



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STUDIUM PRODUKTŮ NÍZKOTEPLNÍHO PLAZMATU POMOCÍ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE A JEJICH VZTAH K CHEMII TENKÝCH VRSTEV

STUDY OF LOW-TEMPERATURE PLASMA PRODUCTS USING MASS SPECTROMETRY AND THEIR RELATION TO
THIN FILM CHEMISTRY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Blahoslav Maršálek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1754/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Blahoslav Maršálek**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Studium produktů nízkoteplotního plazmatu pomocí hmotnostní spektrometrie a jejich vztah k chemii tenkých vrstev

Zadání diplomové práce:

- Literární rešerše z oblasti plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) a hmotnostní spektrometrie.
- Hmotnostní spektra TVS (tetravinylsilan) plazmatu v závislosti na výkonu výboje a jejich interpretace.
- Podrobná analýza spekter za účelem hledání vztahu mezi produkty plazmatu, depozicí vrstvy a chemií tenké vrstvy.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Blahoslav Maršálek
student

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce byla analýza a interpretace spekter tetravinylsilanu v závislosti na výkonu výboje plazmatu s cílem najít vztah mezi produkty plazmatu, depozicí vrstvy a chemií tenké vrstvy. Dalším cílem bylo realizovat literární rešerši z oblasti plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) a hmotnostní spektrometrie. Technologie nízkoteplotního plazmatu na bázi organokřemičitanů umožňuje syntézu specifických materiálů s řízenými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Cílená syntéza povrchů s řízenými vlastnostmi je určena atomárními a molekulárními procesy v plazmatu, které jsou odpovědné za stavbu chemické struktury a výsledného materiálu ve formě tenké vrstvy. V této práci byla pro detekci a kvantifikaci částic produkovaných v procesu PECVD použita hmotnostní spektrometrie, která je jednou z metod umožňující charakterizovat a identifikovat produkty plazmatu. Analýza hmotnostních spekter odhalila, že molekuly, které jsou odpovědné za růst vrstvy, obsahují uhlík a křemík. Rychlost depozice stanovená metodou in situ spektroskopické elipsometrie kvantitativně koreluje s tokem částic uhlíku a křemíku, které jsou chemisorbované na povrchu filmu. Poměr uhlíku a křemíku deponovaného na povrchu také silně koreluje s poměrem toku C/Si výkonově řízených plazmat. Příspěvek křemík obsahujících částic jako stavebních bloků k růstu vrstvy se snižuje s rostoucím výkonem a představuje 20 % (2 W), 5 % (10 W) a pouze 1 % (75 W) z celkového chemisorbovaného podílu. Tento poměr mezi vázanými částicemi obsahujícími křemík a uhlíkovými částicemi ovlivňuje prvkové složení a chemickou strukturu deponovaných vrstev. Vztahy mezi plazmochemickými procesy a adhezí částic na povrchu jsou poměrně složité. Adheze částic křemíku nejprve prudce roste až k maximumu při 25 W a poté postupně klesá, což je charakteristické pro tzv. PECVD s nedostatkem prekurzorů. Podobně je tomu s koncentrací vinylových skupin začleněných do deponované vrstvy a podíl sp^2 hybridizace uhlíku, které korelují s toky částic příslušného plazmatu.

Práce prokázala, že hmotnostní spektroskopie je vhodnou metodou pro studium plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD). Technologie PECVD je perspektivní pro nanášení vrstev s obsahem křemíku, což je technologicky využitelné v mnoha směrech materiálového výzkumu.

ABSTRACT

The aim of this thesis was to analyse and interpret the spectra of tetravinylsilane as a function of plasma discharge power in order to find a relationship between plasma products, layer deposition and thin film chemistry. Another objective was to carry out a literature search in the field of plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) and mass spectrometry. Low-temperature organosilicate-based plasma technology enables the synthesis of specific materials with controlled chemical and physical properties. The targeted synthesis of surfaces with controlled properties is determined by the atomic and molecular processes in the plasma, which are responsible for building the chemical structure and the resulting material in the form of a thin film. In this work, mass spectrometry has been used to detect and quantify the particles produced in the PECVD process, which is one of the methods that allow the characterization and identification of plasma products. Analysis of the mass spectra revealed that the molecules

responsible for the growth of the layer contain carbon and silicon. The deposition rate determined by in situ spectroscopic ellipsometry correlates quantitatively with the flux of carbon and silicon particles that are chemisorbed on the film surface. The ratio of carbon and silicon deposited on the surface also correlates strongly with the C/Si flux ratio of the power-driven plasmas. The contribution of silicon-containing particles as building blocks to the film growth decreases with increasing power and accounts for 20% (2 W), 5% (10 W) and only 1% (75 W) of the total chemisorbed fraction. This ratio between bound silicon-containing particles and carbon particles affects the elemental composition and chemical structure of the deposited layers. The relationships between plasmachemical processes and particle adhesion on the surface are quite complex. The adhesion of silicon particles first increases sharply to a maximum at 25 W and then gradually decreases, which is characteristic of the so-called precursor-deficient PECVD. Similarly, the concentration of vinyl groups incorporated into the deposited layer and the fraction of sp² hybridization of carbon correlate with the particle fluxes of the corresponding plasma.

This work has demonstrated that mass spectroscopy is a suitable method for the study of plasmachemical deposition from the gas phase (PECVD). PECVD technology is promising for the deposition of silicon-containing layers, which is technologically applicable in many directions of materials research.

KLÍČOVÁ SLOVA

Nízkoteplotní plazma, plazmochemická depozice z plynné fáze, hmotnostní spektrometrie, chemie tenkých vrstev, tetravinylsilan

KEY WORDS

Low temperature plasma, plasma enhanced chemical vapour deposition, mass spectrometry, thin film chemistry, tetravinylsilane

MARŠÁLEK, Blahoslav. *Studium produktů nízkoteplotního plazmatu pomocí hmotnostní spektrometrie a jejich vztah k chemii tenkých vrstev*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139251>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vladimír Čech.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že jsem všechny použité literární zdroje správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

Brno 11.5.2022

.....

podpis studenta

Poděkování:

Rád bych poděkoval svému vedoucímu práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za jeho trpělivost, odborné vedení a poskytnutí dat. Dále bych rád poděkoval rodině za podporu v průběhu celého studia.

Obsah

1	ÚVOD	7
	Cíle práce	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Tenké vrstvy	8
2.2	Depozice tenkých vrstev	9
2.2.1	Fyzikální depozice	9
2.3	Chemická depozice	9
2.4	Plazmochemická depozice z plynné fáze	11
2.4.1	PECVD	11
2.5	Plazma	13
2.5.1	Rozdělení plazmatu	13
2.5.2	Zdroje a typy plazmatu	13
2.6	Chemie tenké vrstvy	14
2.6.1	Mechanismus plazmové polymerace	14
2.6.2	Organokřemičitany	16
2.7	Metody hodnocení produktů plazmochemické reakce	16
2.7.1	Elektrická Langmuirova sonda	17
2.7.2	Optická emisní spektrometrie	18
2.7.3	Infračervená spektrometrie	19
2.7.4	Hmotnostní spektrometrie pro hodnocení produktu plazmatu	20
2.8	Hmotnostní spektrometrie	20
2.8.1	Princip hmotnostní spektrometrie	21
2.8.2	Charakterizace a interpretace hmotnostních spekter	24
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1	Použité materiály	27
3.2	Depoziční aparatura	27
3.2.1	Hmotnostní spektrometr	29
3.2.2	Součásti hmotnostního spektrometru	30
3.2.3	Software hmotnostního spektrometru	31
3.2.4	Elipsometr UVISEL	32
3.2.5	Software pro ovládání A3	33

3.3	Depoziční podmínky.....	34
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	35
4.1	Proces disociativní ionizace.....	35
4.2	Neutrální částice plazmatu.....	40
4.3	Depoziční rychlost.....	45
4.4	Chemie plazmatu versus chemie tenké vrstvy.....	48
4.5	Disociativní ionizace kontrolovaná energií elektronů.....	49
4.6	Diskuze	53
5	ZÁVĚR	57
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	59
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	63
	SEZNAM OBRÁZKŮ	64
	SEZNAM TABULEK.....	66

1 ÚVOD

Plazmochemická depozice z plynné fáze (PECVD) umožňuje syntézu specifických materiálů ve formě tenkých vrstev s různými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Tyto vrstvy lze použít jako součást mechanických, elektronických, optických nebo například lékařských zařízení. Metoda PECVD využívá nízkoteplotního plazmatu pro modifikaci povrchu pevných látek, které si zachovávají svou kvalitu a objemové vlastnosti. Mezi širokou škálou možných prekurzorů využívaných pro tvorbu tenkých vrstev se ukázaly jako vhodné organokřemičitany. Aktuální vědecká literatura prokazuje, že plazmou syntetizované organokřemičitany představují skupinu materiálů s rozmanitou škálou vědeckých i technických aplikací. Předmětem této diplomové práce je studium produktů nízkoteplotního plazmatu pomocí hmotnostní spektrometrie a jejich vztah k chemii tenkých vrstev.

Cíle práce

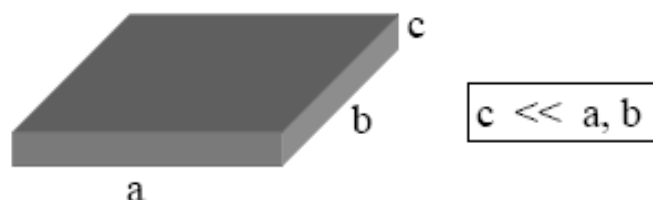
- Literární rešerše z oblasti plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) a hmotnostní spektrometrie.
- Hmotnostní spektra TVS (tetravinylsilanu) plazmatu v závislosti na výkonu výboje a interpretace těchto spekter.
- Podrobná analýza spekter za účelem hledání vztahu mezi produkty plazmatu, depozicí vrstvy a chemií tenké vrstvy.
- Úkol:

„Studené nízkoteplotní plazma na bázi organokřemičitanů umožňuje syntézu specifických materiálů s řízenými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Přesná syntéza materiálu je určena atomárními a molekulárními procesy v plazmatu, které jsou odpovědné za stavbu chemické struktury a výsledného materiálu ve formě tenké vrstvy. Hmotnostní spektrometrie je jednou z metod, která umožňuje charakterizovat a identifikovat produkty plazmatu. Úkolem této práce je podrobně analyzovat hmotnostní spektra za účelem hledání vztahu mezi produkty plazmatu, depozicí vrstvy a chemií tenké vrstvy“.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Tenké vrstvy

Vrstvu lze definovat jako těleso deskovitého tvaru, které má rozměr jedné ze stran podstatně menší než rozměr stran zbývajících. Takto definované těleso (vrstva) je zobrazeno na Obrázek 1.



Obrázek 1 znázornění tenké vrstvy

Za tenkou vrstvu (anglicky „thin film“) považujeme vrstvu mající takovou tloušťku, že při její změně dochází k modifikaci fyzikálních vlastností. Změna těchto vlastností je způsobena rekonstrukcí a relaxací atomů na povrchu vrstvy, kdy dochází ke vzniku struktury odlišné od struktury kompaktního tělesa. Každý materiál má určitou mez tloušťky, kdy začne docházet ke změně fyzikálních vlastností odlišnou, což komplikuje definování pojmu „tenká vrstva“. Obecně však můžeme tvrdit, že rozmezí tloušťky tenkých vrstev se pohybuje řádově od 0,1 nm po přibližně 10 μm [1].

U tenkých vrstev se na povrchu objevují optické jevy, zejména pak snadno pozorovatelné interferenční barvy, díky kterým můžeme tenkou vrstvu rozpoznat od běžné.

Tenké vrstvy v dnešní době nalézají uplatnění v široké škále průmyslových aplikací a technologických využití. Od elektrotechnických součástek přes strojírenství a optiku až po nejrůznější medicínské aplikace.

2.2 Depozice tenkých vrstev

Tvorbu tenkých vrstev můžeme rozdělit podle dvou základních typů depozice na fyzikální a chemickou. U fyzikální depozice dochází k přenesení materiálu od zdroje k substrátu, kdežto u depozice chemické využíváme plynných prekurzorů, které následnými reakcemi tvoří požadovanou vrstvu.

2.2.1 Fyzikální depozice

PVD (z anglického *Physical Vapor Deposition*) je metodou fyzikální depozice z plynné fáze, kdy ze zdroje (například terče) uvolňujeme částice materiálu. Jedná se o jednu z nejrozšířenějších metod. Metoda PVD depozice vrstev je nejčastěji prováděna pomocí magnetronového naprašování, jeho výhodou je vysoká depoziční rychlost a zároveň vysoká kvalita deponované vrstvy. Částice ze zdroje materiálu můžeme uvolňovat například vypařováním, nebo odprašováním. Tvorba vrstvy je realizovaná v případě fyzikální depozice dopadajícími atomy na povrch substrátu, kde postupně utvářejí ostrůvky, které se spojují v souvislou vrstvu. Výhodou fyzikální depozice je dobrá přilnavost vrstvy k substrátu za nízké depoziční teploty. Tento typ depozice však vyžaduje komplikovaný vakuový systém [2].

2.3 Chemická depozice

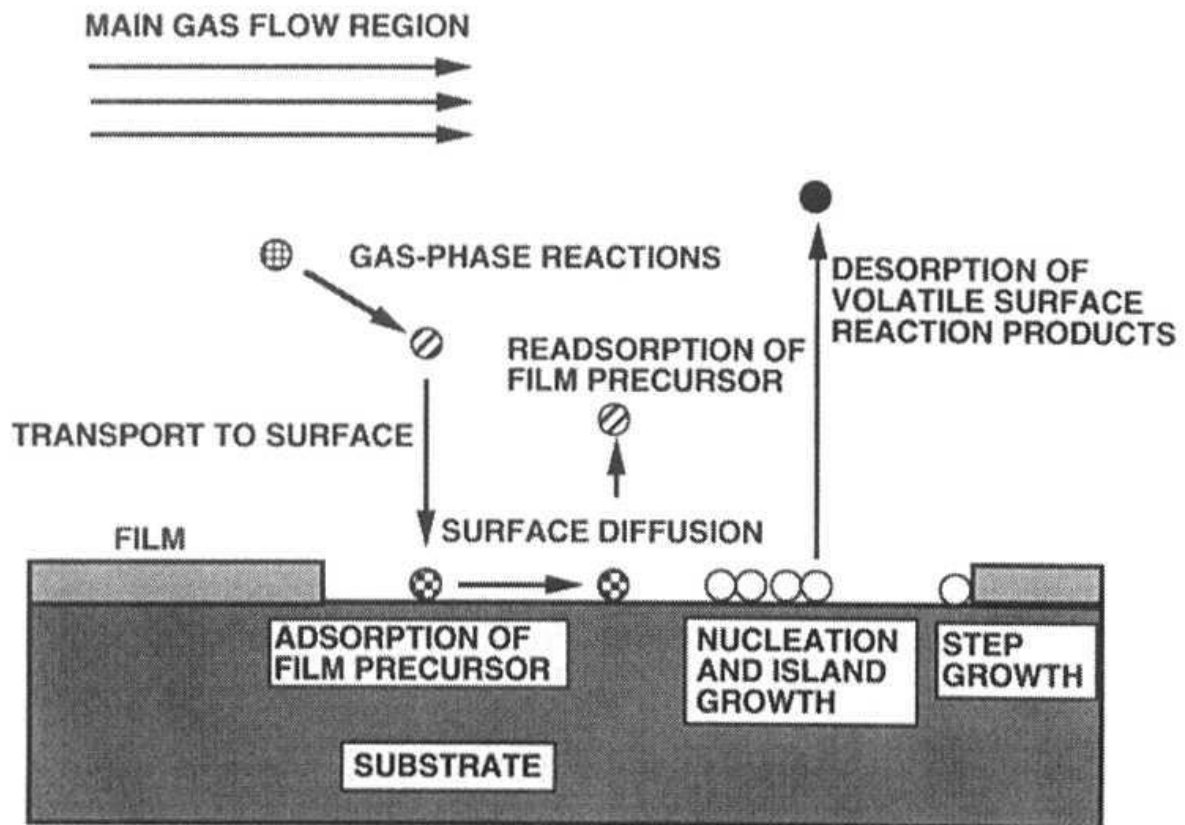
Chemical Vapor deposition (CVD), neboli chemická depozice z plynné fáze, je procesem probíhající za vysoké teploty, kdy dochází k disociaci chemických látek přivedených v reakčním plynu. Reakcemi mezi těkavými plynnými sloučeninami, označovaných jako prekurzory, dochází v reakční komoře k vytvoření stabilní pevné fáze, která je následně v rámci atomárního procesu deponována na substrát. Od fyzikální depozice, založené na přenosu materiálu z kondenzovaných odpařovacích, nebo naprašovacích terčových zdrojů, se odlišuje tím, že CVD nevyžaduje vakuum. Chemická depozice bylo využíváno významně dříve než fyzikální, kdy se využívala pro nanesení ochranného wolframového povlaku na uhlík ve snaze prodloužit životnost žárovek [3].

Vysokoteplotní CVD procesy pro výrobu tenkých vrstev a povlaků nacházejí dnes stále větší uplatnění v různých technologiích, jako jsou např. výroba polovodičových elektronických součástek, dále například výroba ložisek a řezných nástrojů, či při výrobě raketových motorů a dílů jaderných reaktorů. Svoje uplatnění našel proces CVD zejména díky potřebě výroby vysoce kvalitních epitaxních minerálů v křemíkových technologiích v polovodičích, spolu s potřebou nanášení souvislých izolačních a pasivačních vrstev na povrchy kovů. Jedním z dalších důvodů rozšíření metody CVD je např. možnost vyrábět širokou škálu filmů a povlaků z kovů, polovodičů a anorganických i organických sloučenin buď v krystalické, nebo ve sklovité formě s požadovanými vlastnostmi [3].

Významnou výhodou CVD je schopnost řízeně vytvářet vrstvy s různou stechiometrií. Metoda je zároveň dobře kompatibilní s dalšími technologiemi a je vhodná i pro semikontinuální provoz. Nejen z těchto důvodů existuje řada metod založených na různých variantách CVD. Příkladem může být APCVD- *atmospheric pressure CVD*, pracující za atmosférických tlaků, LPCVD- *low pressure CVD* pracující za nízkých tlaků, PECVD- *plasma-enhanced CVD*, neboli plazmová depozice z plynné fáze, LECVD- *laser enhanced chemical vapor deposition*.

Základní kroky vyskytující se v každém procesu chemické depozice z plynné fáze jsou znázorněny na Obrázek 2 a zahrnují:

1. Konvektivní a difúzní transport reaktantů od přívodu plynu do komory (reakční zóny).
2. Chemické reakce v plynné fázi za vzniku nových reaktivních forem a vedlejších produktů.
3. Transport počátečních reaktantů a jejich produktů na povrch substrátu.
4. Adsorpce (chemická a fyzikální) a difuze těchto částic na povrchu substrátu.
5. Heterogenní reakce katalyzované povrchem vedoucí ke tvorbě filmu.
6. Desorpce těkavých vedlejších produktů povrchových reakcí.
7. Konvektivní a difúzní transport vedlejších produktů z reakční zóny.



Obrázek 2 reakční procesy přispívající k tvorbě tenké vrstvy. [3]

Hojně využívané jsou takzvané hybridní metody kombinující chemické CVD a fyzikální PVD procesy. Výhodou této kombinace je například kratší doba pracovního cyklu, či nižší požadavky na pracovní teplotu [3].

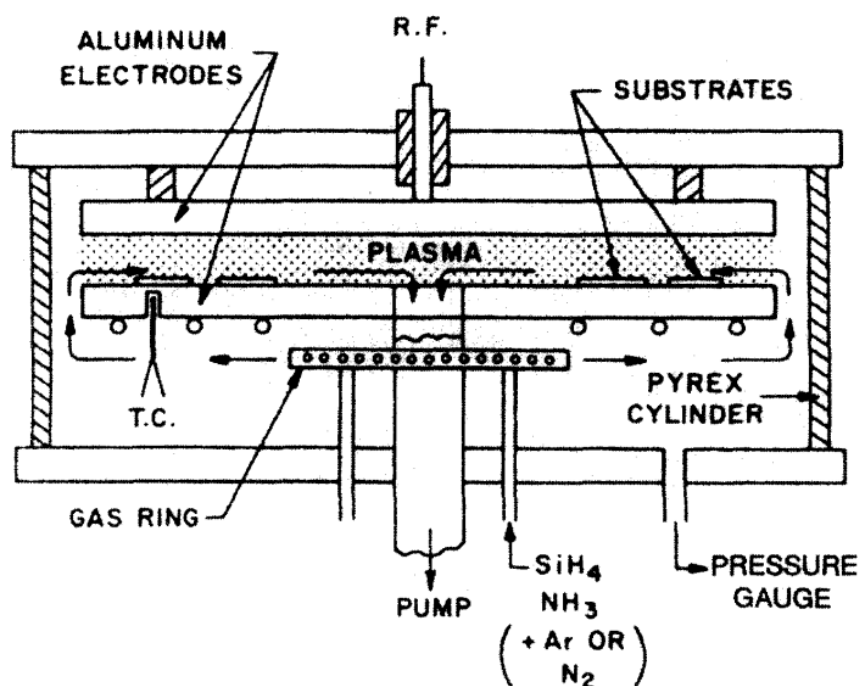
2.4 Plazmochemická depozice z plynné fáze

Plazmochemické metody hrají důležitou roli při vytváření tenkých vrstev, a to především díky nižším procesním teplotám při tvorbě vrstev chemickou syntézou. Nižších procesních teplot u fyzikálně chemických metod depozice můžeme dosáhnout probíhají-li chemické reakce v ionizovaném prostředí plazmatu. Metodou plazmochemické depozice je tak umožněna tvorba vrstev i na teplotně citlivé substráty [4].

Procesy plazmové depozice z plynné fáze se rozlišují na základě zdroje buzení, (např. RF, mikrovlnné) a typu vazby (např. kapacitní a indukční). Těmto deskriptorům odpovídá několik konfigurací PECVD reaktorů. Nejjednoduššími reaktory jsou trubcové nebo tunelové reaktory, které jsou složeny z cívky ovinuté kolem trubice. Většinou se jedná o indukčně vázané, ale pokud se místo nich použijí externí elektrodové desky, mohou být vázané i kapacitně. Plyny procházející trubicí se ionizují a vzájemně reagují, zatímco na vhodně umístěném substrátu se deponují tenké pevné vrstvy. V obou konfiguracích vzniká na stěnách reaktoru symetrický potenciál. Vysokým stěnovým potenciálům se snažíme vyhýbat, abychom minimalizovali rozprašování atomů ze stěn a jejich inkorporaci do vznikající nanášené vrstvy [3].

2.4.1 PECVD

Metoda PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) má mnoho podružných variant konfigurace reaktorů, nejčastěji se však využívají systémy s externí plazmatickou aktivací a systémy, kde k aktivaci deponovaných částic dochází přímo v reaktoru plazmochemickou reakcí v doutnavém výboji. U systému s externí plazmovou aktivací procházejí částice přívodní trubicí s generovaným plazmatem umístěné před reaktorem. V této trubicí dochází k aktivování částic. V případě druhém, tedy u systému s aktivací částic v reaktoru, se využívá paralelních deskových elektrod pro plazmatickou depozici Reibergova typu, který je znázorněn na Obrázek 3. Reaktantové plyny nejprve proudí podél osy komory a pak radiálně směrem ven přes rotující substráty, které jsou umístěny na jedné z desek kondenzátoru s VF vazbou. Tato konfigurace umožňuje relativně rovnoměrné a dobře kontrolovatelné nanášení vrstvy [3].



Obrázek 3 Plazmový reaktor Reinbergova typu [3]

Tyto reaktory se používají v tzv. konvenčních nebo přímých procesech PECVD. V nich jsou reakční a produktové plyny, ředidla, plazma i substráty umístěny do stejného prostoru a vzájemně se v něm ovlivňují. Tyto přímé procesy je třeba odlišit od nepřímých, navazujících nebo vzdálených procesů, při nichž substráty leží mimo zónu generování plazmatu. Hlavní výhodou takových vzdálených reaktorů je snížení počtu možných reakčních cest depozice a leptání [5].

Eliminace vedlejších plynů aktivovaných plazmatem z inkorporace do filmů umožňuje lepší kontrolu stechiometrických poměrů kyslíku, dusíku a vodíku v oxidech, nitridech a oxynitridech křemíku. Ve srovnání s přímým plazmovým zpracováním jsou koncentrace vázaného vodíku v různých amorfních dielektrikách a polovodičích výrazně nižší. To je vysvětleno použitím vzdálených reaktorů při nanášení amorfních tenkovrstvých křemíkových solárních článků a tranzistorů.

2.5 Plazma

Pojem plazma označuje kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování v přítomnosti přiložených elektromagnetických polí. Přestože obsahuje nabitě částice, působí navenek elektricky neutrálně. Plazma je tedy tvořená slabě ionizovanými plyny složenými z elektronů, iontů a neutrálních částic a molekul. S touto definicí již dokážeme zahrnout spektrum od vesmírného k člověkem vytvořenému plazmatu, které můžeme najít ve hvězdách, zemské ionosféře, slunečním větru a koruně, dále například ve vysokotlakých obloucích, rázových trubicích a fúzních reaktorech [6].

Plazma tedy může být nabitým plynem, avšak pouze ve vzdálenostech menších, než je Debyeova délka, která je charakteristickým parametrem pro popis vzdáleností v plazmatu. Nabitě částice v plazmatu interagují kolektivně pouze s částicemi ležícími v oblasti definované Debyeovou délkou. Tato oblast se nazývá Debyeova sféra. Existence plazmatu je pak dána třemi kritérii. Prvním je skutečnost, že fyzický rozměr plazmatu musí být výrazně větší než Debyeova délka. Druhým kritériem je nutnost dostatečně velkého množství elektronů uvnitř Debyeovy sféry, aby mohlo probíhat Debyeovo stínění a kolektivní chování uvnitř této sféry. Třetí kritérium nám říká, že frekvence oscilací plazmatu, respektive charakteristická doba, kdy se mění fyzikální parametry plazmatu, musí být menší než průměrná doba mezi srážkami nabitých a neutrálních částic [7].

2.5.1 Rozdělení plazmatu

Elektrická vodivost plazmatu je jednou z jeho nejvýznamnějších fyzikálních vlastností umožňující řadu technických aplikací. Povaha elektrické vodivosti plazmatu zásadně závisí na jeho stupni ionizace, tedy poměru počtu částic ionizovaných ku celkovému počtu částic. Stupeň ionizace je závislý na teplotě.

Podle stupně ionizace můžeme rozdělit plazma na:

Slabě ionizované – ve srovnání s hustotou neutrálních částic je hustota nabitých částic zanedbatelně malá. Převažují zde srážky nabitých částic s neutrálními molekulami.

Silně ionizované – dominují koncentrace nabitých částic, neutrální molekuly mají zanedbatelnou koncentraci. Převažují vzájemné srážky nabitých částic [8].

2.5.2 Zdroje a typy plazmatu

Plazma můžeme dále dělit podle teploty a elektronové hustoty. Rozdělení podle teploty nám dělí plazma na vysokoteplotní a nízkoteplotní. Za vysokoteplotní plazmu považujeme tehdy, pokud střední energie nabitých částic dosahuje hodnot větších než 100 eV, tedy dosahuje teplot větších než 1 MK. Příkladem může být plazma v experimentech s řízenou termonukleární syntézou. Za nízkoteplotní plazma pak považujeme například plazma ve výbojích a plazmových technologiích.

Vesmírné a laboratorně vytvořené plazma se liší svojí hustotou nabitých částic. Tato hustota se pohybuje od řádově 10^7 do 10^{20} cm^{-3} Mezi těmito extrémy se pohybují doutnavé výboje a oblouky dosahující hustot mezi 10^8 až 10^{14} cm^{-3} [8].

2.6 Chemie tenké vrstvy

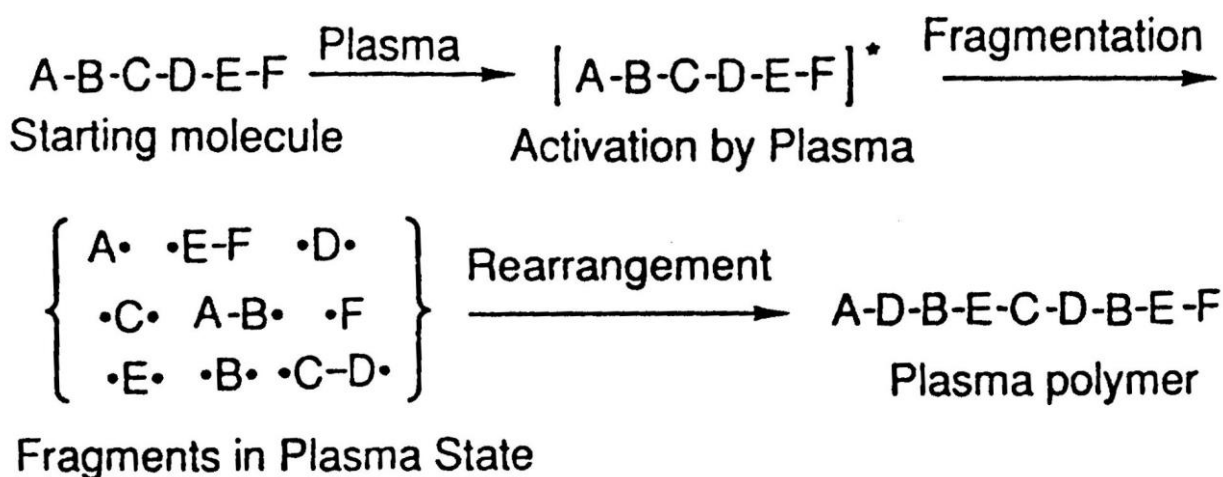
Vlastnosti vrstev nanesených plazmochemickou depozicí z plynné fáze jsou do značné míry ovlivněny depozičními podmínkami v nízkoteplotním plazmatu. Jednotlivé vztahy mezi depozičními podmínkami, vlastnostmi tenké vrstvy a mechanismy jejího růstu jsou stále předmětem výzkumu. Z dosavadního poznání je však zřejmé, že energie nabitých částic ovlivňujících růstový povrch v průběhu depozice má zásadní vliv na vlastnosti a mikrostrukturu tenké vrstvy [9].

2.6.1 Mechanismus plazmové polymerace

Plazmová polymerizace je proces tvorby tenkých vrstev, při kterém se vrstva nanáší přímo na povrch substrátu. Při tomto procesu se z nízkomolekulárních monomerů stávají vysokomolekulární polymery. Plazmová polymerace se od konvenční polymerace výrazně liší produktem polymerace, jeho strukturou, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Je pravděpodobné že do plazmového polymeru může být začleněn kyslík ze zbytkového vzduchu. Plazma je zdrojem energie a iniciátoru, který aktivuje elektrony, ionty a radikály monomeru. Nejvhodnějším je pro tento proces využití nízkoteplotního plazmatu (LTP) [10, 11].

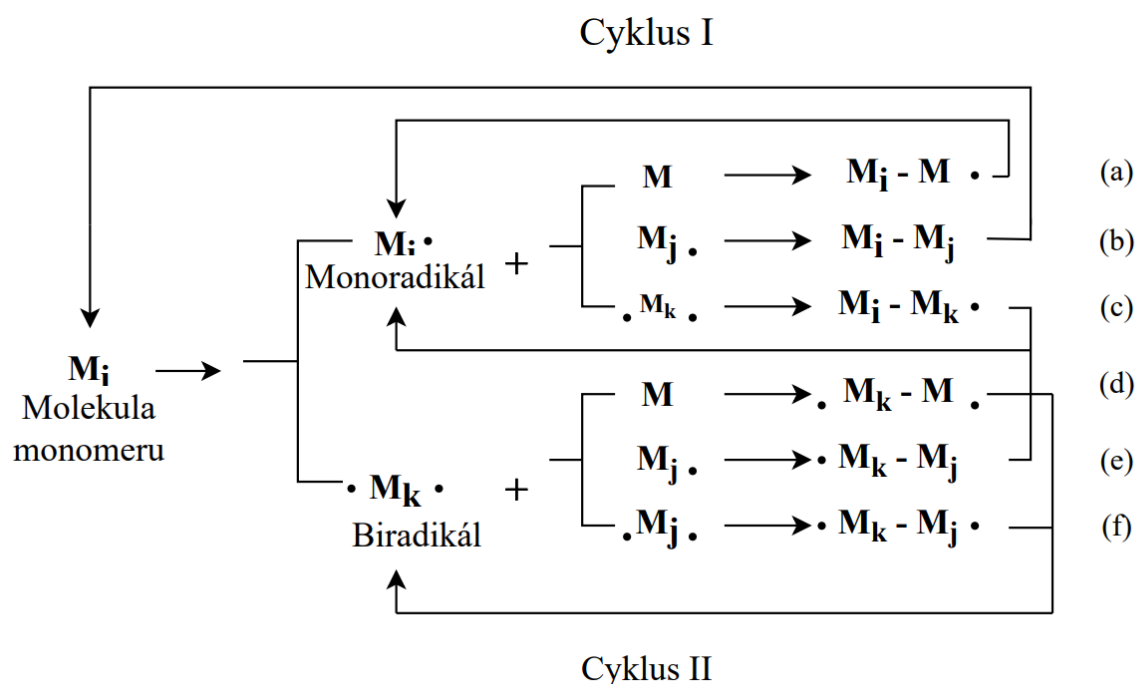
Mechanismus plazmové polymerace realizuje elementární reakce probíhající v plazmatu, kterými jsou fragmentace molekul monomeru, tvorba aktivních míst (radikálů) a rekombinace aktivovaných fragmentů. Při plazmové polymeraci není nutné, aby složky obsahovaly polymerizovatelné vazby, jako jsou dvojná vazba, trojná vazba, nebo cyklická struktura. Propagační reakce při plazmové polymeraci je postupnou reakcí rekombinace mezi biradikály, které vznikají fragmentací výchozích molekul plazmatem. Tento efekt způsobuje diferenciaci pořadí molekul před a po polymeraci [10, 12].

Schéma plazmové polymerace je následující (znázorněno na Obrázek 4).



Obrázek 4 polymerace v plazmatu- schéma [12]

Fragmentace výchozích molekul na menší aktivované částice je závislá na povaze monomeru a parametrech plazmatu. Vznikající plazmové polymery jsou pak závislé na depozičních podmínkách, jako například tlaku v reakční komoře, průtoku monomeru (parciální tlaku), nebo přiváděné energii do komory reaktoru. Samotný průběh procesů plazmové polymerace je dodnes předmětem výzkumu. Je však známo několik modelů, které tyto procesy přibližují. Nejznámější z nich je model Yasudův, který je orientován především na reakce radikálů a neutrálních molekul. To, jak a do jaké míry je ovlivněn růst vrstvy ionty není dodnes zcela objasněno. Jelikož je iontů v reakční komoře řádově méně než radikálů, bylo vybráno reakční schéma (viz Obrázek 5) založené na reakcích radikálů a neutrálních částic. Fragmentace výchozích molekul je založena především na dvou typech reakcí, a to štěpení vazeb (například C-C) a eliminaci vodíku.



Obrázek 5 mechanismus plazmové polymerace- schematické zobrazení [12]

Obečný mechanismus plazmové polymerace je zobrazený na Obrázek 5. Výchozí molekulou je monomer M_i . Ten je disociován srážkou s urychleným elektronem, čímž vznikají mono- bi-, případně vyšší stupně radikálů. Největší četnost však mají monoradikály $M_i \cdot$ společně s biradikály $\cdot M_k \cdot$. Monoradikál $M_i \cdot$ se může dále adovat k neutrální molekule monomeru, čímž vznikne nový radikál $M_i - M \cdot$ zobrazený na Obrázek 5 ve schématu (a). Další možností je, že monoradikál $M_i \cdot$ rekombinuje s druhým monoradikálem $M_j \cdot$ a vytvoří neutrální molekulu $M_i - M_j$ (schéma (b)), nebo rekombinace monoradikálu s biradikálem $\cdot M_k \cdot$ za vzniku nového monoradikálu $M_i - M_k \cdot$ (schéma (c)). Další reakční schéma (d) popisuje Biradikál $\cdot M_k \cdot$ reagující s neutrální molekulou M za vzniku nové bifunkční částice $\cdot M_k - M \cdot$. Rekombinací biradikálu $\cdot M_k \cdot$ s biradikálem $\cdot M_j \cdot$ vzniká nová bifunkční $\cdot M_k - M_j$ částice (viz schéma (f)). Nové neutrální molekuly mohou být plazmatem opět aktivovány za vzniku monofunkčních, či bifunkčních částic, tento proces je zobrazen v cyklu 1. Pokud dochází k další rekombinaci nových monofunkčních a bifunkčních částic za současné tvorby větších molekul, jedná se o cyklus 2.

2.6.2 Organokřemičitany

Plazmově polymerizované organokřemičitany představují skupinu materiálů s rozmanitou škálou vědeckých i technických aplikací. Plazmové polymerní vrstvy nanášené nízkotlakým plazmatem z organokřemičitanových monomerů představují specifickou třídu dielektrických povlaků s kontrolovatelným organicko-anorganickým charakterem a síťováním, které umožňuje optimalizovat jejich dielektrické, optické, mechanické a povrchové vlastnosti. Takto připravené tenké vrstvy je možné využívat jako transparentní ochranné povlaky, nebo optické filtry [13, 14].

Nejčastěji používanými monomery jsou hexamethyldisiloxan (HMDSO), tetraethoxysilan. (TEOS), Tetravinylsilan (TVS) a hexamethyldisilazan (HMDSN), který obsahuje dvě Si – N vazby. Většinou se používají ve směsích se vzácným plynem, jako je argon, a s aktivním plynem, jako je např. O₂ nebo N₂O. Atomární kyslík se vytváří během plazmové fáze a tento kyslík reaguje v plynu a na rozhraní povrchu plazmatu s fragmenty organokřemičitého prekurzoru. Nejčastěji používané organokřemičité prekurzory jsou uvedeny v Tabulka 1 [15].

2.7 Metody hodnocení produktů plazmochemické reakce

Charakterizování produktů plazmochemické reakce lze provádět mnoha metodami, které umožňují studium produktů i struktury tenkých vrstev s vysokou přesností. Často používanými metodami jsou optická emisní spektrometrie, infračervená spektrometrie, Langmuirova sonda nebo hmotnostní spektrometrie. V případě této diplomové práce byla zvolena hmotnostní spektrometrie jako nejvhodnější metoda pro charakterizování produktů.

Tabulka 1 vybrané organokřemičitany a jejich podmínky pro plazmovou polymeraci (12)

Název a zkratka	Zdroj plazmatu	Tlak	Výkon
Hexamethyldisiloxan HMDSO	RF, μ W, LF	10-1 – 102 Pa	3–100 W
Tetraethoxysilan TEOS	RF, μ W,	10-1 – 102 Pa	3–100 W
Tetramethyldisiloxan TMDSO	13,56 MHz, indukční systém	1.3 Pa	25 W
Divinyltetramethyldisiloxan DVTMDSO	13,56 MHz, kapacitně vázaný plazmatický výboj	1–10 Pa	14–200 W
Methyltrimethoxysilan TMOS	13,56 MHz, Paralelní elektrody	14.7 Pa	300 W
Octamethylcyclotetrasiloxan OMCATS	13,56 MHz, kapacitně vázaný plazmatický výboj	1–10 Pa	14–200 W
Bis(Trimethylsilyl)methan BTMMS	13,56 MHz, indukční systém	1.3 Pa	50–150 W
Hexamethyldisilan HMDS	13,56 MHz, indukční systém	1.3 Pa	50–150 W
Tetramethylsilan TMS	13,56 MHz, indukční systém	1.3 Pa	25 W
Tetravinylsilan TVS	13,56 MHz indukční systém	0.1–4.4 Pa	0.05–10 W

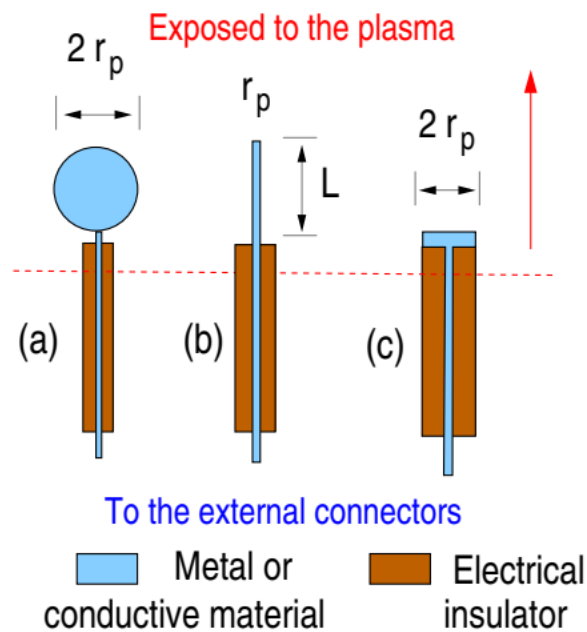
2.7.1 Elektrická Langmuirova sonda

Langmuirovy sondy jsou jednou z mnoha elektrických diagnostických sond, které se dnes využívají. Obecně elektrické sondy měří lokální parametry plazmatu pomocí stacionárních nebo pomalu se měnících elektrických nebo magnetických polí, která emitují nebo sbírají nabitě částice z plazmatu. Tyto měřicí techniky představují aktivní oblast výzkumu a jsou vhodné pro studené plazma s nízkou hustotou, například nízkotlaké elektrické výboje, ionosférické a kosmické plazma [16].

2.7.1.1 Princip metody

Nejjednodušší sběrnou Langmuirovou sondou je kovová elektroda (viz Obrázek 6) s přesně definovanou geometrií (rovinná, válcová nebo kulová). Sonda je vložena do plazmatu a polarizována na potenciál V_p vnějším obvodem. Tím se sonda vychýlí na $V = V_p - V_{sp}$ vzhledem k místnímu potenciálu plazmatu V_{sp} . Pak se sleduje odváděný proud $I_p = I(V_p)$ pro různé potenciály sondy V_p a sleduje se, zda je proud $I_p = I(V_p)$ pro různé potenciály sondy V_p . Z těchto napěťově-proudových charakteristik se vypočítají parametry plazmatu. Za tímto zdánlivě jednoduchým schématem se však skrývají složité teoretické i praktické problémy spojené s procesem sběru náboje z plazmatu. Parametry plazmatu se odvozují z proudu, který se v závislosti na napětí skládá z iontů, elektronů nebo obojího. Přitahované náboje se shromažďují prostřednictvím elektrického pole mezi objemovým plazmatem a kovovým povrchem sondy. Tento neurčitý prostorový potenciálový profil se v plazmatu rozprostírá na

vzdálenostech v řádu několika Debyeových délek a označuje se jako plášť plazmatu. Kromě toho se toto lokální elektrické pole může měnit v závislosti na velikosti proudu [16].



Obrázek 6 Langmuirova sonda s (a) kulovou, (b) válcovou, (c) rovinnou geometrií [16]

2.7.2 Optická emisní spektrometrie

2.7.2.1 Princip metody

Optická emisní spektrometrie je založena na využití elektrické energie ve formě jiskry generované mezi elektrodou a kovovým vzorkem, čímž jsou odpařené atomy uvedeny do vysoko energetického stavu v plazmatu. Tyto excitované atomy a ionty ve výbojovém plazmatu vytvářejí unikátní emisní spektrum specifické pro každý prvek. Jeden prvek tak vytváří řadu charakteristických emisních spektrálních čar. Proto lze říci, že světlo generované výbojem je souborem spektrálních čar generovaných přítomnými prvky ve vzorku. Toto světlo se rozdělí difrakční mřížkou, aby se získalo emisní spektrum cílových prvků. Intenzita každého emisního spektra závisí na koncentraci prvku ve vzorku. Jako detektor se využívá fotonásobič, který měří extrahovaná spektra a jejich intenzitu, čímž je možné provést kvalitativní i kvantitativní analýzu prvků [17].

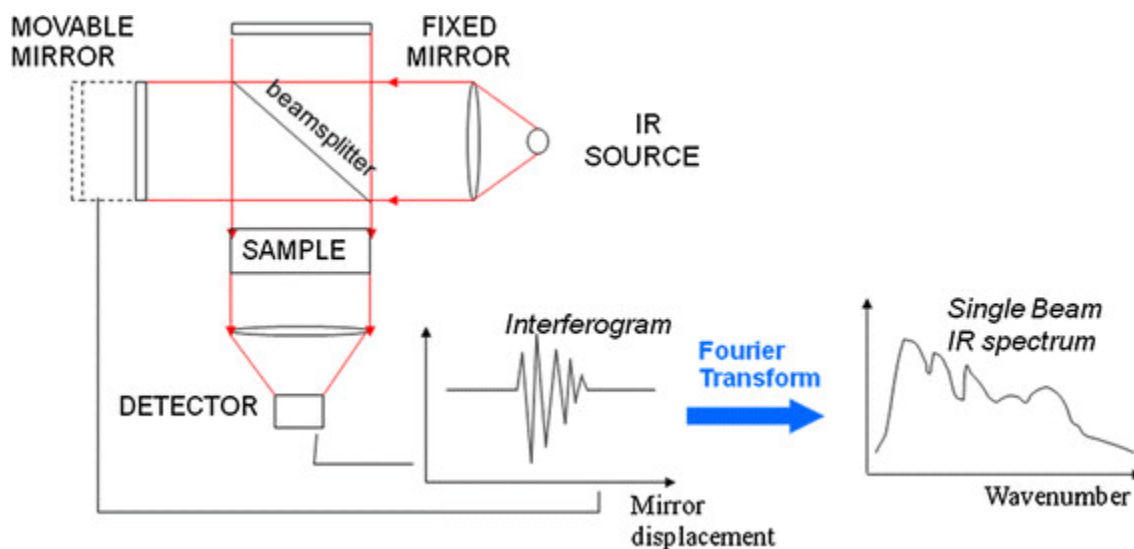
2.7.3 Infračervená spektrometrie

Infračervená oblast spektra se obvykle dělí na tři části, na blízkou infračervenou oblast (NIR) od viditelných vlnových délek do 2,5 μm , střední infračervenou oblast od 2,5 μm do 25 μm a vzdálenou infračervenou oblast (FIR) nad 25 μm . Většina základních molekulových vibrací se vyskytuje ve střední IR oblasti [18].

IR absorpční spektroskopie využívá různé zdroje infračerveného záření. Na jedné straně IR diodové lasery a na druhé straně snadno ovladatelné infračervené spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR). Nevýhodou IR diod jsou kromě jejich vysoké ceny také často se vyskytující obtíže při interpretaci přeplněných spekter. Další nevýhodou je nutnost výměny laserové diody při pokrytí jakékoliv jiné oblasti vlnových délek (jiné složky plazmatu). FTIR spektrometry jsou často využívanou metodou charakterizace materiálů a používají se k získání informací o chemickém složení vzorku. Výhodou metody FTIR je pozorovatelná šířka pásma ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) [19].

2.7.3.1 Princip metody

Infračervená spektroskopie funguje na principu absorpce molekuly specifické infračervené záření, které je charakteristické pro jejich strukturu. Při teplotách nad absolutní nulou jsou všechny atomy v molekulách ve vzájemné spojitě vibraci. IČ spektrum vzorku se zaznamená průchodem svazku IČ záření vzorkem. Pokud se frekvence určité vibrace rovná vlnové délce IR záření namířeného na molekulu, molekula záření absorbuje. Zkoumání prošlého světla odhalí, kolik energie bylo absorbováno při dané frekvenci nebo vlnové délce. Na Obrázek 7 můžeme vidět schematické uspořádání spektrometru. Zkoumaný vzorek je ozařován polychromatickým zářením ze zdroje. Odražené paprsky se setkávají v polopropustném děliči, kde jsou interferencí zesíleny právě ty paprsky, které jsou ve fázi. Vlnovou délku zesíleného záření je možno měnit pomocí pohyblivého zrcadla. K maximální intenzitě signálu dochází, pokud je vzdálenost mezi děličem paprsků a pohyblivým zrcadlem stejná, jako vzdálenost mezi děličem paprsků a zrcadlem nepohyblivým. Měřením na IR spektrometru získáváme interferogram obsahující informaci o infračerveném absorpčním spektru. Matematickou úpravou pomocí Fourierovy transformace dostáváme infračervené spektrum [18].



Obrázek 7 schéma FTIR spektrometru [20]

2.7.4 Hmotnostní spektrometrie pro hodnocení produktu plazmatu

Hmotnostní spektrometrie je metodou umožňující analýzu atomů a molekul za účelem stanovení jejich molekulové hmotnosti. Tyto informace o hmotnosti jsou nezbytné pro identifikace těchto molekul. Tato metoda je založena na přeměně neutrálních molekul analytu na ionty. V praxi se na molekuly, které nás zajímají, tj. na analyt, umístí náboj a poté se měří, jak trajektorie vzniklých iontů reagují ve vakuu na různé kombinace elektrických a magnetických polí. U malých a jednoduchých molekul se ionizace provádí snadno setkáním neutrálních molekul s elektrony, fotony nebo jinými ionty v plynné fázi. Hmotnostní spektrometr může být také nainstalována in-situ, díky čemuž můžeme pozorovat molekuly přítomné v depoziční komoře a stanovit, jak depoziční podmínky, zejména pak intenzita plazmatického výboje, ovlivňují velikost a četnost vznikajících molekulárních fragmentů [21].

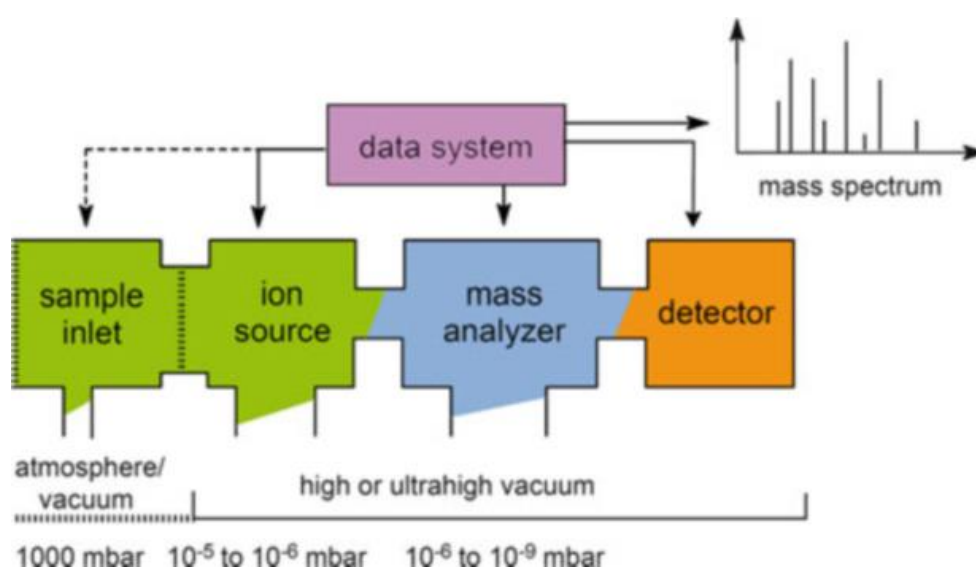
2.8 Hmotnostní spektrometrie

Základním principem hmotnostní spektrometrie (MS) je generování iontů z anorganických nebo organických sloučenin jakoukoli vhodnou metodou, separace těchto iontů podle poměru hmotnosti a náboje (m/z) a jejich kvalitativní a kvantitativní detekce podle příslušných m/z a množství. Analyt může být ionizován tepelným, elektrickým polem nebo dopadem elektronů, iontů nebo fotonů. Ionty mohou být jednotlivé ionizované atomy, klastry, molekuly nebo jejich fragmenty. Separace iontů se provádí statickými nebo dynamickými elektrickými nebo magnetickými poli. Ačkoli tato definice hmotnostní spektrometrie pochází z roku 1968, kdy byla hmotnostní spektrometrie zcela novou metodou, je stále platná. Mělo by však být provedeno několik doplnění. Zaprvé, ionizaci vzorku lze provádět nejen elektrony, ale také (atomovými) ionty nebo fotony, energetickými neutrálními atomy, elektronicky excitovanými atomy, masivními klastrovými ionty, a dokonce lze k ionizaci použít i elektrostaticky nabitě mikrokapičky. Zadruhé, jak s velkým úspěchem prokázal analyzátor doby letu, lze separaci

iontů podle m/z provádět i v oblastech bez pole za předpokladu, že ionty mají na vstupu do dráhy letu dobře definovanou kinetickou energii [22, 23].

2.8.1 Princip hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometr se skládá z ionizačního zdroje, hmotnostního analyzátoru a detektoru. Všechny jmenované součásti spektrometru pracují v podmínkách vysokého vakua. Při bližším pohledu na přední část takového zařízení lze oddělit kroky na zavedení vzorku, odpaření a postupné ionizace, respektive desorpce/ionizace, ale ne vždy je triviální identifikovat každý z těchto kroků jako jasně oddělitelný od sebe. Od 90. let 20. století jsou hmotnostní spektrometry provozovány pod celkovou kontrolou výpočetního zařízení, tedy počítače. Ten je také velmi důležitý pro sběr dat, přizpůsobení spektrálních grafů a hloubkovou analýzu a vyhodnocení dat [23].



Obrázek 8 schéma uspořádání hmotnostního spektrometru [23]

2.8.1.1 Ionizační zdroj

Ionizační zdroj je mechanickým zařízením umožňující ionizaci. Pro generaci iontů existují různé metody, jako například protonizace (kladné ionty), kationizace (kladné ionty), nebo deprotonizace (záporné ionty), dále přenos nabitých molekul do plynné fáze (které generují kladné a záporné ionty), vyražení elektronů (kladné ionty) a zachycení elektronů (pro generování záporných iontů). Za vhodných experimentálních podmínek lze dosáhnout produkce neporušených molekulových iontů s minimální fragmentací, známou jako měkká ionizační metoda. Ionizační zdroj hraje v hmotnostní spektroskopii zásadní roli [24].

2.8.1.1.1 Elektronová ionizace (EI)

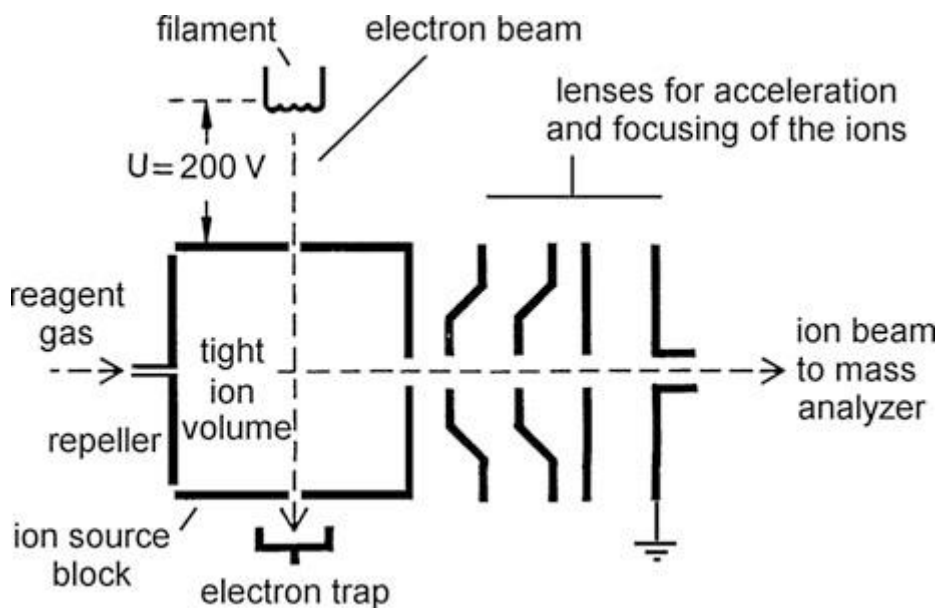
Při EI musí být molekuly analytu v plynné fázi, aby umožnily účinnou interakci s energetickými elektrony, které ve vakuu produkuje nažhavené vlákno (podobně jako u Edisonovy žárovky). Elektrony produkované iontovým zdrojem mají obvykle kinetickou energii kolem 70 eV. Pokud je molekulou absorbováno pouze 10-12 eV této energie, uvede se molekula do stavu, kdy má takovou energii, která převyšuje její ionizační potenciál, což vede k vyražení elektronu

z její struktury. Tím se molekula dostane do ionizovaného stavu s kladným nábojem. Může jí však stále zbývat přebytečná energie, kterou může rozptýlit. Jedním ze způsobů, jak toho může dosáhnout, je fragmentace chemických vazeb za vzniku stabilnějšího iontu. Se znalostí organické a fyzikální chemie je možné prostřednictvím těchto fragmentačních procesů odvodit informace o struktuře molekulární sloučeniny. EI se nejčastěji využívá pro těkavé sloučeniny s nízkou molekulární hmotností. Často jsou do ionizačního zdroje přiváděny ze systému plynové chromatografie (GC) nebo jsou odpařovány zahříváním pevného vzorku in-situ v ionizační komoře [25].

2.8.1.1.2 Chemická ionizace (CI)

Při chemické ionizaci vznikají nové ionizované částice při interakci plynných molekul s ionty, tedy chemická ionizace je založena na reakcích iont-molekula. Chemická ionizace může zahrnovat přenos elektronu, protonu nebo jiných iontů mezi reaktanty, tedy mezi neutrálním analytem M a ionty činidla generovanými z plynného činidla. V chemické ionizaci se ke generování iontů analytu používají bimolekulární procesy. Výskyt bimolekulárních reakcí vyžaduje dostatečně velký počet srážek iontů s molekulami během doby setrvání reaktantů v iontovém zdroji. Toho se dosáhne výrazným zvýšením parciálního tlaku reagenčního plynu. Za předpokladu přiměřených průřezů srážek a doby setrvání v iontovém zdroji v řádu mikrosekund projde molekula 30-70 srážkami při tlaku v iontovém zdroji přibližně $2,5 \times 10^2$ Pa (2,5 mbar), 10^3 - 10^4 násobný přebytek reagenčního plynu také účinně chrání molekuly analytu před přímou ionizací primárními elektrony, což je předpokladem pro to, aby bylo možné potlačení elektronové ionizace analytu [26, 27].

Iontové zdroje CI vykazují velkou podobnost s iontovými zdroji EI. Některé iontové zdroje EI lze ve skutečnosti během několika sekund přepnout na provoz CI, to znamená, že jsou konstruovány jako kombinované iontové zdroje EI/CI. Taková změna vyžaduje, aby byl EI iontový zdroj upraven podle potřeb udržení poměrně vysokého tlaku reagenčního plynu (asi 10^2 Pa), aniž by došlo k příliš velkému úniku do pouzdra iontového zdroje. Toho se dosáhne tak, že se do objemu iontového zdroje axiálně vloží nějaká vnitřní stěna, např. malý válec, a ponechají se pouze úzké vstupy a výstupy ionizujících primárních elektronů, vstupy pro vzorek a vystupující svazek iontů. Porty pro referenční vstup, například plynový chromatograf (GC) a sondu s přímým zavedením (DIP) musí být během provozu těsně spojeny s příslušným vstupním systémem, např. prázdný DIP je vložen i tehdy, když jiný vstup ve skutečnosti zajišťuje tok vzorku do iontového objemu. Plynné činidlo se zavádí přímo do iontového objemu, aby byl zajištěn maximální tlak uvnitř při minimálních ztrátách v tělese iontového zdroje (Obrázek 9). Během provozu CI se tlak v pouzdře iontového zdroje obvykle zvýší 20–50krát (5×10^{-4} – 10^{-3} Pa) ve srovnání s tlakem pozadí přístroje. Proto je pro udržení stabilního provozu v režimu CI nutná dostatečná rychlost čerpání ($200 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ nebo vyšší). Energie primárních elektronů se přednostně nastavuje na přibližně 200 eV, protože elektrony s nižší energií obtížně pronikají do reagenčního plynu [23].



Obrázek 9 Schéma chemického ionizačního zdroje [23]

2.8.1.2 Hmotnostní analyzátory

Hmotnostní analyzátor je komponentou hmotnostního spektrometru, která přijímá ionizované částice a rozděljuje je na základě poměru náboje a hmotnosti a přenáší je do detektoru, kde jsou detekovány a později převedeny na digitální výstup. Existuje pět základních typů hmotnostních analyzátorů, které lze použít pro separaci iontů v hmotnostní spektrometrii:

1. Kvadrupólový hmotnostní analyzátor.
2. Hmotnostní analyzátor s měřením času letu.
3. Magnetický/elektrostatický hmotnostní analyzátor s dvojitým sektorem.
4. Kvadrupólové hmotnostní analyzátory s iontovou pastí.
5. Iontová cyklotronová rezonance.

U kvadrupólového hmotnostního analyzátoru vstupují ionty do prostoru mezi elektrodami jedním z konců. Po vstupu do kvadrupólu na ionty působí elektrické pole v dutině způsobené elektrodami. Elektrické pole způsobuje to, že ionty určitých hodnot m/z obíhají po spirálovité trajektorii. S rostoucím napětím na rádiové frekvenci se oběžné dráhy iontů s těžšími hmotnostmi více stabilizují a ionty s lehčími hmotnostmi se stabilizují méně, což způsobuje jejich srážky se stěnou a eliminuje možnost jejich cesty k detektoru a následné detekce detektorem.

Analyzátory TOF oddělují ionty podle doby, za kterou částice proletí analyzátozem bez použití elektrického nebo magnetického pole. V jistém slova smyslu se TOF podobá chromatografii, až na to, že zde není žádná stacionární/mobilní fáze, ale separace je založena na kinetické energii a rychlosti iontů [28].

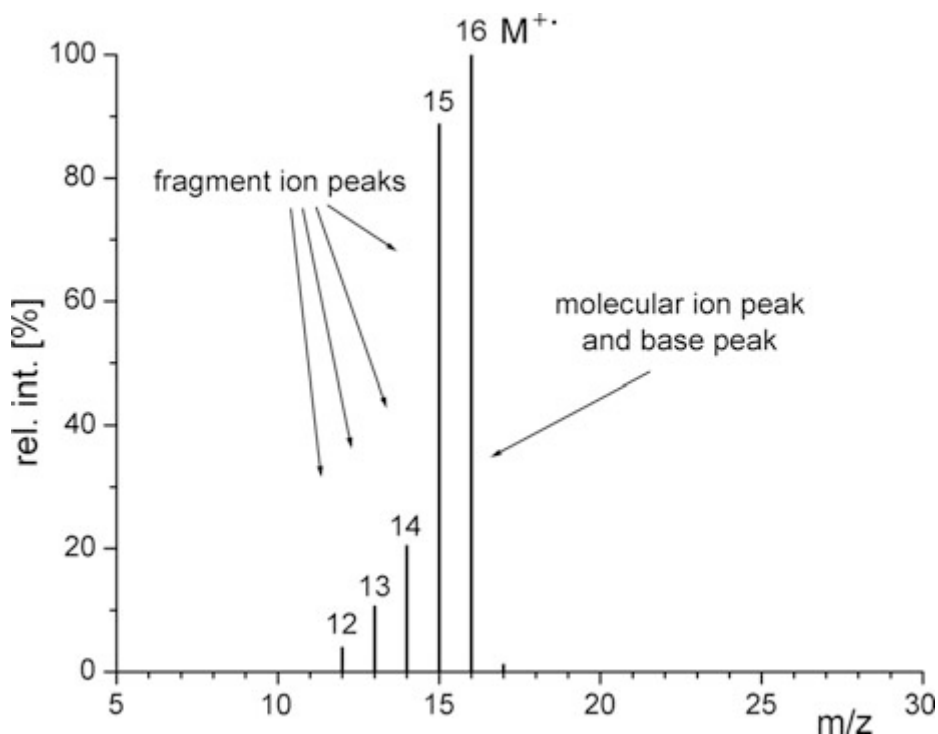
2.8.1.3 Detektor

Nejjednodušším detektorem je Faradayova klec, jedná se o elektrodu alokovanou do Faradayovy klece tím způsobem, aby vyzářené sekundární elektrony nebo odražené ionty nemohly uniknout z klece. Elektrický proud tekoucí od této elektrody vede při průchodu rezistorem s vysokou impedancí k napětí. Faradayova klec se stále používají k měření poměrů abundance s nejvyšší přesností v hmotnostní spektrometrii s poměrem izotopů (IR-MS). V historii se používala jako detektor i fotografická deska jako standardní detekční systém. S nástupem skenovacích hmotnostních spektrometrů začaly převládat sekundární elektronové multiplikátory (SEM). Ty jsou založeny na emisi sekundárních elektronů z povrchů při dopadu energetických iontů. Detektory počítající ionty se nepoužívají v přístrojích FT-ICR a Orbitrap, kde se používá detekce proudu obrazu.

2.8.2 Charakterizace a interpretace hmotnostních spekter

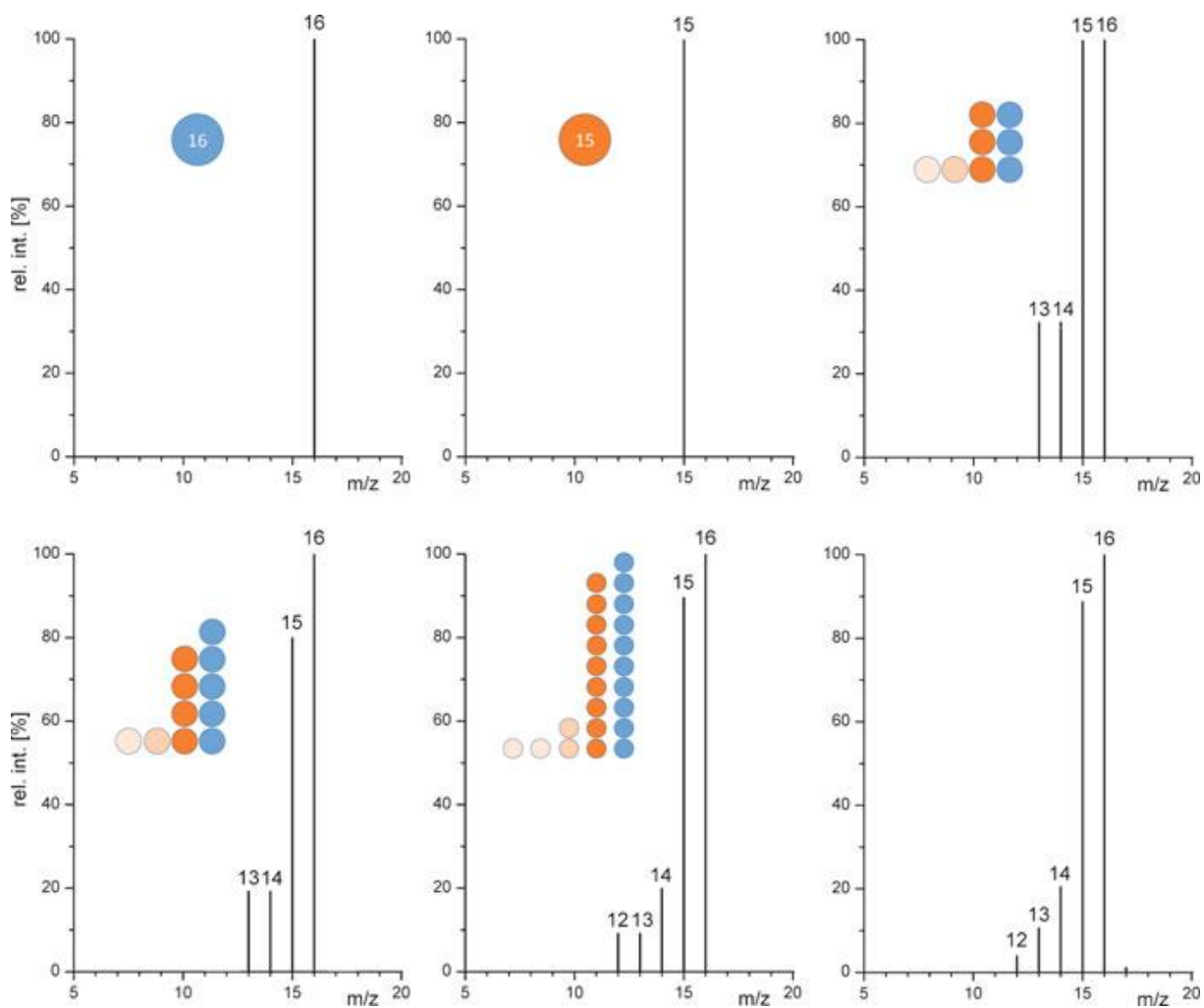
Hmotnostní spektrum je dvojrozměrné zobrazení intenzity signálu příslušného fragmentu v závislosti na poměru m/z (hmotnost/náboj). Poloha píku, jak se signálům obvykle říká, odráží m/z iontu, který byl vytvořen z analytu v iontovém zdroji. Intenzita tohoto píku koreluje s množstvím tohoto iontu. Většinou je pík s nejvyšší m/z výsledkem detekce neporušené ionizované molekuly, molekulového iontu, M^+ . Pík molekulárního iontu je obvykle doprovázen několika píky při nižších m/z způsobenými fragmentací molekulárního iontu za vzniku fragmentových iontů. Proto lze příslušné píky v hmotnostním spektru označit jako píky fragmentových iontů. Nejintenzivnější pík hmotnostního spektra se nazývá základní pík. Ve většině interpretací dat hmotnostních spekter je intenzita základního píku normalizována na 100 % relativní intenzity. To do značné míry napomáhá snadnějšímu porovnávání hmotnostních spekter. Normalizaci lze provést díky tomu, že relativní intenzity jsou v podstatě nezávislé na absolutních abundancích iontů zaznamenaných detektorem [23].

V hmotnostním spektru určitého uhlovodíku s elektronovou ionizací odpovídá molekulární iontový pík a základní pík spektra stejnému iontovému druhu při m/z 16 (viz. Obrázek 10). Píky fragmentových iontů při m/z 12-15 jsou vzdáleny $\Delta(m/z)=1$. Je zřejmé, že molekulární ion M^+ fragmentuje ztrátou H^+ , což je jediná možnost, jak vysvětlit pík při m/z 15, a to ztrátou neutrální látky o hmotnosti 1 hmotnostní jednotky (u). V souladu s tím by píky při nižších m/z mohly vzniknout ztrátou molekuly H_2 (2 u) atd. Je poměrně zřejmé, že toto spektrum odpovídá molekule methanu, CH_4 , která vykazuje pík molekulového iontu při m/z 16, protože atomová hmotnost uhlíku je 12 u a vodíku 1 u, a proto $12\text{ u} + 4 \times 1\text{ u} = 16\text{ u}$. Odstraněním jednoho elektronu z neutrální molekuly 16 u vzniká nabitý radikálový ion, který je hmotnostním spektrometrem detekován při m/z 16. Většina hmotnostních spekter samozřejmě není tak jednoduchá, tento příklad byl však vybrán pro názorné vysvětlení [23].



Obrázek 10 Hmotnostní spektrum uhlovodíku [23]

Je důležité si uvědomit, že jedna molekula může poskytnout pouze jeden ion o jedné hodnotě m/z . Tento ion může odrážet buď celou molekulu, nebo některý z jejích fragmentových iontů. K vytvoření hmotnostního spektra zobrazujícího signály o různých m/z , kde každému z nich lze přiřadit příslušnou relativní intenzitu. Pro vytvoření spektra je zapotřebí statistiky tisíců iontových formací a disociací. Pro pochopení si stačí představit jedinou molekulu methanu, která se ionizuje a detekuje jako molekulární ion. To by vedlo ke spektru vykazujícímu jedinou čáru při m/z 16, jejíž intenzita by neměla žádný význam (Obrázek 11a). Alternativně by molekulární ion mohl fragmentovat za vzniku jediného iontu CH_3^+ při m/z 15. V takovémto případě by spektrum opět ukazovalo pouze jednu čáru. Ve skutečnosti by nám takové spektrum nemohlo říci, zda je pík způsoben molekulárním nebo fragmentovým iontem. Osm iontů by mohlo vést ke spektru, kde každému iontu odpovídá 33,3 % relativní intenzity (jako na Obrázek 11c), i když by bylo možné i jiné rozložení. Jedenáct iontů by mohlo škálovat intenzitu po 20 % krocích, zatímco 23 iontů by mohlo vést ke spektru s 10 %. Je zřejmé, že spektrum se stupni intenzity s přesností 0,1 % musí být založeno na tisících iontů (Obrázek 11f) [23].



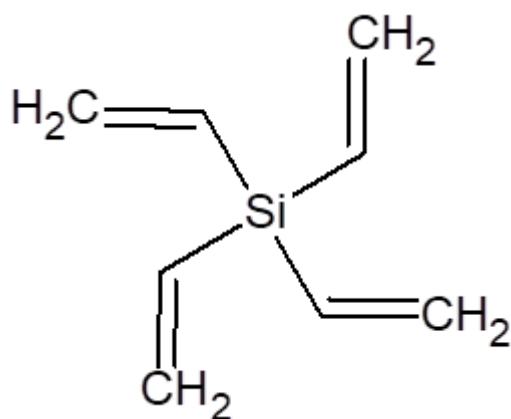
Obrázek 11 Statistická povaha hmotnostních spekter [23]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

Jako prekurzor pro depozici byl použit organokřemičitan Tetravinylsilan (TVS) od společnosti Sigma-Aldrich. Struktura molekuly TVS je zobrazena na Obrázek 12.

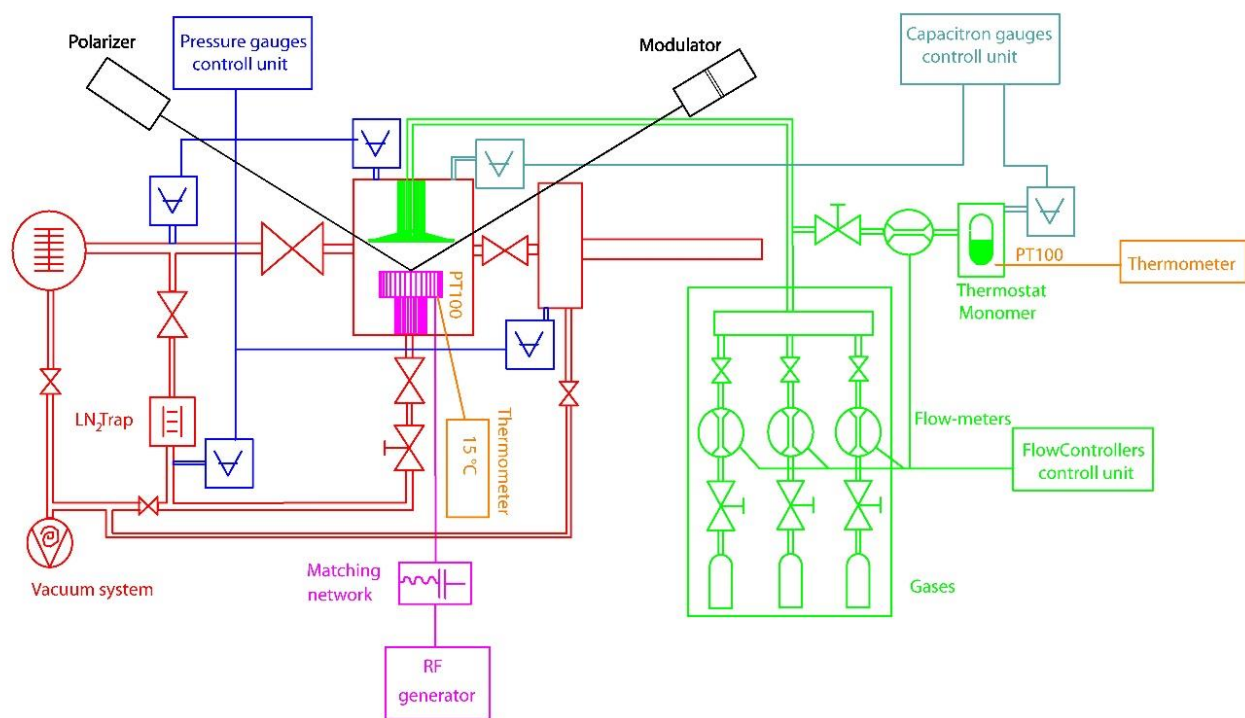
$C_8H_{12}Si$ Molekulová hmotnost: 136,27 g/mol



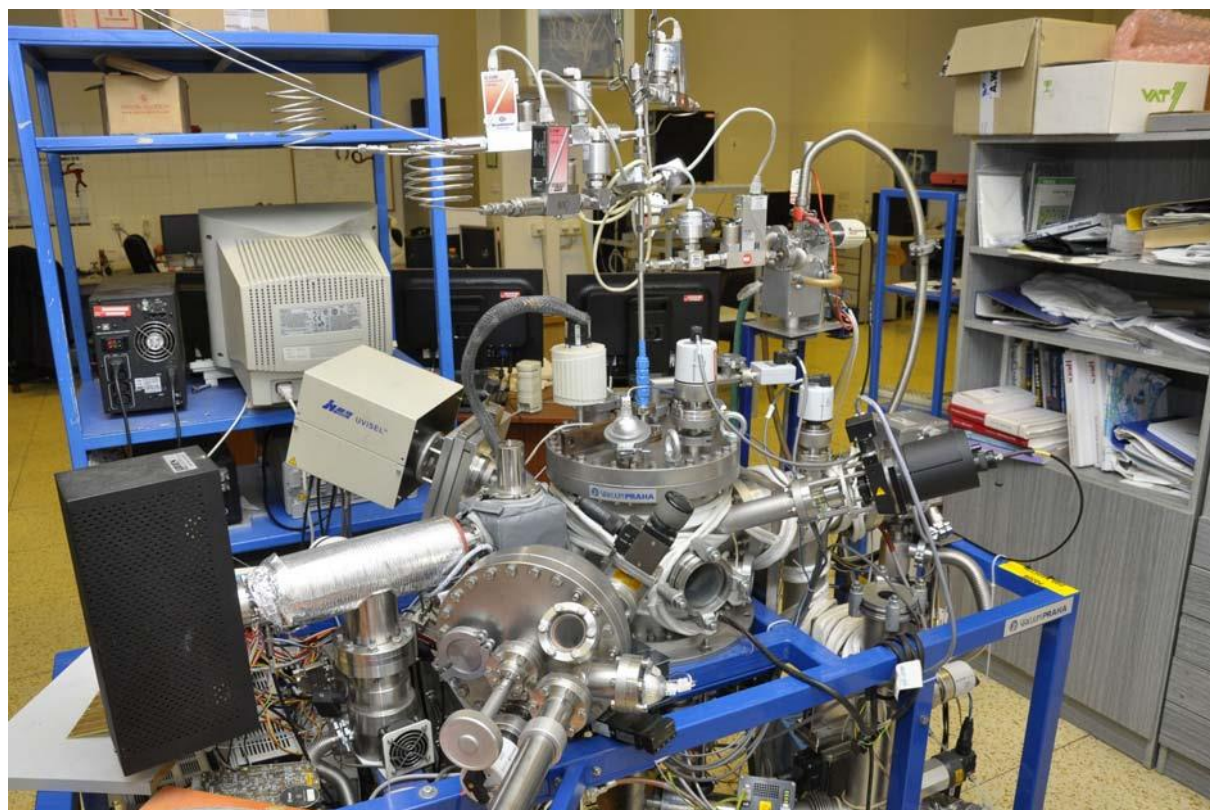
Obrázek 12 struktura Tetravinylsilanu

3.2 Depoziční aparatura

Depoziční zařízení A3 s kapacitně vázaným plazmatem je vakuovým systémem umožňující plazmochemickou depozici z plynné fáze při tlaku v řádu 10^{-6} Pa. Aparatura je zobrazena na obrázku Obrázek 14 ve schematickém zobrazení na Obrázek 13. Hlavní součást zařízení je tvořena cylindrickou komorou reaktoru o průměru 25 cm. Samotný plazmový reaktor se skládá ze dvou planparalelních elektrod o průměru 114 mm, přičemž prostřednictvím horní uzemněné elektrody jsou do komory přiváděny pracovní plyny. Pracovními plyny jsou Argon a kyslík třídy čistoty 99,999 % (Linde Technoplyn a.s.). Spodní, pracovní otočná elektroda je napájena a může být osazena až šesti vzorky. Na pracovní elektrodu je přiváděn radiofrekvenční výkon o frekvenci 13,56 MHz. Vzorky jsou upevňovány do tzv. lodiček a do reaktoru jsou umístěny pomocí magnetického manipulátoru, který propojuje cylindrickou komoru s boční, (tzv. „load-lock“) komorou pro vkládání vzorků. Tato boční oddělená komora se separátním čerpacím systémem zamezuje možnou kontaminaci depozičního systému atmosférickými plyny a urychluje vyčerpání systému na požadovaný tlak k dosažení základního vakua. V celém zařízení je udržováno vakuum pomocí turbomolekulární vývěvy a rotační pumpy.



Obrázek 13 depoziční aparatura A3- schéma



Obrázek 14 depoziční aparatura A3

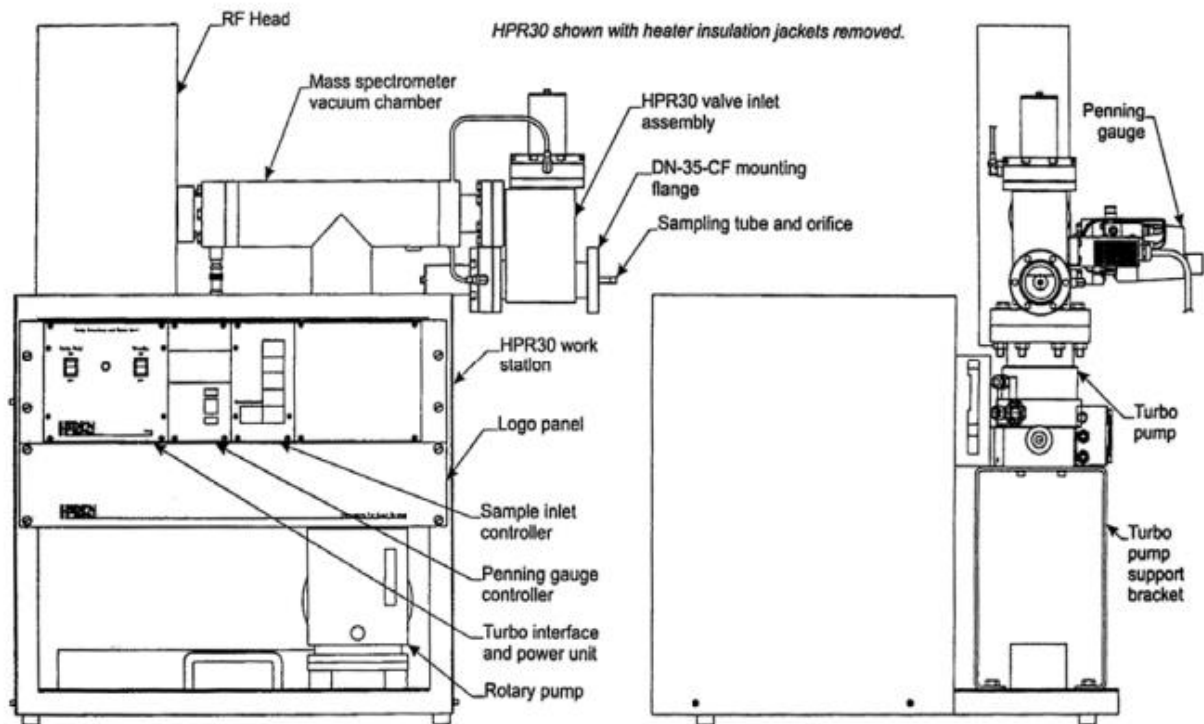
K depoziční aparatuře je připojen hmotnostní spektrometr umožňující analyzovat reakční produkty během depozice a současně slouží k hodnocení čistoty systému. Pro hodnocení růstu a optických vlastností deponovaných vrstev je systém opatřen fázově modulovaným spektroskopickým elipsomentrem připojeným k aparatuře in-situ.

3.2.1 Hmotnostní spektrometr

Plazmový reaktor byl připojen k analyzátoru procesních a zbytkových plynů HPR-30 (Hiden Analytical). Odběrová trubice s otvorem na začátku je namontována kolmo k ose kruhových elektrod, mezi nimiž hoří výboj a je umístěna 25 cm od této osy v polovině vzdálenosti mezi elektrodami. Pro tuto studii byl zvolen otvor o průměru 0,20 mm, který umožňuje použití maximálního procesního tlaku 50 mTorr v plazmovém reaktoru HPR – 30 zahrnuje trojitý filtrační kvadrupólový systém HAL 511/3 F s ionizátorem s nárazem elektronů a duální Faradayův a Channeltronův detektor s násobičem. Iontový zdroj se skládá ze dvou oxidů potažených iridiovými vlákny a je instalován uvnitř v komoře spektrometru. Komora je před použitím odplyněna a analyzována změřením hmotnostních spekter. Ionizátor pracuje na principu ionizace nárazem elektronů (EI) a generuje ionty z neutrálních částic vstupujících do spektrometru. Kladně nabití ionty jsou extrahovány pro hmotnostní analýzu. Hodnota energie elektronů pro ionizaci je nastavitelná v rozmezí od 4 do 150 eV, ale výchozí hodnota pro měření je 70 eV. Ionizátor je připojen k hmotnostnímu analyzátoru 3 F, což je trojitý kvadrupól. Tento analyzátor obsahuje dva sekundární filtry řízené polem pouze s radiofrekvenční složkou. Jeden sekundární filtr je před primárním filtrem a druhý sekundární filtr je za primárním filtrem. Toto seskupení filtrů poskytuje výhodu přesného řízení kvadrupólového pole na vstupu a výstupu, což umožňuje zvýšit citlivost pro ionty o vyšší molekulové hmotnosti a zvýšit citlivost při abundanci. Použití technologie 3 F rovněž zvyšuje dlouhodobou stabilitu analyzátoru. Systém je schopen analyzovat ionty od 0,4 do 510 amu (atomová hmotnostní jednotka) s minimálním krokem 0,01. V této práci byl použit sekundární elektronový násobič typu jednokanálového elektronového násobiče s maximálním pracovním tlakem 5×10^{-6} Torr z důvodu jeho vyšší citlivosti než má Faradayův detektor. Software MASsoft umožňuje rychlý sběr dat a řízení hmotnostního spektrometru Hidenova kvadrupólu. Sada ohřívače HPR-30 UHV Manifold bakeout umožňuje evakuaci hmotnostního spektrometru na tlak nižší než 1×10^{-10} Torr. Sestava dvojitého elektropneumatického vstupního ventilu umožňuje získat hmotnostní spektra pozadí komory spektrometru, pozadí plazmového reaktoru, a procesního plynu v plazmovém reaktoru.

3.2.2 Součásti hmotnostního spektrometru

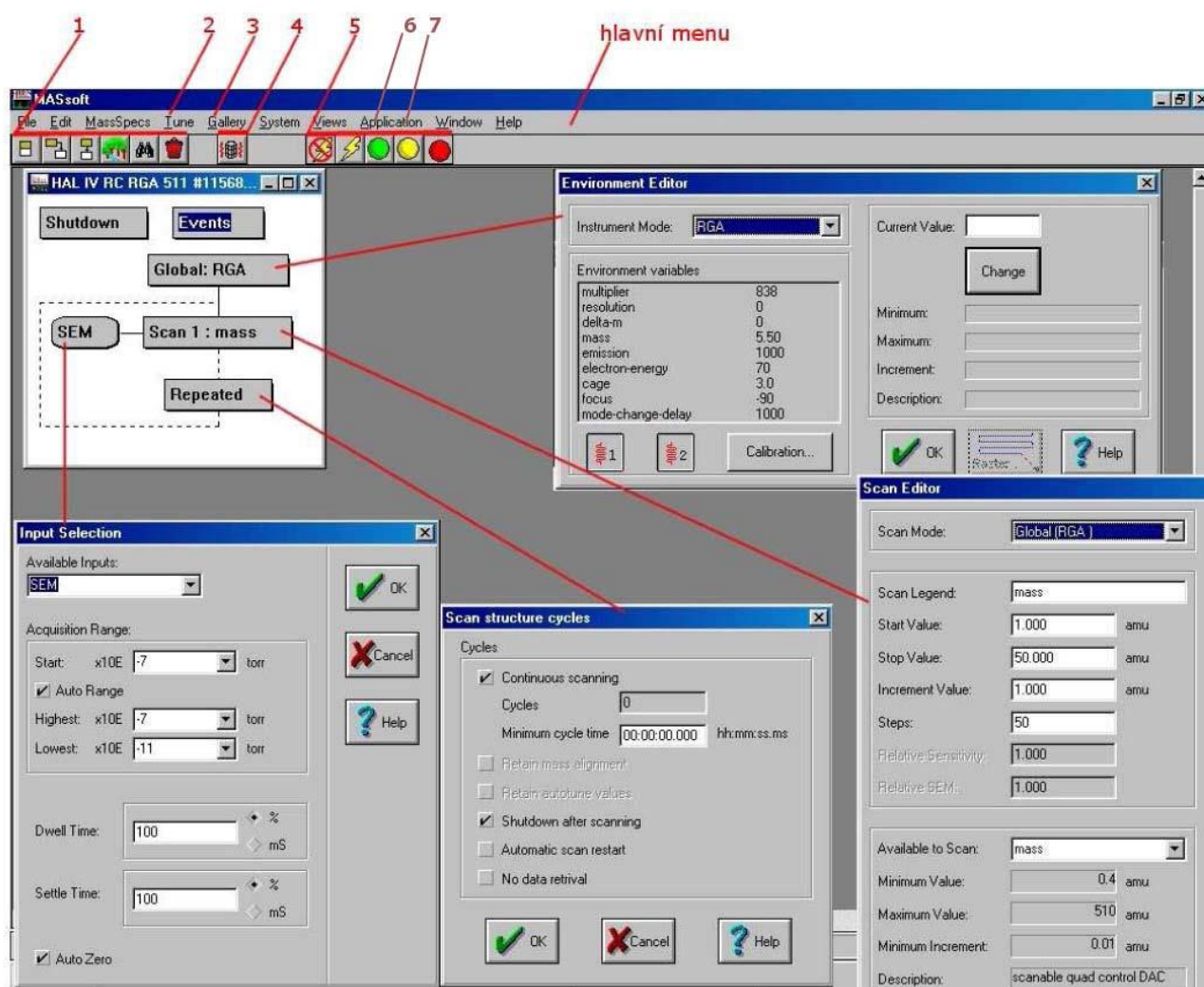
Zkoumaný vzorek je transportován pomocí tlakového spádu z depoziční komory do vstupní části spektrometru. Vstupní část s označením HPR 30 je složena ze dvou manuálně ovládaných elektropneumatických ventilů a vzorkovací trubice, která je na svém konci opatřena výměnnou clonou sloužící k úpravě tlaku. Pracovní stanice s hmotnostním spektrometrem je schematicky zobrazena na Obrázek 15.



Obrázek 15 schéma hmotnostního spektrometru [29]

3.2.3 Software hmotnostního spektrometru

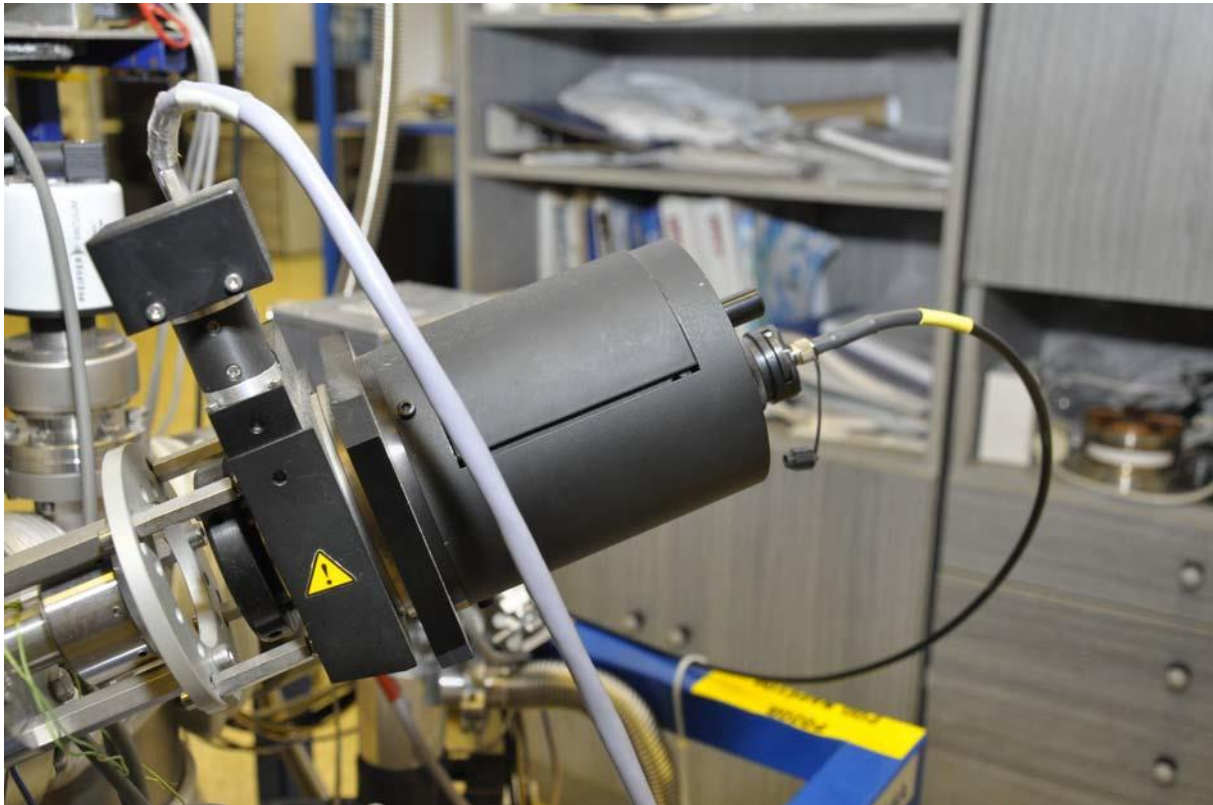
Hmotnostní spektrometr je ovládán pomocí programu MASsoft 4.0 (od společnosti Hiden Analytical). V programu je možné nastavit požadované parametry měření, ukládat a exportovat naměřená data. Na Obrázek 16 je zobrazeno pracovní prostředí programu, kdy na hlavním menu můžeme na liště nalézt v levé části tlačítka sloužící k vytvoření sekvence měření. Pomocí tlačítka označeným číslem 2 (Tune) lze během měření hmotnostní spektrometr nakonfigurovat na kýžené parametry. Tlačítkem 3 je možné otevřít galerii přednastavených možností snímání. Odplynění iontového zdroje je možné realizovat pomocí tlačítka 4 (Degas). Příkazy označenými na Obrázek 16 číslem 5 je možné ovládat zahájení a ukončení měření, konfigurovat napájení, a to i pokud je spektrometr nečinný a tím zamezit opotřebením komponent.



Obrázek 16 okno programu MASsoft- nastavení parametrů

3.2.4 Elipsometr UVISEL

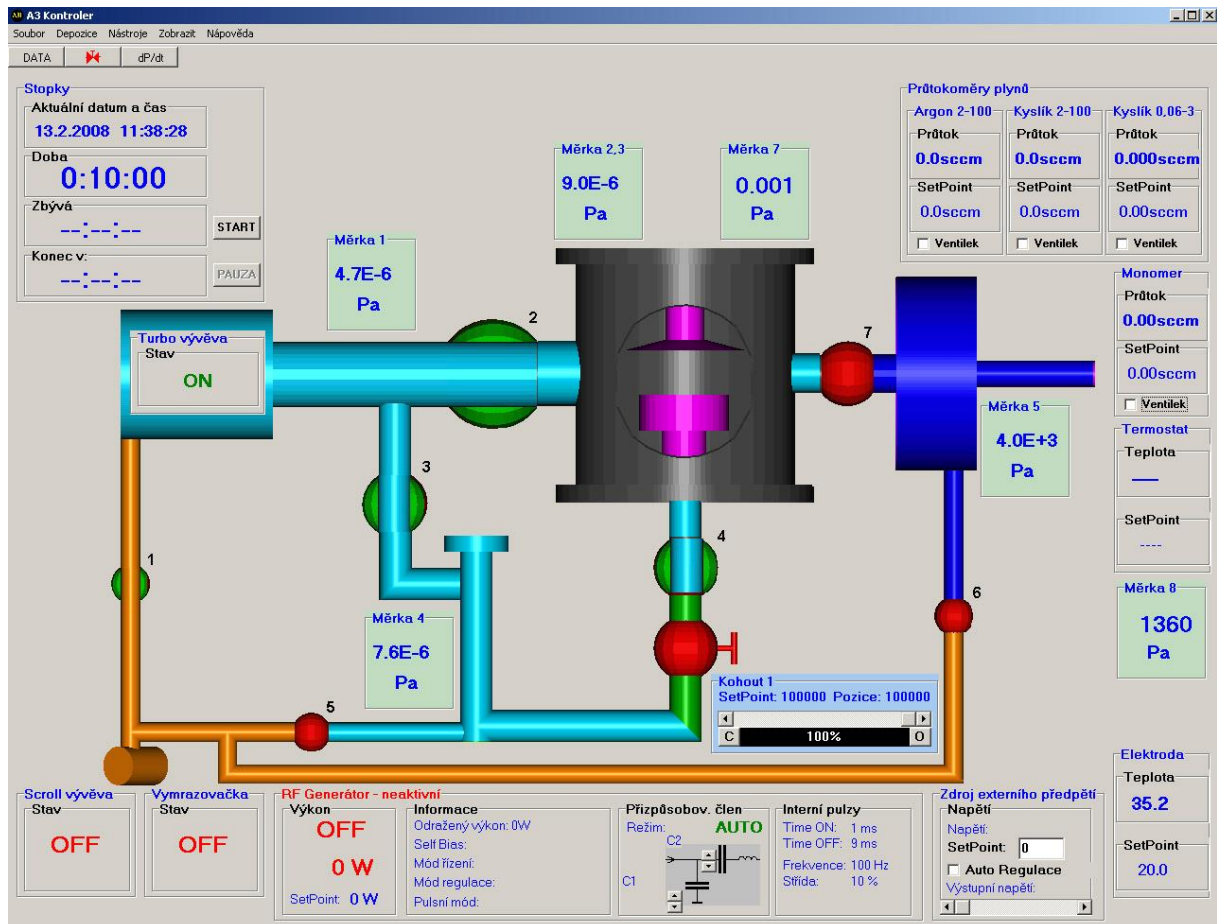
Depoziční aparatura A3 je vybavena fázově modulovaným spektroskopickým elipsometrem UVISEL od firmy Jobin-Yvon, který je k zařízení připojen in-situ. Elipsometr se skládá z xenonové lampy o výkonu 75W, dále obsahuje analyzátor, modulátor a multikanálový spektrograf s monochromátorem. Zařízení je připojeno k výpočetní technice, tedy počítači, který signál zařízení vyhodnocuje. Elipsometr je namontován na depoziční systém tak, aby svíraný úhel dopadu byl $70^{\circ}30'$. Zařízení obsahuje clonu umístěnou v analyzátoru, která umožňuje regulaci intenzity světelného záření. Clona je většinou nastavena do střední polohy. Hlava analyzátoru (zobrazená na fotografii-Obrázek 17) je složena z optického prvku fokusující světelný paprsek z xenonové lampy pomocí optického kabelu tak, aby dopadal na vzorek. Hlavou modulátoru prochází záření odražené od vzorku, které pokračuje fotoelastickým modulátorem a polarizátorem. Světlo vystupující je dále fokusováno do optického vlákna a získaný signál je přenášen do spektrometru, který analyzuje výsledný signál (v rozmezí 190-830 nm). Signál je dále zpracován a vyhodnocen pomocí programu DeltaPsi 2.



Obrázek 17 hlava analyzátoru

3.2.5 Software pro ovládání A3

Depoziční aparatura A3 je ovládána kombinovaně programem A3 kontroler, kterým je možno kontrolovat depoziční podmínky, jako například výkon elektrod, průtok pracovních plynů, teplotu, ovládání ventilů. Pro ovládání ventilů je možné zvolit i manuální cestu, prostřednictvím ovládacího panelu, který je zobrazen na Obrázek 18.



Obrázek 18 A3 kontroler- ovládací panel

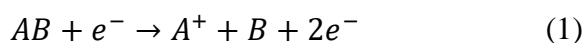
3.3 Depoziční podmínky

Kapacitně vázaný výboj pracuje na frekvenci 13,56 MHz v pulzním režimu. Horní uzemněná elektroda (\varnothing 135 mm) je sprchového typu, zatímco spodní napájená elektroda (\varnothing 114 mm) slouží k umístění substrátů do výboje při nanášení tenkých vrstev. Mezera mezi elektrodami je nastavena na 50 mm. Depoziční komora byla před analýzou nízkoteplotním plazmatem vyčištěna. Nejprve bylo provedeno mechanické odstranění předchozích nánosů ze stěn komory a obou elektrod. Poté byla komora evakuována a bylo aplikováno argonové plazma (10 sccm, 43 mTorr, 200 W kontinuální proud po 10 min), které bylo použito k odstranění zbytků nánosů na napájené elektrodě, aby se omezila přítomnost reziduí uhlovodíků v prováděné plazmové analýze. Nakonec byl plazmový reaktor temperován na teplotu 110 °C a evakuován na základní tlak 1×10^{-7} Torr, aby adsorbované plyny vodní páry neovlivňovaly analýzu plazmatu. Páry TVS ($\text{Si}(-\text{CH}=\text{CH}_2)_4$, čistota 97 %, Sigma-Aldrich) využívané jako tenkovrstvý prekurzor byl dodáván sprchovou elektrodou při hmotnostním průtoku 3,8 sccm a odpovídajícím tlaku 20 mTorr, který byl nastaven škrticím ventilem. Výboj v parách TVS byl zažehnut při efektivním výkonu v rozmezí 2-150 W pomocí pulzu plazmatu po dobu 1 ms. Bylo zjištěno, že výše uvedený rozsah výkonu vedl k ustálenému a reprodukovatelnému plazmatu vhodnému pro jeho analýzu.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Proces disociativní ionizace

V hmotnostním spektru, které odpovídá zbytkovým plynům v hmotnostním spektrometru (pozadí komory spektrometru), dominoval kationt vody (m/z 18) a kationt oxidu uhelnatého (m/z 28), oba s parciálním tlakem pod 2×10^{-10} Torr, kde m/z je hmotnost iontů (m) na valenční náboj (z). Bylo zjištěno, že pozadí plazmového reaktoru odpovídá zvýšenému parciálnímu tlaku vody pod 8×10^{-10} Torr. Vzdálená poloha vstupu hmotnostního spektrometru zajišťuje, že do hmotnostního spektrometru vstupují pouze neutrální částice. Všechna hmotnostní spektra byla zaznamenána v rozmezí 1 až 150 amu. Nebyl zaznamenán žádný významný signál kationtu TVS (m/z 136). Hmotnostní spektra par TVS a plazmatu TVS byla zaznamenávána po dosažení ustálených podmínek při 0 (vypnuté plazma), 2, 10, 25, 30, 40, 75 a 150 W. Procesy v plazmovém reaktoru a parciální tlak specifického iontu v hmotnostním spektru jsou proměnné v průběhu procesu, například při zapalování nebo zhasínání plazmatu. Perioda pulzního plazmatu (2-8 ms) byla příliš krátká na to, aby ovlivnila měřené tlaky. Hovoříme-li tedy o ustálených podmínkách, znamená to, že procesní tlak byl konstantní a parciální tlaky iontů byly během záznamu spektra stabilizovány. Generování molekulového iontu vodíku (m/z 2) se ukázalo jako velmi důležitý a dobrý indikátor ustáleného stavu, protože časově závislý parciální tlak tohoto iontu byl velmi citlivý na změny v plazmatu. Jednotlivá hmotnostní spektra plazmatu TVS byla prezentována a kvalitativně diskutována v práci Branecký a kol.,[30]. V této práci jsou však spektra podrobena kvantitativní analýze. Parciální tlak pro jednotlivé hodnoty m/z při efektivním výkonu v rozmezí 0 až 150 W je znázorněn na Obrázek 19 pomocí plovoucích sloupců (min.-max. hodnota). Hmotnostní spektrum je dosti komplexní, což naznačuje přítomnost mnoha iontů. Můžeme rozlišit 72 výraznějších píků. Pokud je nějaká neutrální molekula ionizována elektronem při energii elektronů 70 eV, tedy energií, která vysoce převyšuje její ionizační potenciál, pak ion molekuly získá vysokou vnitřní energii a je disociován na menší částice a tento disociačně ionizační proces lze popsat následovně (1):



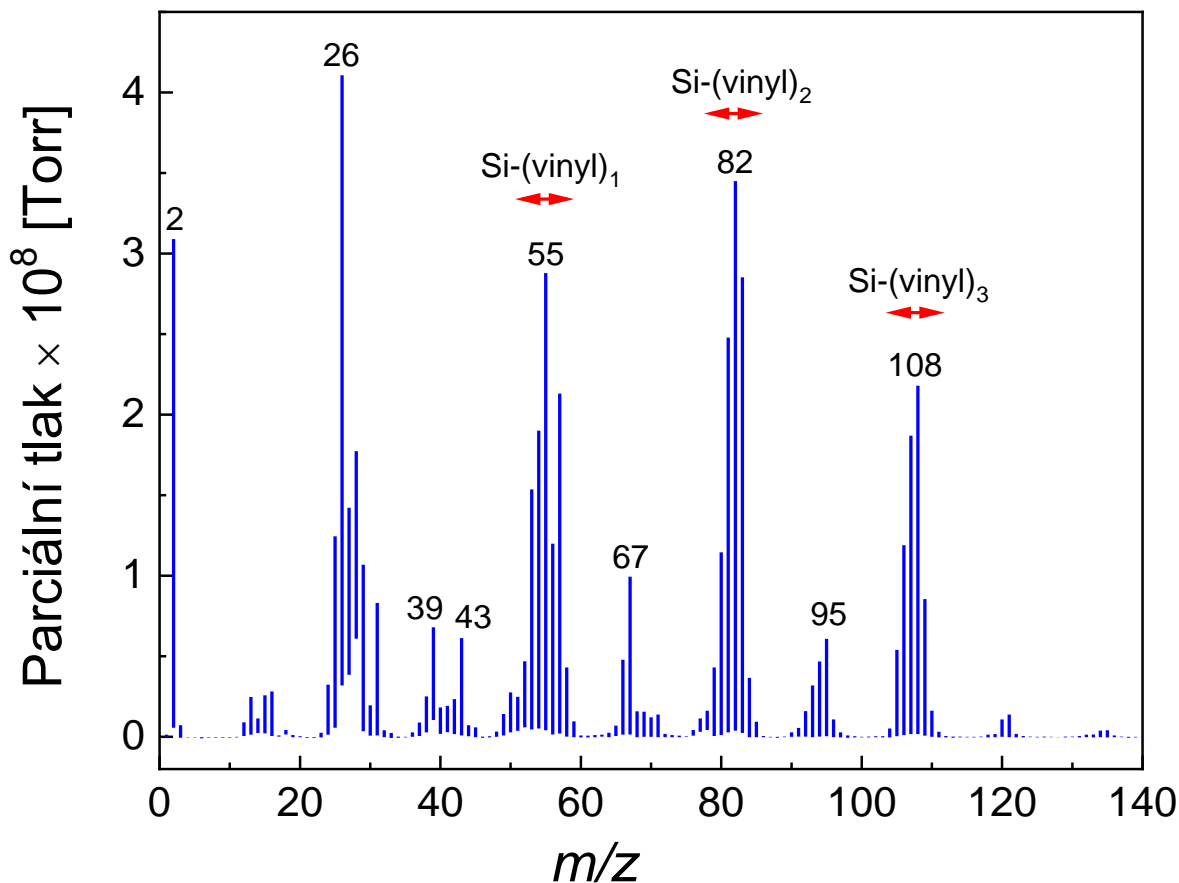
Produkce iontů je řízena rychlostí danou vztahem (2):

$$\frac{dn_i}{dt} = k(eT)n_e n_{AB} \quad (2)$$

kde n_e a n_{AB} jsou koncentrace elektronů a molekul AB a $k(e, T)$ je koeficient rychlosti vyjádřený vztahem (3):

$$K(e, T) = \int_0^{\infty} f(E_e)v_e(E)\sigma_T(E) dE \quad (3)$$

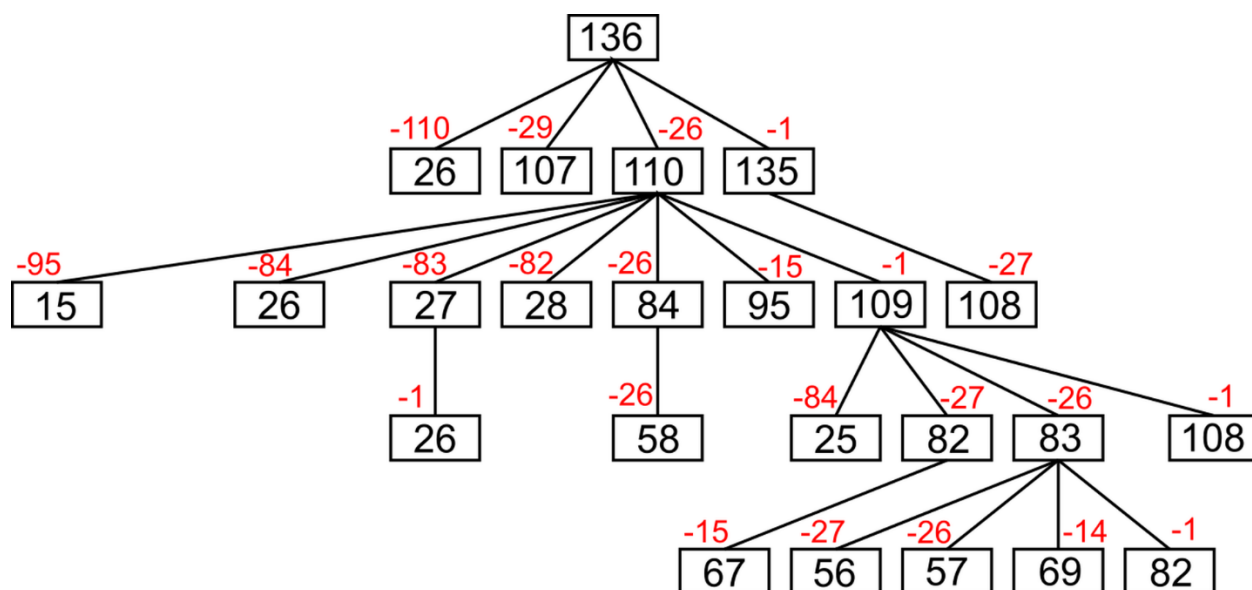
kde $f(E_e)$ je distribuční funkce energie elektronů, $v_e(E)$ je rychlost elektronů a $\sigma T(E)$ je ionizační srážkový průřez. Koeficient rychlosti disociativní ionizace se pohybuje v rozmezí 10^{-18} až $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [31, 32].



Obrázek 19 Rozsah parciálních tlaků pro hmotnostní ionizaci elektronů neutrálních částic v parách TVS a TVS plazmatu při 2-150 W

Příklad fragmentačního vzorce pro ionizované TVS molekuly (Obrázek 20) byl předpovězen pomocí ACD/MS Fragmenter (Advanced Chemistry Development). Tento diagram začíná políčkem m/z 136, které odpovídá kationtu TVS, který může být disociován na menší kationty (políčka) oddělením neutrální částice označené červeným číslem. Můžeme pozorovat, že je často oddělen fragment s hmotností 26. Fragmentátor také pomáhá identifikovat kationty odpovídající určitému m/z . Což je uvedeno v Tabulka 2, kde jsou zmíněny některé důležitější kationty. Nebyly identifikovány žádné vícenásobně nabitě ionty. Je důležité poznamenat, že v hmotnostních spektrech nebyly zjištěny žádné produkty oxidačních reakcí v objemovém plazmatu nebo na povrchu rostoucí vrstvy, což svědčí o tom, že se v pozadí plazmové komory podařilo docílit dostatečně nízkou koncentraci vodní páry. Hmotnostní spektrometrií nebyly rovněž zjištěny žádné kationtové oligomery. Tvorbu částic s hmotností větší než je hmotnost prekurzorové molekuly lze pozorovat při radikálové rekombinaci v plazmatu. Tato situace byla pozorována při vyšších tlacích 60-150 mTorr, ale v podmínkách nízkotlakého procesu plazmatu je nepravděpodobná [32-36].

Z hmotnostního spektra na Obrázek 20 můžeme rozlišit např. některé významné skupiny kationtů, které lze přiřadit k Si-(vinyl)₃, Si-(vinyl)₂ a Si-(vinyl)₁, kterým dominují m/z 108, 82 a 55. Méně intenzivní skupina při m/z 95 patří Si-(vinyl)₂ s další modifikovaným vinylovou skupinou.



Obrázek 20 Předpokládaný způsob fragmentace tetravinylsilanového prekursoru v důsledku procesu disociativní ionizace. Obdélníky odpovídají kationtům a červená čísla označují oddělené neutrální částice

Tabulka 2 Vybrané kationty identifikované v hmotnostních spektrech TVS plazmatu

m/z	Přiřazený kation	m/z	Přiřazený kation	m/z	Přiřazený kation
2	H ₂	43	CH ₃ Si	82	C ₄ H ₆ Si
15	CH ₃	53	C ₂ HSi	83	C ₄ H ₇ Si
16	CH ₄	54	C ₂ H ₂ Si	95	C ₅ H ₇ Si
25	C ₂ H	55	C ₂ H ₃ Si	105	C ₆ H ₅ Si
26	C ₂ H ₂	56	C ₂ H ₄ Si	106	C ₆ H ₆ Si
27	C ₂ H ₃	57	C ₂ H ₅ Si	107	C ₆ H ₇ Si
28	C ₂ H ₄	67	C ₃ H ₃ Si	108	C ₆ H ₈ Si
31	SiH ₃	80	C ₄ H ₄ Si	109	C ₆ H ₉ Si
39	C ₃ H ₃	81	C ₄ H ₅ Si	136	C ₈ H ₁₂ Si

Pík 67 odpovídá Si-(vinyl)₁ skupině s torzem další vinylové skupiny. Cyklopropenylovým (propargylovým) a methylenosililovým kationtům jsou přiřazeny píky 39 a 43. Důležité skupině lehkých kationtů dominuje m/z 26; jedná se o uhlovodíkové ionty obsahující pouze dva atomy uhlíku. Avšak i lehčí kationty s různou reaktivitou byly nalezeny v hmotnostních spektrech od m/z 12 do 16 a odpovídajících iontům uhlíku, methinu, methylenu, methyly a methanu.

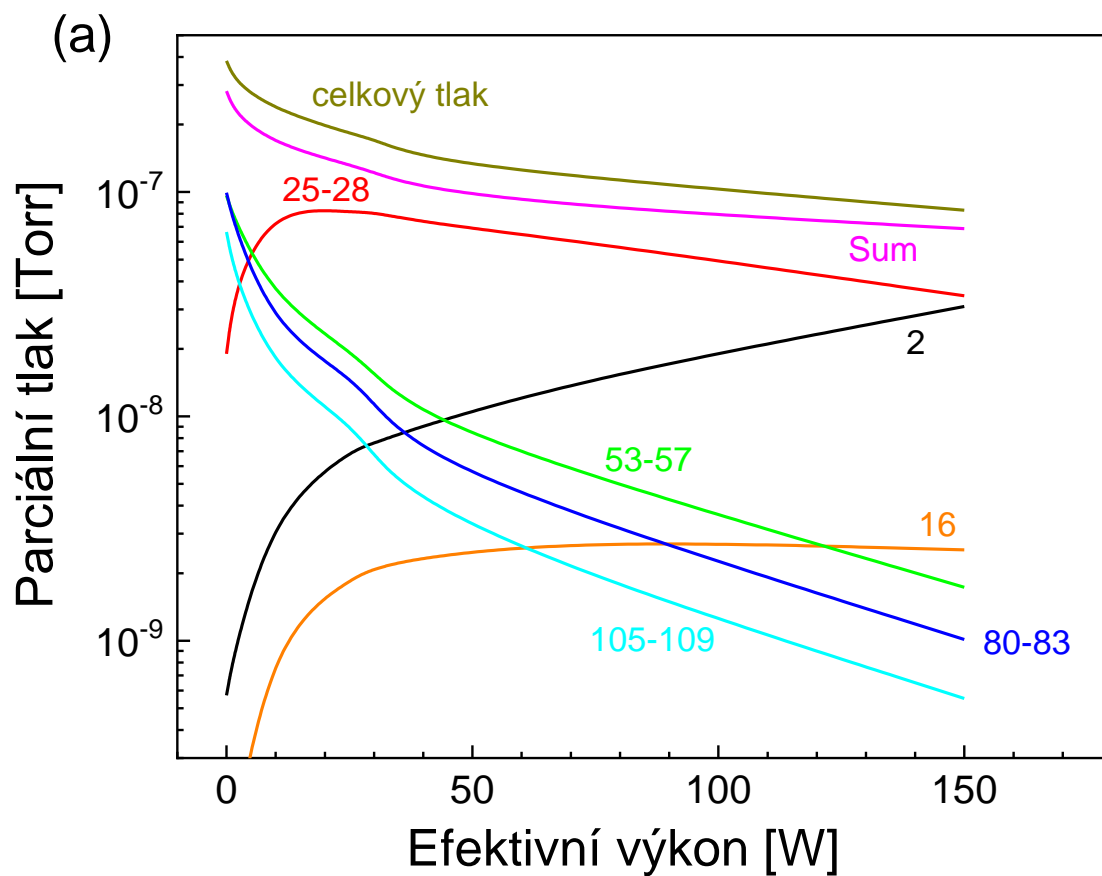
Abychom mohli analyzovat takto složité hmotnostní spektrum a pochopit chemii plazmatu, zaměřili jsme se na kationty s nejvyšší produkcí. Oprávněnost tohoto přístupu bude diskutována níže. Dominantní skupiny kationtů mohou být rozděleny na uhlíkaté kationty (m/z 25-28) a kationty obsahující křemík (m/z 53-57 s jednou vinylovou skupinou, 80-83, se dvěma vinylovými skupinami, 105-109 a nebo se třemi vinylovými skupinami), které mohou být důležité pro tvorbu chemické struktury rostoucí tenké vrstvy. Další detekované kationty jsou vedlejší produkty, jako jsou molekuly vodíku a ionty methanu, které se pravděpodobně znovu nezapojí do procesu depozice.

Parciální tlak (p) těchto částic souvisí s jejich koncentrací (n):

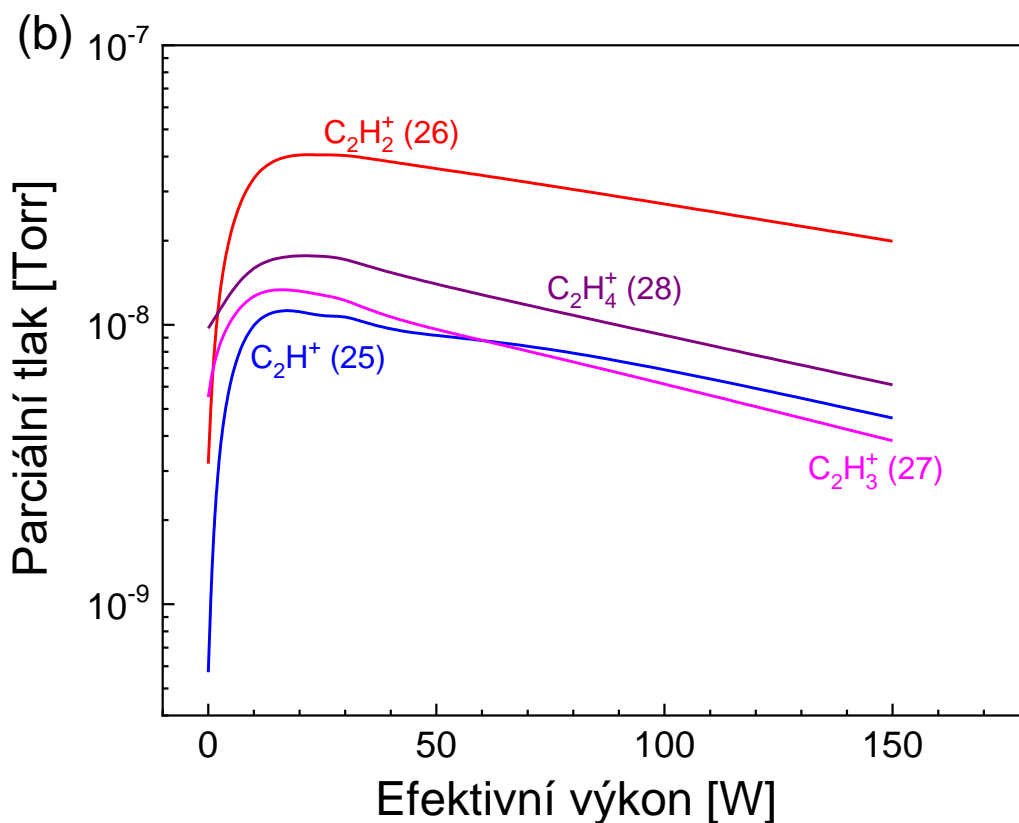
$$p = nk_B T \quad (4)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta a T je teplota plynu, a je znázorněn jako funkce efektivního výkonu na Obrázek 21. Součet těchto tlaků vybraných částic je vyznačen fialovou čarou a je jen nepatrně nižší vzhledem k celkovému tlaku (tmavě žlutá odpovídající všem částicím); rozdíl je 25 % pro nižší výkony a pouze 10 % pro vyšší výkony.

Na Obrázek 21 můžeme také vidět, že trend distribuce u molekul uhlíku se liší od částic obsahujících křemík. Množství částic obsahujících křemík výrazně klesá s rostoucím výkonem a křemíkové částice dominují v oblasti nižšího výkonu (2W).



Obrázek 21 Kumulativní distribuce uhlíkových částic (m/z 25-28) a částic obsahujících křemík (m/z 53-57, 80-83 a 105-109) jako funkce zvyšujícího se výkonu.



Obrázek 22 Rozložení jednotlivých částic uhlíku (m/z 25-28) v závislosti na efektivním výkonu.

Parciální tlak uhlíkových částic je o 30 % vyšší již při výkonu 10 W, ale pětkrát vyšší při výkonu 75 W a 12krát vyšší při výkonu 150 W.

Příspěvky jednotlivých kationtových částic (m/z 25-28) k distribuci uhlíkových částic v závislosti na efektivním výkonu jsou znázorněny na Obrázek 22. Ethynový iont (m/z 25), acetylenový ion (m/z 26), vinylový ion (m/z 27), a ethylenový ion (m/z 28). Vidíme, že trend pro všechny tyto částice je podobný. Nejprve se koncentrace zvyšuje rychle na maximum při výkonu 10 W a poté postupně klesá se zvyšujícím se výkonem. Parciální tlak acetylenového iontu (m/z 26) převažuje nad ostatními skupinami částic uhlíku v plazmatickém stavu.

4.2 Neutrální částice plazmatu

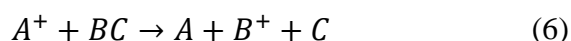
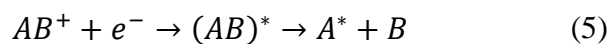
Lze očekávat, že změny v koncentraci chemických skupin v plazmovém reaktoru (depoziční komoře) řízené efektivním výkonem, se projeví v odpovídajících změnách parciálního tlaku příslušných částic v hmotnostním spektrometru. Tedy, parciální tlaky molekul vodíku a methanových iontů v hmotnostním spektrometru (Obrázek 21) odpovídají parciálním tlakům neutrálních H_2 a CH_4 molekul v plazmovém reaktoru a měly by souviset s prvkovým složením a chemickou strukturou nanosených vrstev. Neutrální molekuly H_2 a CH_4 jsou vedlejšími produkty, které jsou odčerpávány z plazmového reaktoru pomocí čerpacího systému při depozici tenkých vrstev.

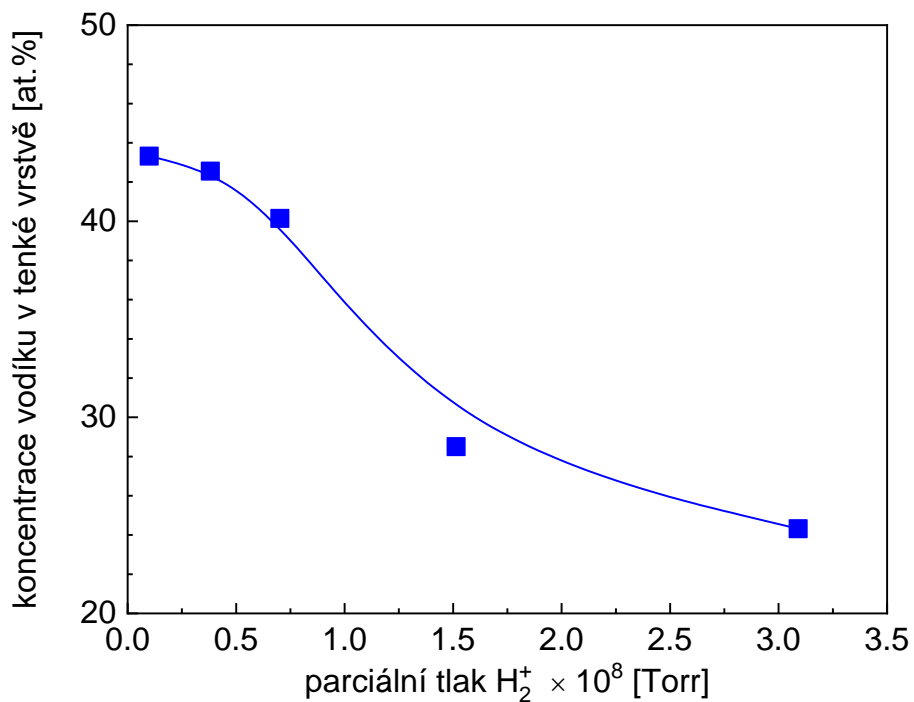
Deponované vrstvy by proto měly být ochuzeny o tyto prvky. Koncentrace křemíku byla přibližně konstantní na úrovni 10 %, ale koncentrace uhlíku se zvýšila ze 48 na 66 % na úkor vodíku. Koncentrace vodíku se snížila ze 43% na 24% a to v souvislosti se zvýšeným výkonem na základě analýz Rutherfordovy spektrometrie zpětného rozptylu a detekce pružného zpětného rázu deponovaných vrstev.

Pokles koncentrace vodíku v tenké vrstvě může souviset se zvýšenou tvorbou kationtů molekuly vodíku v hmotnostním spektrometru (Obrázek 23). Infračervená (IR) spektra s přiřazenými absorpčními pásy pro tenké vrstvy nanesené při výkonu 2 a 150 W jsou uvedeny na Obrázek 24. IR pro všechny výkony (2-150 W) spolu s podrobnými informacemi o spektrech lze nalézt v předchozí studii [30, 32].

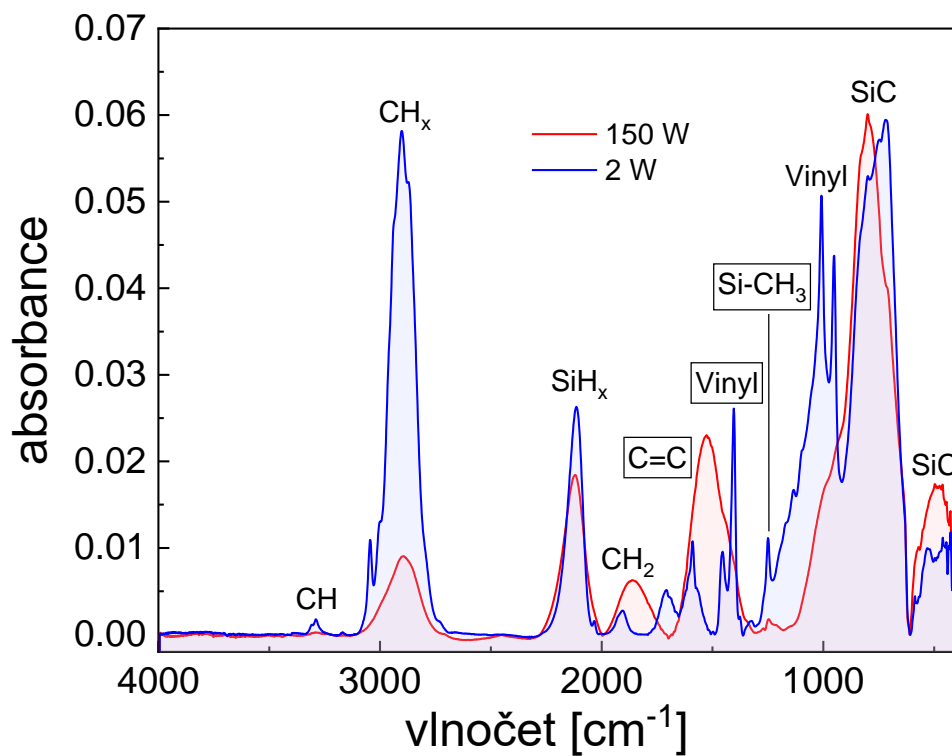
Integrovaná intenzita absorpčního pásu při 1248 cm^{-1} souvisí s koncentrací Si-CH₃ vazeb v nanesené vrstvě a byla vynesena do grafu v závislosti na CH₄⁺ parciální tlaku v hmotnostním spektrometru na Obrázek 25, což dokazuje eliminaci methylových skupin v deponovaných filmech se zvýšenou produkcí methanu jako vedlejšího produktu. Podobně můžou nejvíce produkované kationty (Obrázek 21) hrát důležitou roli při depozici tenkých vrstev a mohou souviset s chemií nanášeného filmu. V prvním přiblížení lze očekávat podobné fragmentační vzory odehrávající se v plazmovém reaktoru jako v hmotnostním spektrometru.

Disociace molekuly prekurzoru a jejich fragmentů v plazmovém reaktoru probíhá nejen v důsledku disociační EI (rovnice (1)), ale také v důsledku disociativní elektron-iontové rekombinace (rovnice (5)), která je relativně rychlá, s koeficientem rychlosti $10^{-10} - 10^{-7}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ a disociativního přenosu náboje (rovnice (6)) s koeficientem rychlosti na úrovni $10^{-11} - 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ [31, 37, 38].

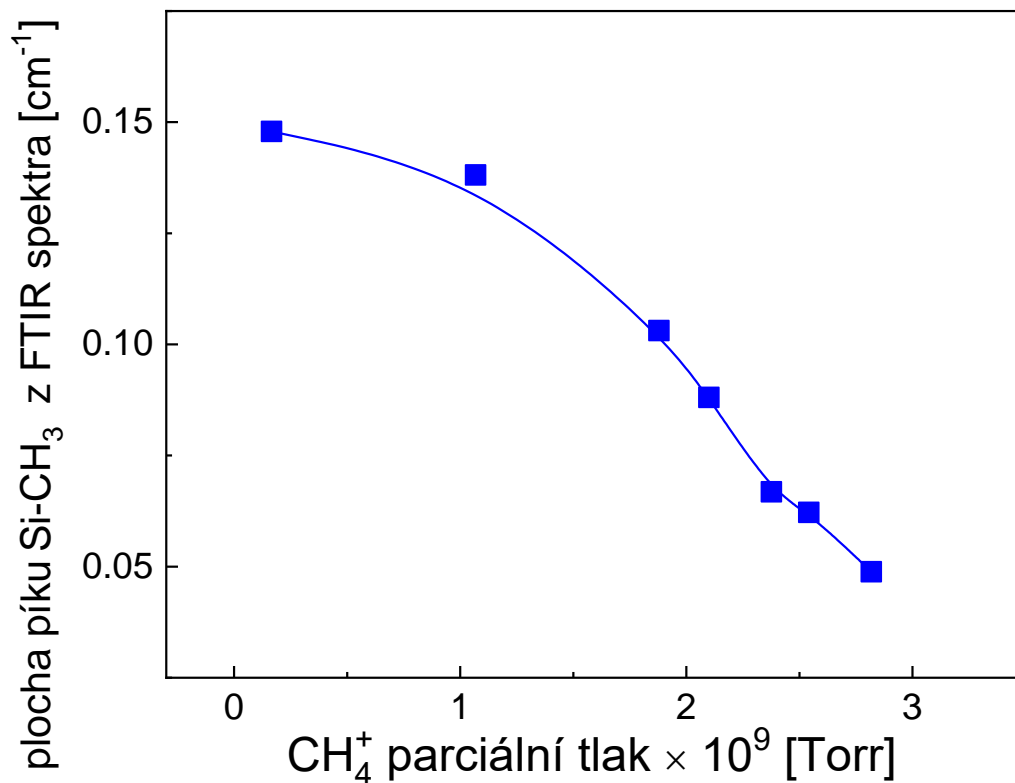




Obrázek 23 Obsah vodíku v tenké vrstvě závisí na produkci H_2 kationtů v hmotnostním spektrometru



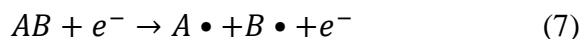
Obrázek 24 Infračervená spektra tenkých vrstev nanosených při 2 a 150 W



Obrázek 25 Koncentrace Si-CH₃ v tenké vrstvě závisí na produkci CH₄⁺ v hmotnostním spektrometru.

Při použití procesních tlaků 7-70 mTorr (~1-10 Pa), je typická koncentrace elektronů ve studeném plazmatu 10⁸-10¹⁰ cm⁻³ což odpovídá stupni ionizace 10⁻⁷-10⁻⁴ a teplota elektronů je 0,1-2 eV. Nízký stupeň ionizace znamená, že převažují neutrální částice, a proto se elektrony přednostně srážejí s neutrálními molekulami. Tvar distribuční funkce podle energie elektronů a srážkové průřezy pro disociaci a ionizaci ukazují, že koncentrace neutrálních radikálů je o čtyři až sedm řádů vyšší než koncentrace iontů [3, 32, 39-42].

Neutrální radikály vznikají v procesu elektronové nárazové disociace:



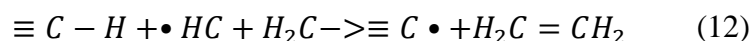
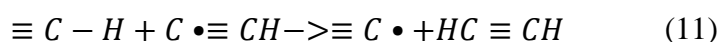
kde A a B jsou neutrální radikály a tvorba disociovaných molekul (n_{dis}) je analogická k rovnici (2):

$$\frac{dn_{dis}}{dt} = k(e, T)n_e n_{AB} \quad (8)$$

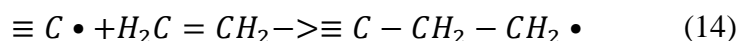
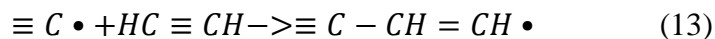
kde se koeficient rychlosti pro tento proces pohybuje v rozmezí od 10⁻²⁰ až 10⁻¹⁶ cm³ s⁻¹. Stupeň disociace, což je podíl molekul prekurzoru, které byly disociovány, může být při nízkých tlacích až 0,8 [31, 37, 43].

Všechny fragmentované částice, společně s neutrálními částicemi a zbytky nefragmentovaných molekul prekurzorů difundují na povrch rostoucí vrstvy, kde jsou fyzisorbovány. Když

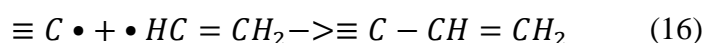
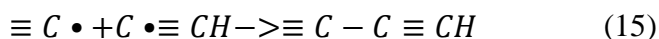
se částice dostanou na povrch mohou vytvořit chemickou vazbu. Nezreagované molekuly jsou desorbovány. Chemická vazba vede ke vzniku buď těkavého produktu, který je desorbován z povrchu, a nebo je fragment chemisorbován ve vazebném místě a stává se součástí rostoucí tenké vrstvy. V prvním případě dochází k tvorbě vedlejších produktů ($\equiv C-$ představuje uhlík na povrchu, který se váže do struktury) nebo meziproductů [32],



kteřé obsahují dvojnou nebo trojnou kovalentní vazbu a které po desorpci mohou být chemisorbovány k povrchové nenasycené vazbě takto:



Stejně rovnice lze napsat pro křemík ($\equiv Si-$) na povrchu rostoucí vrstvy. Abstrakce atomů vodíku (rovnice (9),(10),(11),(12) z povrchu rostoucí tenké vrstvy hraje důležitou roli v procesu růstu filmu tím, že vytváří povrchově aktivní místa (nenasycené vazby), která umožňují začlenění nejen reaktivních ne-radikálů (rovnice (13)(14), ale také především reaktivních radikálů:



Některé nenasycené vazby vznikající z abstrakce vodíku jsou přestavěny na C-C, C-Si nebo Si-Si vazby, které tvoří amorfní síť. Jak tenká vrstva roste a atomy uhlíku (křemíku) se dostávají hlouběji pod povrch vrstvy, tak jejich schopnost rekonstruovat se do sítě nebo přijímat molekuly z plynné fáze klesá. Neutrální molekuly ve výše uvedených rovnicích, $\cdot C \equiv CH$

(ethynyl), $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (ethynyn, acetylen), $-\text{HC}=\text{CH}_2$ (ethylen, vinyl) a $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (ethylen), jsou neutrální formy kationtových forem uhlíku (m/z 25-28). Podobné rovnice lze použít k popisu chemických reakcí povrchových látek uhlíku nebo křemíku s neutrálními částicemi obsahujícími křemík analogicky s kationty m/z 53-57, 80-83 a 105-109.

4.3 Depoziční rychlost

Počet molekul plynu, které dopadají na jednotku plochy povrchu rostoucí tenké vrstvy za jednotku času je dán vztahem (17) [3].

$$\Phi = n_m \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \quad (17)$$

kde n_m je koncentrace molekul plynu o teplotě blízké 300 K a m označuje jejich hmotnost.

Analogicky k rovnici (2) je chemisorpce na povrchu rostoucí tenké vrstvy řízena danou rychlostí:

$$\frac{dn_{chem}}{dt} = K_{chem}(T)n_m n_{surf} \quad (18)$$

kde n_{surf} je povrchová koncentrace atomů s nenasycenou vazbou, jejichž počet lze odhadnout na 10^{15} atomů na cm^{-2} a $k_{chem}(T)$ je koeficient rychlosti pro chemisorpci. Doba potřebná k pokrytí jednotky povrchu rostoucího filmu dopadajícími molekulami je dána vztahem n_{surf}/Φ a lze ji použít k odhadu rychlosti pro chemisorpci jako

$$k_{chem} = \frac{\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}}{n_{surf}} \quad (19)$$

Koeficient rychlosti je tedy vyšší pro lehčí fragmenty než pro těžké druhy a lze jej odhadnout jako $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (m/z 108) nebo $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (m/z 26) pro 300 K. Avšak ne každá reaktivní molekula, která narazí na povrch je chemisorbována. Účinná srážka je srážka, při které molekula na povrchu tenké vrstvy bude adherována (chemisorbována). Pak je efektivní tok molekul (Φ_{eff}) vyjádřen jako

$$\phi_{eff} = \gamma \phi \quad (20)$$

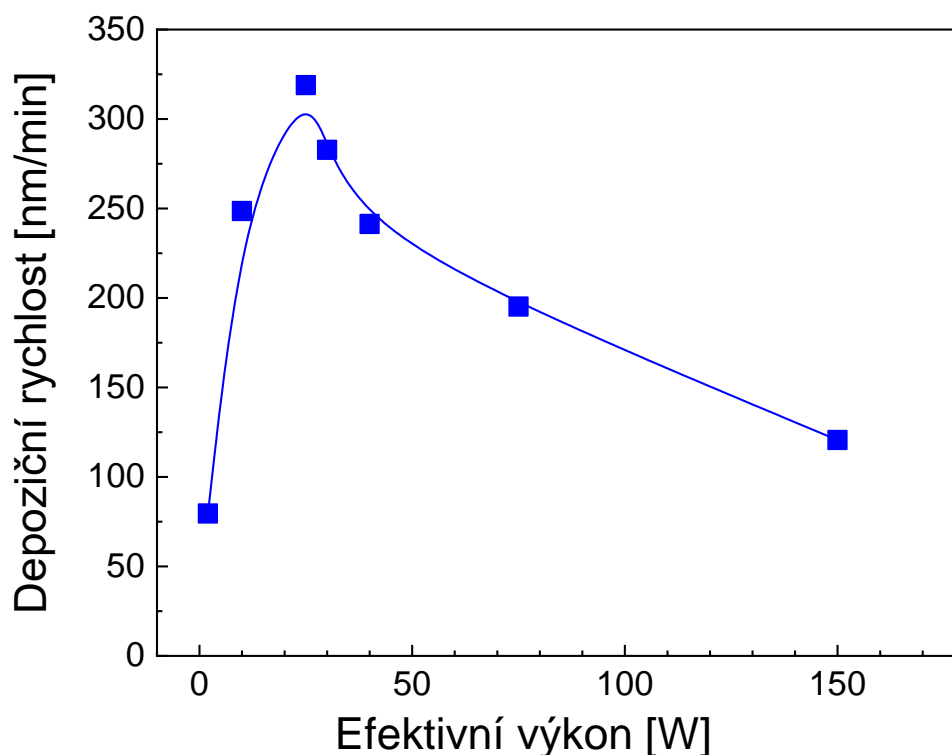
kde γ je koeficient ulpění, který vyjadřuje pravděpodobnost od 0 do 1, že se molekula chemicky naváže. Efektivní koeficient rychlosti pro chemisorpci se proto upraví jako [44]

$$k_{chem}^{eff} = \gamma k_{chem} \quad (21)$$

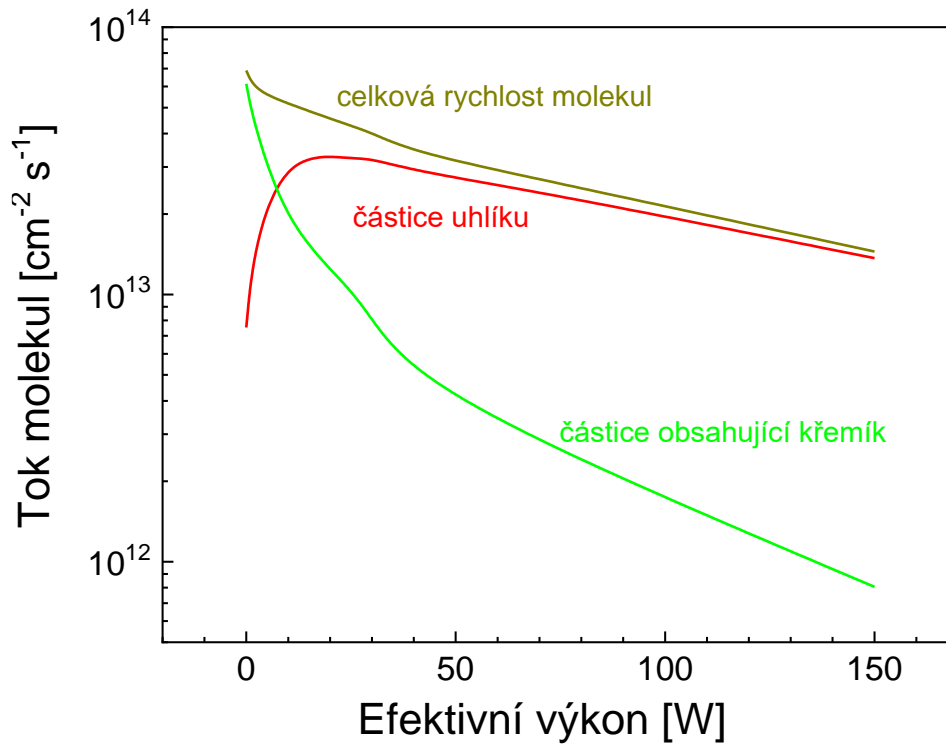
a jeho hodnota se pohybuje v rozmezí 10^{-15} - 10^{-11} $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, protože koeficient ulpění může být v rozmezí 10^{-3} -1 v závislosti na typu molekuly [45-47].

Rychlost depozice, vyhodnocená pomocí in-situ elipsometrie, jako funkce efektivního výkonu je znázorněna na Obrázek 26. Průběh této závislosti je poměrně složitý. Rychlost nejprve prudce roste až k maximu při 25 W a poté postupně klesá, což je charakteristické pro tzv. PECVD s nedostatkem prekurzoru. Rychlost depozice nebyla ovlivněna efektem rozprašování. Rozprašovací efekt je sledován pomocí kationtů mědi (m/z 63,5) v hmotnostním spektru prostřednictvím rozprašování atomů mědi z napájené elektrody plazmového reaktoru. Jednoduchý model růstu filmu je založený na pozorování, že rychlost depozice je úměrná výkonu (W_{eff}) a souvisí s tokem molekul [48]:

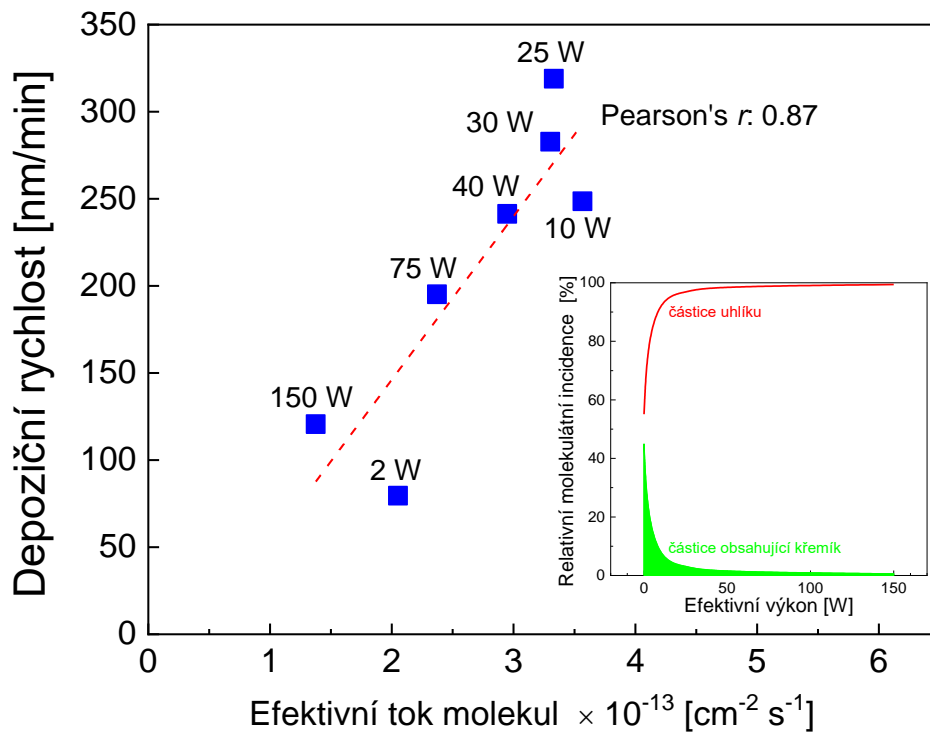
$$R = const. W_{eff} \approx \phi \quad (22)$$



Obrázek 26 Rychlost depozice v závislosti na efektivním výkonu



Obrázek 27 Tok molekul obsahujících křemík a uhlík v závislosti na efektivním výkonu.



Obrázek 28 Rychlost depozice v závislosti na efektivním toku molekul a zastoupení specifických částic ve vloženém grafu

Tento model lze však použít pouze pro PECVD s dostatečným množstvím prekurzoru, kde je stupeň disociace mnohem menší než jedna. V této práci byl použit PECVD s nedostatkem

prekurzoru a stupeň disociace se zvýšil z 0,04 na 0,33 se zvýšeným výkonem 2 - 150 W [10, 30, 32].

Na Obrázek 21 a Obrázek 27 je vidět, že se zvyšujícím se výkonem klesal celkový tok molekul (molecular incidence rate) nejvíce produkovaných částic. Proto jej nelze jednoduše vztahovat k rychlosti depozice. Klíčový parametr je koeficient ulpění (sticking coefficient), který závisí na reaktivitě a molekulární konformaci částic.

Vinylové skupiny obklopující atom křemíku brání z plazmatu přicházejícím větším radikálům v ulpění na povrchu rostoucí vrstvy. To vede k tomu, že výsledkem sterického efektu a kolizní orientace molekul je nižší koeficient ulpění pro částice obsahující křemík. Rychlost depozice může být silně korelována (Pearsonův koeficient $r = 0,87$) s efektivním tokem molekul pouze při použití koeficientu ulpění nejméně desetkrát nižšího pro částice obsahující křemík než pro druhy obsahující uhlík (Obrázek 28). proto byla použita rovnice [32, 49, 50]:

$$R \approx \gamma_1 \Phi_{25-28} + \gamma_2 \Phi_{53-57} + \gamma_3 \Phi_{80-83} + \gamma_4 \Phi_{105-109} \quad (23)$$

kde Φ_{25-28} , Φ_{53-57} , Φ_{80-83} a $\Phi_{105-109}$ jsou toky molekul pro m/z 25-28, 53-57, 80-83 a 105-109 kationtů a $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_4 = 0,1$ jsou odpovídající koeficienty ulpění. Tato korelace (Obrázek 28) zůstává v platnosti pro $\gamma_1/\gamma_2 = \gamma_1/\gamma_3 = \gamma_1/\gamma_4 \geq 10$. Vysoký tok molekul obsahujících křemík při nízkých výkonech (Obrázek 27) je redukován nízkou pravděpodobností, že fyzisorbované molekuly budou chemisorbovány na povrchu rostoucí tenké vrstvy. Příspěvek částic obsahujících křemík jako stavebních bloků k růstu vrstvy se snižuje s rostoucím výkonem a představuje 20 % (2 W), 5 % (10 W) a pouze 1 % (75 W) z celkového podílu chemisorbovaných částic, jak ukazuje vložený graf (Obrázek 28). Tento poměr mezi vázanými částicemi obsahujícími křemík a uhlíkovými částicemi musí ovlivňovat prvkové složení a chemickou strukturu deponovaných vrstev.

4.4 Chemie plazmatu versus chemie tenké vrstvy

Při zachování výše uvedených koeficientů ulpění lze zkoumat korelace mezi prvkovým složením deponovaných vrstev a částicemi plazmatu v hmotnostním spektrometru. Částice uhlíku (m/z 25-28) zabudované v tenké vrstvě přispívají každý dvěma atomy uhlíku, ale v případě částic obsahujících křemík každá přispívá dvěma (m/z 53-57), čtyřmi (m/z 80-83) a šesti (m/z 105-109) atomy uhlíku, ale pouze jedním atomem křemíku. Proto lze C/Si tok molekul z plazmatu zapsat jako:

$$\frac{\phi_{eff}^c}{\phi_{eff}^{si}} = \frac{2\gamma_1 \Phi_{25-28} + 2\gamma_2 \Phi_{53-57} + 4\gamma_3 \Phi_{80-83} + 6\gamma_4 \Phi_{105-109}}{\gamma_2 \Phi_{53-57} + \gamma_3 \Phi_{80-83} + \gamma_4 \Phi_{105-109}} \quad (24)$$

Poměr C/Si v nanesených vrstvách byl vyneseno do grafu oproti C/Si toku molekul z plazmatu (Obrázek 29). Můžeme pozorovat, že existuje velmi silná korelace (Pearsonovo $r = 0,98$) mezi chemickým složením stavebních bloků pocházejících z plazmatu a organicko-anorganickou (C/Si) povahou nanesených vrstev. Vzhledem k tomu, že se příspěvek částic obsahujících křemík snižoval na úkor částic uhlíku se zvyšujícím se výkonem (vložený graf v Obrázek 28), C-Si síť nanesené vrstvy byla modifikována zvýšením obsahu uhlíku. Podobně můžeme očekávat, že uhlíkové částice (m/z 27) a křemík obsahující částice mohou přispívat jedním (m/z 53-57), dvěma (m/z 80-83) a třemi (m/z 105-109) vinylovými skupinami do chemické struktury tenké vrstvy. K vyloučení rozdílné rychlosti depozice (rovnice (23), Obrázek 26), je třeba použít poměr vinyl/(C+Si) tok molekul z plazmatu k vyjádření výskytu vinylových skupin mezi stavebními bloky, jak je uvedeno v rovnici (25)

$$\frac{\phi_{eff}^{vinyl}}{\phi_{eff}^{C+Si}} = \frac{\gamma_1 \Phi_{27} + \gamma_2 \Phi_{53-57} + 2\gamma_3 \Phi_{80-83} + 3\gamma_4 \Phi_{105-109}}{\gamma_1 \Phi_{25-28} + \gamma_2 \Phi_{53-57} + \gamma_3 \Phi_{80-83} + \gamma_4 \Phi_{105-109}} \quad (25)$$

Integrovaná intenzita absorpčního pásu při 1404 cm^{-1} souvisí s koncentrací vinylových skupin v nanesené vrstvě a byla vynesena do grafu v závislosti na poměru vinyl/(C+Si) toku molekul z plazmatu (Obrázek 26). Logaritmické měřítko grafu použito vzhledem k širokému rozsahu zobrazených hodnot, a existuje silná korelace (Pearsonovo $r = 0,97$) mezi těmito hodnotami. Je vidět, že pokles v toku vinylových částic v důsledku zvýšené fragmentace se zvýšeným výkonem je zodpovědný za snížené množství vinylových skupin začleněných do deponované vrstvy.

Absorpční pás přiřazený vibracím C=C (Obrázek 24) ukazuje na výrazně zvýšenou koncentraci dvojných vazeb se zvýšeným výkonem, přičemž maximum píku je posunuto z 1589 cm^{-1} (2 W) na 1526 cm^{-1} (150 W). Můžeme se domnívat, že určité částice uhlíku (m/z 26 a 27) jsou zodpovědné za výskyt dvojných vazeb C=C (rovnice (13 a (16), zatímco uhlíkové částice (m/z 28) jsou zodpovědné za vazby C-C (rovnice (14), které jsou začleněny do uhlíkové sítě nanesené vrstvy. Proto lze výskyt C=C/C-C v plazmatu zapsat jako

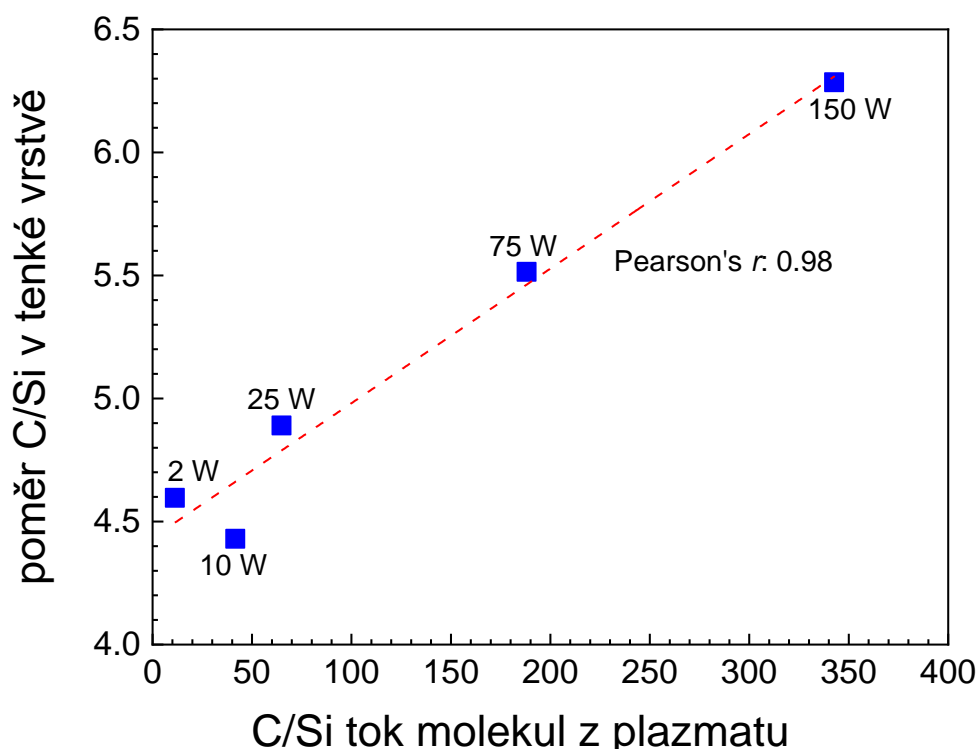
$$\frac{\phi_{eff}^{C=C}}{\phi_{eff}^{C-C}} = \frac{\gamma_1 \Phi_{26-27}}{\gamma_1 \Phi_{28}} \quad (26)$$

Poté byla úspěšně korelována plocha píku C=C s poměrem výskytu C=C/C-C v plazmě, Pearsonovo r nabývalo hodnoty 0,88, jak můžeme pozorovat na Obrázek 31. Je možné předpokládat, že zvýšený podíl acetylenových a vinylových skupin mezi stavebními bloky je zodpovědný za zvýšený podíl sp^2 hybridizace uhlíkové sítě.

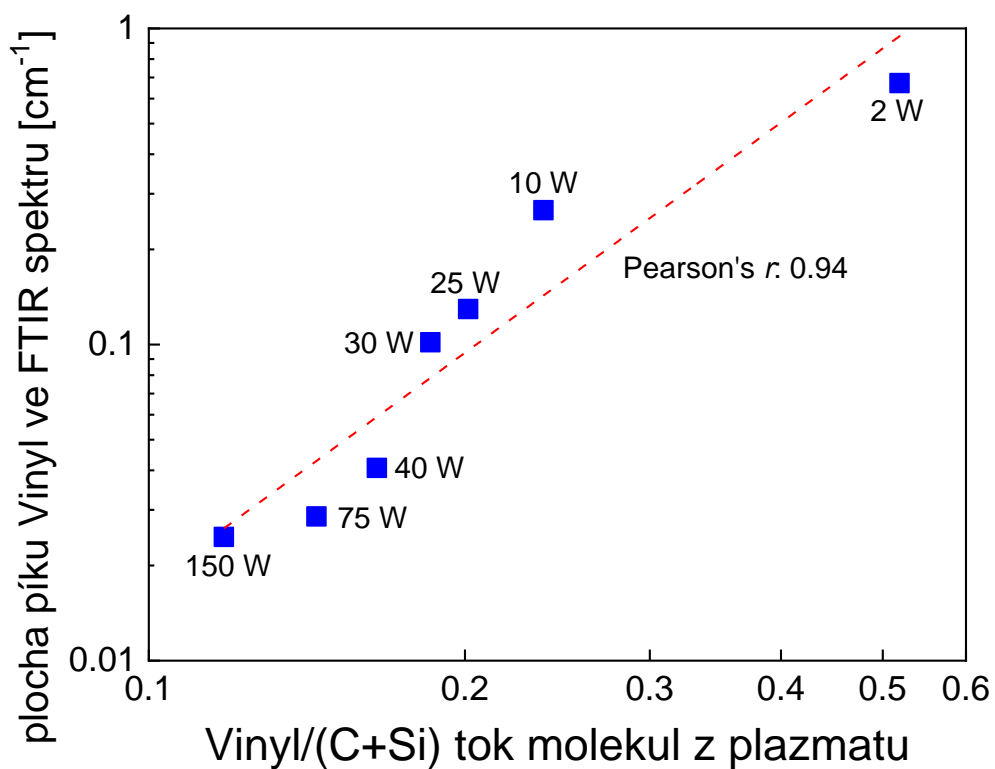
4.5 Disociativní ionizace kontrovaná energií elektronů

Hmotnostní spektra byla získána při standardní energii elektronů 70 eV. Ionizační energie je minimální energie potřebná k ionizaci neutrální molekuly. Většina molekul má ionizační energii v rozmezí 7-15 eV. Nicméně pravděpodobnost, že neutrální molekula je ionizována dopadem elektronu s energií rovnající se ionizační energii, se blíží nule vzhledem k nízké

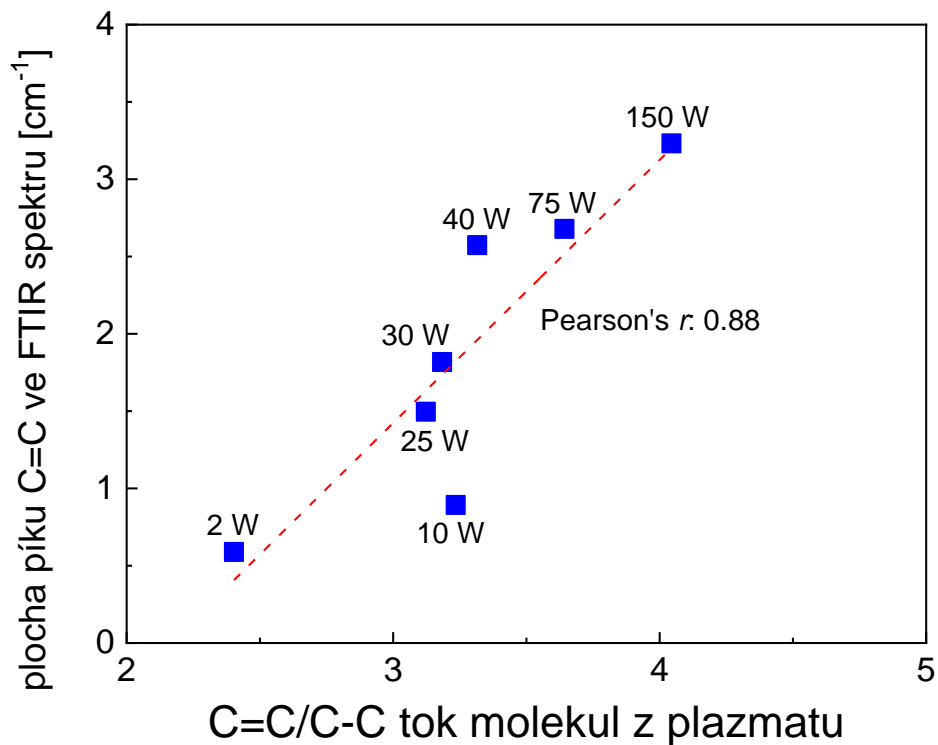
ionizační účinnosti (srážkový průřez pro ionizaci, rovnice (3)). S rostoucí energií elektronů se zvyšuje ionizační účinnost s maximem přibližně při 70 eV, což je důvodem využití této energie elektronů pro standardní měření. Měření při 70 eV vedou k dobré reprodukovatelnosti hmotnostních spekter, která umožňují porovnávat spektra získaná z různých hmotnostních spektrometrů. Někdy se používají nižší energie elektronů (12 - 20 eV), aby se snížila fragmentace molekul prekurzoru. Jak je uvedeno výše, průměrná kinetická energie elektronů je pouze 0,1-2 eV ve studeném plazmatu, ale vzhledem k tvaru elektronového rozdělení podle energie (rovnice 3), existuje dostatečná koncentrace elektronů s energií vyšší než 15 eV umožňující ionizaci neutrálních molekul [23, 32-34, 36, 39, 40].



Obrázek 29 Poměr uhlíku a křemíku v nanesených vrstvách korelovaný s poměrem výskytu C/Si v plazmatu definovaným v rovnici (24)



Obrázek 30 Koncentrace vinylových skupin v deponovaných vrstvách v závislosti na poměru dopadu vinyl/(C+Si) v plazmatu definovaném v rovnici (24), rovnici (25)

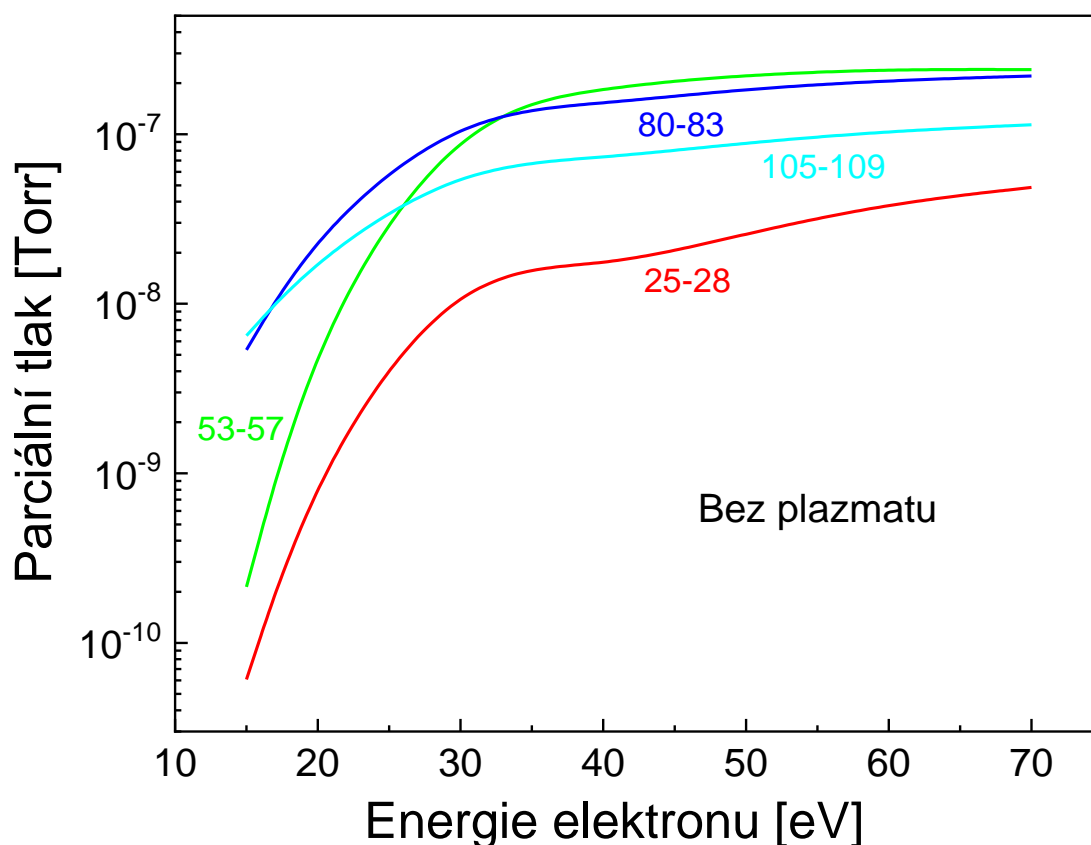


Obrázek 31 Koncentrace částic C=C v deponovaných vrstvách v korelaci s poměrem výskytu v rovnici (26)

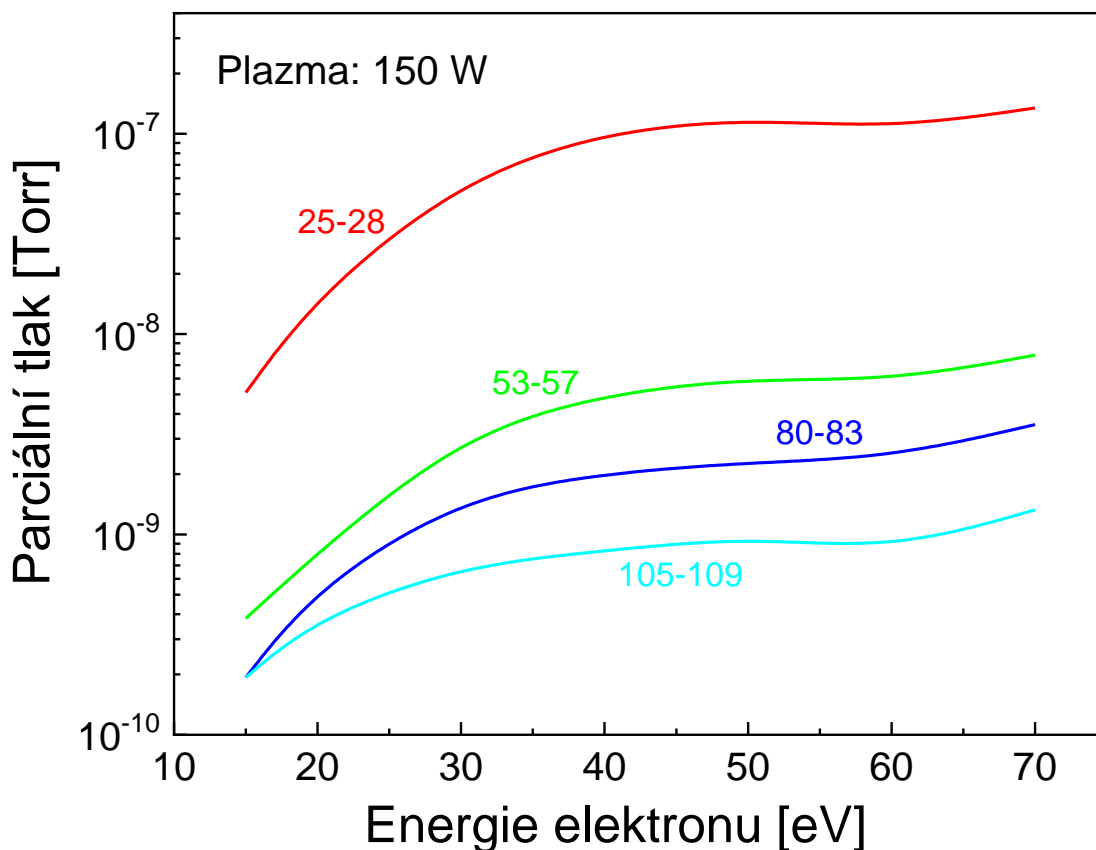
Bylo třeba zjistit, zda se podíl nejprodukovnějších kationtů mění v závislosti na energii elektronů. Parciální tlak částic obsahující uhlík a křemík jako funkce energie elektronů (15-70 eV) je znázorněn na Obrázek 32 pro efektivní výkon 0 W (vypnuté plazma) a na Obrázek 33 pro 150 W. Režim vypnutého plazmatu může reprezentovat podmínky depozice pro velmi nízké výkony blízké nule. Je patrné, že částice obsahující křemík převažují nad částicemi obsahující uhlík v celém rozsahu energií elektronů. Pouze větší kationty (m/z 80-83 a 105-109) převažovali nad menšími částicemi (m/z 53-57) pro elektronové energie pod 30 eV (Obrázek 32), což se dalo očekávat. Zatímco při 150 W (Obrázek 33) kationty uhlíku jednoznačně převládaly nad částicemi obsahujícími křemík nezávisle na energii elektronů, což naznačuje, že hmotnostní spektra získaná při 70 eV dobře reprezentují poměry mezi částicemi plazmatu v hmotnostním spektrometru a v plazmovém reaktoru [32].

4.6 Diskuze

Chemie plazmatu a chemie tenkých vrstev hydrogenovaného amorfního křemíku (a-Si:H) byly rozsáhle studovány po několik desetiletí. Křemík (a-Si:H) bývá nanesen ze silanového (SiH_4) prekurzoru, obvykle při tlaku 0,1-1 Torr pomocí PECVD s dostatkem prekurzoru. Molekuly silanu se fragmentují pomocí srážek s elektrony, přičemž vznikají produkty SiH_n ($n = 0-3$) a H ve formě neutrálních nebo iontových radikálů. Na základě modelu Gallaghera [51] se ukázalo, že neutrální SiH_3 je dominantním depozičním radikálem.

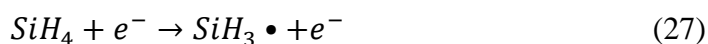


Obrázek 32 Parciální tlak částic uhlíku a křemíku jako funkce elektronové energie pro efektivní výkon 0 W (vypnuté plazma)



Obrázek 33 Parciální tlak uhlíku a křemíku jako funkce elektronové energie pro efektivní výkon (b) 150 W (zapnuté plazma).

Tento radikál je výsledkem disociace vlivem elektronů:



S rychlostním koeficientem závislým na teplotě elektronů (T_e), přičemž pro $T_e = 1$ eV je koeficient rychlosti $7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ podle modelu pro kinetiku výboje vyvinutou Kushnerem. Koncentrace iontových radikálů je díky nízkému stupni ionizace o několik řádů nižší a je pro depozici vrstev a-Si:H marginální [31, 32, 51, 52].

K vyvázání SiH_3 radikálu může dojít pouze na nenasycené křemíkové vazbě. Abstrakce vodíku z povrchu je proto nezbytným krokem pro depozici tenkých vrstev. Abstrahovat vodík lze pomocí H a SiH_3 radikálů a bylo zjištěno, že radikály H díky nízké aktivační energii v tomto procesu převažují. Podle Matsudy je koeficient ulpění pro neutrální radikál SiH_3 roven 0,1. Což znamená, že koeficient rychlosti pro jeho chemickou vazbu bude $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (rovnice (19)(20). Pro výše uvedené můžeme odhadnout produkci disociovaných molekul silanu za jednotku času (rovnice 8) jako $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pro koncentraci elektronů o hodnotě $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$

a koncentraci molekul silanu o hodnotě $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (0,1 Torr). Tato produkce by mohla být o dva řády vyšší, pokud by se koncentrace elektronů zvýšila na $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Ne všechny vyprodukované radikály mohou být chemisorbovány za jednotku času a proto následkem může být zvýšení procesního tlaku (rovnice(4)). Stupeň disociace je mnohem nižší než jedna (obvykle 0,01) u PECVD s dostatečným množstvím prekurzorů a proto je nárůst tlaku obvykle příliš malý na to, aby mohl být zaznamenán [32, 45, 53].

V případě této práce, kdy byl využit režim PECVD s nedostatkem prekurzoru, je situace jiná. Se zvýšením stupně disociace z 0 (vypnutá plazma) na 0,33 (150 W) se procesní tlak snížil z 20 mTorr (vypnuté plazma) na 14 mTorr (150 W). Zvýšený stupeň disociace znamená vyšší koncentraci fragmentů prekurzoru, a tedy i vyšší procesní tlak (rovnice(4)). Nicméně sledovaný procesní tlak se zvyšujícím se výkonem klesal. Tento proces lze vysvětlit chemisorpcí reaktivních částic, která je rychlejší než jejich produkce. Jinými slovy, většina radikálů vzniklých za jednotku času je během této doby chemisorbována. Aby byla chemisorpce dostatečně účinná (rychlá), musí abstrakce vodíku, která vede k tvorbě nenasyčených vazebných stavů, probíhat podobnou rychlostí. Lze očekávat, že abstrakce vodíku bude probíhat nejen pomocí H, ale i pomocí CH_3 , C_2H a C_2H_3 radikálů za vzniku vedlejších produktů (rovnice (9)(10) a meziproductů (11)(12)). Neutrální molekula acetyleny ($\text{HC}\equiv\text{CH}$, 26 amu) může vznikat elektronovou nárazovou disociací (fragmentační vzorec může být podobný jako na Obrázek 20) a abstrakcí vodíku (rovnice (11)). Tyto procesy ji řadí mezi nejdůležitější stavební kameny růstu vrstvy. Její dominantní postavení mezi stavebními bloky, indikované koncentrací acetylenových kationtů (Obrázek 22), může být nadhodnocena v důsledku její nižší reaktivity, která ovlivňuje koeficient ulpění (sticking coefficient), ve srovnání s výskytem kationtového radikálu (C_2H_2^+). Nicméně, silná korelace mezi nejvíce produkovanými kationty a chemickým složením vrstvy naznačují, že změny v chemismu plazmatu, k nimž dochází v depoziční komoře, se odrážejí v odpovídajících změnách v hmotnostním spektrometru [30, 32].

Michelmore a spolupracovníci poukázali na Bohmovo kritérium pro tzv. bezkolizní plášť, kde jsou ionty urychlovány v předplášti díky předpětí na povrchu napájených elektrod, a tok urychlených iontů je řízen pomocí teploty elektronů. Tok iontů tak může být zvýšen na 19-ti násobek pro $T_e = 4\text{eV}$, ale pouze na 10-tinásobek pro $T_e = 1\text{eV}$, pokud jde o standardní tepelný tok (17) odpovídající hustotě plazmatu. Tok iontů $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ byl naměřen pro $T_e = 4\text{eV}$ při velmi nízkém tlaku 1 mTorr. V případě TVS plazmatu zvýšení efektivního výkonu na 150 W znamená zvýšení vlastního předpětí, které urychluje ionty. Koncentraci neutrálních molekul acetyleny lze s ohledem na jeho zastoupení mezi ostatními složkami v depoziční komoře odhadnout na $2,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Tato koncentrace vede k tepelnému toku $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (rovnice (17) při výkonu 150 W. Tento tok dominantních částic na povrch rostoucí vrstvy je tedy o čtyři řády vyšší než iontový tok naměřený při extrémně vysoké teplotě elektronů (4 eV), jak je uvedeno výše a je v případě plazmatu TVS neočekávaný. D'Agostino a Palumbo se domnívají, že tok iontů může být srovnatelný s neutrálními částicemi pro tlaky nižší než 70 mTorr. Výsledky této studie však naznačují, že neutrální částice stále dominují růstu vrstvy i při 20 mTorr. Rozprašovací účinek urychlených iontů byl vyloučen a jakékoli významné bombardování ionty, které by mohlo ovlivnit chemické a fyzikální vlastnosti deponovaných vrstev by narušilo silnou korelaci mezi poměrem C/Si a koncentracemi vinylu a $\text{C}=\text{C}$ v deponovaných vrstvách a toky impaktovaných částic plazmatu, které se chemicky

adsorbovaly na povrch vrstvy (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**). Tok radikálů (H, CH₃, C₂H a C₂H₃), které jsou důležité pro abstrakci vodíku, je mírně nižší než tok molekul acetyleny, ale opět o tři až čtyři řády vyšší než tok iontů a je tedy zcela dostačující pro velmi účinné odstraňování vodíku z povrchu vrstvy. Zdá se, že myšlenka, že energetické ionty jsou nezbytné pro tvorbu nenasycených vazeb na povrchu vrstvy není potvrzena a vliv iontů může být okrajový [15, 32, 49].

5 ZÁVĚR

Vědecká literatura v oblasti plazmochemické depozice molekul na tenké vrstvy je rozsáhlá a představuje počet přes 17,5 tisíc článků na Web of Sciences. Problematika nízkoteplotního plazmatu ve spojení s tvorbou povrchů a funkcionalizovaných tenkých vrstev je mnohem specifičtější, zde jde o vyšší stovky článků, ale myšlenka nanášet vrstvy tetravinylsilanu pomocí PECVD je originální směr, který pokrývá pouze 12 článků na WOS. Tuto literaturu jsem prostudoval, ale pro pochopení a interpretaci spekter jsem musel načíst další literaturu, protože k výslednému pochopení a exaktní interpretaci spekter přispívají mnohé zdroje variability, podmínky měření, nebo interakce v průběhu přípravy i procesu nanášení. Po pročtení literatury musím říci, že opravdu nejde o jednoduchou oblast, ale jsem rád, že jsem mohl nahlédnout do této zajímavé a perspektivní problematiky. Čím více chápu všechny vlivy, které mají vliv na výslednou interpretaci výsledků a také všechny vlivy, které působí na výsledné měření od přípravy vzorků až po vlastní proces a postreakce, tím více musím říci, že se cítím spíše poučeným odborníkem, ale rozhodně ne expertem na tak složitou disciplínu, jako je interpretace spekter plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) a hmotnostní spektrometrie. Fakt, že vidím úskalí a chápu mnohé vlivy a souvislosti ovlivňující interpretaci dat asi nejlépe prokazuje, že cíl práce definovaný jako studium literatury z oblasti plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) a hmotnostní spektrometrie a schopnost interpretovat hmotnostní spektra TVS (tetravinylsilanu) plazmatu v závislosti na výkonu výboje a interpretace těchto spekter jsem splnil, protože první fázi povrchního studia, kde se vše zdá snadné jsem opustil hlubším studiem, kde pochopení souvislostí vede k poznání, že jde o odborně náročnou, ale prakticky užitečnou a perspektivní oblast.

Vlastní odbornou náplní diplomové práce bylo analyzovat hmotnostní spektra za účelem hledání vztahu mezi produkty plazmatu, depozicí vrstvy a chemií tenké vrstvy. Hmotnostní spektra obsahovala mnoho desítek píků, které byly přiřazeny kationtům s různou reaktivitou (nereaktivní částice, monoradikály, biradikály nebo atomy, např. uhlík). Bylo zjištěno, že koncentrace vodíku a methyly v molekulách deponovaných vrstev jsou úměrné produkci kationtů vodíku a molekul methanu jako vedlejších produktů zaznamenaných v hmotnostním spektrometru. Interpretace hmotnostních spekter bylo tedy založeno na myšlence, že nejvíce produkované (dominantní) částice v depoziční komoře plazmového reaktoru jsou zodpovědné za elementární složení a chemickou strukturu deponované vrstvy. Bylo prokázáno, že výkon plazmového reaktoru řídí koncentraci částic v reakční vrstvě, což se odráží v odpovídající koncentraci příslušného kationtu v hmotnostním spektrometru díky podobným fragmentačním vzorcům pro disociaci nárazem elektronů a disociační EI. Tyto předpoklady umožnily identifikovat hlavní stavební prvky bloků poměrně složitěho průběhu rychlosti depozice v závislosti na efektivním výkonu. Bylo zjištěno, že při zahrnutí odlišných koeficientů ulpění pro dominantní částice obsahující uhlík a křemík koreluje rychlost depozice s efektivní molekulární incidenční rychlostí, která byla vypočtena na základě parciálního tlaku těchto částic v hmotnostním spektrometru. Byla také zjištěna silná korelace mezi poměrem C/Si, vinylem a koncentrací C=C v deponovaných vrstvách s koncentracemi chemisorbovaných plazmových částic, což potvrzuje vztahy mezi chemismem plazmatu a chemismem tenké vrstvy. Ačkoli iontové procesy poskytují také neutrální částice, bylo zjištěno, že disociace prekurzorových molekul nárazem elektronů spolu s chemickými procesy na povrchu vrstvy jsou nejdůležitějšími procesy odpovědnými za růst tenké vrstvy.

Studium literatury a naměřených dat prokazují, že studené nízkoteplotní plazma na bázi organokřemičitanů umožňuje syntézu specifických materiálů s řízenými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Tyto vlastnosti jsou použitelné například v oxidačních, sorpčních, nebo katalytických technologiích a díky praktické proveditelnosti lze říci, že jde o perspektivní technologie. Cílem tohoto výzkumu je přesná syntéza materiálu, která je určena atomárními a molekulárními procesy v plazmatu. Tyto procesy jsou odpovědné za stavbu chemické struktury a výsledného materiálu ve formě tenké vrstvy. Práce prokázala, že celý proces syntézy specifických materiálů a složení tenkých vrstev deponovaných jako produkty nízkoteplotního plazmatu lze kontrolovat a řídit pomocí hmotnostní spektrometrie, která je jednou z metod umožňující charakterizovat a identifikovat produkty plazmatu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Eckertová, L., *Fyzika tenkých vrstev*. Praha;1973: SNTL.
2. Mahan, J.E., *Physical Vapor Deposition of Thin Films*. 2000. Wiley; 336.
3. *The Materials Science of Thin Films*, in *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, O. Milton, Editor. 2002, Academic Press: San Diego. p. iii.
4. Isabel Sayago and Esther Hontañón and Manuel, A., *9 - Preparation of tin oxide nanostructures by chemical vapor deposition*, in *Tin Oxide Materials*, O. Marcelo Ornaghi, Editor. 2020, Elsevier. p. 247-280.
5. Hoffman, R.W., *Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities*. Thin Solid Films, 1976. **34**(2): p. 185-190.
6. Bittencourt, J.A., *Fundamentals of Plasma Physics*. 2013: Springer New York.
7. Chen, F.F., *Úvod do fyziky plazmatu*. 1984: Academia, Praha.
8. Martišoviš, V., *Základy fyziky plazmy : učebný text pre magisterské štúdium*, ed. f.a.i. Univerzita Komenského v Bratislave. Fakulta matematiky. Vydavateľstvo UK.
9. Theye, M.L., V. Paret, and A. Sadki, *Relations between the deposition conditions, the microstructure and the defects in PECVD hydrogenated amorphous carbon films; influence on the electronic density of states*. Diamond and Related Materials, 2001. **10**(2): p. 182-190.
10. Inagaki, N., *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. 1996: Taylor & Francis.
11. Biederman, H., *Plasma Polymer Films*. 2004: Imperial College Press.
12. Yasuda, H.K., *Plasma Polymerization*. 2012: Elsevier Science.
13. Cech, V., et al., *Influence of Oxygen on the Chemical Structure of Plasma Polymer Films Deposited from a Mixture of Tetravinylsilane and Oxygen Gas*. Plasma Processes and Polymers, 2007. **4**: p. S776-S780.
14. Studynka, J. and V. Cech, *Aging of silicon-based dielectric coatings deposited by plasma polymerization*. Thin Solid Films, 2011. **519**(7): p. 2168-2171.
15. SEGUI, Y., D' AGOSTINO,R., ed. *Plasma deposition from organosilicon monomers*. 1997.
16. Conde, L., *An introduction to Langmuir probe diagnostics of plasmas*. Madrid: Dept. Física. ETSI Aeronáut ingenieros Aeronáuticos Universidad Politécnica de Madrid, 2011: p. 1-28.
17. *Principle of Optical Emission Spectrometry*. Available from: <https://www.shimadzu.com/an/products/elemental-analysis/oes-app/principle-of-optical-emission-spectrometry/index.html>.
18. *IR Spectrometers*, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, C.L. John, Editor. 1999, Elsevier: Oxford. p. 1048-1057.
19. Hollenstein, C., *In situ IR Absorption Measurements as Diagnostics in Plasma Polymerization*. Plasmas and Polymers, 1998. **3**(4): p. 249-256.

20. Mezzetti, A.a.L.W., *Time-resolved infrared spectroscopy in the study of photosynthetic systems*. Photosynthesis Research, 2017. **131**.
21. Ronald, D.M., *A Perspective on the History of 252Cf-Plasma Desorption Mass Spectrometry*, in *The Encyclopedia of Mass Spectrometry*, L.G.a.R.M.C. Michael, Editor. 2016, Elsevier: Boston. p. 113-118.
22. Schröder, E., *Massenspektrometrie: Begriffe und Definitionen*. Vol. 260. 2013: Springer-Verlag.
23. Gross, Jürgen H.: *Mass spectrometry: a textbook*, Berlin, Springer, 2004, 518 s. il. ISBN 3-540-40739-1
24. Medhe, S., *Ionization Techniques in Mass Spectrometry: A Review*. Mass Spectrometry & Purification Techniques, 2018. **4**.
25. Siuzdak, G., *An Introduction to Mass Spectrometry Ionization: An Excerpt from The Expanding Role of Mass Spectrometry in Biotechnology, 2nd ed.*; MCC Press: San Diego, 2005. JALA: Journal of the Association for Laboratory Automation, 2004. **9**(2): p. 50-63.
26. Todd, John F.J., *Recommendations for nomenclature and symbolism for mass spectroscopy*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1995. **142**(3): p. 209-240.
27. Murray, K.a.B.R.a.E.M.a.L.G.a.L.L.a.N.Y., *Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013)*. Pure and Applied Chemistry, 2013. **85**.
28. *Mass Spectrometry analyzers*. Available from [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental Modules \(Analytical Chemistry\)/Instrumental Analysis/Mass Spectrometry/Mass Spectrometers \(Instrumentation\)/Mass Analyzers \(Mass Spectrometry\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Mass_Spectrometry/Mass_Spectrometers_(Instrumentation)/Mass_Analyzers_(Mass_Spectrometry)).
29. Bureš, M., *Studium plazmových produktů pomocí hmotnostní spektrometrie*, in *Faculty of chemistry VUT*. 2008, VUT Brno: BRNO.
30. Branecky, M., N. Aboualigaedari, and V. Cech, *Plasma Nanotechnology for Controlling Chemical and Physical Properties of Organosilicon Nanocoatings*. Materials Today Communications, 2020. **24**.
31. Fridman, A., *Plasma chemistry*. 2008: Cambridge university press.
32. Cech, V. and M. Branecky, *Nonthermal tetravinylsilane plasma used for thin-film deposition: Plasma chemistry controls thin-film chemistry*. Plasma Processes and Polymers, 2022. **19**(4).
33. Alexander, M., F. Jones, and R. Short, *Radio-frequency hexamethyldisiloxane plasma deposition: a comparison of plasma-and deposit-chemistry*. Plasmas and polymers, 1997. **2**(4): p. 277-300.
34. Magni, D., et al., *Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2001. **34**(1): p. 87.
35. Zhang, J., et al., *The power source effect on SiOx coating deposition by plasma enhanced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 2009. **517**(14): p. 3850-3853.

36. Gillon, X. and L. Houssiau, *Plasma polymerization chemistry of unsaturated hydrocarbons: neutral species identification by mass spectrometry*. Plasma Sources Science and Technology, 2014. **23**(4): p. 045010.
37. Creatore, M., et al., *On the hexamethyldisiloxane dissociation paths in a remote Ar-fed expanding thermal plasma*. Plasma Sources Science and Technology, 2006. **15**(3): p. 421.
38. Gudmundsson, J.T. and E. Thorsteinsson, *Oxygen discharges diluted with argon: dissociation processes*. Plasma Sources Science and Technology, 2007. **16**(2): p. 399.
39. Biederman, H., et al., *Deposition and properties of hydrophilic films prepared by plasma polymerization of Ar/n-hexane/H₂O*. Vacuum, 1995. **46**(12): p. 1413-1418.
40. Pulpytel, J., F. Arefi-Khonsari, and W. Morscheidt, *Threshold ionization mass spectrometry study of singlet molecular oxygen in the deposition of SnO₂ by PACVD*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(9): p. 1390.
41. Grill, A., *Cold plasma in materials fabrication*. Vol. 151. 1994: IEEE Press, New York.
42. Hoffman, D., B. Singh, and J.H. Thomas III, *Handbook of vacuum science and technology*. 1997: Elsevier.
43. Cech, V., et al., *Continuous surface modification of glass fibers in a roll-to-roll plasma-enhanced CVD reactor for glass fiber/polyester composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019. **121**: p. 244-253.
44. von Keudell, A., *Surface processes during thin-film growth*. Plasma Sources Science and Technology, 2000. **9**(4): p. 455.
45. Matsuda, A., et al., *Temperature dependence of the sticking and loss probabilities of silyl radicals on hydrogenated amorphous silicon*. Surface Science, 1990. **227**(1-2): p. 50-56.
46. Tsuji, N., T. Akiyama, and H. Komiyama, *Measurement of the concentration of hydrogen radicals and their recombination probability on α -Si: H*. Journal of non-crystalline solids, 1996. **198**: p. 1034-1037.
47. Träskelin, P., O. Saresoja, and K. Nordlund, *Molecular dynamics simulations of C₂, C₂H, C₂H₂, C₂H₃, C₂H₄, C₂H₅, and C₂H₆ bombardment of diamond (1 1 1) surfaces*. Journal of Nuclear Materials, 2008. **375**(2): p. 270-274.
48. Street, R., *Amorphous silicon electronics*. MRS bulletin, 1992. **17**(11): p. 70-76.
49. Michelmore, A., J.D. Whittle, and R.D. Short, *The importance of ions in low pressure PECVD plasmas*. Frontiers in Physics, 2015. **3**: p. 3.
50. Shao, J., *Mathematical statistics*. 2003: Springer Science & Business Media.
51. Gallagher, A., *Neutral radical deposition from silane discharges*. Journal of applied physics, 1988. **63**(7): p. 2406-2413.
52. Kushner, M.J., *A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon*. Journal of Applied Physics, 1988. **63**(8): p. 2532-2551.

53. Muramatsu, Y. and N. Yabumoto, *Hydrogen abstraction from hydrogenated amorphous silicon surface by hydrogen atoms*. Applied physics letters, 1986. **49**(19): p. 1230-1232.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PECVD	plasma-enhanced chemical vapor deposition
CVD	chemical vapor deposition
PVD	physical vapor deposition
APCVD	atmospheric pressure chemical vapor deposition
LPCVD	low pressure chemical vapor deposition
LECVD	laser enhanced chemical vapor deposition
HMDSO	hexamethyldisiloxan
TEOS	tetraethoxysilan
TVS	tetravinylsilan
HMDSN	hexamethyldisilazan
IR	infrared
FTIR	Fourier transformation infrared spectrometry
MS	mass spectrometry
EI	electron ionization
CI	chemical ionization
GC	gas chromatography
TOF	time of flight
ICR	ion cyclotron resonance
ACD	advanced chemistry development

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obrázek 1 zázornění tenké vrstvy*
- Obrázek 2 reakční procesy přispívající k tvorbě tenké vrstvy. [3]*
- Obrázek 3 Plazmový reaktor Reinbergova typu [3]*
- Obrázek 4 polymerace v plazmatu- schéma [12]*
- Obrázek 5 mechanismus plazmové polymerace- schematické zobrazení [12]*
- Obrázek 6 Langmuirova sonda s (a) kulovou, (b) válcovou, (c) rovinnou geometrií [16]*
- Obrázek 7 schéma FTIR spektrometru [20]*
- Obrázek 8 schéma uspořádání hmotnostního spektrometru [23]*
- Obrázek 9 Schéma chemického ionizačního zdroje [23]*
- Obrázek 10 Hmotnostní spektrum uhlovodíku [23]*
- Obrázek 11 Statistická povaha hmotnostních spekter [23]*
- Obrázek 12 struktura Tetravinylsilanu*
- Obrázek 13 depoziční aparatura A3- schéma*
- Obrázek 14 depoziční aparatura A3*
- Obrázek 15 schéma hmotnostního spektrometru [29]*
- Obrázek 16 okno programu MASsoft- nastavení parametrů*
- Obrázek 17 hlava analyzátoru*
- Obrázek 18 A3 kontroler- ovládací panel*
- Obrázek 19 Rozsah parciálních tlaků pro hmotnostní ionizaci elektronů neutrálních částic v parách TVS a TVS plazmatu při 2-150 W*
- Obrázek 20 Předpokládaný způsob fragmentace tetravinylsilanového prekurzoru v důsledku procesu disociativní ionizace. Obdélníky odpovídají kationtům a červená čísla označují oddělené neutrální částice*
- Obrázek 21 Kumulativní distribuce uhlíkových částic (m/z 25-28) a částic obsahujících křemík (m/z 53-57, 80-83 a 105-109) jako funkce zvyšujícího se výkonu.*
- Obrázek 22 Rozložení jednotlivých částic uhlíku (m/z 25-28) v závislosti na efektivním výkonu.*
- Obrázek 23 Obsah vodíku v tenké vrstvě závisí na produkci H_2 kationtů v hmotnostním spektrometru*
- Obrázek 24 Infračervená spektra tenkých vrstev nanesených při 2 a 150 W*
- Obrázek 25 Koncentrace $Si-CH_3$ v tenké vrstvě závisí na produkci CH_4^+ v hmotnostním spektrometru.*

Obrázek 26 Rychlost depozice v závislosti na efektivním výkonu

Obrázek 27 Tok molekul obsahujících křemík a uhlík v závislosti na efektivním výkonu.

Obrázek 28 Rychlost depozice v závislosti na efektivním toku molekul a zastoupení specifických částic ve vloženém grafu

Obrázek 29 Poměr uhlíku a křemíku v nanesených vrstvách korelovaný s poměrem výskytu C/Si v plazmatu definovaným v rovnici (24)

Obrázek 30 Koncentrace vinylových skupin v deponovaných vrstvách v závislosti na poměru dopadu vinyl/(C+Si) v plazmatu definovaném v rovnici (24), rovnici (25)

Obrázek 31 Koncentrace částic C=C v deponovaných vrstvách v korelaci s poměrem výskytu v rovnici (26)

Obrázek 32 Parciální tlak částic uhlíku a křemíku jako funkce elektronové energie pro efektivní výkon 0 W (vypnuté plazma)

Obrázek 33 Parciální tlak uhlíku a křemíku jako funkce elektronové energie pro efektivní výkon (b) 150 W (zapnuté plazma).

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 vybrané organokřemičitany a jejich podmínky pro plazmovou polymeraci (12)

Tabulka 2 Vybrané kationty identifikované v hmotnostních spektrech TVS plazmatu