskopie atomárních sil – AFM

Mikroskopie skenovací sondou (SPM), zahrnuje také mikroskopii atomárních sil (AFM), poskytující informace o topografii vzorku až v rozlišení blízkém atomárnímu ( $10^{-10}$  m). Mimo poskytování povrchového obrazu AFM také nabízí kvantitativní měření vlastností jako je např. stupňová výška (step height) a kapacitní měření pro identifikaci distribuce nosičů a dopantů. [41, 42]

Mezi sondou (hrotem) a vzorkem působí při malých vzdálenostech především síly Van der Waalsovy, Pauliho odpudivé a čistě elektrické (je-li přivedeno napětí nebo působí-li náboje). Tyto síly způsobují přitahování nebo odpuzování hrotu, které je relativně snadno měřitelné. Prostorová závislost těchto sil pak umožňuje mapování topografie vzorku. Výhodou metody je možnost měřit i nevodivé vzorky, protože není třeba průchodu proudu. AFM technika se dělí na módy kontaktní, bezkontaktní, popřípadě tzv. pokleповý. Mikroskop atomárních sil bývá poměrně malým, kompaktním zařízením, které nevyžaduje speciální prostředí. Skenování bývá realizováno piezokeramickými válečky. Skenery umožňují rastrování od jednotek nanometrů do řádově 100  $\mu\text{m}$ . [45, 46]

Využití	Průmysl
3D zobrazení topografie povrchu, včetně povrchové hrubosti, velikosti zrn, stupňové výšky a stoupání	Letecký a vojenský, automobilový, telekomunikace
Zobrazení dalších vlastností vzorku včetně magnetického pole, kapacity, tření a fáze	Plastikářský Elektronický (polovodiče, ukládání dat, displeje, osvětlení, fotovoltaika, fotonika) Biomedicína/biotechnologie/farmaceutika
Výhody	Nevýhody
Kvantifikovaná hrubost povrchu	Omezení skenovacího rozsahu (cca 100 $\mu\text{m}$ horizontálně a 5 $\mu\text{m}$ vertikálně)
Analýza celého plátu (150, 200, 300 mm)	Potenciální problémy se vzorky, které jsou příliš hrubé a nepravidelných tvarů
Vysoké prostorové rozlišení	Možné chyby vyvolané hroty a hranami
Zobrazení vodivých vzorků i izolantů	

### 3.3 Měření kontaktního úhlu

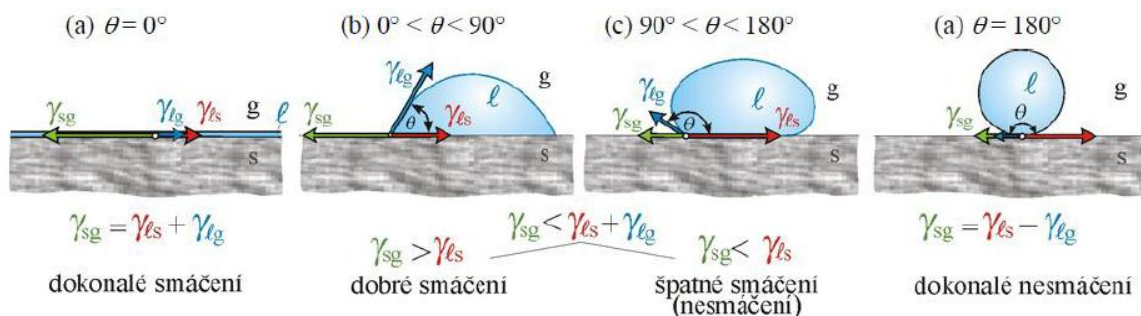
Metoda měření kontaktního úhlu sedící kapky kapaliny na pevném podkladu je velice přesná, rychlá a levná metoda charakterizace pevných materiálů. Kontaktní úhel je hlavní charakteristika tvaru kapky kapaliny na povrchu nerozpustné tuhé látky a zároveň jedna



z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní. Měření je jednoduše provedeno stanovením úhlu, který svírá tečna k povrchu kapky vedená v bodě styku kapky s rozhraním. Úhel smáčení (tvar kapky) závisí na mezivrchových energiích tří koexistujících fázových rozhraní mezi tuhou kapalnou a plynnou fází ( $\gamma_{ls}$ ,  $\gamma_{sg}$ ,  $\gamma_{lg}$ ). Vztah mezi úhlem smáčení ( $\theta$ ) a jednotlivými mezifázovými napětími (energiemi) je dán Youngovou rovnicí:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{ls} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta$$

Jednotlivé případy, které mohou nastat ve vztahu těchto tří mezifázových napětí k výslednému úhlu smáčení, přehledně shrnuje Obrázek 8.



Obr. 8 Úhel smáčení – jednotlivé případy [47]

Měřicí zařízení se obvykle skládá z CCD kamery umístěné na stolku s posuvem připojené pomocí USB portu k počítači s příslušným softwarem. [43, 48]

Využití	Průmysl
Měření smáčivosti povrchu (hydrofilita/hydrofobie)	Automobilový
Lze vypočítat povrchovou energii vzorku	Plastikářský / Chemický
	Biomedicína/biotechnologie/farmaceutika
	Textilní
Výhody	Nevýhody
Jednoduchost metody	Možnost ovlivnění výsledků nehomogenitami a drsností podkladového substrátu - hystereze
Rychlost měření	Reprodukovatelnost povrchu měřených vzorků
Relativní přesnost (až na 1 %)	Nepřesnosti u úhlů menších než 10° nebo větších než 160° z důvodu komplikované lokace bodu kontaktu.
Finanční nenáročnost a dostupnost zařízení	Možná interakce mezi povrchem a kapalinou

### 3.4 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací – FTIR

Fourierova transformační infračervená spektroskopie (FTIR) poskytuje specifické informace o chemických vazbách a molekulárních strukturách a je proto užitečná při analýze organických a některých anorganických materiálů. Chemické vazby vibrují na charakteristických frekvencích a jsou-li vystaveny infračervenému záření, absorbují toto záření na frekvencích, které odpovídají jejich vibračním módům. Měření absorpce záření jako frekvenční funkce poskytuje spektrum, které se využívá k identifikaci funkčních skupin a sloučenin. [41, 42]

ATR-FTIR označuje techniku zeslabené úplné reflektance. Tato metoda je založena na principu jednoduchého nebo vícenásobného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu s dostatečně velkým indexem lomu. [49]

Využití	Průmysl
Identifikace molekulárních struktur	Letecký a vojenský
Identifikace organických částic, prášků, kapalin a tenkých vrstev	Automobilový Plastikářský
Kvantifikace O a H v křemíkových vrstvách	Elektronický (polovodiče, ukládání dat, displeje, osvětlení, fotovoltaika, fotonika)
Kontaminační analýza	Biomedicína/biotechnologie/farmaceutika Telekomunikace
Výhody	Nevýhody
Schopnost identifikovat specifické organické sloučeniny a funkční skupiny	Omezená povrchová citlivost (~0,8 $\mu\text{m}$ )
Rozsáhlé spektrální knihovny (srovnávací)	Malá analytická plocha (~15 $\mu\text{m}^2$ ) Omezené anorganické informace

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 POUŽITÝ MATERIÁL

### 4.1 Substrát

Jako substrát byly pro účely této práce použity destičky extrudovaného polystyrenu GPPS (general purpose polystyrene) o tloušťce 0,8 mm.

Standardní polystyreny se vyznačují vodojasností, vysokým leskem a výbornými elektroizolačními vlastnostmi. Technický polystyren je ataktický a nerozvětvený.  $T_m$  ataktického amorfního polymeru je 90 až 130 °C. Technický polystyren má vysoký index lomu ( $N_d=1,60$ ) a hustotu 1,05 g/cm<sup>3</sup>. Za běžných podmínek jsou polystyreny dostatečně odolné proti tepelné degradaci i oxidaci. Aplikace se také nezaměřují na vyšší teploty (hranice použitelnosti je 75 °C), a proto se standardní typy vyrábějí bez přídavku antioxidantů. Materiál není doporučován pro venkovní použití, neboť fotooxidací žloutne a křehne. Velmi nízká je absorpce vody (0,1 %). Polystyren se rozpouští v aromatických uhlovodících, vyšších ketonech, tetrahydrofuranu aj. Odolává účinku alkoholu, vody, minerálních olejů a zředěných anorganických kyselin. Má velký sklon ke vzniku trhlin koroze za napětí, což vylučuje jeho použití na mechanicky namáhané výrobky přicházející do styku s povrchově aktivními látkami (uhlovodíky, freony, alkoholy, tuky). Je tvrdý, ale dosti křehký. PS se zpracovává převážně injekčním vstříkáváním (asi 75 % světové výroby) při teplotě 180 až 240 °C a vytlačováním. Používá se převážně v průmyslu spotřebním, obalovém, potravinářském a hračkářském (na kelímky, misky, podnosy, hračky, součásti osvětlovacích těles, elektrotechnické součásti, apod.) [50]

### 4.2 Prekurzory a pracovní plyny

Jako prekurzory pro depozici polysiloxanových vrstev byly využity HMDSO, TEOS a HMDSN. Strukturní vzorce byly uvedeny v teoretické části. Parametry a výrobní charakteristiku užitých prekurzorů shrnuje následující tabulka.

Tab. 10 Charakteristiky použitých prekurzorů

HMDSO		TEOS		HMDSN	
Název	Hexamethyldisiloxane	Název	Tetraethyl orthosilicate	Název	Hexamethyldisilazane
Označení	205389 Aldrich	Označení	131903 Aldrich	Označení	86944 Fluka
Výrobce	Sigma Aldrich	Výrobce	Sigma Aldrich	Výrobce	Wacker Chemie AG
Stav	Kapalina	Stav	Kapalina	Stav	Kapalina
Čistota	≥ 98%	Čistota	98%	Čistota	≥ 97.0 %
Bod varu	101°C	Bod varu	168°C	Bod varu	125 °C

Jako pracovní plyny byly použity argon a kyslík ze standardních tlakových nádob. Argon má napomáhat rychlejší excitaci částic v plazmatu a kyslík zvyšovat podíl SiO<sub>x</sub> skupin vůči uhlovodíkovým skupinám ve výsledných deponovaných vrstvách.

**Argon:**

Charakteristika: Argon, Ar, bezbarvý, bez zápachu, nehořlavý, inertní plyn

Molekulová hmotnost: 39.95

Specifická hmotnost (vzduch = 1): 1.38

Výrobce: SIAD

Čistota: 4.6 (99,996 %)

**Kyslík:**

Charakteristika: Kyslík, O<sub>2</sub>, bezbarvý, bez zápachu, vysoce oxidující plyn

Molekulová hmotnost: 32

Specifická hmotnost (vzduch = 1): 1,1

Výrobce: SIAD

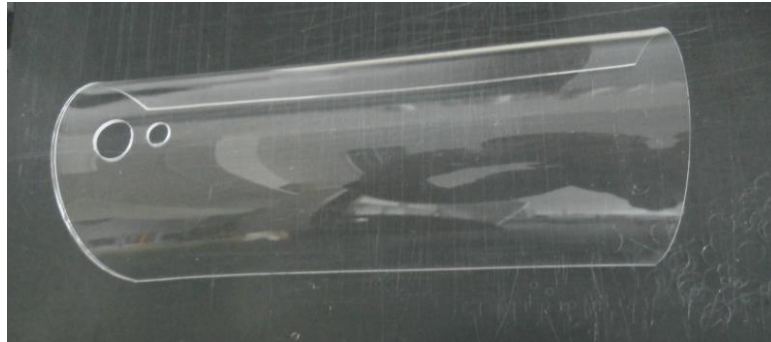
Čistota: 5.0 (99,999 %)

**4.3 Vložená plastová dielektrika**

Pro část pokusů (viz příloha P I) byly do komory reaktoru aplikovány speciálně připravené plastové stínící kryty. Jejich funkce je popsána v kapitole 5.2.2.

- a) Polystyrenový kryt: část pláště válce o hloubce 260 mm, poloměru 50 mm a úhlu 150°. Tloušťka pláště 0,8 mm, stejný materiál jako vzorky: GPPS.

- b) Polykarbonátový kryt: část pláště válce o hloubce 255 mm, poloměru 50 mm a úhlu  $150^\circ$ . Tloušťka pláště 2 mm, materiál Macrolon, firma Bayer.



Obr. 9 Polystyrenový stínící dielektrický kryt

## 5 DEPOZICE VRSTEV V PLAZMATU

### 5.1 Příprava vzorků substrátu

Vzorky polystyrenu GPPS byly nařezány na proužky o šířce 1,5 cm (po odstranění krycí polyetylenové fólie). Délka vzorků byla variabilní podle pozice vzorku v komoře reaktoru. Následně byly umyty v etanolu, destilované vodě a znovu v etanolu. Po důkladném umytí byly vloženy do sušárny. Všechny vzorky byly povrchově aktivovány v nízkotlakém plazmatickém reaktoru Diener Femto 40 kHz (firma Diener Electronics) o následujících parametrech: maximální výkon 100 W, pracovní tlak 20-200 Pa, 2 vstupy pro procesní plyny, maximální možný průtok procesního plynu 2x90 sccm (standardní kubický centimetr za minutu), automatická regulace impedance, válcová komora z borosilikátového skla o průměru 95 mm a délce 320 mm, elektrody se nacházejí vně komory, v komoře je rotační držák z nerezové oceli pro upínání nádob pro úpravu práškových vzorků, průzor z borosilikátového skla o tloušťce 5 mm. Komora reaktoru je vyčerpávána rotační olejovou vývěvou. Pracovním plynem pro aktivaci povrchu substrátu byl vzduch.

**Postup aktivace:** Nařezané a očištěné vzorky substrátu byly volně vloženy do komory reaktoru a plazmaticky aktivovány po dobu 30 s při výkonu reaktoru 100 W a tlaku 0,8-1 mbar. Pracovním plynem pro aktivaci povrchu substrátu byl vzduch o průtoku 90 sccm. Na aktivované straně byly vzorky označeny skalpelem k pozdější identifikaci.

### 5.2 Plazmatická depozice

#### 5.2.1 Plazmatický reaktor

K depozicím byl využit nízkotlaký reaktor Diener Femto 13,56 MHz (firma Diener Electronics) s těmito parametry: maximální výkon 100 W, pracovní tlak 10-100 Pa, 1 vstup pro procesní plyn, maximální možný průtok procesního plynu 45 sccm (standardní kubický centimetr za minutu), manuální regulace impedance, zemněná válcová komora z nerezové oceli o průměru 10 mm a délce 280 mm, v ní kontaktně vložená hliníková elektroda o rozměrech 255 x 90 x 3,5 mm na pokládání vzorků, nad ní buzená hliníková elektroda o rozměrech 230 x 80 x 1 mm, průzor z křemenného skla o tloušťce 5 mm. Komora reaktoru je vyčerpávána rotační olejovou vývěvou. Reaktor obsahuje automatický časovač. Směsi plynů se vytvářejí na externím směšovači.



Obr. 10 Plazmatický reaktor Diener Femto 13,56 MHz

### 5.2.2 Průběh a podmínky depozice

Nařezané, očištěné a povrchově plazmaticky aktivované vzorky byly vloženy do komory reaktoru a to v různých pozicích pro jednotlivé pokusy (vodorovně položen na horní buzenou elektrodu, vodorovně položen na dolní zemňenou elektrodu, vodorovně napříč pod dolní zemňenou elektrodu, vodorovně napříč v prostoru mezi oběma elektrodami a úhlopříčně v prostoru mezi elektrodami – viz tabulka všech provedených pokusů v příloze P II). Taktéž parametry plazmatického reaktoru, jako je dodaný výkon, průtok pracovního plynu (nebo směsi plynů), poměr směsi pracovních plynů, teplota předehřevu prekurzorů byly měněny za účelem nalezení optimální kombinace pro depozici polysiloxanového povlaku. Všechny depozice byly provedeny v reaktoru po dobu 10 min a 25 s (maximální poloha automatického časovače reaktoru). U některých pokusů byl aplikován speciální dielektrický kryt z polystyrenu nebo polykarbonátu za účelem omezení výboje mezi horní buzenou elektrodou a stěnou komory reaktoru a tím soustředění výboje do prostoru mezi oběma elektrodami. U většiny vzorků bylo přikročeno k předehřevu prekurzoru (umístněného v uzavřené promývačce) pomocí soustavy svépomocně vyrobené varné nádoby a kontrolního elektronického teploměru. Takto byly předehřívány všechny prekurzory pro pokusy uvedené v tabulkách 11 a 12 a to na teplotu 80°C. Procesní plyny byly vedeny ze standardních kovových tlakových láhví ¼“ hadičkami z PVC přes externí směšovač, který byl využit pro nastavení poměru jednotlivých pracovních plynů ve výsledné směsi dodávané do reaktoru. Páry kapalného prekurzoru byly unášeny argonem nebo kyslíkem při průchodu promývačkou (v případě využití směsi plynů přes argon). V průběhu jednotlivých



pokusů bylo také diagnostikováno složení plazmatu v komoře reaktoru pomocí optické emisní spektroskopie. Výsledky této diagnostiky jsou však prezentovány v jiné práci.

Tabulky 11 a 12 shrnují nastavení parametrů pro jednotlivé pokusy, u kterých se prokázala přítomnost deponované vrstvy. Tabulky všech provedených pokusů i s parametry depozice jsou uloženy v přílohách P I a P II.

Tab. 11 Označení vzorků a depoziční parametry pokusů s prokázanou depozicí

Vzorek č.	Prekurzor	Prac. plyn	Poměr	Výkon [W]	Průtok [sccm]	Tlak [Pa]
1	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	7	40-50
2	HMDSO	O <sub>2</sub> pouze	x	60	5	30-40
3	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	45	80-100
4	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	45	80-100

Tab. 12 Pozice vzorků komoře reaktoru a vizuální výsledek depozice

Vzorek č.	Pozice vzorku v reaktoru	Vizuální výsledek depozice
1	položen na horní elektrodě	mlžiny na okrajích
2	napříč pod spodní elektrodou	lokální mlžina
3	napříč mezi elektrodami	duhový lesk
4	napříč pod spodní elektrodou	souvislá mlžina

## 6 ANALÝZA POVRCHU

Po plazmatické depozici vzorků byla provedena analýza povrchů pomocí experimentálních metod. Byly použity metody AFM, SEM, EDX, FTIR a měření kontaktního úhlu smáčení metodou sedící kapky. Níže uvedená tabulka poskytuje přehled analytických metod provedených u studovaných vzorků. Obdobný přehled pro všechny provedené pokusy se nachází v příloze P III. Následující podkapitoly stručně popisují parametry použitých analytických zařízení a přístrojů.

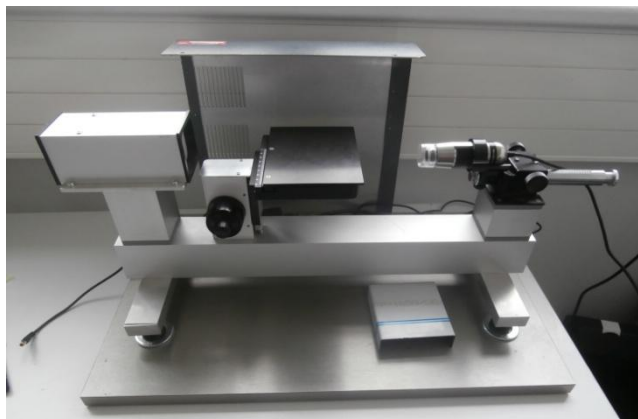
Tab. 13 Provedené analytické metody výsledných vrstev

Vzorek č.	SEM	AFM	Kontaktní úhel	EDX	FTIR
1	X	X	X	X	X
2	X			X	X
3	X	X	X	X	X
4	X		X	X	X
5	X	X	X	X	X

Jako vzorek č. 5 je uveden čistý substrát GPPS bez aktivace plazmatem či deponované vrstvy.

### 6.1 Kontaktní úhel smáčení – metoda sedící kapky

K měření kontaktních úhlů byl využit přenosný laboratorní goniometr vyrobený na ÚFMI FT UTB. Kontaktní úhel smáčení byl měřen pomocí CCD kamery, která slouží pro záznam tvaru kapky. Kamera je připojena k počítači, ve kterém je softwarový program, sloužící pro vyhodnocení kontaktního úhlu smáčení. Snímky byly pořízeny kamerovým systémem Dino Lite Premier se softwarem Dino Capture 2.0. Pro vyhodnocení získaných snímků byl využit softwarový program FTA 32.



Obr. 11 Kamerové zařízení na snímání kontaktního úhlu Dino Capture

Na vybrané vzorky bylo naneseno 10 kapek o objemu 3  $\mu\text{l}$  pomocí mikropipety Eppendorf, následně byl pořízen snímek každé kapky a pomocí softwaru vyhodnocen úhel smáčení. Použitou kapalinou byla deionizovaná voda. Pro deionizaci vody byla užitá čistička vody Direct-Q® 3 UV Ultrapure Water System. Produktem této čističky je deionizovaná voda typu 1 – ultračistá voda (měrný odpor 18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  při teplotě 25 °C)

## 6.2 Mikroskopie atomárních sil – AFM

K mikroskopii atomárních sil (mikroskopii skenovací sondou) byl užit přístroj NTEGRA PRIMA (firma NT-MDT) v režimu měření povrchové topografie a fázového kontrastu. Použité nosníky: NSG01, rezonanční frekvence 87 - 230 kHz, poloměr křivosti hrotu 10 nm.



Obr. 12 Mikroskop atomárních sil NTegra Prima

### 6.3 Skenovací elektronová mikroskopie – SEM

Zde byl využit elektronový skenovací environmentální mikroskop Phenom Pro (firma Phenom-World). Pracovní parametry: urychlovací napětí 5 – 15 kV, nízké vakuum, použitý upínák na elektricky nevodivé vzorky.



Obr. 13 Skenovací elektronový mikroskop Phenom Pro

### 6.4 Rentgenová energiově disperzní analýza – EDX

K této analýze byl využit rastrovací elektronový mikroskop (SEM) - modul energiově-disperzní analýzy rentgenových paprsků EDX Tescan Vega II LMU, použito urychlovací napětí 30kV.



Obr. 14 SEM mikroskop Tescan Vega II LMU s modulem EDX

## 6.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací – FTIR

Zde byl využit pro měření FTIR spektrometr Nicolet 6700 v režimu ATR-FTIR (infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací, metoda zeslabeného úplného odrazu). Měření bylo prováděno v rozsahu vlnočtů  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , jednodrazovou technikou. Byl použit diamantový ATR krystal, rozlišení  $4\text{ cm}^{-1}$  a průměrování 32 skenů na spektrum.



Obr. 15 FTIR spektrometr Nicolet 6700

## 7 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 7.1 Kontaktní úhel smáčení – metoda sedící kapky

Tato analytická metoda byla zvolena jako doplňková k orientačnímu posouzení změn povrchové energie vrstev nanesených pomocí plazmatické depozice siloxanových prekurzorů vůči čistému GPPS substrátu. Změny povrchové energie vzorků samozřejmě nemusely být způsobeny pouze naneseným povlakem, ale už samotná přítomnost substrátu v prostředí plazmatického výboje může modifikovat povrchové vlastnosti substrátu. Povrchové úpravy pomocí plazmatických metod jsou dnes široce laboratorně zkoumány i průmyslově aplikovány. Přesto výrazně odlišné hodnoty kontaktních úhlů smáčení jednotlivých zkoumaných vzorků napovídají tomu, že tenké vrstvy jsou na povrchu polystyrenu přítomny. Zdá se, že jsou přítomny dokonce vrstvy s různými povrchovými charakteristikami, což může svědčit i o jejich rozdílném chemickém složení. Ke komplexnímu vyhodnocení povrchové energie nebylo přikročeno z důvodu menšího plošného rozsahu vzorků a nutnosti jejich použití pro různé povrchově analytické metody.

**Vzorek 1** vykazuje parametry dokonalého smáčení. Kontaktní úhel byl vyhodnocen jako nulový, poněvadž se nepodařilo kapky na substrátu vůbec udržet. Okamžitě se po vzorku roztekly a to preferenčně po oblastech s lokální vizuálně identifikovatelnou mlžinou. Ale i mimo tyto lokální mlžiny byly výsledky shodné. Povrch **vzorku 1** je tedy silně hydrofilní.

**Vzorek 2** bohužel nemohl být změřen a vyhodnocen, z důvodu menšího rozsahu lokální mlžiny a tudíž nemožnosti provést dostatečný počet měření k statistickému vyhodnocení výsledku.

**Vzorek 3** a naměřená průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení 96 % se nejvíce blíží hodnotě čistého materiálu substrátu. Překročila hodnotu 90 % a povrch tohoto vzorku tedy lze již prohlásit za nesmáčivý.

**Vzorek 4** vykazuje oproti vzorku 1 opačný extrém. Kapky o objemu 3  $\mu\text{l}$  se nepodařilo opět na vzorku vůbec udržet, ale tentokrát z toho důvodu, že nebylo možné kapku z mikropipety na vzorek vůbec transferovat. Povrch vzorku byl natolik hydrofobní, že jsme museli použít větší kapky o objemu 8  $\mu\text{l}$  a tyto větší kapky z mikropipety setřepat na povrch vzorku z minimální výšky. Jenom tímto modifikovaným způsobem se nám tedy povedlo naměřit kontaktní úhel smáčení **vzorku 4** o hodnotě 141 % a údaje v níže uvedené tabulce a grafu vyhodnocení tedy nemůžou být považovány za plně komparativní

s ostatními vzorky. Kapka nám u tohoto vzorku často dokonce poskakovala po povrchu, což také svědčí o extrémně hydrofobních vlastnostech tohoto povrchu.

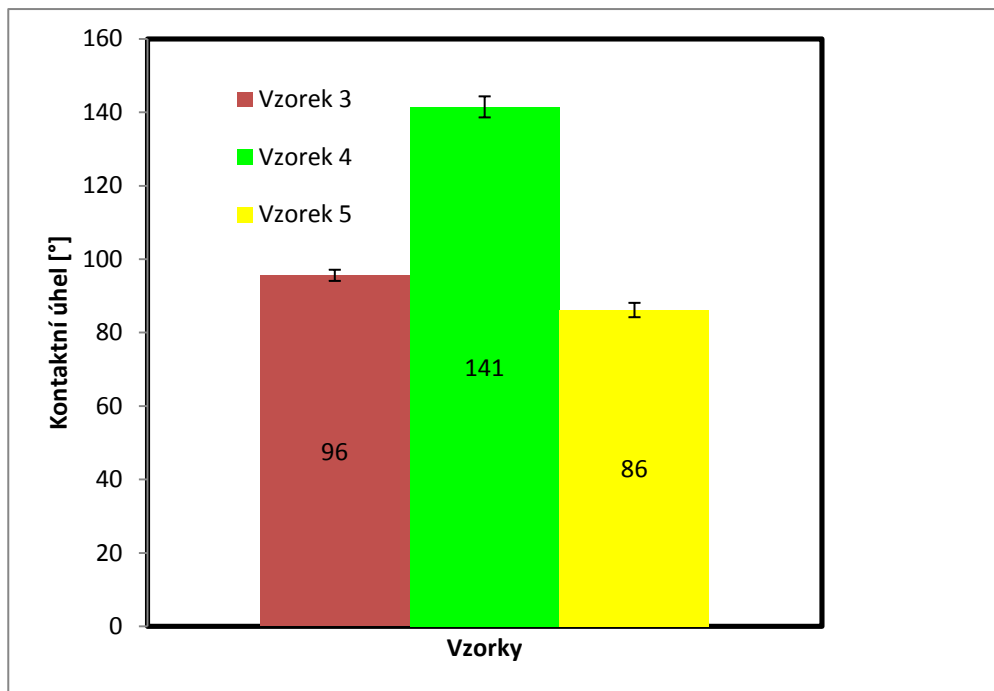
**Vzorek 5** je srovnávací vzorek čistého substrátu – polystyrenu GPPS. Ze struktury a chemického složení polystyrenu jako nepolární látky je zřejmé, že vzorek nebude vykazovat přílišnou afinitu k polárním kapalinám. Měření skutečně potvrdilo u polystyrenu kontaktní úhel smáčení 86 %, který je na samotné hranici smáčivosti a nesmáčivosti materiálů.

Podářilo se nám tedy naměřit naprosto odlišné hodnoty kontaktních úhlů smáčení u analyzovaných vzorků, což potvrzuje hypotézu o různé struktuře či složení deponovaných tenkých vrstev. Pokud se podaří reprodukovat depoziční výsledky v širším měřítku, lze pokračovat ve výzkumu vlastností těchto vrstev a jejich vhodných aplikací ve vztahu k zjištěným silně hydrofobním (**vzorek 4**) nebo hydrofilním (**vzorek 1**) vlastnostem.

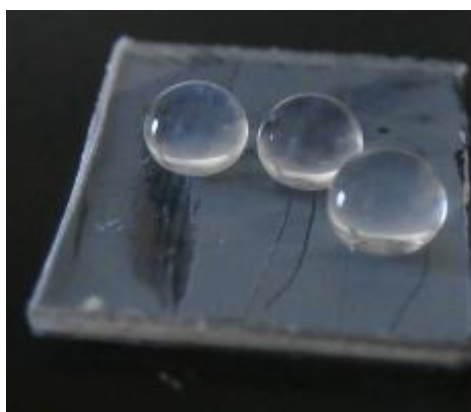
Následující tabulka a graf poskytují přehled o naměřených hodnotách kontaktního úhlu smáčení metodou přisedlé kapky u analyzovaných vzorků.

Tab. 14 Vyhodnocení dat z měření kontaktního úhlu smáčení [°]

Měření	Vzorek 3	Vzorek 4	Vzorek 5
1	97	137	86
2	97	137	87
3	96	143	86
4	94	141	87
5	97	145	88
6	93	141	87
7	94	143	81
8	95	139	88
9	97	143	86
10	97	145	85
<b>Aritm. průměr</b>	<b>96</b>	<b>141</b>	<b>86</b>
<b>Sm. odchylka</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2</b>



Obr. 16 Kontaktní úhly u měřených vzorků



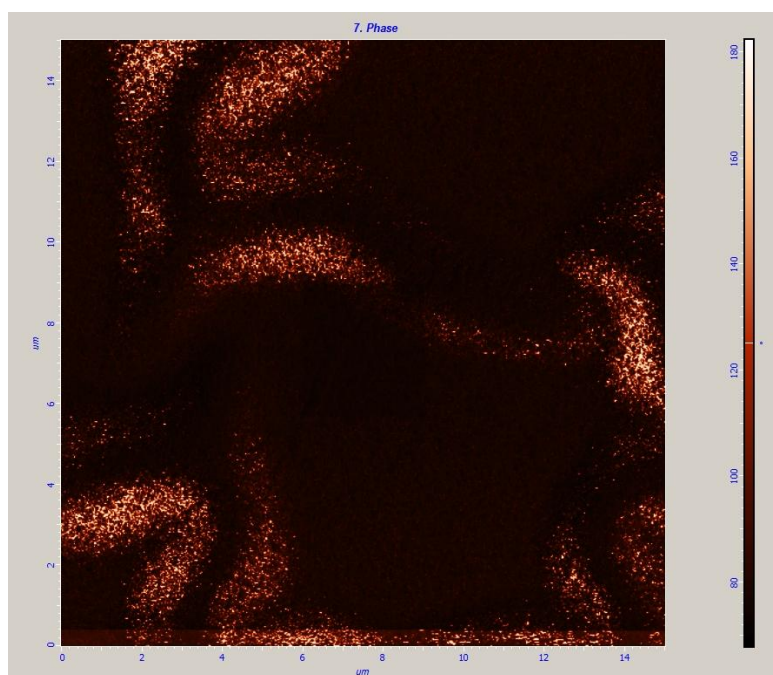
Obr. 17 Foto kapek na silně hydrofobním vzorku č. 4

## 7.2 Mikroskopie atomárních sil – AFM

Tato analytická technika byla úspěšně aplikována pouze na *vzorky 1, 3 a 5*. AFM měření u *vzorků 2 a 4* bylo provedeno taktéž, ale výsledky analýzy nebyly uspokojivé, zřejmě z důvodu přítomnosti složitých povrchových strukturních agregátů ( $> 3 \mu\text{m}$ ) na povrchu těchto vzorků, které již mohly být mimo rozlišovací rozsah použitého měřicího přístroje v semikontaktním módu. (výskyt opakovaných hrotových artefaktů, poruchy signálu v místech, kde zřejmě došlo ke kontaktu hrotu s členitým reliéfem povrchu, apod.) Mikro-



skop atomárních sil NTegra poskytuje výstupní data dvou typů. Mód ‚Height‘ přináší informaci o výškopisu neboli povrchové morfologii sledovaného vzorku a mód ‚Phase‘ zase informaci o fázovém rozhraní. Umí tedy za vhodných podmínek rozlišit také rozdíly ve složení, pokud se na povrchu vzorku vyskytuje více látek o různém chemickém složení. Na AFM snímku *vzorku 1* (Obr. 18) v módu fázového přechodu je možno zaznamenat rozdílné složení struktur nanesených na povrchu vzorku a podkladového substrátu (popřípadě druhé vrstvy na polystyrenovém podkladu).



Obr. 18 AFM vzorek 1 – fázový kontrast

Na prezentovaných AFM snímcích byla aplikována korekce 2. řádu – srovnání náklonu vzorku ve dvou osách. Nejčastěji používanou statistickou veličinou k hodnocení drsnosti povrchu pevných látek je střední aritmetická úchylka povrchu ( $R_a$ ), která je vyhodnocována i v této práci.

Tab. 15 Vyhodnocení drsnosti povrchu pomocí AFM dat

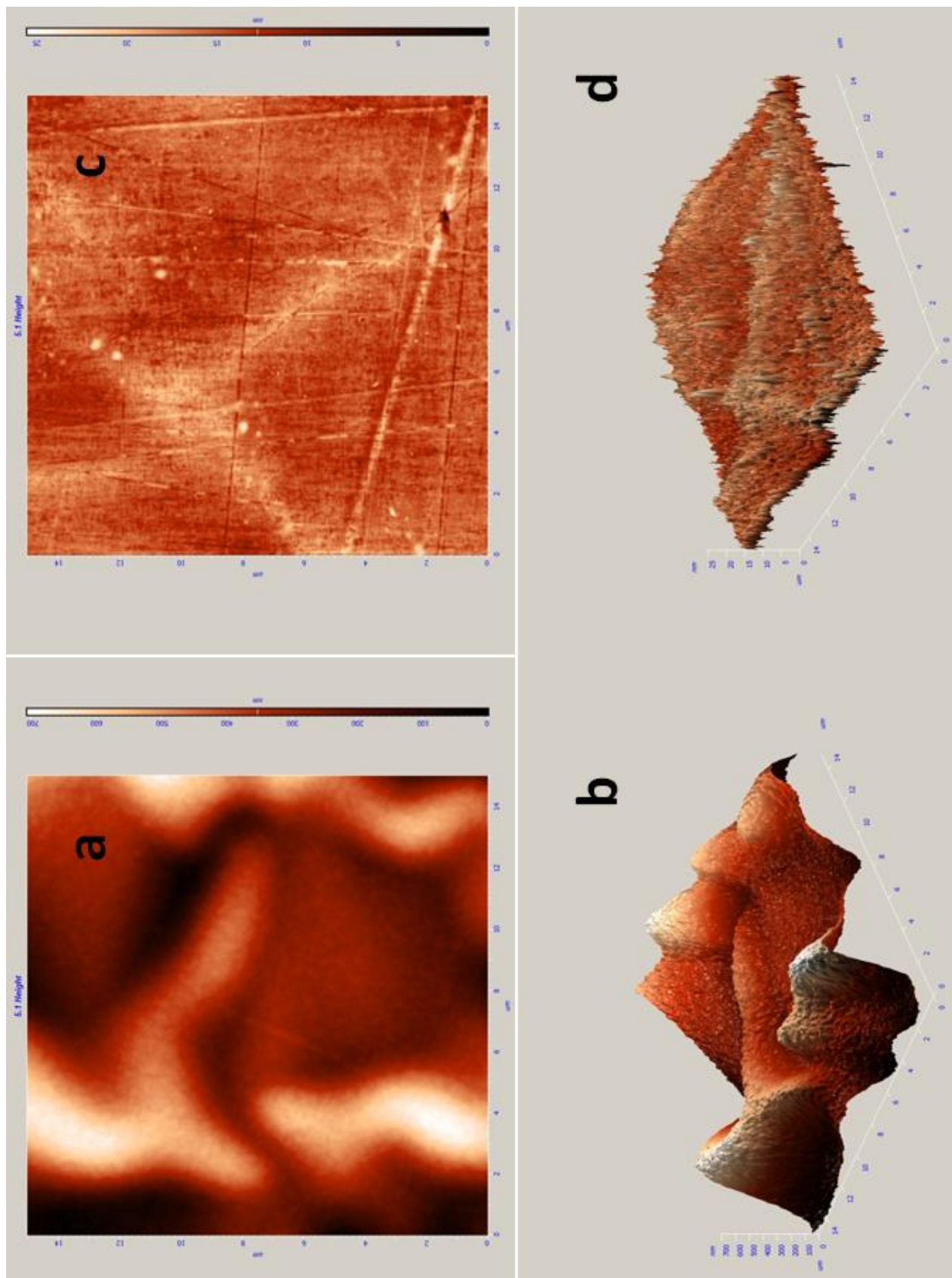
	Vzorek 1	Vzorek 3	Vzorek 5	Vzorek 5
Analyzovaná plocha	15 x 15 $\mu\text{m}$	3 x 3 $\mu\text{m}$	15 x 15 $\mu\text{m}$	3 x 3 $\mu\text{m}$
Rozlišení (počet bodů)	512 x 512	512 x 512	256 x 256	256 x 256
$R_a$ - střední aritmetická úchylka povrchu	313,4 nm	2,4 nm	15,1 nm	5,9 nm
Maximální výška	705,01 nm	11,52 nm	25,46 nm	11,81 nm

Na obrázku 19 můžeme vidět vizuální srovnání *vzorku 1* se *vzorkem 5* (čistý polystyrenový substrát) na stejně velkých analyzovaných plochách (15 x 15  $\mu\text{m}$ ). Zde je rozdíl markantní v obou zobrazeních (2D i 3D). Také výškopisná statistická data potvrzují velký rozdíl ve střední aritmetické úchylce povrchu ( $R_a$ ). Zatímco u čistého polystyrenu (*vzorek 5*) na analyzované ploše 15 x 15  $\mu\text{m}$  je hodnota této veličiny 15 nm, u *vzorku 1* nabývá hodnota  $R_a$  řádově vyšších hodnot (313 nm). Maximální naměřená výška na analyzované ploše u *vzorku 1* činí 705 nm. To je důkaz, že výška nanoseného povlaku na *vzorku 1* dosahuje řádově stovek nm až jednotek  $\mu\text{m}$  a je proto i mlžina na vzorku viditelná pouhým okem. Drobné rýhy na vzorku čistého polystyrenu jsou pozůstatky výrobního procesu. Nejspíše jde o otisky leštěných odtahových válců z vytlačovací linky. Na *vzorku 1* jsou tyto rýhy překryty nanosenou vrstvou. Drobné hrbolky na povrchu celého *vzorku 1* viditelné na 3D zobrazení, budou spíše hrotové artefakty. Jsou totiž stejného tvaru a přítomny na obou materiálech (podkladu i nanosené síťové struktuře). Lze tedy předpokládat, že oba materiály budou ve skutečnosti spíše hladké.

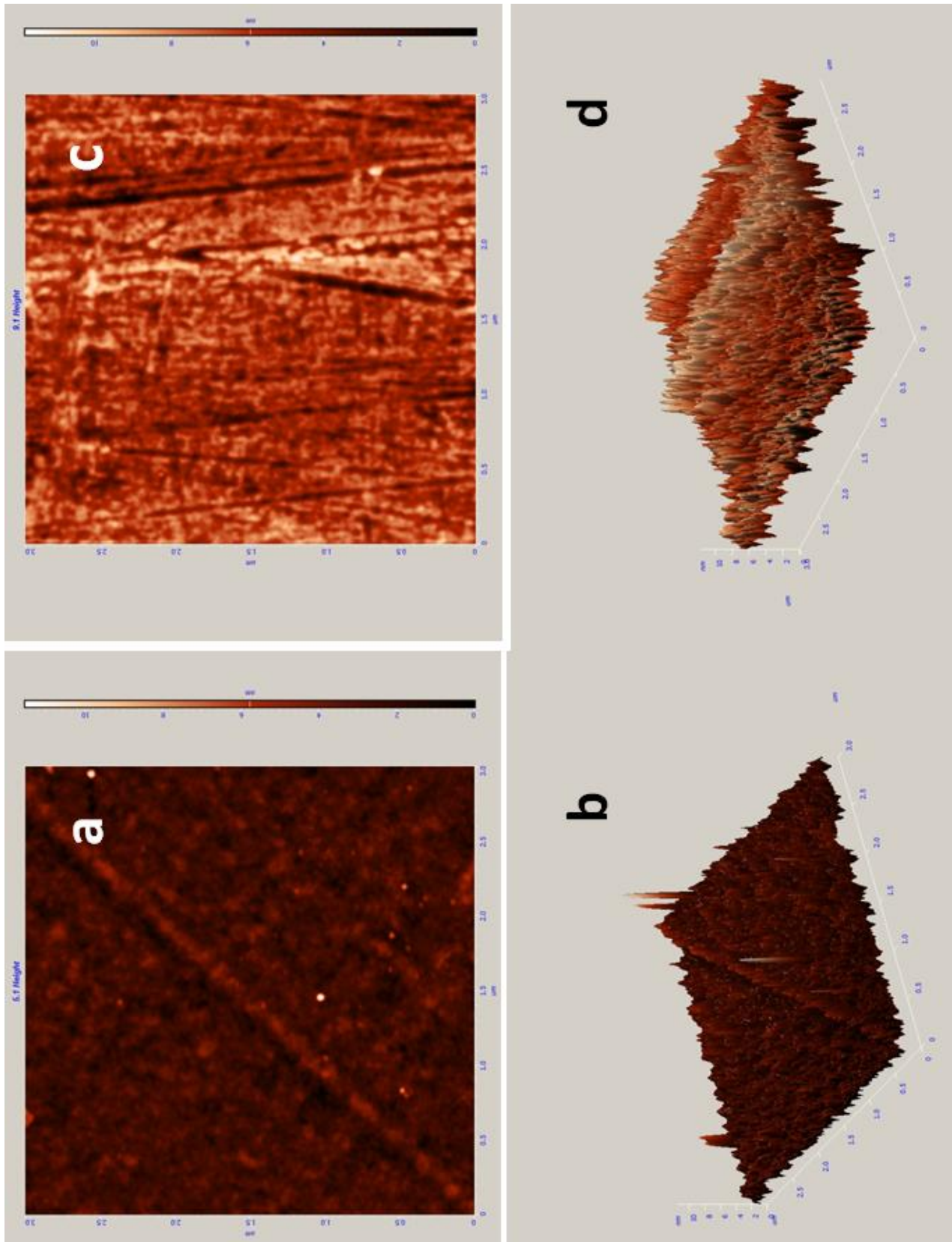
Na obrázku 20 vidíme opět vizuální 2D a 3D komparaci čistého podkladového materiálu (*vzorek 5*) tentokrát se *vzorkem 3* na stejně velkých analyzovaných plochách (3 x 3  $\mu\text{m}$ ). Stejná plocha jako u předchozího porovnání nebyla použita z toho důvodu, že u vzorku 3 se nepodařilo nasnímat větší oblast (15 x 15  $\mu\text{m}$ ) bez bodových artefaktů (nečistot) silně deformujících výškopis zkoumaného vzorku. Tyto nečistoty mohou pocházet z naprášeného *vzorku 4*. Tyto dva vzorky totiž pochází ze stejného pokusu (byly spolu v reakční komoře, ale v různých polohách). Naopak, kdybychom použili pro obě srovnání menší zkoumanou oblast (3 x 3  $\mu\text{m}$ ), nezachytili bychom velké strukturní jednotky depované vrstvy u *vzorku 1*.

U *vzorku 3* jsme zaznamenali jinou formu a strukturu nanoseného filmu než u *vzorku 1*. Tento povlak na *vzorku 3* je souvislý, ale zřejmě poměrně tenký. Zahladil proto výrobní nerovnosti a rýhy ze srovnávacího vzorku čistého polystyrenu. Ostré kontury na extrudovaném podkladu byly překryty a zahlazeny.  $R_a$  *vzorku 3* je totiž nižší (2,4 nm) než  $R_a$  zjištěné u *vzorku 5* na analyzované ploše 3 x 3  $\mu\text{m}$  (5,9 nm).

Srovnáním dvou vzorků s čistým vzorkem podkladového polystyrenu jsme tedy prokázali přítomnost dvou různě silných nanosených vrstev s různou povrchovou strukturou a zřejmě i odlišným chemickým složením.



Obr. 19 AFM – srovnání vzorků 1 a 5 a) vzorek 1 2D, b) vzorek 1 3D, c) vzorek 5 2D, d) vzorek 5 3D



Obr. 20 AFM – srovnání vzorků 3 a 5 a) vzorek 3 3D, b) vzorek 3 2D, c) vzorek 5 2D, d) vzorek 5 3D



### 7.3 Skenovací elektronová mikroskopie – SEM

SEM mikroskop byl využit ke snímkování povrchu všech zkoumaných vzorků. Pro vzorky s jednolitým povrchem, u nichž nebylo možno touto mikroskopickou metodou rozpoznat, zda se na povrchu substrátu podařilo vytvořit tenkou vrstvu či nikoliv, bylo přikročeno k označení vzorků jemným vrypem provedeným čistým skalpelem (až po vytažení vzorků z plazmatického reaktoru a tedy po depozičním procesu). To umožnilo lepší zaostření na sledovanou oblast a pomohlo identifikovat v okolí vrypu, zda je na povrchu přítomný povlak odlišného složení, než podkladový polystyren.

Použitý SEM mikroskop Phenom Pro vyhodnocuje povrch analyzovaných vzorků na principu rozdílného kontrastu zobrazovaných povrchů a to ve dvou módech. Ve „full“ módu, pomocí BSD - detektoru zpětně odražených elektronů, poskytuje informaci jak o topografii, tak i o chemickém složení v jednom (výsledek je patrný v odlišném kontrastu materiálů o různém chemismu). Druhý mód je čistě topografický a dělí se na typ topo A, který zvýrazňuje topografii orientovanou v ose  $x$  a na typ topo B zvýrazňující topografii orientovanou v ose  $y$ . Proto jsme schopni ze snímku vzorků vyhodnotit nejenom morfologii povrchu, ale můžeme také rozpoznat za vhodných okolností, zda se na povrchu vzorku vyskytuje vrstva o odlišném chemickém složení oproti podkladovému materiálu substrátu.

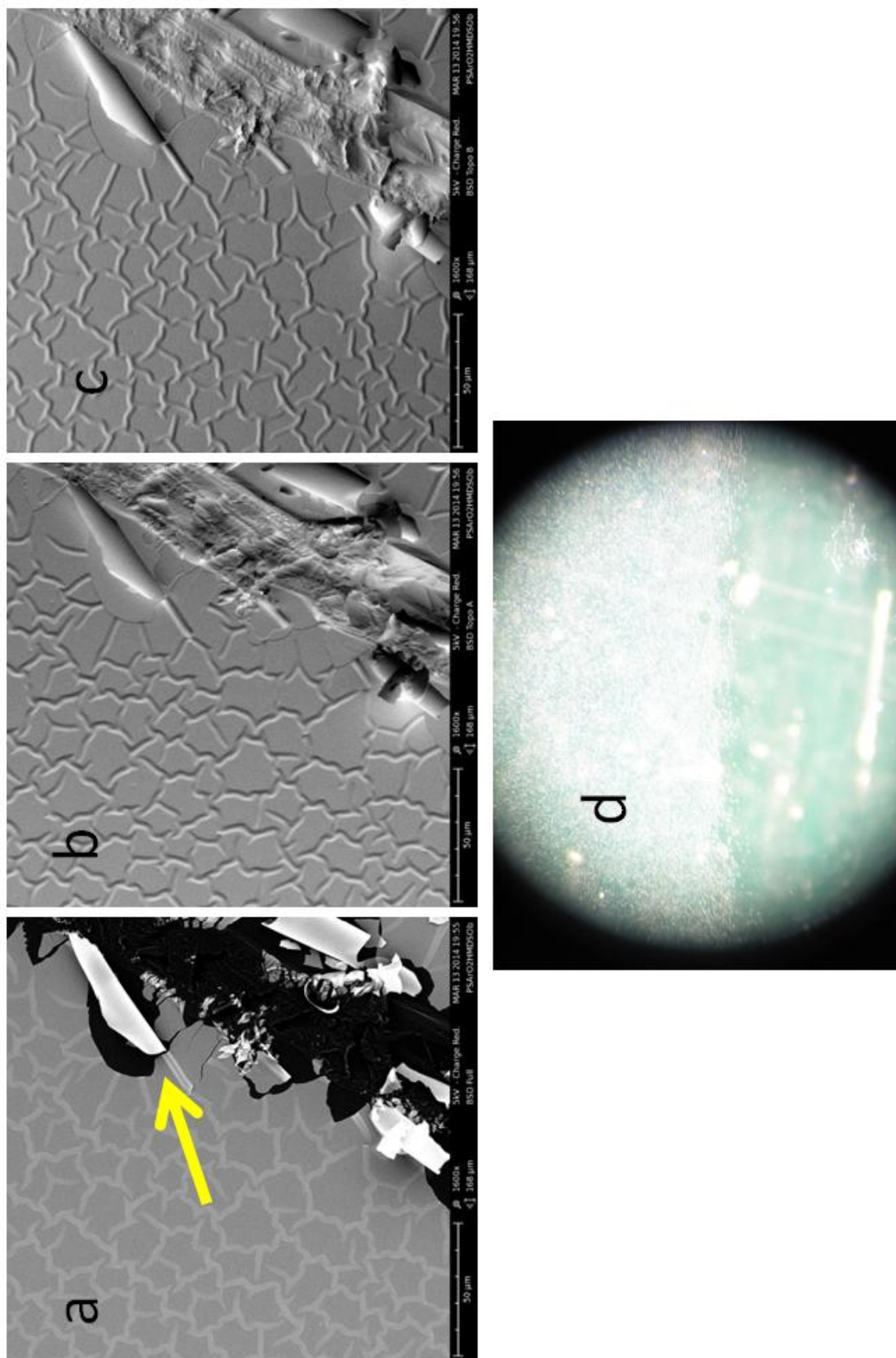
Na obrázku 21 vidíme SEM snímky *vzorku 1*, které jsou plně v souladu se snímky AFM stejného vzorku v předchozí kapitole a potvrzují výraznou strukturu nanoseného filmu. V horní řadě jsou SEM snímky stejné oblasti v okolí vrypu čistým skalpelem ve všech výše zmíněných módech (chemický kontrast, topo A i topo B). Šipkou na snímku a) v módu chemického kontrastu je označen úlomek šupinky z okolí vrypu, který se kontrastně liší od podkladového materiálu a podporuje tím fakt odlišného chemismu nanoseného podkladu od PS substrátu. SEM snímky doplňuje i obrázek z optického mikroskopu zobrazující rozhraní části vzorku s viditelnou mlžinou a bez ní (zvětšení 125x).

Obrázek 22 zachycuje SEM snímky *vzorku 2*. Horní dva snímky a) a b) zobrazují opět okolí vrypu v módu chemického kontrastu (a) a v topo A módu (b). Lze na snímcích zaznamenat jakousi naprášenou vrstvu s odlišným chemickým složením od podkladové vrstvy, která ovšem na substrátu nedrží příliš pevně. Již samotný tah skalpelem při pořizování vrypu tuto vrstvu odhrnul, jak ukazuje snímek a). Spodní snímky c) a d) jsou detaily této naprášené vrstvy v měřítku jednotek  $\mu\text{m}$  a to v módu topo A (c) a módu chemického kon-

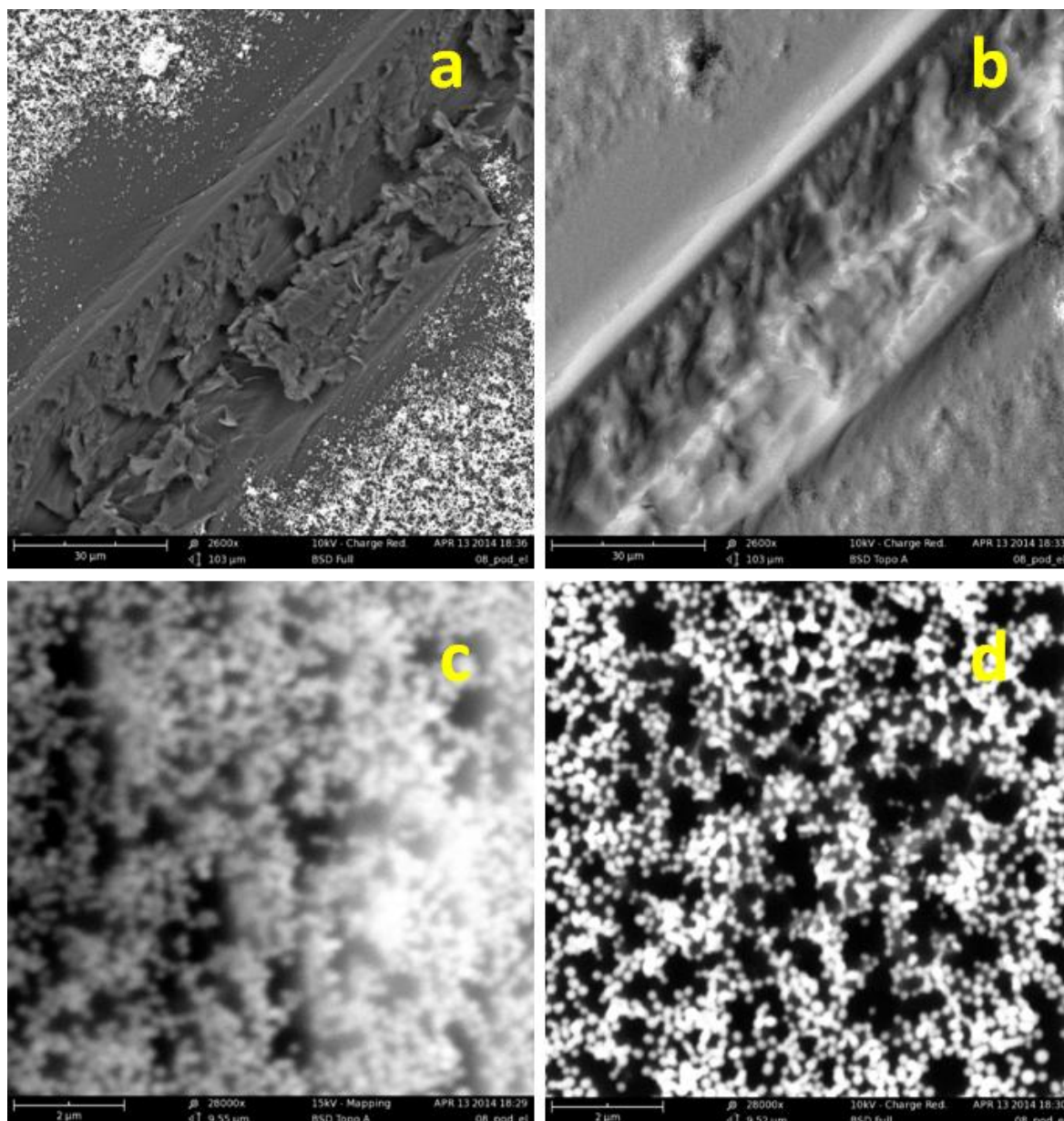
trastu (d). Tento detail ukazuje složitou výškově i plošně větvenou strukturu tohoto povlaku.

Na obrázku 23 následuje srovnání SEM snímků *vzorku 3* se SEM snímkem *vzorku 5* – čistého polystyrenu. U *vzorku 3* jsme na AFM mikroskopu zjistili pouze tenkou, ale kompaktní vrstvu na povrchu substrátu a proto jsme chtěli na SEM mikroskopu dokázat, že deponovaná vrstva je na vzorku skutečně přítomna a zahlazení a srovnání kontur na extrudovaném PS podkladu nebylo pouze vlivem samotného výboje v komoře plazmatického reaktoru. Horní snímky a) a b) jsou SEM fotografie *vzorku 3* a spodní dvě fotografie zobrazují *vzorek 5*. Je průkazné, že na *vzorku 3* skutečné vrstvička existuje. Srovnávací *vzorek 5* vykazuje nízký kontrast ve vrypu oproti oblastem mimo vryp, což svědčí o stejném materiálu. Naopak šupinky v okolí vrypu na snímku *vzorku 3* v módu chemického kontrastu mají zřetelně odlišný kontrast od pokladu (černá vs. bílá) způsobený jak kontrastem v chemickém složení, tak sklonem artefaktů, což dokládá odlišné složení deponovaného tenkého filmu.

Konečně obrázek 24 zachycuje SEM snímky *vzorku 4*. Tento vzorek už vizuálně vykazoval souvislé naprášení, což podpořily i obrázky ze SEM mikroskopu. Struktura povlaku se částečně podobá struktuře naprášené lokální mlžiny na *vzorku 2*. Je ale zřejmé, že na povrchu substrátu lépe drží (neodhrnuje se v bezprostředním okolí vrypu) a je prostоровě ještě výraznější, rozvětvenější, košatější až „chuchvalcovitá“. To by odpovídalo extrémně hydrofobním vlastnostem této vrstvy zjištěným již orientačním měřením kontaktního úhlu smáčení. Tato struktura bude také důvodem, proč se nám nedařilo zobrazit tento povrch AFM mikroskopií. Rozdíly v topografii ve vertikálním směru byly mimo rozsah skeneru v AFM zařízení (podobně zřejmě i u *vzorku 2*).

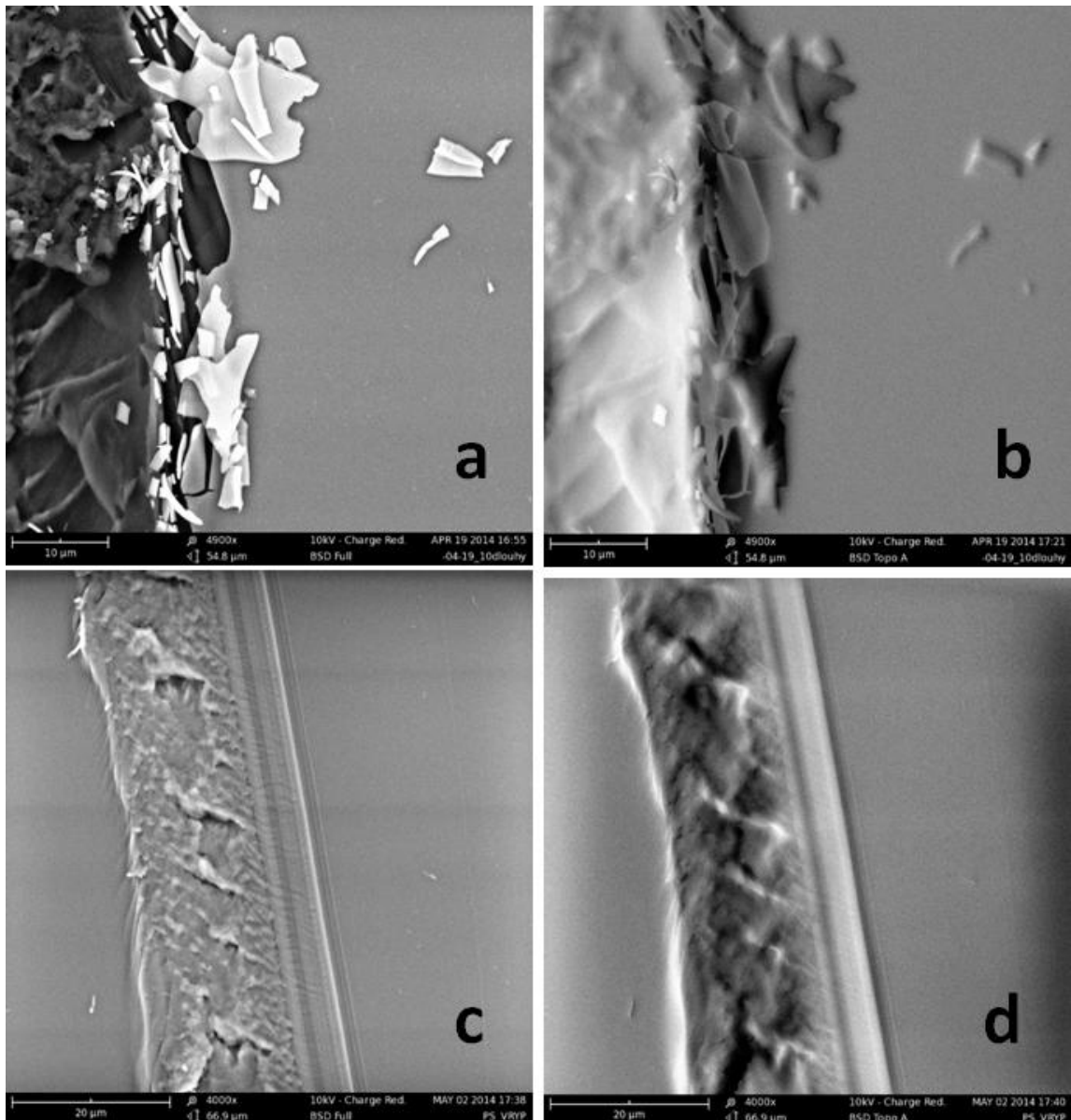


Obr. 21 Vzorek 1 SEM snímky a) mód chemického kontrastu, b) topo A mód, c) topo B mód, d) snímek z optického mikroskopu

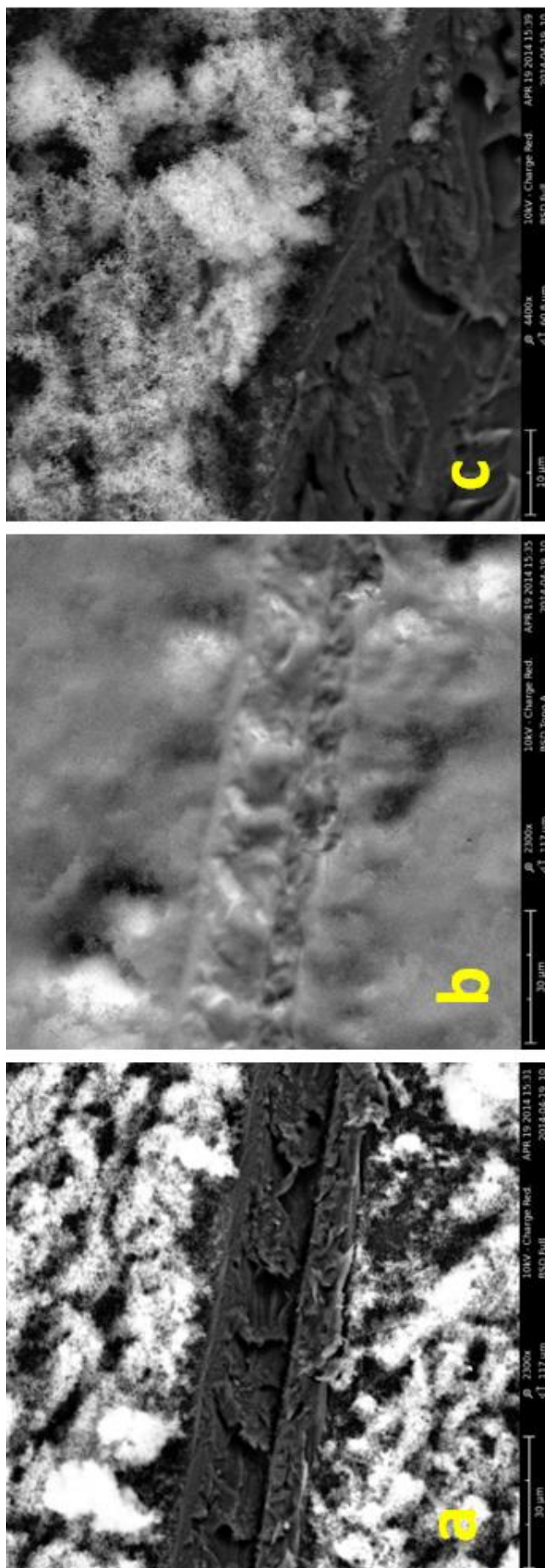


Obr. 22 Vzorek 2 SEM snímky a) mód chemického kontrastu, b) topo A mód, c) topo A mód - detail, d) mód chemického kontrastu - detail





Obr. 23 Vzorek 3 a 5 - SEM snímky a) vzorek 3 - mód chemického kontrastu, b) vzorek 3 - topo A mód, c) vzorek 5 - mód chemického kontrastu, d) vzorek 5 - topo A mód



Obr. 24 Vzorek 4 SEM snímky a) mód chemického kontrastu, b) topo A mód, c) mód chemického kontrastu - detail

## 7.4 Rentgenová energiově disperzní analýza – EDX

Tato analytická metoda byla zvolena k orientačnímu zjištění elementárního složení deponovaných vrstev. Vzhledem k absenci optické lokalizace přesného místa měření na vzorku mohlo dojít zejména u vzorků s nesouvislým povlakem k naměření údajů mimo tyto lokální oblasti a nelze tedy tyto kvantitativní výsledky uznat za přesné hodnoty prvkového složení deponovaných vrstev. Přesto nám tato metoda poskytla užitečný přehled, zda se nám podařilo skutečně přenést části siloxanových prekurzorů na vzorky substrátu pomocí depozice v nízkoteplotním nízkotlakém plazmatu.

*U vzorku 1* byla naměřena pouze velmi nízká hodnota hmotnostního podílu křemíku v deponované vrstvě (0,4 %) a taktéž hmotnostní podíl kyslíku je nejnižší ze všech zkoumaných vzorků. Právě zde je pravděpodobná souvislost s možným měřením v místě mimo oblast se souvislým povlakem, tzv. mlžiny, neboť povlak na tomto vzorku zřejmě nebyl kompaktní a jednolitý.

*Vzorek 2* vykázal druhou nejvyšší hodnotu hmotnostního obsahu křemíku (2 %) a úplně nejvyšší hodnotu obsahu kyslíku (35 %) ze všech analyzovaných vzorků. Tím pádem byla také hodnota zbylého podílu uhlíku nejnižší (63 %). Zásahu na tomto faktu má zřejmě i to, že u *vzorku 2* jako jediného byl použit jako procesní plyn pouze kyslík (a ne směs kyslíku s argonem). Potvrzuje se tímto tedy i skutečnost, že vyšší podíl kyslíku v pracovním plynu snižuje obsah uhlovodíkových zbytků v deponované polysiloxanové vrstvě a naopak napomáhá zvýšené koncentraci SiO<sub>x</sub> skupin ve výsledné vrstvě.

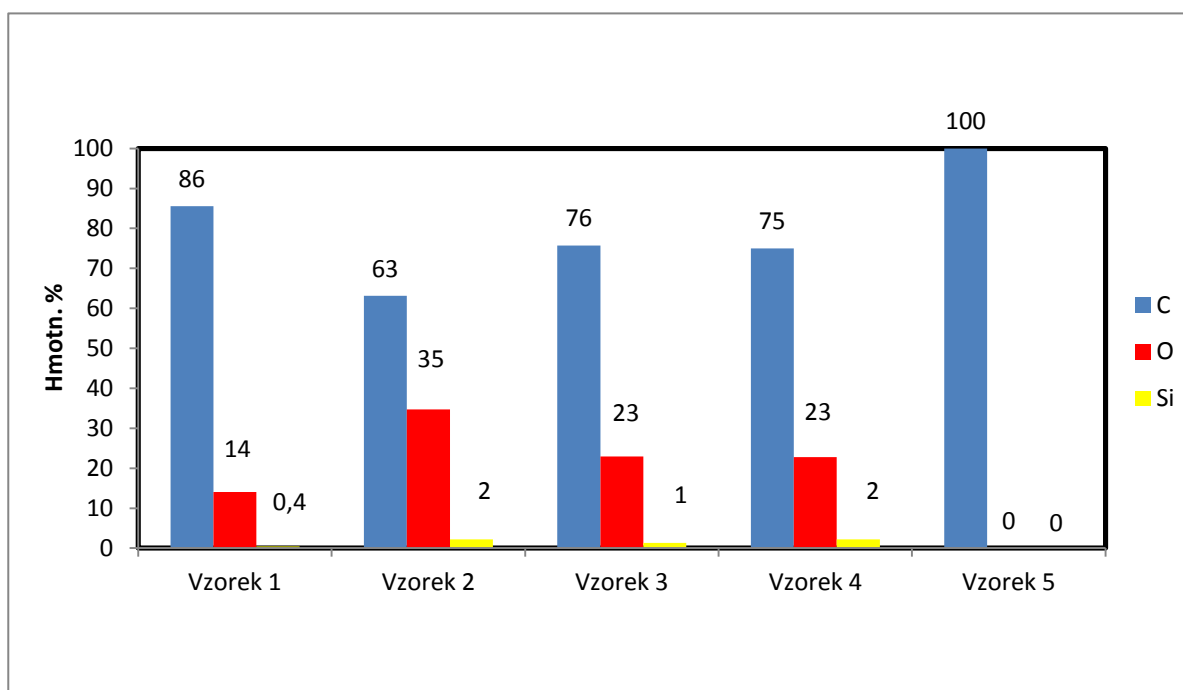
U *vzorku 3* byla naměřena hodnota hmotnostního podílu křemíku 1 % a hodnota kyslíku 23 %.

Výsledky měření EDX u *vzorku 4* prokázaly nejvyšší obsah křemíku ze všech zkoumaných povlaků (přes 2 %) a taktéž poměrně vysoký podíl kyslíku (23 %). Vzhledem k tomu, že tento vzorek se projevil při testování kontaktního úhlu jako silně hydrofobní, nemůžeme to zřejmě přičítat vysokému obsahu nepolárních skupin. Naopak díky prokázanému obsahu křemíku a kyslíku metodou EDX musíme hydrofobní vlastnosti *vzorku 4* přičíst na vrub jiným vlivům, nejspíše extrémně členité struktuře povrchu deponované vrstvy, která se prokázala na snímcích SEM mikroskopie.

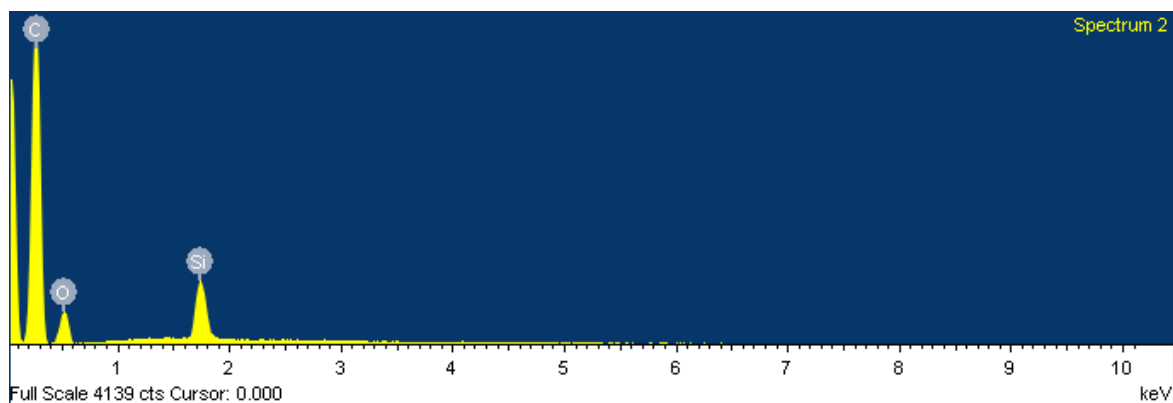
*Vzorek 5* byl čistý polystyrenový substrát, takže EDX analýza prvkového složení pouze potvrdila předpokládanou absenci křemíku a kyslíku u tohoto vzorku a vyloučila také přítomnost jiných nečistot.

Tab. 16 Vyhodnocení měření EDX

Hmotnostní %	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3	Vzorek 4	Vzorek 5
C	86	63	76	75	100
O	14	35	23	23	0
Si	0,4	2	1	2	0



Obr. 25 Vyhodnocení dat z měření EDX



Obr. 26 Příklad grafického výstupu z měření EDX pro vzorek 4

## 7.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací – FTIR

Tato spektroskopická metoda využívající záření infračervené části spektra (MIR – střední infračervená oblast mezi vlnočty  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) umožňuje na základě diferenciacce absorpce IČ záření detekovat vibrační stavy analyzované látky a tím i identifikovat jednotlivé chemické vazby nebo molekulární skupiny. Již ze samotného vizuálního posouzení našich vzorků (duhující, lokální či souvislé mlžiny) bylo možné usuzovat, že se výška nanesených vrstev zřejmě bude pohybovat v řádu stovek nanometrů (duhující vzorky) až jednotek mikrometrů (viditelné mlžiny či naprášené oblasti), což pohodlně přesahuje minimální detekční požadavky pro metodu ATR-FTIR.

Pro jednodušší a přehlednější vyhodnocení grafického výstupu z ATR-FTIR měření a k zamezení překryvu některých důležitých píků byl celkový rozsah vlnočtů rozdělen na tři z hlediska vyhodnocení nejzajímavější části:  $3800 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Vlnočty se místo vlnových délek v případě ATR-FTIR analýzy s výhodou využívají pro jejich přímou souvislost s absorbovanou energií. Výsledná souhrnná křivka FTIR pro celý měřený rozsah vlnočtů je uložena v příloze P IV. Tato křivka je jednotně normovaná v celém souhrnném spektru vlnočtů  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  pro objektivní vzájemné porovnání píků intenzit absorbance.

### A. Oblast vlnočtů $3800 - 2800 \text{ cm}^{-1}$

V této oblasti je informačně důležitý již první údaj v oblasti absorbance mezi vlnočty  $3600$  a  $3700 \text{ cm}^{-1}$  o afinitě vzorků k adsorpci vzdušné vlhkosti na jejich povrch. Výrazný nárůst je zde patrný zejména u **vzorku 1**. Menší nárůst je možno zaznamenat také u křivky **vzorku 3** a mírný nárůst v této oblasti je možno pozorovat také u **vzorku 2**, přestože tento vzestup vychází z nižších hladin a není na první pohled z grafu tak zjevný. Tyto výsledky (zejména u **vzorku 1**) jsou v souladu s měřením kontaktního úhlu smáčení, kde **vzorek 1** vyšel z měření jako dokonale smáčivý (hydrofilní). Naopak silně hydrofobní **vzorek 4** v této oblasti žádný nárůst křivky nevykazuje (stejně jako samotný čistý PS - **vzorek 5**). Nárůst absorbance **vzorku 4** nastupuje až v následující oblasti vlnočtů charakteristické pro navázané –OH skupiny.

V další oblasti vlnočtů připadající na absorbance valenčních vibrací aromatického kruhu a valenčních asymetrických a symetrických vibrací –CH<sub>2</sub>– můžeme zaznamenat píky

shodně (i když v různých intenzitách) u všech vzorků. Souvisí to s tím, že se tyto skupiny vyskytují u substrátu GPPS. Vidíme, že absorbance je v těchto oblastech nejvyšší u čistého PS (*vzorek 5*) a u ostatních vzorků jsou intenzity absorbance nižší v důsledku překryvu PS substrátu nanesenými vrstvami. Nejméně stínící vrstvu (křivka nejvíce podobná čistému PS) zaznamenáváme u *vzorku 1*. Naopak nejvíce potlačují vibrace substrátu deponované vrstvy na *vzorcích 2 a 4*. [51, 52]

Přínosná je i informace z píků v oblasti vlnočtu  $2961\text{ cm}^{-1}$ , což je oblast valenčních vibrací skupiny  $-\text{CH}_3$ . V čistém PS (*vzorek 5*) se tyto skupiny nevyskytují, což potvrzuje také naše měření absencí píku na tomto vlnočtu. Stejnou absencí píku vykazují ovšem také *vzorky 1 a 2*. Skupiny  $\text{Si-CH}_3$  jsou naopak hojné v prekurzoru HMDSO (viz strukturální vzorec HMDSO v teoretické části). Výrazné píky v této oblasti nalzáme u *vzorků 4 a 3*, což může naznačovat, že výsledné vrstvy obsahují ve zvýšeném množství skupiny  $\text{Si-CH}_3$ , ať už ve formě navázané na povrchovou strukturu nebo nějakým způsobem naprášené na povrchu jako zbytky plazmatického rozštěpení prekurzoru HMDSO.

#### B. Oblast vlnočtů $2000 - 1400\text{ cm}^{-1}$

V této oblasti se nacházíme absorbance spojené s přítomností vyšších harmonických vibračních přechodů (tzv. „overtones“) aromatického kruhu. Zde opět vidíme podobný překryv substrátu PS nanesenými vrstvami, jako u asymetrických a symetrických valenčních vibrací  $-\text{CH}_2-$  a u valenčních vibrací aromatického kruhu. Nejvíce se blíží absorbanci substrátu *vzorky 1 a 3*. Největší odlišnosti od absorbance vibrací polystyrenového substrátu naopak vykazují opět *vzorky 2 a 4*. Naprosto stejná situace nastává i v oblasti C-C valenčních vibrací uvnitř aromatického kruhu.

Z našeho pohledu zajímavější je však situace kolem píku  $1410\text{ cm}^{-1}$ , kde se nachází oblast deformačních asymetrických vibrací  $-\text{CH}_3$  skupin. Zde opět vykazují píky pouze *vzorky 3 a 4* a znovu to může svědčit o přítomnosti  $\text{Si-CH}_3$  skupin v některé z jejich možných formací.

#### C. Oblast vlnočtů $1300 - 400\text{ cm}^{-1}$

V této oblasti se nachází velké množství píků. Nejprve je na vlnočtu  $1275\text{ cm}^{-1}$  druhý pík valenčních asymetrických vibrací  $-\text{CH}_3$  skupin opět potvrzující výsledky zjištěné

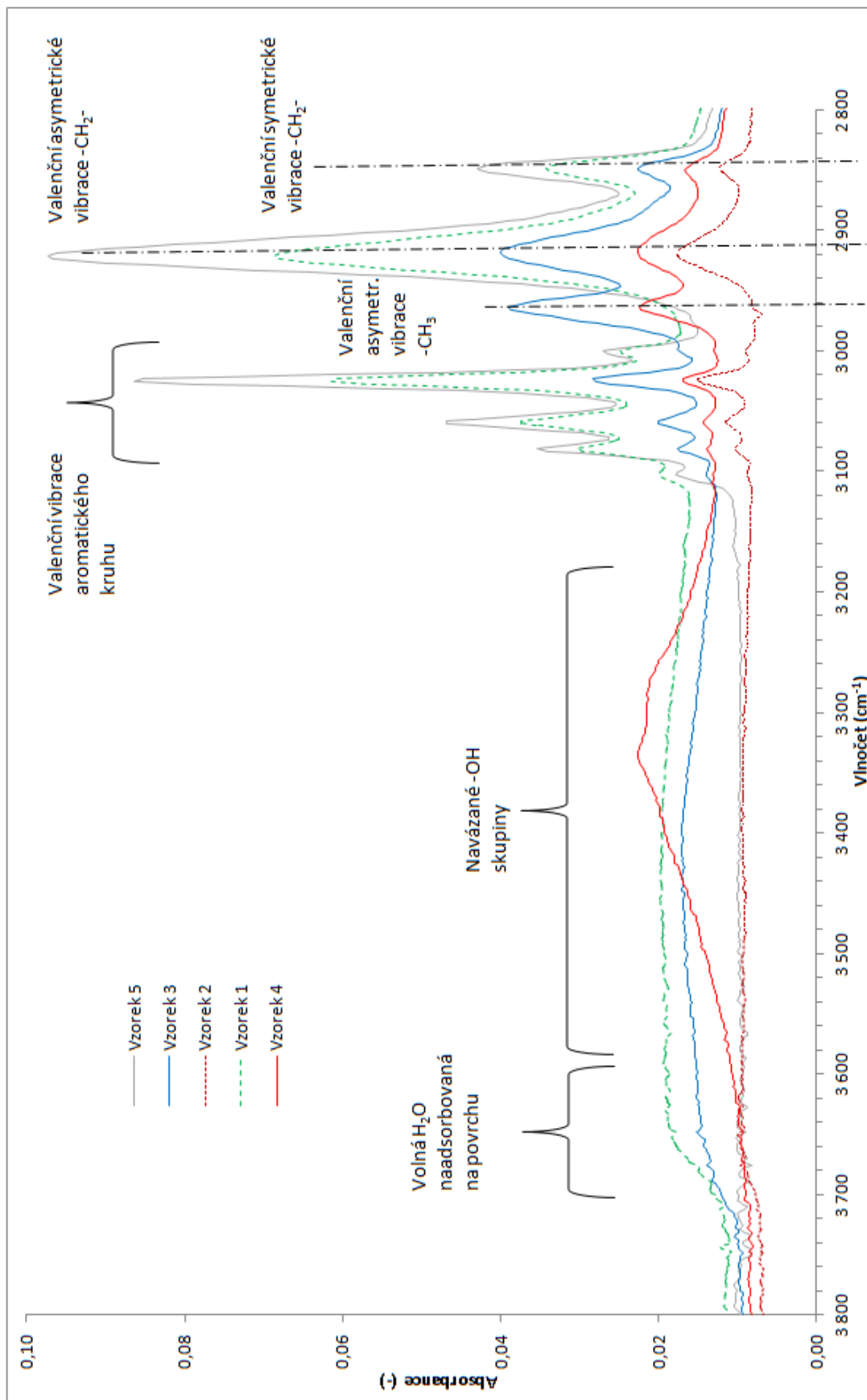
v předchozí střední oblasti. Pík  $1275\text{ cm}^{-1}$  dle literatury klesá s rostoucí termodynamickou teplotou [53]. To by mohlo nasvědčovat hypotéze, že *vzorky 1* a snad i *2*, které v této oblasti pík nevykazují, mohly být v plazmatickém reaktoru vystaveny vyšším teplotám (možná i v důsledku nižšího průtoku pracovních plynů), tím došlo k poklesu podílu skupin Si-CH<sub>3</sub> a následné tvorbě jiných struktur na povrchu vzorků. V úvahu připadá více anorganická struktura SiO<sub>x</sub>, pro niž hovoří pík  $1220\text{ cm}^{-1}$  u *vzorku 1* a pík  $1190\text{ cm}^{-1}$  v případě *vzorku 2*. Tento povrch může být z důvodu své polaridy a strukturní homogenity silně hydrofilní, což podporuje také skutečnost, že *vzorek 1* na sebe adsorboval jednoznačně nejvíce volné vody v oblasti mezi vlnočty  $3600$  a  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Také hodnoty z měření kontaktního úhlu potvrdily extrémní smáčivost povrchu *vzorku 1* vodou.

Na vlnočtu  $1220\text{ cm}^{-1}$  se nachází neostrý pík jediného *vzorku 1*, což může být v souladu s hypotézou naznačenou v předchozím odstavci. Tato oblast má být charakteristická pro Si-O valenční vibrace. Ostatní vzorky na tomto vlnočtu žádná maxima nedosahují.

V rozmezí vlnočtů  $1100$  až  $1000\text{ cm}^{-1}$  se překrývají oblasti valenčních vibrací Si-O-Si a kolébavých (rocking) rovinných vibrací C-H, proto je obtížné vyvozovat z těchto dat nějaké směrodatné závěry. Přesto zde vyniká pík v oblasti vlnočtu  $1190\text{ cm}^{-1}$ , který by měl odpovídat spíše valenčním vibracím Si-O-Si a nacházíme ho pouze u *vzorku 2*. Podobný překryv složitý k jednoznačnému vyhodnocení nacházíme také při vlnočtu  $800\text{ cm}^{-1}$ .

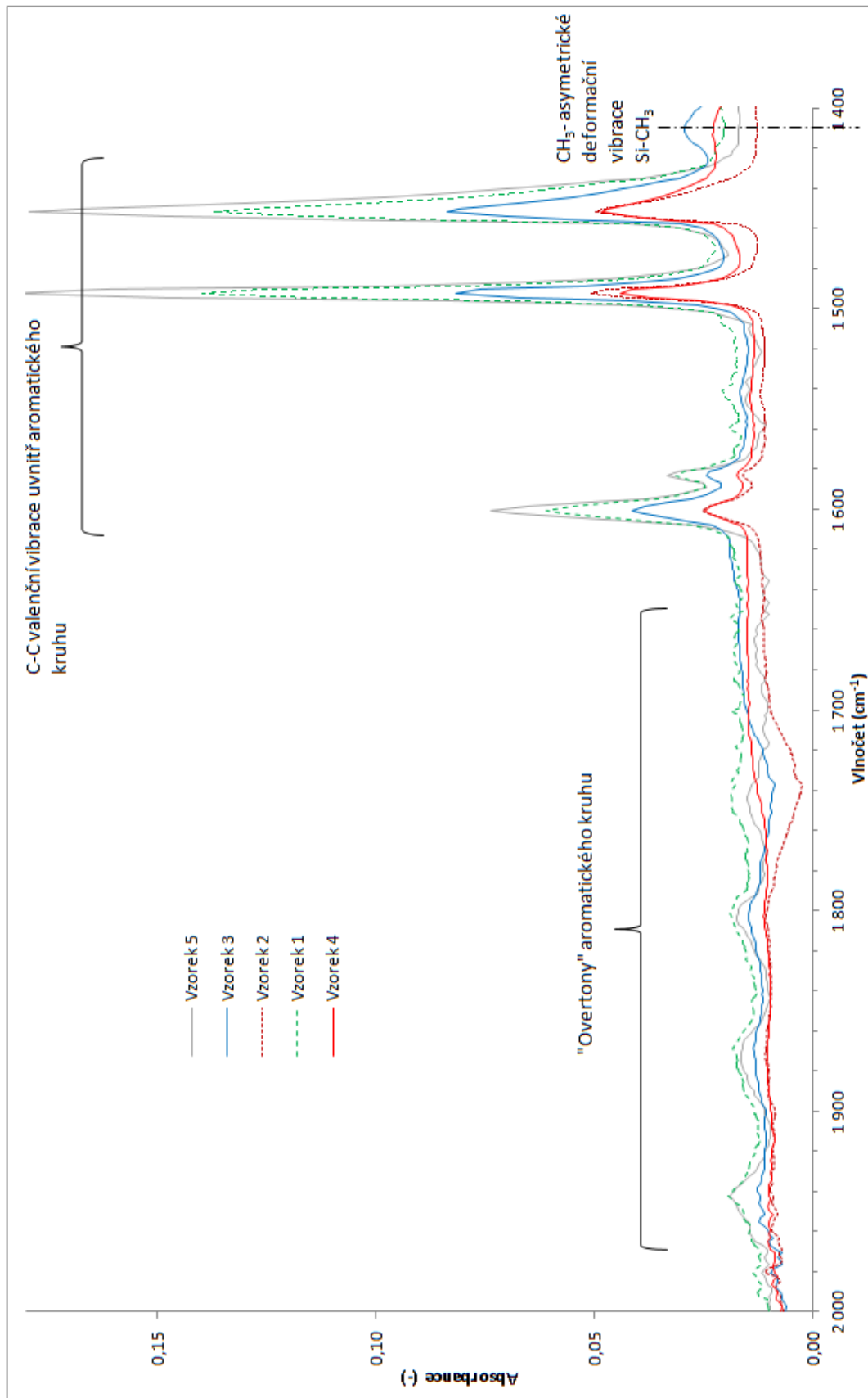
*Vzorek 2* vykazuje jako jediný pík na vlnočtu  $480\text{ cm}^{-1}$ . Poloha tohoto píku odpovídá přítomnosti amorfního křemíku, jehož přítomnost v deponované vrstvě je poměrně překvapivá. Mohlo by to být způsobeno vlivem vyšší teploty v komoře reaktoru. Každopádně je to zajímavé zjištění a mohlo by být předmětem dalšího zkoumání, neboť vrstvy amorfního křemíku dnes nachází četné aplikace v oblasti fotovoltaických systémů. [54]

Poslední pík, který nacházíme v námi sledované oblasti spektra na hodnotě vlnočtu  $440\text{ cm}^{-1}$ , by měl odpovídat deformačním kolébavým vibracím Si-O-Si. Vyskytuje se u *vzorků 3 a 4*. Oba tyto vzorky vykazují své píky ve všech oblastech, u kterých je pravděpodobná absorpance kolébavými či kývavými (rocking, wagging) vibracemi Si-O-Si (mimo vlnočtu  $440$  i  $800$  či  $1030\text{ cm}^{-1}$ ). Buď se na nich tedy zřejmě povlaky o tomto složení vyskytují v povrchově vázané formě, nebo jde o zachycené naprášené pozůstatky a fragmenty molekul prekurzoru HMDSO. [55, 56, 57, 58]

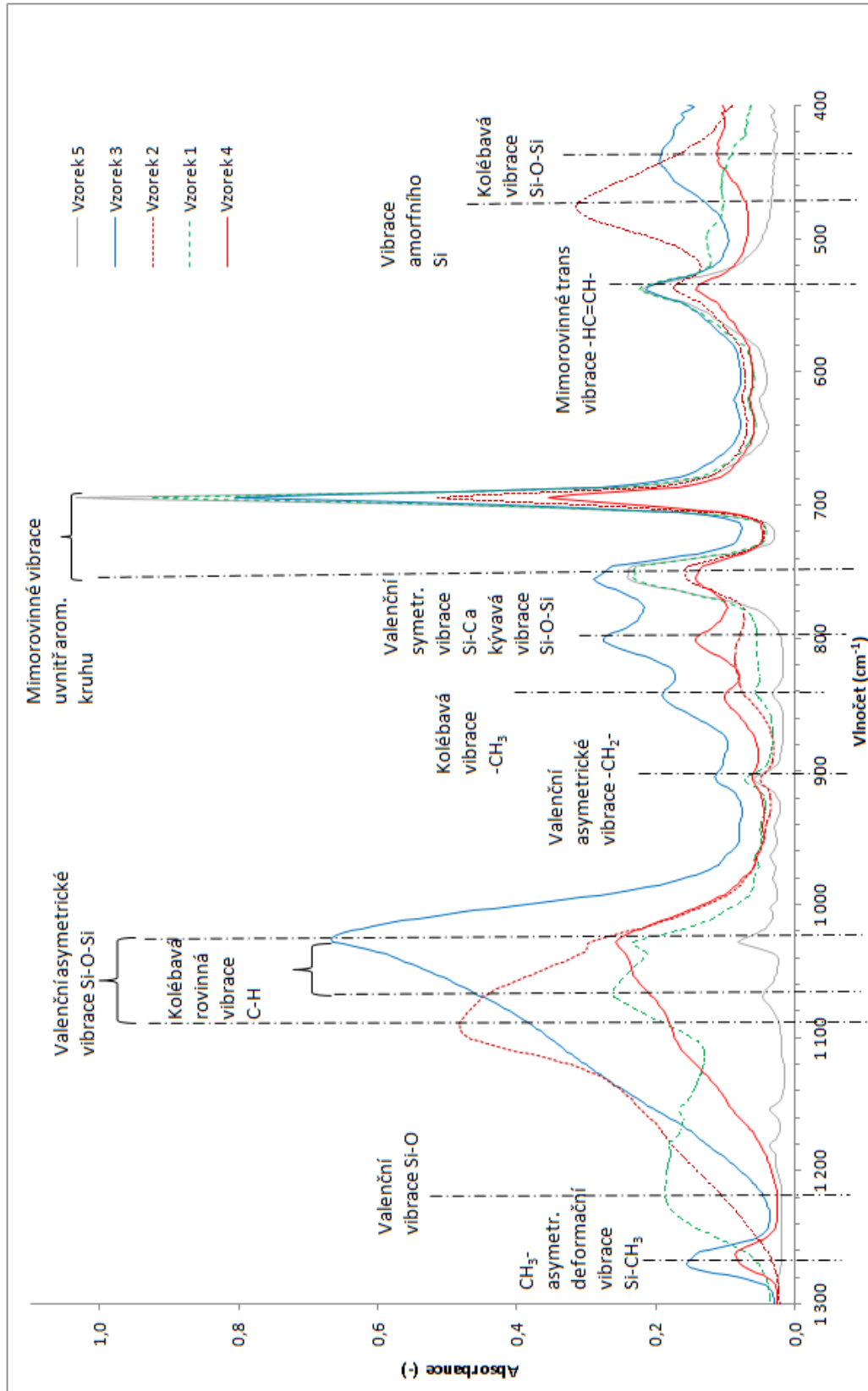


Obr. 27 Grafické vyhodnocení FTIR analýzy – oblast 1





Obr. 28 Grafické vyhodnocení FTIR analýzy – oblast 2



Obr. 29 Grafické vyhodnocení FTIR analýzy – oblast 3

## ZÁVĚR

Aplikace plazmatických technologií, jak v laboratorním, tak i v průmyslovém prostředí jsou na vzestupu a proto je výzkum v této oblasti poměrně intenzivní. Tato práce se zabývala možností depozice tenkých vrstev na bázi polysiloxanů v místních podmínkách na přítomném technologickém zařízení (kapacitně buzený RF plazmatický reaktor).

V plazmatickém depozičním procesu hraje významnou roli na celkový výsledek celá řada proměnných parametrů a jejich různých kombinací. Jejich nastavení a optimalizace jsou klíčovým úkolem a musí být realizovány s ohledem na použité plazmatické zařízení a také vzhledem k očekávaným vlastnostem výsledných deponovaných vrstev. V této práci jsme měli, alespoň v posledním bodě mírně ulehčenou pozici v tomto jinak velmi komplexním problému a to sice tím, že jsme neměli striktně vymezený cíl, co se týče finálních vlastností nanosených povlaků. Naším cílem bylo pokusit se v plazmatickém reaktoru, který jsme měli k dispozici, o úspěšnou depozici polysiloxanových vrstev na polystyrenový substrát a jejich vlastnosti následně analyzovat pomocí dostupných povrchově analytických metod.

V rámci této práce bylo provedeno 26 samostatných pokusů o depozici v nízkotlakém kapacitně buzeném RF reaktoru Diener Femto. Při každém pokusu bylo obvykle umístěno v reaktoru několik vzorků (1 – 9) v různých polohách vůči jednotlivým elektrodám, čímž se počet variant pokusů při různých depozičních parametrech násobil. K nánosování povlaků byly použity 3 druhy siloxanových prekurzorů (HMDSO, HMDSN, TEOS). V našich podmínkách se ovšem depozice dařila pouze s prekurzorem HMDSO. Důvodem neúspěšných pokusů s ostatními dvěma prekurzory může být nízká teplota předehřevu prekurzorů (max. 80 °C). Vzhledem k bodu varu těchto prekurzorů nemuselo docházet při této teplotě k dostatečnému nasycení par prekurzorů při průchodu pracovních plynů.

Ze všech vykonaných pokusů byly vybrány 4 vzorky, které již vizuálním vyhodnocením vykazovaly známky nanosené vrstvy v řádu stovek nanometrů a více (viditelné mlžiny, naprášené povrchy a vzorky s duhujícím odleskem). I některé další vzorky byly podrobeny analýzám SEM, AFM či kontaktního úhlu smáčení, ale přítomnost silnější vrstvy u nich nebyla prokazatelná. Vybrané 4 vzorky byly pak podrobeny dalšímu testování pomocí metod EDX a FTIR.

Depoziční parametry a výsledky provedených analýz EDX, kontaktního úhlu smáčení a FTIR byly pro přehlednost, možnost komparace a vyvození příčinných souvislostí znovu sumarizovány v následujících tabulkách 17, 18 a 19.

Tab. 17 Shrnutí depozičních parametrů

Vzorek	Prekurzor	Prac. plyn	Poměr	Výkon [W]	Průtok [sccm]	Tlak [Pa]	Pozice v reaktoru
1	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	7	40-50	položen na horní elektrodě
2	HMDSO	O <sub>2</sub> pouze	x	60	5	30-40	napříč pod spodní elektrodou
3	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	45	80-100	napříč mezi elektrodami
4	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	45	80-100	napříč pod spodní elektrodou

Tab. 18 Shrnutí výsledků měření kontaktního úhlu smáčení a EDX

Vzorek	Vizuální výsledek	Kont. úhel	EDX
1	mlžiny na okrajích	↓↓ hydrofilní	↓Si ↓O
2	lokální mlžina	x	↑Si ↑↑O
3	duhový lesk	↑ hydrofobní	↑Si ↑O
4	souvislá mlžina	↑↑ hydrofobní	↑↑Si ↑O

Tab. 19 Shrnutí výsledků FTIR analýzy

Vzorek	Adsorbce H <sub>2</sub> O	Překryv vibrací PS skupin	Vibrace (Si)-CH <sub>3</sub>	Valenční vibrace Si-O	Vibrace Si-O-Si	Amorfni Si
1	↑↑	↓	↓↓	↑↑	↓↓	↓↓
2	↑	↑↑	↓↓	↓	↓↓	↑↑
3	↑	↑	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓
4	↓↓	↑↑	↑	↓↓	↑	↓↓

Z výsledků aplikovaných povrchově analytických metod a jejich porovnání s použitými depozičními parametry byly vyvozeny následující závěry pro jednotlivé vzorky.

### Vzorek 1

- silně hydrofilní [*kontaktní úhel*]
- nejmenší hmotnostní % Si a O, nejvíce C [*EDX, ale jde zřejmě o informaci mimo mlžinu*]
- nejvyšší adsorpce vody, nejméně překrýval vibrace PS skupin (aromatického kruhu, -CH<sub>2</sub> skupin), vysoké valenční vibrace Si-O, malý obsah (Si)-CH<sub>3</sub> skupin z prekurzoru, žádné vibrace Si-O-Si [*FTIR*];
- na povrchu PS síť z materiálu odlišného složení [*AFM, SEM*]

**Závěr** - byla deponována určitá forma anorganické Si, Si-O sítě na povrch substrátu (s nízkým obsahem uhlovodíkových zbytků z prekurzoru), tato vrstva je v důsledku polarity deponované sítě a zřejmě i strukturní hladkosti povrchu vzorku včetně sítě silně hydrofilní.

### Vzorek 2

- nejvyšší obsah O, vyšší obsah Si v porovnání s ostatními vzorky [EDX]
- pouze mírná adsorpce vody, nejvyšší překryv vibrací PS skupin (aromatického kruhu, -CH<sub>2</sub>), žádné vibrace (Si)-CH<sub>3</sub> skupin z prekurzoru, žádné vibrace Si-O-Si, výrazný pík amorfního křemíku [FTIR]
- naprášená vrstva, větvená struktura, nepříliš pevně držící na substrátu [SEM]

**Závěr** – byla vytvořena vrstva obsahující amorfni křemík (málo uhlovodíkových zbytků), vrstva není pevně přisedlá na substrátu. Příčinou snad vyšší teplota v reaktoru (procesní plyn pouze O<sub>2</sub>, malý průtok procesního plynu 5 sccm, nízký tlak kolem 30 Pa). Výsledky u tohoto vzorku tak potvrdily v literatuře zmiňované snížení obsahu uhlovodíkových zbytků v deponované vrstvě se vzrůstajícím poměrem kyslíku v pracovním plynu.

### Vzorek 3

- mírně hydrofobní [kontaktní úhel]
- střední obsah O a Si v porovnání s ostatními vzorky, vyšší obsah C [EDX]
- mírná adsorpce vody, solidní překryv vibrací PS skupin (aromatického kruhu, -CH<sub>2</sub>), nejvyšší pík vibrací (Si)-CH<sub>3</sub> skupin z prekurzoru, nejvyšší pík vibrací Si-O-Si [FTIR]
- souvislá tenká hladká vrstva kompaktně přisedlá na substrátu, žádné naprášené artefakty [SEM]
- zahmlené výrobní nerovnosti na extrudovaném PS podkladu [AFM]

**Závěr** – byl deponován kompaktní tenký hladký a transparentní polysiloxanový povlak (Si-O-Si) obsahující hodně uhlovodíkových -CH<sub>3</sub> skupin z prekurzoru. Stejně depoziční podmínky jako u vzorku 4 (směs Ar a O<sub>2</sub> 5:1, vysoký průtok 45 sccm, tlak > 100 Pa), pouze jiná poloha v komoře reaktoru (napříč mezi elektrodami), vedly k vytvoření dvou vrstev o různých vlastnostech (jiné energetické podmínky v různých polohách výboje, snad i vliv rozdílného proudění par prekurzoru v různých polohách v komoře reaktoru).

#### **Vzorek 4**

- silně hydrofobní [*kontaktní úhel*]
- nejvyšší obsah Si a střední obsah O a C v porovnání s ostatními vzorky [*EDX*]
- žádná adsorpce vody, velký překryv vibrací PS skupin (aromatického kruhu, -CH<sub>2</sub>), pík v oblasti vibrací (Si)-CH<sub>3</sub> i Si-O-Si skupin, FTIR křivka celkově podobná vzorku 3 (stejně depoziční podmínky), pouze s méně výraznými píky a vlastním píkem v oblasti navázaných -OH skupin [*FTIR*]
- naprášená vrstva přisedlá na substrátu, extrémně větvená 'chuchvalcovitá' struktura [*SEM*]

**Závěr** – byla vytvořena naprášená vrstva přisedlá na substrátu (souvisle rozprostřená po celé ploše vzorku). Extrémně větvená struktura bude příčinou silně hydrofobních vlastností. Chemicky může jít o fragmenty prekurzorů (Si-CH<sub>3</sub>), případně meziprodukty reakcí těchto fragmentů s kyslíkem. Nebyla zde ale zřejmě dostatečná energie k vytvoření kompaktní polysiloxanové vrstvy, jako u vzorku 3.

Na samotný závěr je tedy možno konstatovat, že se povedlo na lokálním zařízení najít vhodné depoziční parametry a plazmaticky deponovat minimálně 4 dostatečně silné vrstvy o různých povrchových vlastnostech, struktuře nebo chemickém složení. Existuje také předpoklad, že většinu z těchto vzorků bude možno za daných depozičních podmínek úspěšně reprodukovat. Některé z výsledků této práce (silně hydrofobní povrch, vrstva s amorfním křemíkem, apod.) je možné doporučit jako předmět dalšího zkoumání.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LIBRA, Martin. *Plazma je všude kolem nás* [online]. Světlo. Časopis pro světelnou techniku a osvětlování [cit. 2013-02-10]. Dostupné z:  
[http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id\\_document=22863](http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=22863)
- [2] *Plasma Technology. Proces Diversity + Sustainability* [online]. Bonn: Bundesministerium für Bildung und Forschung, 2001 [cit. 2012-01-20].  
Dostupné z: [http://www.plasma-us.com/pdfs/plasma\\_technology.pdf](http://www.plasma-us.com/pdfs/plasma_technology.pdf)
- [3] *Plazmochemie*. Studijní texty ústavu fyziky a materiálového inženýrství [online]. Zlín: UTB, 2012 [cit. 2012-01-10]. Dostupné z:  
<http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=plazmochemie>
- [4] HARRY, John Ernest. *An Introduction to Plasma Technology. Science, Engineering and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. ISBN 3-527-32763-0.
- [5] FRIDMAN, Alexander. *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. ISBN 0-5218-4735-4.
- [6] ŠURANSKÝ, Martin. *Depozice ultratenkých vrstev pomocí plazmy a metody jejich měření*. Zlín, 2012. Bakalářská práce. UTB ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí BP Tomáš Sedláček.
- [7] BECKER, K. H., KOGELSCHATZ, U., SCHOENBACH, K. H., BARKER, R. J., eds. *Non-Equilibrium Air Plasmas at Atmospheric Pressure. Series in Plasma Physics*. London: Institute of Physics, 2005. ISBN 0-750-30962-8.
- [8] TENDERO, Claire et al. *Atmospheric pressure plasmas: A review*. Spectrochimica Acta Part B 61, Limogese: Elsevier B.V., 2006, s. 2-30.
- [9] NEHRA, Vijay, KUMAR, Ashok, DWIVEDI, H K. *Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources*. International Journal of Engineering, vol. 2, Issue 1 [online]. CSC Journals, 2012 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z:  
<http://www.cscjournals.org/csc/manuscript/Journals/IJE/Volume2/Issue1/IJE-12.pdf>
- [10] KUBEŠ, Pavel. *Impulsní silnoproudé výboje a jejich diagnostika* [online]. Učební text pro doktorské studium. Praha: FEL ČVUT, 2004 [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: <http://www.aldebaran.cz/studium/vyboje.pdf>

- [11] ERKENS, Georg et al. *Plasma-Assisted Surface Coating. Processes, methods, systems and applications*. Verlag Moderne Industrie. Munich: Sudeutscher Verlag onpact GmbH, 2011. ISBN 978-3-86236-013-0.
- [12] ROTH, John Reece. *Industrial Plasma Engineering. Volume 1: Principles*. London: IOP Publishing Ltd, 1995. ISBN 0-750-30318-2.
- [13] *Plasma processing* [online]. [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: [http://www.plasma.inpe.br/LAP\\_Portal/LAP\\_Site/Text/Plasma\\_Processing.htm](http://www.plasma.inpe.br/LAP_Portal/LAP_Site/Text/Plasma_Processing.htm)
- [14] ROTH, John Reece. *Industrial Plasma Engineering. Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing*. London: IOP Publishing Ltd, 2001. ISBN 0-750-30545-2.
- [15] SOSNOVÁ, Martina. *Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování* [online]. Plzeň: Západočeská univerzita, 2006 [cit. 2014-04-11]. Dostupné z: [http://www.ateam.zcu.cz/FRVS\\_zprava\\_dalsi\\_studium\\_sosnova.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/FRVS_zprava_dalsi_studium_sosnova.pdf)
- [16] *Tenké vrstvy* [online] prezentace [cit. 2014-02-09]. Dostupné z: [http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)
- [17] ŠURANSKÝ, Jaroslav. *Modifikace měkčených PVC fólií nízkoteplotní plazmou*. Gottwaldov, 1985. Kandidátská disertační práce. VÚGPT Gottwaldov. Školitel Karel Kolomazník.
- [18] FIALOVÁ, Monika. *Depozice a charakterizace tenkých organosilikonových a SiO<sub>x</sub> vrstev*. Brno, 2009. Bakalářská práce. MU, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky. Vedoucí BP Lenka Zajíčková.
- [19] BARRON, Andrew. Chemical Vapor Deposition [online]. Connexions. [cit. 2014-02-15]. Dostupné z: [http://cnx.org/content/m25495/1.2/content\\_info](http://cnx.org/content/m25495/1.2/content_info)
- [20] MATTOX, D. M. *Applications of Vacuum Coating* [online]. Kolzer technologies [cit. 2014-02-02]. Dostupné z: [http://www.svc.org/AboutSVC/AS\\_AppsofVac.html](http://www.svc.org/AboutSVC/AS_AppsofVac.html)
- [21] KAWAI, Y., IKEGAMI, H., eds. *Industrial Plasma Technology. Applications from Environmental to Energy Technologies*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. ISBN 3-527-32544-1.
- [22] YASUDA, H. *Polimerizacija v plazme*. Moskva: Mir, 1988. ISBN 5-03-000492-0.



- [23] VAN OS, Menno, T. *Surface Modification by Plasma Polymerization: Film Deposition, Tailoring of Surface Properties and Biocompatibility*. Enschede: Print Partners Ipskamp, 2000. ISBN 9-036-51513-0.
- [24] BIEDERMAN, Hynek, ed. *Plasma Polymer Films*. London: Imperial College Press, 2004. ISBN 1-86094-467-1.
- [25] INAGAKI, N. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 1996. ISBN 1-56676-337-1.
- [26] SHU, Huihua. Plasma Polymerization of Thin Films [online]. Prezentace. [cit. 2014-04-11]. Dostupné z: <http://home.planet.nl/~ealdea/thesis.pdf>
- [27] d'AGOSTINO, R., FAVIA, P., FRACASSI, F., eds. *Plasma Processing of Polymers*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2010. ISBN 0-792-34859-1.
- [28] KRČMA, František. *Plazma za sníženého tlaku. Vlastnosti a aplikace* [online]. Prezentace. VUT Brno [cit. 2014-02-10]. Dostupné z: [http://www.vakspol.cz/lsvt06/krcma\\_lsvt06.pdf](http://www.vakspol.cz/lsvt06/krcma_lsvt06.pdf)
- [29] MOWRER, R. N. *Polysiloxanes* [online]. Brea: Ameron International Performance Coatings and Finishes Group, 2003. [cit. 2014-04-02]. Dostupné z: [http://ppgamercoatus.ppgpmc.com/psx/docs/presentation\\_polysiloxanes.pdf](http://ppgamercoatus.ppgpmc.com/psx/docs/presentation_polysiloxanes.pdf)
- [30] SEDLÁČEK, Ondřej. *Bariérové vrstvy na bázi SiO<sub>x</sub>*. Brno, 2011. Bakalářská práce. VUT v Brně, Chemická fakulta, Ústav chemie materiálů. Vedoucí DP Radek Přikryl.
- [31] *The Synthesis of "Bouncing Putty" A Cross-Linked Silicone Polymer* [online]. [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.wou.edu/las/physci/ch462/BouncingPutty.htm>
- [32] MOWRER, R. N. *Polysiloxane Coatings Innovations* [online]. Brea: Ameron International Performance Coatings and Finishes Group. [cit. 2014-04-02]. Dostupné z: <http://ppgamercoatus.ppgpmc.com/techcenter/docs/Mowrer%20Polysiloxane%20Ctgs%20Innov.pdf>
- [33] SEGUI, Y. Plasma Deposition from Organosilicon Monomers. In: d'AGOSTINO, R., FAVIA, P., FRACASSI, F., eds. *Plasma Processing of Polymers*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2010, s. 305-320. ISBN 0-792-34859-1.

- [34] *Hexamethyldisilazane* [online]. Chemspider. Search and share chemistry. [cit. 2014-02-10]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.13238.html>
- [35] LAMENDOLA, R., d'AGOSTINO, R. Mechanism in Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition from Organosilicon Feeds. In: d'AGOSTINO, R., FAVIA, P., FRACASSI, F., eds. *Plasma Processing of Polymers*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2010, s. 321-334. ISBN 0-792-34859-1.
- [36] HEGEMANN, D. et al. *Deposition of SiO<sub>x</sub> films from O<sub>2</sub>/HMDSO plasmas*. Surface and Coatings Technology. Elsevier, 1999, Vol.116–119, s.1033–1036.
- [37] *Analýza vlastností vrstev* [online]. Praha: ČVUT, 2012 [cit. 2012-01-03]. Dostupné z: <http://www.fbmi.cvut.cz/files/predmety/3238/public>
- [38] BAUMANN, Scott. *Outsourcing of Analysis: Choosing the Right Technique* [online]. Evans Analytical Group [cit. 2012-01-15]. Dostupné z: <http://www.eaglabs.com/files/papers/PA016.pdf>
- [39] VYSKOČIL, Jiří. *Měření tenkých vrstev v průmyslových aplikacích*. In: Zpravodaj ČVS. Praha: Česká vakuová společnost, 2011, 19 (1), s. 3-10. ISSN 1213-2705.
- [40] OŠŤÁDAL, Ivan. *Metody studia tenkých vrstev*. In: Zpravodaj ČVS. Praha: Česká vakuová společnost, 2007, 15 (1-2), s. 2-7. ISSN 1213-2705.
- [41] *Analytical Methods for Nanotechnology* [online]. Evans Analytical Group [cit. 2012-03-04]. Dostupné z: <http://www.eaglabs.com/files/papers/PA109.pdf>
- [42] *Material Characterization – Techniques* [online]. Evans Analytical Group [cit. 2012-03-20]. Dostupné z: <http://www.eaglabs.com/mc/analytical-techniques.html>
- [43] *Plazmapoint* [online]. [cit. 2014-03-20]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/plazmapoint>
- [44] CHVÁTALOVÁ, Lucie. *Elektronové mikroskopy* [online]. VUT Brno [cit. 2014-02-19]. Dostupné z: [http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/presentace\\_2003/20\\_elektronove\\_mikroskopy.pdf](http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/presentace_2003/20_elektronove_mikroskopy.pdf)
- [45] MACKOVÁ, Iva. *Povrchové úpravy polyesteru v plazmatu*. Zlín, 2010. Diplomová práce. UTB ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí DP Aleš Mráček.

- [46] *Mikroskopie atomárních sil (AFM). Praktická měření* [online]. UP Olomouc, 2006. [cit. 2014-03-11]. Dostupné z: <http://atmilab.upol.cz/texty/afm.pdf>
- [47] MRKVIČKOVÁ, Simona. *Povrchové úpravy a lepení polymerů*. Studijní prezentace. Zlín: UTB, 2014.
- [48] *Nanomateriály a jejich charakterizace* [online]. Přednáškový materiál. Ústí nad Labem: UJEP. [cit. 2014-03-12]. Dostupné z: [http://umc.ujep.cz/doc/charakterizace\\_2\\_prednaska\\_studentum.pdf](http://umc.ujep.cz/doc/charakterizace_2_prednaska_studentum.pdf)
- [49] *Infračervená spektrometrie* [online]. Učební texty [cit. 2014-04-19] Dostupné z: [http://tftp.zcu.cz/files/pdf/skripta\\_kap3\\_irspektrometrie.pdf](http://tftp.zcu.cz/files/pdf/skripta_kap3_irspektrometrie.pdf)
- [50] MLEZIVA, Josef. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. 525 s. ISBN 80-901570-4-1.
- [51] *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* [online]. [cit. 2012-01-15]. Dostupné z: <http://www.wcaslab.com/tech/tbfir.htm>
- [52] *FTIR Spectra of Polymers*. [online]. [cit. 2012-04-30]. Dostupné z: <http://www.ftir-polymers.com/soon.htm>
- [53] OSEI-YIADOM, Eric. *Effects of plasma, temperature and chemical reactions on porous low dielectric films for semiconductor devices* [online]. Dissertation, University of North Texas, 2010. [cit. 2013-04-29]. Dostupné z: [http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc33192/m2/1/high\\_res\\_d/dissertation.pdf](http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc33192/m2/1/high_res_d/dissertation.pdf)
- [54] VAVRUŇKOVÁ, Veronika. *Studium mikrostruktury tenkých vrstev a povrchů* [online]. Plzeň: Západočeská univerzita, 2006. Disertační práce [cit. 2014-04-30]. Dostupné z: [https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/5836/Vavrunkova\\_PDF.pdf?sequence=1](https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/5836/Vavrunkova_PDF.pdf?sequence=1)
- [55] *Identification of polymers by IR spectroscopy* [online]. [cit. 2014-04-19]. Dostupné z: <http://www.thefreelibrary.com/Identification+of+polymers+by+IR+spectroscopy.-a0119376722>
- [56] NALWA, H. S. *Silicon-Based Material and Device* [online]. Academic Press, 2001. [cit. 2014-04-02]. Dostupné z:

[http://books.google.cz/books?id=73zT216M7gEC&dq=broad+peak+at+480+cm%E2%88%921&hl=cs&source=gbs\\_navlinks\\_s](http://books.google.cz/books?id=73zT216M7gEC&dq=broad+peak+at+480+cm%E2%88%921&hl=cs&source=gbs_navlinks_s).

- [57] TRUNEC, D. *Deposition of hard thin films from HMDSO in atmospheric pressure dielectric barrier discharge* [online]. 2011. [cit. 2014-04-30]. Dostupné z: [http://peer.ccsd.cnrs.fr/docs/00/56/96/20/PDF/PEER\\_stage2\\_10.1088%252F0022-3727%252F43%252F22%252F225403.pdf](http://peer.ccsd.cnrs.fr/docs/00/56/96/20/PDF/PEER_stage2_10.1088%252F0022-3727%252F43%252F22%252F225403.pdf)
- [58] YOUNG, K. S. *Sol-gel Science for Ceramic Material* [online]. Sigma Aldrich, 2006.[cit. 2014-04-11]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/sol-gel-science-for.html>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

1D	Jednorozměrné
2D	Dvojměrné
3D	Trojměrné
Å	Angström - jednotka délky 0,1nm
AC	Střídavý proud
AFM	Mikroskopie atomárních sil
atm.	Atmosferické
ATR	Zeslabená úplná reflektance
BTMSM	Bis(trimetylsilyl)metan
C	Uhlík
CCD	Zařízení s vázanými náboji (součástka pro snímání obrazové informace)
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
DC	Stejnoseměrný proud
DVTMDSO	Divinyltetrametyldisiloxan
ECR	Elektronová cyklotronová rezonance
EDX	Rentgenová (energievě) disperzní analýza (někdy i EDS nebo EDAX)
ERDA	Analýza detekce pružného zpětného odrazu
ESCA	Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu
ESR	Elektronová spinová rezonance
FT	Fakulta technologická
FTIR	Fourierova transformační infračervená spektroskopie
GPPS	General purpose polystyrene – standardní technický polystyren
H <sub>2</sub> O	Voda
HMCTSN	Heyametylcyklotrisilazan

---

HMDS	Hexametyldisilan
HMDSN	Hexametyldisilazan
HMDSO	Hexametyldisiloxan
IBICVD	Depozice indukovaná iontovým bombardem
IČ	Infračervené
LPCVD	Nízkotlaká chemická depozice z plynné fáze
LP-PECVD	Nízkotlaká plazmochemická depozice z plynné fáze
LTE	Lokálně termodynamicky rovnovážné plazma
MIR	Střední infračervená oblast (vlnočty 4000 – 400 cm <sup>-1</sup> )
MTMOS	Metyltrimetoxysilan
MW	Mikrovlnné
NMR	Nukleární magnetická rezonance
non LTE	Lokálně termodynamicky nerovnovážné plazma
O, (O <sub>2</sub> )	Kyslík
OES	Optická emisní spektroskopie
OMCATS	Oktametylcyclotetrasiloxan
OVIDs	Opticky variabilní zařízení
PECVD	Plazmochemická depozice z plynné fáze
PMMA	Polymetylmetakrylát
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze
R <sub>a</sub>	Střední aritmetická úchylka povrchu
RBS	Rutherfordův zpětný rozptyl
RF	Radiofrekvenční
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie

---

Si	Křemík
SPM	Mikroskopie rastrující sondou
TDAS	Tris(dimetylamino)silan
TDMAS	Tetrakis(dimetylamino)silan
TEM	Prozařovací elektronová mikroskopie
TEOS	Tetraetoxysilan (tetraetylortosilikát)
$T_m$	Teplota tání
TMDSO	Tetrametyldisiloxan
TMS	Tetrametylsilan
ÚFMI	Ústav fyziky a materiálového inženýrství,
USB port	Univerzální sériová sběrnice (konektor)
UTB	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
UV	Ultrafialové
XPS	Fotoelektronová spektroskopie při ozáření rentgenovými paprsky

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 Voltampérová charakteristika typů výbojů.....	20
Obr. 2 Kapacitně buzený nízkotlaký RF plazmatický reaktor .....	22
Obr. 3 Schéma mechanismu růstu při plazmové polymeraci .....	28
Obr. 4 Příklad struktury fluoropolymeru deponovaného PECVD.....	29
metodou .....	29
Obr. 5 Idealizovaná struktura polysiloxanových vrstev .....	32
Obr. 6 Struktura HMDSN .....	34
Obr. 7 Struktura TEOS a HMDSO .....	34
Obr. 8 Úhel smáčení – jednotlivé případy .....	41
Obr. 9 Polystyrenový stínící dielektrický kryt.....	46
Obr. 10 Plazmatický reaktor Diener Femto 13,56 MHz.....	48
Obr. 11 Kamerové zařízení na snímání kontaktního úhlu Dino Capture.....	51
Obr. 12 Mikroskop atomárních sil NTegra Prima .....	51
Obr. 13 Skenovací elektronový mikroskop Phenom Pro.....	52
Obr. 14 SEM mikroskop Tescan Vega II LMU s modulem EDX.....	52
Obr. 15 FTIR spektrometr Nicolet 6700.....	53
Obr. 16 Kontaktní úhly u měřených vzorků .....	56
Obr. 17 Foto kapek na silně hydrofobním vzorku č. 4 .....	56
Obr. 18 AFM vzorek 1 – fázový kontrast.....	57
Obr. 19 AFM – srovnání vzorků 1 a 5 .....	59
Obr. 20 AFM – srovnání vzorků 3 a 5 .....	60
Obr. 21 Vzorek 1 SEM snímky .....	63
Obr. 22 Vzorek 2 SEM snímky .....	64
Obr. 23 Vzorek 3 a 5 - SEM snímky .....	65
Obr. 24 Vzorek 4 SEM snímky .....	66
Obr. 25 Vyhodnocení dat z měření EDX.....	68
Obr. 26 Příklad grafického výstupu z měření EDX pro vzorek 4.....	68
Obr. 27 Grafické vyhodnocení FTIR analýzy – oblast 1 .....	72
Obr. 28 Grafické vyhodnocení FTIR analýzy – oblast 2 .....	73
Obr. 29 Grafické vyhodnocení FTIR analýzy – oblast 3 .....	74



**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1 Dělení plazmatu podle teploty .....	16
Tab. 2 Hlavní charakteristiky LTE a non-LTE plazmy .....	18
Tab. 3 Typy reakčních srážkových procesů v elektrických výbojích.....	19
Tab. 4 Základní druhy elektrických výbojů.....	21
Tab. 5 Typické parametry nízkotlakých plazmatických zdrojů .....	22
Tab. 6 Přehled výhod a nevýhod metod chemické a fyzikální depozice .....	23
Tab. 7 Aplikace povlaků deponovaných ve vakuu .....	26
Tab. 8 Terminologie sloučenin kyslíku a křemíku .....	31
Tab. 9 Nejčastěji používané organosilikátové prekurzory.....	33
Tab. 10 Charakteristiky použitých prekurzorů .....	45
Tab. 11 Označení vzorků a depoziční parametry pokusů s prokázanou depozicí .....	49
Tab. 12 Pozice vzorků komoře reaktoru a vizuální výsledek depozice.....	49
Tab. 13 Provedené analytické metody výsledných vrstev .....	50
Tab. 14 Vyhodnocení dat z měření kontaktního úhlu smáčení [°] .....	55
Tab. 15 Vyhodnocení drsnosti povrchu pomocí AFM dat .....	57
Tab. 16 Vyhodnocení měření EDX .....	68
Tab. 17 Shrnutí depozičních parametrů.....	76
Tab. 18 Shrnutí výsledků měření kontaktního úhlu smáčení a EDX.....	76
Tab. 19 Shrnutí výsledků FTIR analýzy.....	76

**SEZNAM PŘÍLOH**

- P I      Souhrn všech provedených pokusů – depoziční parametry I
- P II     Souhrn všech provedených pokusů – depoziční parametry II
- P III    Souhrn všech provedených pokusů – analytické metody
- P IV    FTIR spektrum v celé měřené oblasti vlnočtů

# PŘÍLOHA P I: SOUHRN VŠECH PROVEDENÝCH POKUSŮ – DEPOZIČNÍ PARAMETRY I

Zvýrazněny jsou pokusy podrobně analyzované v hlavní části této práce

Pokus č.	Substrát	Prekurzor	Pracovní plyny	Poměr	Výkon [W]	Průtok [sccm]	Teplota [°C]	Stínící kryt
1	PS	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	7	atm.	x
2	PS	TEOS	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	7	atm.	x
3	PS	HMDSN	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	7	atm.	x
4	PS	TEOS	AR, O <sub>2</sub>	7:1	100	5	atm.	x
5	PS	TEOS	AR, O <sub>2</sub>	7:1	100	3	atm.	x
6	PS	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	5	90	x
7	PS	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	7	80	x
8	PS	HMDSO	AR pouze	x	80	5	80	x
9	PS	HMDSO	O <sub>2</sub> pouze	x	80	5	80	x
10	PS	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	5	80	x
11	PS	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	2	80	x
12	PS	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	7	80	x
13	PS	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	5	80	x
14	PS	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	2	80	x
15	PS	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	5	80	x
16	PS	HMDSO	O <sub>2</sub> pouze	x	80	5	80	x
17	PS	HMDSO	O <sub>2</sub> pouze	x	60	5	80	x
18	PS	HMDSO	O <sub>2</sub> pouze	x	50	5	80	x
19	PS	HMDSO	O <sub>2</sub> pouze	x	60	2	80	x
20	PS	HMDSO	O <sub>2</sub> pouze	x	60	5	80	x
21	PS	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	5	80	PS
22	PS	HMDSO	O <sub>2</sub> pouze	x	60	5	80	PS
23	PS	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	45, 5	80	PC
24	PS	HMDSO	AR, O <sub>2</sub>	5:1	80	45	80	PC
25	PS	HMDSO	O <sub>2</sub> pouze	x	60	45	80	PC
26	PS	HMDSO	AR pouze	x	80	45	80	PC

## PŘÍLOHA P II: SOUHRN VŠECH PROVEDENÝCH POKUSŮ – DEPOZIČNÍ PARAMETRY II

Zvýrazněny jsou pokusy podrobně analyzované v hlavní části této práce

Pokus č.	Pozice substrátu v komoře reaktoru	Vizuální výsledek
1	dole 2x svislá, mezi 2x svislá, nahoře 2x šikmá	částečná mlžina
2	nahoře 1x leží, mezi 2x leží	částečná mlžina
3	nahoře 1x leží, mezi 2x leží	negativní
4	nahoře 1x leží, mezi 2x leží	negativní
5	nahoře 1x leží, mezi 2x leží	negativní
6	nahoře 1x leží, mezi 2x leží	negativní
7	nahoře 1x leží, mezi 2x leží	<b>silná mlžina při krajích</b>
8	nahoře 1x leží, mezi 2x leží	negativní
9	nahoře 1x leží, mezi 2x leží	částečná mlžina
10	4x šikmo mezi	negativní
11	3x šikmo mezi	negativní
12	2x šikmo mezi, 3x mezi napříč, 5x dole napříč	negativní
13	1x šikmo mezi, 3x mezi napříč, 4x dole napříč, 1x nahoře napříč	negativní
14	1x šikmo mezi, 3x mezi napříč, 3x dole napříč, 1x nahoře napříč	negativní
15	1x šikmo mezi, 3x mezi napříč, 3x dole napříč, 1x nahoře napříč	negativní
16	1x šikmo mezi, 3x mezi napříč, 3x dole napříč, 1x nahoře napříč	dolní mlžina
17	1x šikmo mezi, 2x mezi napříč, 2x dole napříč, 1x nahoře napříč	<b>dolní mlžina, horní opaleskuje, šikmý mlžina</b>
18	2x mezi napříč, 1x dole napříč, 1x nahoře napříč	částečná mlžina
19	dole napříč 2x	negativní
20	dole napříč 2x	částečná mlžina
21	1 dole, 1 napříč mezi	dolní opaleskuje
22	1 dole, 1 napříč mezi	částečná mlžina
23	1 dole, 1 napříč mezi	<b>dolní souvislá mlžina</b>
24	1 dole, 1 napříč mezi	<b>horní opaleskuje, dolní souvislá mlžina</b>
25	1 dole, 1 napříč mezi	nahoře opaleskuje, dole jemná mlžina
26	1 dole, 1 napříč mezi	horní opaleskuje shora, mlžina zespodu

## PŘÍLOHA P III: SOUHRN VŠECH PROVEDENÝCH POKUSŮ – ANALYTICKÉ METODY

Zvýrazněny jsou pokusy podrobně analyzované v hlavní části této práce

<b>Pokus č.</b>	<b>SEM</b>	<b>AFM</b>	<b>Kontaktní úhel</b>	<b>EDX</b>	<b>FTIR</b>
1	Ano	Ano	Ne	Ne	Ne
2	Ano	Ano	Ne	Ne	Ne
3	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
4	Ne	Ano	Ne	Ne	Ne
5	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
6	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
7	Ano	Ano	Ano	Ano	Ano
8	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
9	Ano	Ano	Ne	Ne	Ne
10	Ne	Ne	Ano	Ne	Ne
11	Ne	Ne	Ano	Ne	Ne
12	Ne	Ne	Ano	Ne	Ne
13	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
14	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
15	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
16	Ano	Ne	Ne	Ne	Ne
17	Ano	Ne	Ano	Ano	Ano
18	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
19	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
20	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
21	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
22	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
23	Ano	Ne	Ne	Ne	Ne
24	Ano	Ano	Ano	Ano	Ano
25	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
26	Ne	Ne	Ano	Ne	Ne

# PŘÍLOHA P IV: FTIR SPEKTRUM V CELE MĚŘENÉ OBLASTI VLNOČTŮ

