

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2018

Lucie Olivová



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

CHEMICKÁ STRUKTURA TENKÝCH VRSTEV NA BÁZI KŘEMÍKU

CHEMICAL STRUCTURE OF SILICON-BASED THIN FILMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lucie Olivová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1250/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Lucie Olivová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Chemická struktura tenkých vrstev na bázi křemíku

Zadání bakalářské práce:

- Literární rešerše z oblasti plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) a infračervené spektroskopie.
- Praktické zvládnutí měření transmisních infračervených spekter pro tenkou vrstvu na křemíkové podložce; návrh interpretace spekter.
- Stanovení chemické struktury tenkých vrstev na bázi křemíku v závislosti na depozičních podmínkách.

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

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

Lucie Olivová
student(ka)

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

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá charakterizací a přípravou tenkých polymerních vrstev na křemíkové substráty metodou plazmochemické depozice z plynné fáze. Hlavní součástí práce je literární rešerše z oblasti plazmové polymerace a infračervené spektroskopie. V experimentální části byly připraveny tenké polymerní vrstvy na bázi tetravinylsilanu a tetravinylsilanu s přidavkem směšného plynu (argonu). Připravené tenké vrstvy plazmových polymerů byly charakterizovány pomocí vybrané spektroskopické techniky - infračervené spektroskopie. Na základě vyhodnocení transmisních infračervených spekter byla určena chemická struktura vytvořených polymerních vrstev. Stanovené chemické struktury připravených vrstev byly sledovány s ohledem na depoziční podmínky a tedy i na možnost přípravy materiálů na míru pro nejrůznější použití.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the characterization and preparation of thin polymer films deposited on silicon wafers by plasma-enhanced chemical vapour deposition. The main part of the work is background research in the field of plasma polymerization and infrared spectroscopy. Thin polymer films based on tetravinylsilane and tetravinylsilane with the addition of mixed gas (argon) were prepared in the experimental part. The prepared thin films of plasma polymers were characterized by the selected spectroscopic technique - infrared spectroscopy. Based on the evaluation of transmission infrared spectra, the chemical structure of the deposited polymer films was determined. The determined chemical structures of the prepared films were observed with respect to the deposition conditions and hence the possibility to prepare tailored films for a variety of applications.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tenké vrstvy, plazmová polymerace, PECVD, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), tetravinylsilan.

KEYWORDS

Thin films, plasma polymerisation, PECVD, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), tetravinylsilane.

OLIVOVÁ, L. *Chemická struktura tenkých vrstev na bázi křemíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 47 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace a cenné rady při zpracování této práce. Dále mé poděkování patří Ing. Martinu Bráneckému za veškerou pomoc, odborný výklad, přípravu vzorků a za seznámení s depoziční aparaturou a infračervenou spektroskopií v praxi.

Tato práce byla podpořena projektem 16-09161S (GAČR).

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1	Tenké vrstvy na bázi křemíku	8
2.1.1	Tenká vrstva	8
2.1.2	Technologie přípravy tenkých vrstev	10
2.1.3	Plazmochemická depozice z plynné fáze	11
2.1.3.1	Plazma.....	11
2.1.3.2	Mechanismus plazmochemické depozice z plynné fáze.....	12
2.1.3.3	Depoziční podmínky	14
2.1.3.4	Příprava tenkých vrstev z organokřemičitanů.....	15
2.1.4	Aplikace tenkých vrstev	16
2.2	Infračervená spektroskopie.....	16
2.2.1	Základy infračervené spektroskopie.....	16
2.2.2	Instrumentace a techniky měření.....	20
2.2.3	Interpretace infračervených spekter pro organokřemičitany	22
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	24
3.1	Použité materiály a plyny	24
3.2	Plazmochemická depozice z plynné fáze	25
3.2.1	Depoziční zařízení	25
3.2.2	Depoziční podmínky	28
3.3	Infračervená spektroskopie.....	28
3.3.1	Instrumentace a použitá technika měření	29
3.3.2	Měření a zpracování spekter	29
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	31
4.1	Depozice	31
4.2	Chemická struktura (FTIR)	32
4.2.1	Tenké vrstvy z čistého TVS	32
4.2.2	Tenké vrstvy na bázi TVS s přídavkem argonu	36
4.2.2.1	FTIR spektra plazmových polymerů z TVS s 53% přídavkem argonu	36
4.2.2.2	FTIR spektra plazmových polymerů z TVS s 79% přídavkem argonu	36
4.2.2.3	FTIR spektra plazmových polymerů z TVS s 92% přídavkem argonu	37

4.2.3	Tenké vrstvy na bázi TVS a TVS s přídavkem argonu - porovnání	38
4.2.3.1	Porovnání infračervených spekter (chemické struktury) při $P_{ef} = 2 \text{ W}$	38
4.2.3.2	Porovnání infračervených spekter (chemické struktury) při $P_{ef} = 30 \text{ W}$	39
4.2.3.3	Porovnání infračervených spekter (chemické struktury) při $P_{ef} = 150 \text{ W}$..	40
5	ZÁVĚR.....	42
	Seznam použité literatury	44
	Seznam použitých zkratk a symbolů	47

1 ÚVOD

Tato práce je zaměřena na charakterizaci a přípravu tenkých vrstev plazmových polymerů na bázi organokřemičitanů připravených metodou plazmochemické depozice z plynné fáze.

Příprava polymerních vrstev pomocí plazmochemické depozice z plynné fáze patří mezi nové technologické procesy. Plazmová polymerace je perspektivní technologií pro přípravu tenkých vrstev s požadovanými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, které mohou být podle potřeby ovlivněny změnou monomeru či depozičních podmínek. Díky možnosti řízení fyzikálně-chemických vlastností vrstev jsou i aplikace těchto polymerních vrstev velmi rozmanité. Tenké vrstvy plazmových polymerů je možné využít v mikroelektronickém i optoelektronickém průmyslu, v oblasti biotechnologií, dále jako ochranné vrstvy, chemické senzory, separační membrány a mnoho dalších.

Práce se v teoretické části zabývá především popisem tenkých vrstev a různými metodami jejich přípravy, popisem a vlastnostmi plazmatu, aplikacemi vrstev a použitou metodou charakterizace vrstev (infračervenou spektroskopií).

Experimentální část bakalářské práce popisuje využívanou depoziční aparaturu pro přípravu tenkých vrstev, použité materiály a plyny, depoziční podmínky ovlivňující výslednou chemickou strukturu vrstev a v neposlední řadě instrumentaci a techniku měření potřebnou pro zjištění samotné chemické struktury vrstev.

Závěrečná část práce shrnuje výsledky všech měření – jedná se především o popis chemické struktury připravených tenkých vrstev v závislosti na depozičních podmínkách, kdy chemická struktura připravených vrstev na křemíkových substrátech byla určena na základě vyhodnocení transmisních infračervených spekter.

2 TEORETICKÁ ČÁST

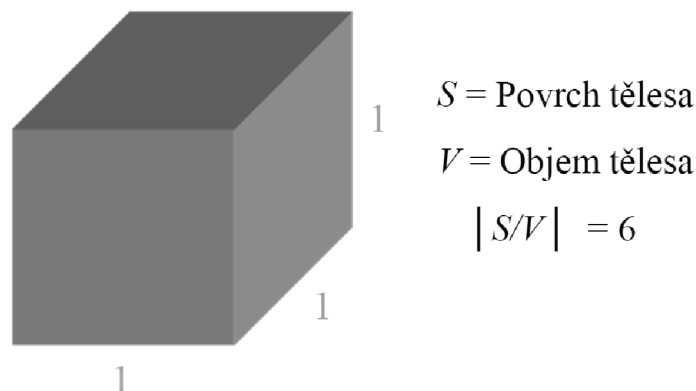
2.1 Tenké vrstvy na bázi křemíku

Technologie tenkých vrstev je jedno z nejstarších umění a současně jedna z nejnovějších věd. První použití tenkých vrstev se objevilo již ve starověku. Vezměme si starodávné řemeslo tváření zlata (kovotepectví), které je praktikováno již nejméně čtyři tisíce let. Výborná kujnost zlata umožnila jeho tepání na listy mimořádně tenkých vrstev (až na tloušťku 0,3 mikronu). Vypadá to, že jako první využívali techniku zlacení Egypťané. Jejich úroveň dovedností v oblasti zlacení dokazují sochy, královské koruny a rakve, které se dodnes dochovaly neporušené. Od Egypťanů se poté umění zlacení rozšířilo do celého starověkého světa. [1]

Největší rozvoj tenkých vrstev proběhl v první polovině dvacátého století, kdy se zájem o tenké vrstvy soustředil v oblasti optických aplikací. Ve 40. letech 20. století došlo k bouřlivému nárůstu tenkých vrstev v mikroelektronice, který vedl k miniaturizaci elektronických součástek, které vyžadovaly využití tenkých vrstev připravených ve vakuu. V dnešní době mikroelektronický a optoelektronický průmysl založený na použití tenkých vrstev patří mezi nejsilnější technologické hnací síly ekonomiky. [2] [3]

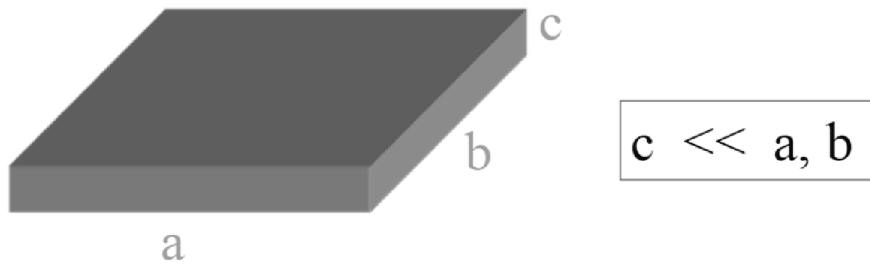
2.1.1 Tenká vrstva

Při zkoumání vlastností materiálů jsou většinou zkoumány vlastnosti trojrozměrných (kompaktních) těles, kdy fyzikální vlastnosti trojrozměrných těles jsou vztahovány k jednotce objemu (obrázek 1). Jakmile se však jeden rozměr zmenší natolik, že poměr povrchu tělesa k jeho objemu značně vzroste, pak hovoříme o vrstvách. [4]



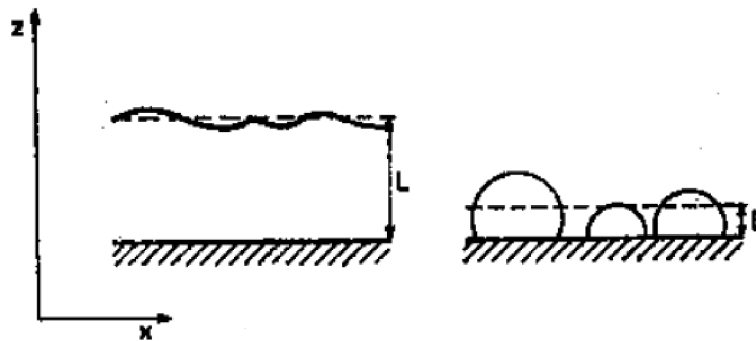
Obrázek 1: Kompaktní těleso.

Vrstvu lze definovat z několika hledisek. Například z geologického hlediska je vrstva deskovité těleso, což znamená, že se jedná o těleso, jehož jeden rozměr je podstatně menší (obrázek 2). O tenké vrstvě mluvíme tehdy, když dva povrchy vrstvy jsou tak blízko u sebe, že dojde ke změně některých charakteristických fyzikálních vlastností vrstvy. Změna struktury materiálu při povrchu má za následek změnu mechanických vlastností povrchové vrstvy, tepelných vlastností (např. teplota tání) a mnoho dalších. Tyto fyzikální vlastnosti tenké vrstvy se liší od vlastností kompaktního materiálu. [1] [2]



Obrázek 2: Definice vrstvy z geologického hlediska.

Tloušťka tenké vrstvy se pohybuje v rozmezí desetin nanometrů až desítek mikrometrů (0,1 nm – 10 μm). Materiály, které se používají pro výrobu tenkých vrstev, mohou být tvořeny látkami anorganickými, organickými i hybridními (organicko-anorganickými) a to ve formě krystalické, polykrystalické a amorfni. Tenká vrstva se dá vyrobit jako spojitá nebo nespojitá (obrázek 3). [1]



Obrázek 3: Tenká vrstva (vlevo spojitá, vpravo nespojitá).

Pokud chceme na první pohled poznat, zda se jedná o tenkou vrstvu, tak nejnápadnějšími jevy na tenkých vrstvách jsou jevy optické – zejména vznik interferenčních barev, které lze běžně pozorovat na tenké vrstvě oleje rozlitého na vodě (vrstva se nám jeví jako soustředné kruhy s různými interferenčními barvami – obrázek 4). [1]



Obrázek 4: Interferenční barvy olejového filmu na vodě. [5]

2.1.2 Technologie přípravy tenkých vrstev

Metody přípravy tenkých vrstev jsou obvykle rozděleny do dvou velkých skupin, a to na metody fyzikální a metody chemické. Metody fyzikální jsou založeny na fyzikálních procesech, jako je například napařování. Tato skupina se anglicky nazývá „Physical Vapor Deposition“ (PVD). Metody chemické jsou založeny na chemických reakcích a anglicky se tato skupina nazývá „Chemical Vapor Deposition“ (CVD). [4] [6]

Mezi nepoužívanější fyzikální metody pro přípravu tenkých vrstev patří nanášení vrstev s využitím pulzního laseru, vakuové napařování a rozprašování. První z nepoužívanějších fyzikálních metod – nanášení vrstev s využitím pulzního laseru, anglicky „Pulsed Laser Deposition“ (PLD) je založeno na principu nanášení tenkých vrstev s využitím vysoce-energetického pulzního laseru jako externího zdroje pro ablaci materiálu (terčíku), který má být nanášen. Další z používaných metod je vakuové napařování, anglicky „Vacuum Evaporation“, kdy se při zahřívání pevné látky nebo kapaliny z ní uvolňují atomy nebo molekuly a v uzavřeném systému se při dané teplotě ustaví určitý rovnovážný tlak nasycených par. Není-li systém v rovnováze, tj. v určité části systému je teplota nižší, pak v této části páry kondenzují a vytvoří se tak podmínky pro přenos látky z vypařovacího prvku na chladnější podložku. Poslední z uvedených nepoužívanějších fyzikálních metod je metoda rozprašování, anglicky „Sputtering“, kdy je rozprašovaný materiál umístěn na katodě systému s doutnavým výbojem v inertním plynu (argon, xenon) při tlaku 1 – 10 Pa a napětí několika kilovoltů. Rozprášený materiál je nanášen na podložky umístěné na anodě – kladné ionty inertního plynu vznikající ve výboji jsou unášeny elektrickým polem směrem ke katodě a dopadají na ni rychlostí, kterou získaly v prostoru katodového spádu. Při iontovém bombardování dochází k uvolnění neutrálních atomů/molekul, případně iontů z katody a tyto částice se usazují na okolních tělesech, a tedy i na podložkách umístěných na anodě. [1] [2] [7]

Chemická metoda CVD je proces využívající chemické reakce nestálých (reaktivních, těkavých) sloučenin, ze kterých má být materiál vrstvy připraven, s dalšími plyny. Výsledný produkt ve formě stabilní fáze je deponován (nanášen) v rámci atomárního procesu na vhodný substrát. Od PVD se tento proces liší – CVD procesy totiž nevyžadují vakuum ani výkonové elektrické zdroje. V dnešní době jsou vysokoteplotní CVD procesy využívány pro tvorbu tenkých vrstev v oblasti elektroniky, pro výrobu kuličkových ložisek a obráběcích nástrojů, raketových motorů a komponent jaderných reaktorů. Důvodem širokého využití CVD metod je schopnost produkovat širokou škálu vrstev kovů, polovodičů, anorganických a rovněž organických materiálů v krystalické nebo amorfni formě mající požadované vlastnosti. Dalšími důvody jsou přijatelné náklady na pořízení technologického zařízení a jeho provoz, vhodnost pro dávkové a semikontinuální výrobní operace a kompatibilita s ostatními výrobními procedurami. [1] [8]

Většina CVD procesů může být rozdělena na dvě kategorie: Na tepelné CVD procesy, které využívají tepelné energie k aktivaci požadovaných plynů a fázových reakcí mezi plyny a látkou a na PECVD procesy (plazmochemická depozice z plynné fáze), které využívají plazmatickou aktivaci zahrnutých chemických látek. Avšak i v případě, že byly použity stejné

plynné látky, se mohou vrstvy připravené tepelným CVD procesem nebo plazmatickým CVD procesem výrazně lišit – a to jak ve struktuře vrstvy, tak jejím složením i vlastnostmi. [1]

2.1.3 Plazmochemická depozice z plynné fáze

2.1.3.1 Plazma

Plazma bývá označováno jako čtvrté skupenství hmoty a je nejběžnější formou hmoty. Plazma ve hvězdách a v mezihvězdném prostoru tvoří přes 99 % viditelné části vesmíru a pravděpodobně většinu vesmíru, která je neviditelná. Plazma je směs elektronů, negativně a pozitivně nabitých částic, a neutrálních atomů a molekul. Teplota plazmatu a jeho hustota se pohybují od poměrně chladného a řídkého až po horké a husté plazma. Běžné pevné látky, kapaliny a plyny jsou elektricky neutrální a příliš chladné nebo husté, aby byly v plazmatickém stavu. V běžném životě je setkání s plazmatem omezeno na několik málo případů, jako je úder blesku, jemný svit polární záře (obrázek 5), zářivky, vysokotlaké výbojky, plazmové displeje a plazmové obrazovky. [9]



Obrázek 5: Setkání s plazmatem v běžném životě (vlevo - úder blesku, vpravo - polární záře) [10] [11]

Podle stupně ionizace můžeme rozdělit plazma na slabě ionizované a silně ionizované. Slabě ionizované plazma je plazma, ve kterém je hustota nabitých částic zanedbatelná v porovnání s hustotou neutrálních molekul (atomů). Nabité částice se tedy převážně srážejí s neutrálními molekulami. Jako silně ionizované plazma označujeme plazma, ve kterém hustota nabitých částic převládá. Dominují tedy srážky nabitých částic. Tato klasifikace plazmatu charakterizuje fyzikální vlastnosti plazmatu. [12]

Podle střední energie částic v plazmatu rozlišujeme vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma. Plazma považujeme za vysokoteplotní, jestliže střední energie nabitých částic je větší jak 100 eV, čemuž přísluší teplota větší jak 1 MK. Na základě tohoto kritéria považujeme plazma v experimentech s řízenou termonukleární syntézou za vysokoteplotní. Naproti tomu plazma ve výbojích a plazma používané v plazmatických technologiích se považuje za nízkoteplotní (přestože teplota elektronů může dosahovat hodnoty až 10^5 K). [12]

Na rozdíl od plynu, plazma obsahuje volné elektrické náboje a proto je elektricky vodivé. Elektrická vodivost plazmatu je jednou z jeho nejvýznamnějších fyzikálních vlastností, která ho předurčuje na různé technické aplikace. Charakter elektrické vodivosti plazmatu výrazně závisí na tom, zda je plazma slabě nebo silně ionizované. Pokud se jedná o slabě ionizované plazma, tak elektrická vodivost plazmatu narůstá s koncentrací nabitých částic. Při konstantní koncentraci nabitých částic, elektrická vodivost klesá s rostoucí teplotou elektronů. U silně ionizovaného plazmatu je situace odlišná: elektrická vodivost nezávisí na koncentraci nabitých částic a narůstá s teplotou elektronů s exponentem $3/2$. Proto plazma při vysokých teplotách může být vodivější než kovové vodiče. Konkrétně, vodíkové plazma při teplotě 100 MK má 100 krát větší elektrickou vodivost než čistá měď při laboratorní teplotě. [12]

Generace plazmatu

Abychom udrželi plazmatický stav atomů a molekul, je třeba dodávat energii pro ionizaci z vnějšího zdroje. Z praktických důvodů je nejčastěji využívána energie elektrická. Pro vytváření (generaci) nízkoteplotního plazmatu při nízkých tlacích se využívá stejnosměrných proudů (DC) a střídavých proudů (AC) s frekvencemi 10 – 20 kHz (audio frekvence), 13,56 MHz (radio frekvence) nebo 2,45 GHz (mikrovlnné frekvence). [13]

Elektrická energie je předávána atomům a molekulám v reakční komoře s využitím páru vnějších nebo vnitřních elektrod v kapacitně vázaných systémech. Indukčně vázané plazma je možné vytvářet při vysokých frekvencích nad 1 MHz. Mikrovlnné plazma, užívající frekvence nad 1 GHz je generováno převážně ve formě ECR (electron cyclotron resonance) výboje. [13]

2.1.3.2 Mechanismus plazmochemické depozice z plynné fáze

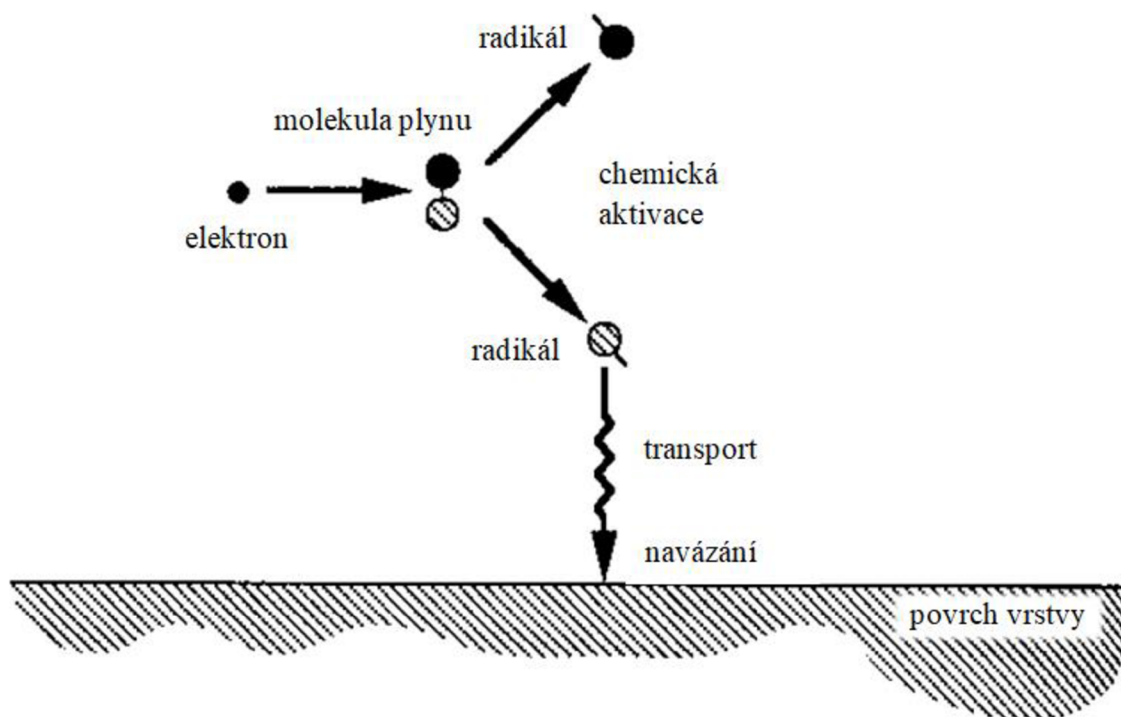
Plazmová polymerace je technologický proces pro přípravu tenkých polymerních vrstev, přičemž se nejedná o druh polymerace. Základní koncepce konvenční polymerace je založena na molekulárních procesech, při kterých dochází k nárůstu velikosti molekul. K uspořádání atomů v molekulách monomerů dochází během organické syntézy monomeru. Během polymerace monomeru již k přeuspořádání atomů většinou nedochází. Na rozdíl od těchto molekulárních procesů je formace polymeru v plazmatu považována za důsledek atomárních (nikoliv molekulárních) procesů. Jde o atomární procesy, kde hrají dominantní roli reakce nových kovalentních vazeb mezi atomy. Materiály připravené plazmovou polymerací se výrazně liší od konvenčních polymerů a liší se také od většiny anorganických materiálů. Jejich velkou výhodou je jejich nerozpustnost a netavitelnost. Plazmové polymery bývají většinou značně rozvětvené a vysoce zesíťované. [13] [14]

Co se týká přípravy tenké vrstvy konvenčního polymeru a tenké vrstvy plazmového polymeru, tyto přípravy jsou navzájem odlišné. Zatímco při přípravě konvenčního polymeru je potřeba dodržet několik kroků, jako je syntéza monomeru, příprava polymeru polymerací z monomeru, příprava roztoku polymeru pro nanášení vrstvy, čištění a příprava substrátu, aplikace roztoku na substrát, sušení a vytvrzování, tak u přípravy plazmového polymeru jsou

všechny tyto kroky nahrazeny jednokrokovým procesem, pro který stačí využít poměrně jednoduchý plyn, který často ani není považován za monomer pro polymeraci. [13]

Proces vytváření tenké vrstvy plazmového polymeru se skládá ze tří rozdílných procesů (obrázek 6):

1. Chemická aktivace molekuly prostřednictvím elektronové nárazové disociace.
2. Transport vytvořených radikálů k substrátu.
3. Chemická reakce vytvořených radikálů na povrchu vrstvy plazmového polymeru.

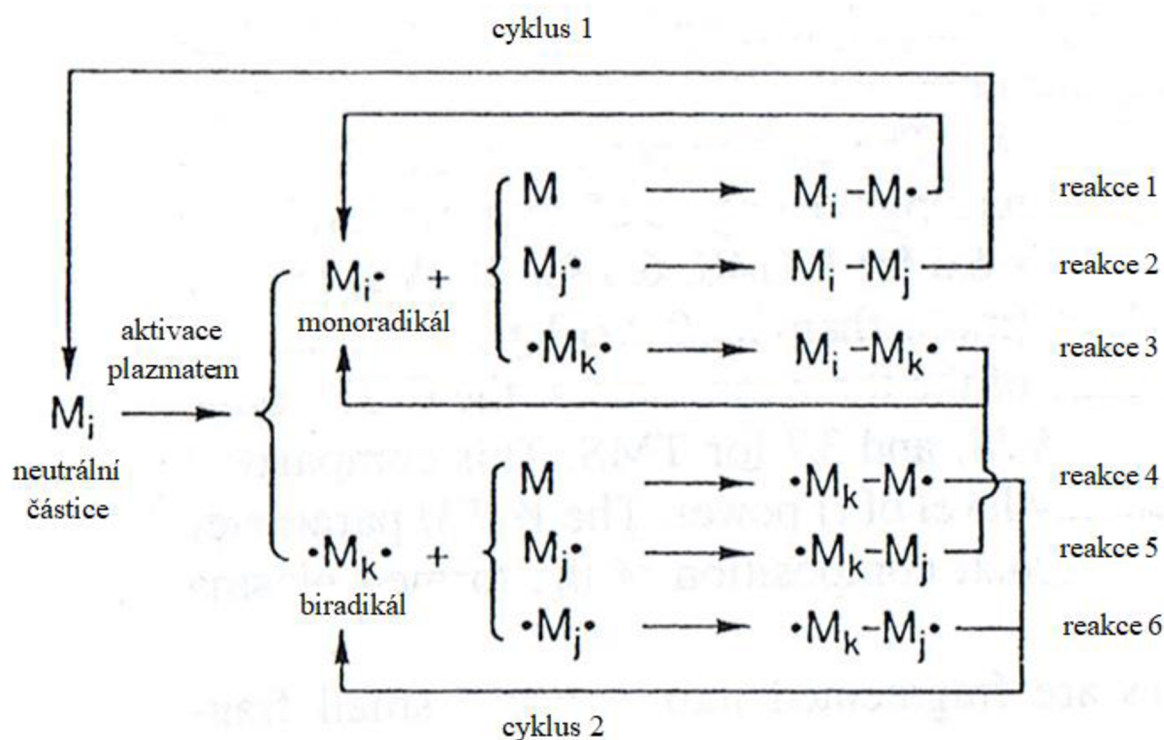


Obrázek 6: Proces vytváření tenké vrstvy plazmového polymeru. [13]

Také reakční mechanismus plazmové polymerace je svojí podstatou odlišný od konvenční radikálové polymerace. Při plazmové polymeraci je proces vytváření polymeru stupňovitou reakcí mezi radikály, kdežto při konvenční radikálové polymeraci je proces vytváření polymeru řetězovými reakcemi (přes adici molekul k reaktivním centřům). Tato odlišnost v reakčních mechanismech je důvodem odlišných chemických a fyzikálních vlastností těchto dvou typů polymerů, a to i v případě, že byl použit stejný výchozí monomer. [13]

Reakční mechanismus plazmové polymerace je znázorněn na obrázku 7. M_i představuje neutrální částici, kterou může být molekula původního monomeru nebo některý z disociačních produktů. Aktivované monofunkční částice, podílející se na chemické reakci za účelem vytvoření kovalentní vazby jsou označeny $M\cdot$. Aktivované bifunkční částice jsou označeny $\cdot M\cdot$. Indexy i , j a k označují rozdílné velikosti částic. Ačkoliv aktivované částice jsou označeny symboly pro radikály a značí počet aktivních míst, nemusí se jednat pouze o radikály, ale může se jednat i o ionty vzniklé ionizací.

Eliminace vodíkových atomů v plazmatu vede k tvorbě monoradikálů $M_i\cdot$ a biradikálů $\cdot M_k\cdot$, a poté připojováním radikálů k monomeru a rekombinací dvou radikálů dochází k vytváření větších molekul s radikálem nebo bez něj. Monoradikál $M_i\cdot$ se může připojit k monomeru (neutrální částici) a vytvořit nový radikál $M_i-M\cdot$ (reakce 1 na obrázku 7). Monoradikál $M_i\cdot$ může také rekombinovat s dalším monoradikálem $M_j\cdot$ a vytvořit neutrální molekulu M_i-M_j (reakce 2) anebo může monoradikál $M_i\cdot$ rekombinovat s biradikálem $\cdot M_k\cdot$ za vzniku nového monoradikálu $M_i-M_k\cdot$ (reakce 3 a reakce 5). Biradikál $\cdot M_k\cdot$ se může připojit k monomeru (neutrální částici) za vzniku nového biradikálu $\cdot M_k-M\cdot$ (reakce 4). Biradikál $\cdot M_k\cdot$ může také rekombinovat s biradikálem $\cdot M_j\cdot$ a vytvořit nový biradikál $\cdot M_k-M_j\cdot$ (reakce 6). Nově vytvořená neutrální molekula M_i-M_j je opět aktivována plazmatem a vytvoří monoradikál nebo biradikál, viz cyklus 1. Nové monoradikály $M_i-M_k\cdot$ a biradikály $\cdot M_k-M_j\cdot$ dále rekombinují a vytvářejí větší radikály, viz cyklus 2. Obrázek 7 ukazuje podstatný proces tvorby polymeru při plazmové polymeraci, který byl navržen Yasudem. Tyto stupňovité reakce obvykle převládají při vytváření plazmového polymeru. Řetězové reakce radikálů $M_i\cdot$ a $\cdot M_k\cdot$ skrze dvojně a trojně vazby vedoucí k tvorbě polymeru jsou vzácné z důvodu nízké polymerační teploty. [13] [14]

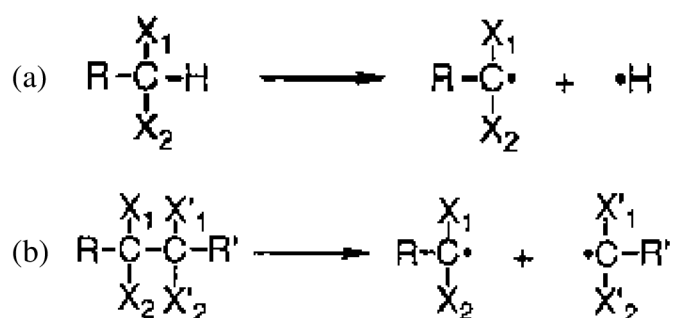


Obrázek 7: Reakční mechanismus plazmové polymerace. [13]

2.1.3.3 Depoziční podmínky

Fragmentací molekul monomeru vznikají aktivované malé fragmenty a rozsah fragmentace je dán energetickou úrovní plazmatu a charakterem původních molekul. To má za následek, že plazmové polymery, i v případě, že jsou použity stejné výchozí molekuly pro polymeraci, vykazují rozdílné chemické složení a to v závislosti plazmové polymerace na

depozičních podmínkách (jako je proud monomeru/plynu, výkon generátoru nebo tlak). Fragmentace výchozích molekul monomeru v plazmatu je reprezentována dvěma typy reakcí: eliminací vodíku (a) a rozštěpením vazby C–C (b) – obrázek 8. [13]



Obrázek 8: Eliminace vodíku (a) a rozštěpení C–C vazby (b). [13]

Tabulka 1: Typické depoziční podmínky pro přípravu plazmových polymerů

Frekvence	$10^3 - 10^9$ Hz
Výkon	10 – 500 W
Depoziční tlak (tlak v reakční komoře)	$10^{-1} - 10^2$ Pa
Průtok plynu/par monomeru	1 – 100 standard cm^3/min (sccm)
Depoziční doba	1 – 30 min
Depoziční rychlost	0,1 – 10 $\mu\text{m}/\text{hod}$

2.1.3.4 Příprava tenkých vrstev z organokřemičitanů

Pro plazmovou polymeraci je používána celá řada monomerů, avšak přední místo mezi těmito monomery zaujímají organokřemičitaný. Filmy připravené z organokřemičitanů mají mnoho pozoruhodných vlastností a to přes optické, mechanické až k elektrickým. Organokřemičité monomery jsou komplexní molekuly složené alespoň z jednoho atomu křemíku (který je obvykle centrální) a dalších atomů z organické skupiny – uhlíku, kyslíku, dusíku a vodíku. [15]

Tabulka 2: Přehled vybraných organokřemičitanů používaných při plazmové polymeraci [15]

Název	Rozsah tlaku (Pa)	Rozsah výkonu (W)
Hexamethyldisiloxan	$10^{-1} - 10^2$	3 – 100
Tetraethoxysilan	$10^{-1} - 10^2$	3 – 100
Tetramethyldisiloxan	1,3	25
Divinyltetramethyldisiloxan	$10^0 - 10^1$	14 – 200
Methyltrimethoxysilan	14,6	300
Oktamethylcyklotetrasiloxan	$10^0 - 10^1$	14 – 200
Hexamethyldisilan	1,3	50 – 150
Tetramethylsilan	1,3	25
Hexamethyldisilazan	33,3	7

2.1.4 Aplikace tenkých vrstev

Technicky dosažitelné vlastnosti vrstev i jejich aplikace jsou velmi rozmanité. Několik příkladů aplikace plazmových polymerů:

- Ochranné vrstvy – otěruvzdorné vrstvy, hydrofobní vrstvy – protikorozní ochrana, nepropustné vrstvy pro plyny nebo kapaliny.
- Dielektrické vrstvy – kondenzátory, izolační vrstvy v integrovaných obvodech.
- Polovodiče – sluneční články, elektronické struktury.
- Chemické senzory – vlhkostní čidla, plynová čidla.
- Separční membrány – plyny, kapaliny.
- Biokompatibilní vrstvy – implantáty, kontaktní čočky.
- Funkční vrstvy – mezivrstvy pro povrchovou úpravu kompozitních výztuží. [6]

2.2 Infračervená spektroskopie

Spektroskopie je věda, zabývající se interakcí elektromagnetického záření s hmotou. Konkrétně se zabývá takovými interakcemi, které jsou charakterizovány změnami energetických stavů (dochází k výměně energie mezi hmotou a zářením). [16]

Pokud dochází ke snižování vnitřní energie látky, která současně vysílá (emituje) kvantum elektromagnetického záření, mluvíme o emisní spektroskopii. Pokud látka pohltí (absorbuje) kvantum záření a zvyšuje svoji vnitřní energii, jedná se o absorpční spektroskopii. V infračervené spektroskopii se tohoto procesu zúčastňuje celá molekula. Infračervená spektroskopie je tedy jednou z metod molekulové absorpční spektroskopie. [17]

Infračervené záření má větší vlnovou délku a nižší energii než záření ultrafialové a viditelné. Pokrývá část elektromagnetického spektra o vlnových délkách 780 nm – 1 000 μm . V infračervené spektroskopii se však místo vlnové délky častěji používá vlnčet. Výše zmíněným vlnovým délkám odpovídá vlnčet 12 000 – 10 cm^{-1} . Infračervené záření lze dále rozdělit na tři oblasti:

- Blízká infračervená oblast (near infrared, NIR), která navazuje na oblast viditelného záření: 780 nm – 2500 nm, tj. 12 000 – 4000 cm^{-1} .
- Střední infračervená oblast (middle infrared, MIR): 2,5 – 50 μm , tj. 4 000 – 200 cm^{-1} .
- Vzdálená infračervená oblast (far infrared, FIR): 50 – 1000 μm , tj. 200 – 10 cm^{-1} .

Blízká infračervená oblast je vhodná na zkoumání vyšších harmonických vibrací skupin C–H, O–H, N–H apod. Vzdálená infračervená oblast je vhodná na měření rotačních pohybů molekul. Pro identifikaci a určení chemické struktury materiálu se však nejvíce používá střední infračervená oblast. [18] [19] [20]

2.2.1 Základy infračervené spektroskopie

Infračervené záření absorbují organické (někdy i anorganické) molekuly s kovalentní vazbou mezi atomy a permanentním dipólovým momentem. Absorpce tohoto záření vyvolává přechody v kvantovaných vibračních stavech atomů v molekule a částečně i mezi

kvantovanými rotačními stavy molekuly. Během vibrací dochází vždy ke změně permanentního dipólového momentu. [17]

Při běžných teplotách vibrují v každé molekule jednotlivé atomy, respektive části molekul, a tomu odpovídá určitý vibrační stav molekuly. Nejjednodušší model vibrací si lze představit u dvouatomových molekul, kdy vibrační pohyb dvouatomové molekuly je možné přibližně popsat modelem harmonického oscilátoru. Představme si dvě kuličky (atomy) s hmotnostmi m_1 a m_2 spojené pružinou (obrázek 9). Podle zákona klasické mechaniky je možné sílu F , která vrací atomy do rovnovážné polohy, zapsat jako:

$$F = -k \cdot x \quad (1)$$

kde x je výchylka atomů z rovnovážné polohy a k je potenciálová konstanta (silová konstanta) vazby. Integrací rovnice (1) můžeme vyjádřit potenciální energii V tohoto systému:

$$V = \frac{1}{2} k \cdot x^2 \quad (2)$$



Obrázek 9: Pružinový model vibrace dvouatomové molekuly. [19]

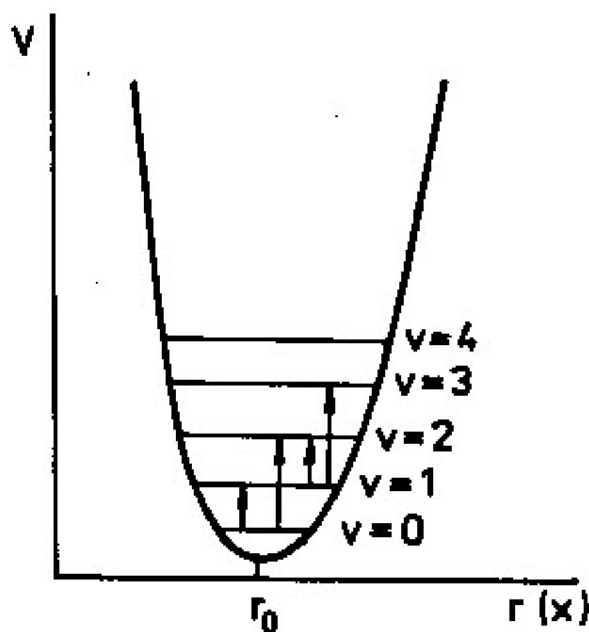
Potenciálová křivka má tedy tvar symetrické paraboly (obrázek 10) a její minimum se nachází při vzdálenosti atomů r_0 . Tento model se nazývá lineární harmonický oscilátor a jeho vibrační frekvenci ν lze vyjádřit podle Hookova zákona:

$$\nu = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

kde μ je redukovaná hmotnost vibrujících atomů o hmotnosti m_1 a m_2 :

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)} \quad (4)$$

Frekvence vibrace biatomické molekuly tedy závisí na síle poutající atomy, tj. na typu chemické vazby, a na druhu (hmotnosti) vibrujících atomů. Na základě uvedeného Hookova zákona lze tedy přibližně odhadnout frekvence, respektive vlnočty jednotlivých vibrujících vazeb (vlnočty vibrace vazby roste se vzrůstající silou vazby a klesá se zvyšující se hmotností jednotlivých atomů). [19] [21]



Obrázek 10: Potenciálová křivka dvouatomové molekuly s vyznačenými vibračními hladinami pro model lineárního harmonického oscilátoru (r_0 = rovnovážná vzdálenost atomů). [19]

Klasická mechanika sice poskytuje základní představu o frekvenci vibrujících atomů v molekule, avšak podle ní může oscilátor nabývat jakékoliv hodnoty energie. Vibrující atomy však nabývají jenom určité, diskrétní hodnoty energií, odpovídající jednotlivým vibračním stavům. Proto je třeba na tento jednoduchý model aplikovat kvantovo-mechanický přístup. Pro energie jednotlivých stavů harmonického oscilátoru platí:

$$E_{\text{vib}} = h \cdot \nu_0 \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

kde E_{vib} je vibrační energie, h je Planckova konstanta, ν_0 je základní frekvence kmitající molekuly a v je vibrační kvantové číslo, které může nabývat pouze celočíselných hodnot 0, 1, 2...

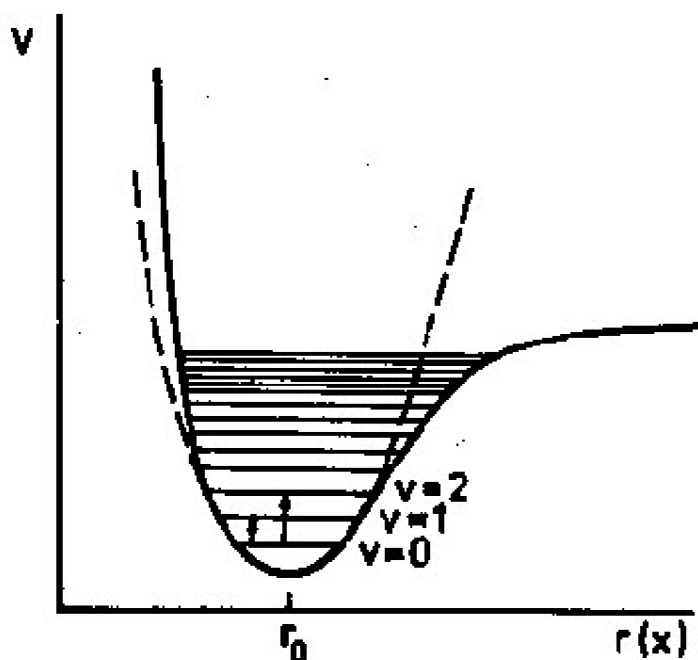
Energie harmonického oscilátoru jsou kvantované a mohou se měnit o určité diskrétní hodnoty. Povolené jsou přitom jenom základní přechody (přechody mezi sousedními vibračními hladinami) – tzn. přechody, při kterých se vibrační kvantové číslo mění o jedničku, $\Delta v = \pm 1$ (obrázek 10). Vyšší přechody jsou zakázané. [19] [21]

Pro energii absorbovaného záření dostaneme:

$$\Delta E = h \cdot \nu = E_{v=1} - E_{v=0} = \frac{3}{2} \cdot h \cdot \nu_0 - \frac{1}{2} \cdot h \cdot \nu_0 = h \cdot \nu_0 \quad (6)$$

Z uvedené rovnice vyplývá, že frekvence absorbovaného infračerveného záření ν se rovná frekvenci vibrace vazby ν_0 , jejíž energetický stav se mění. Jednotlivé vibrační stavy tak mezi sebou mají stejný energetický rozdíl (obrázek 10). [19]

Harmonický oscilátor je však ideální představa dvouatomové vazby. Ve skutečnosti se reálné dvouatomové molekuly nechovají jako harmonické oscilátory a jejich potenciální křivky vazeb nemají přesně symetrický tvar, ale jsou asymetrické (molekuly se chovají jako anharmonický oscilátor). Vlivem nesymetrie potenciálu se se zvyšováním hodnoty vibračního kvantového čísla zmenšuje vzdálenost energetických hladin (obrázek 11). [18]



Obrázek 11: Potenciálová křivka dvouatomové molekuly pro model anharmonického oscilátoru. [19]

Anharmonicitu způsobuje, že ve spektru můžeme pozorovat s určitou, ačkoliv malou intenzitou, přechody s $\Delta v > 1$, čili $\Delta v = 2, 3, \dots$, tzn. vyšší harmonické přechody, které se nazývají overtóny. Jejich vlnčet je přibližně celistvým násobkem vlnčetu základních přechodů. [19]

Ve větších molekulách jsou přechody složitější. Molekula s N atomy, pohybující se v prostoru, má $3N$ stupňů volnosti a může konat pohyb translační a rotační – na každý z těchto pohybů připadají tři stupně volnosti, zbývajících $3N - 6$ stupňů volnosti patří vibracím. Výjimkou jsou lineární molekuly, které mají jen dva rotační stupně volnosti (při rotaci kolem osy procházející spojnici atomů nedochází k přemístování molekuly v prostoru), takže na vibrace připadá $3N - 5$ stupňů volnosti. Tyto vibrace se nazývají normální vibrace. Při normální vibraci vibrují všechny atomy v molekule se stejnou frekvencí a ve stejné fázi (současně procházejí rovnovážnými polohami a současně dosahují maximálních výchylek), ale s různými amplitudami. Každá normální vibrace molekuly je charakterizována určitou frekvencí, a dále směrem a velikostí výchylky jednotlivých atomů, přičemž těžiště soustavy atomů nevibruje. [18] [22]

2.2.2 Instrumentace a techniky měření

Principem infračervené spektroskopie je tedy absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně-vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu. Analytickým výstupem je infračervené spektrum. Infračervená spektra látek lze měřit v jejich pevném, kapalném i plynném stavu a měří se ve spektrometrech. [23]

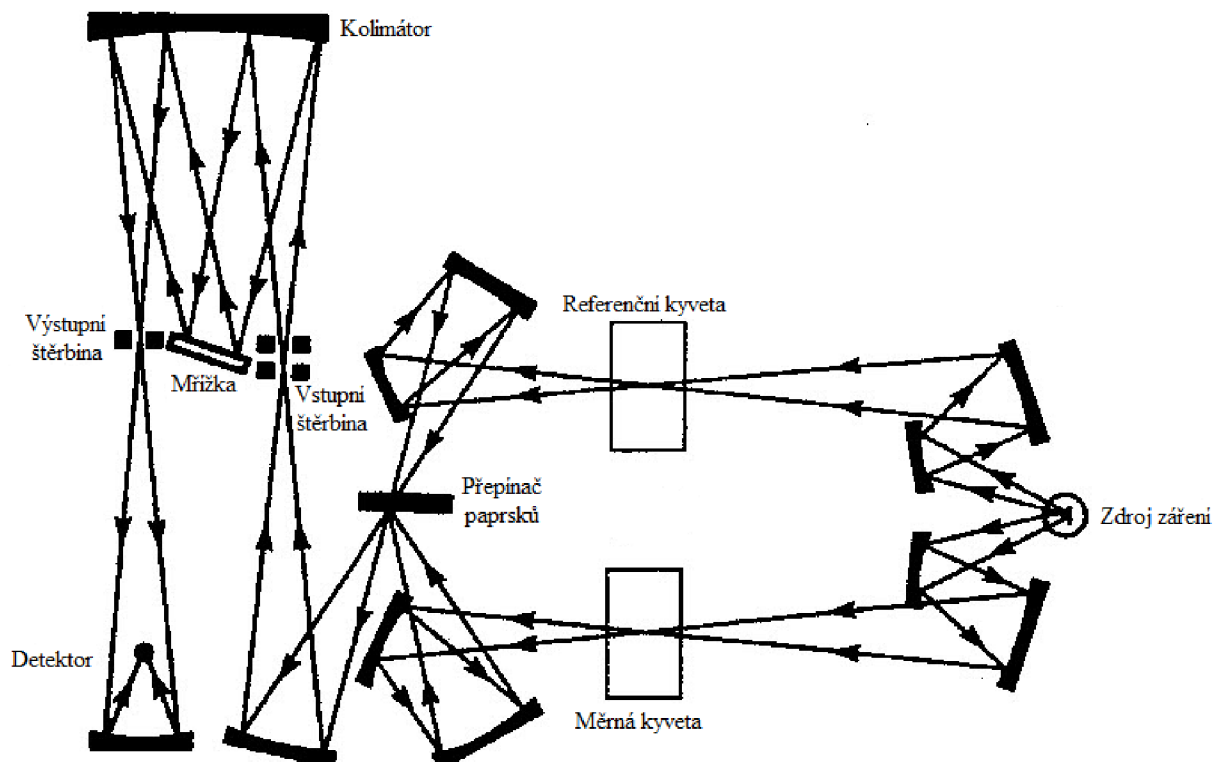
Klesne-li intenzita dopadajícího monochromatického záření I_0 po průchodu absorbujícím prostředím na hodnotu I , je propustnost (neboli transmise) T definována vztahem $T = I/I_0$. Hodnoty T jsou tedy vždy menší nebo rovny jedné a většinou se udávají v procentech $T(\%) = 100 \cdot I/I_0$. Množství pohlceného záření (neboli absorpce) A se rovněž udává v procentech $A(\%) = 100 \cdot (I_0 - I)/I_0$. Množství pohlceného záření závisí na tloušťce vrstvy studované látky (d) a koncentraci (c) látky (např. v plynném stavu). Podle Lambert-Beerova zákona platí:

$$E = \log I_0 / I = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (7)$$

kde E je optická hustota (absorbance nebo extinkce) a ε je dekadický extinkční koeficient. Všechny uvedené veličiny charakterizují velikost absorpce, tj. T , A , E , resp. ε , jsou závislé na vlnové délce záření a infračervené spektrum je znázorněním této závislosti, většinou ve formě grafu nebo v digitální formě jako soubor dvojic číselných hodnot absorpce-vlnová délka. [24]

V infračervené spektroskopii se běžně používají takové zdroje, které vyzařují spojitě záření v infračervené oblasti - toto záření se pak rozkládá podle vlnových délek v dispersní části spektrometru. Jako zdrojů záření se většinou využívá Nernstových nebo globarových tyčinek, které vysílají polychromatické záření se značným zastoupením infračervených vlnových délek. Na Nernstových tyčinkách je zdrojem záření povrchová vrstva tvořená směsí některých oxidů vzácných zemin, která se zahřívá průchodem elektrického proudu na teplotu asi 2 000 K. Globarové tyčinky jsou zhotoveny z karbidu křemíku, který se žhaví na teplotu asi 1 300 K. [24]

V infračervených spektrometrech vstupuje záření po průchodu kyvetou se studovanou látkou do dispersní části spektrometru – monochromátoru, ve kterém se lomem na hranolu nebo po odrazu na mřížce a interferenci rozloží podle vlnových délek. Jednotlivé vlnové délky pak postupně dopadají na detektor infračerveného záření, na kterém se energie záření mění na elektrické signály. Tyto elektrické signály se pak po zesílení přivádějí na zapisovací zařízení spektrometru, kde se absorpční spektrum zapisuje jako závislost propustnosti (transmise), absorpce nebo absorbance na vlnové délce. Komerční spektrometry se vyrábějí jako tzv. dvoupaprskové přístroje (obrázek 12). Svazek infračervených paprsků vycházejících ze zdroje se v nich štěpí na dva svazky, které procházejí ekvivalentní optickou dráhou tak, že jeden prochází měrnou kyvetou a druhý referenční kyvetou a měří se rozdíl jejich intenzity. Výhodou tohoto uspořádání je, že umožňuje záznam spektra např. v procentech transmise a navíc se v tomto uspořádání neprojevuje vliv atmosférické absorpce (zejména H_2O a CO_2). [24]



Obrázek 12: Dvoupaprskový infračervený spektrometr s Ebertovým uspořádáním monochromátoru. [18]

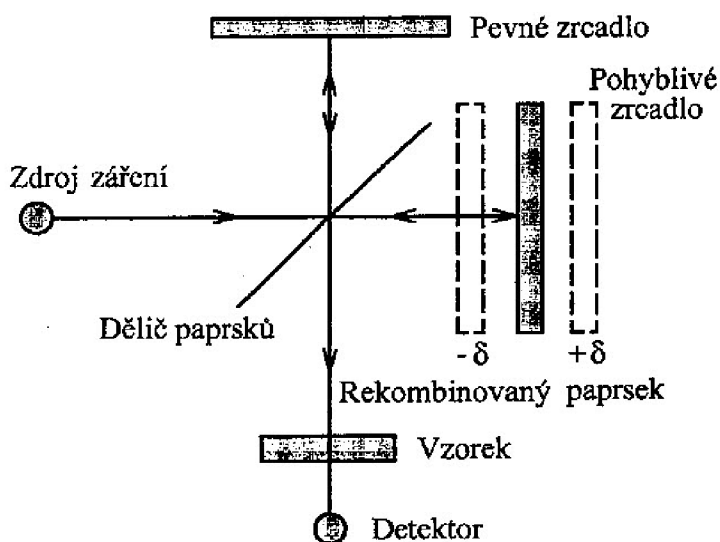
Disperzní infračervené spektrometry s mřížkovým monochromátorem (zde dvoupaprskové spektrometry) mají však svá omezení. Nedostatkem je především pomalost získávání spektra, malá citlivost (zejména v oblasti pod 200 cm^{-1}), nízký poměr signálu k šumu (při použití štěrbinového monochromátoru dopadne na detektor méně než 1 % zářivé energie ze zdroje), nemožnost získat dostatečně velké rozlišení v širokém rozsahu vlnočtů a obtížnost měření propustností pod 1 %. [18]

Moderní variantou je proto infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR), kde se interferometricky získaný signál převede matematickou operací – Fourierovou transformací – na infračervené spektrum.

Základem FTIR spektrometru je disperzní prvek – nejběžněji používaným disperzním prvkem je Michelsonův interferometr. Na obrázku 13 je znázorněn princip tohoto interferometru. Záření ze zdroje přichází na polopropustný dělič paprsků, který jednu polovinu paprsků propustí k pohyblivému zrcadlu a druhou odrazí směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se od obou vzájemně kolmých zrcadel zpětně odrážejí a na děliči paprsků se podle polohy pohyblivého zrcadla buď sčítají, nebo vruší – dochází k interferenci. Jak se mění optický dráhový rozdíl obou paprsků, signál dopadající na detektor generuje interferogram.

FTIR spektrometry mají celou řadu výhod, jejichž společným jmenovatelem je vysoká světelnost ve srovnání s klasickými disperzními spektrometry. Protože interferometr nemá vstupní ani výstupní štěrbinu, je množství záření dopadlé na detektor ve srovnání

s mřížkovým spektrometrem až o dva řády vyšší. To je výhodné zejména v dlouhovlnné oblasti infračerveného spektra, kde je intenzita záření již malá. Obrovskou výhodou je velká rozlišovací schopnost (u některých komerčních přístrojů až $0,05 \text{ cm}^{-1}$) – ta závisí na velikosti použitého optického dráhového rozdílu a může být zvětšena velkým posunem zrcadla. Důležitá je také dosažená vlnočtová správnost, která je určena přesností, s jakou lze měřit polohu pohyblivého zrcadla. Další výhodou je velká rychlost záznamu a výpočtu a možnost měřit v širokém vlnočtovém rozsahu. [18]



Obrázek 13: Michelsonův interferometr. [18]

V dnešních přístrojích lze díky výkonným počítačům spektra akumulovat vícenásobným záznamem pro zlepšení poměru signálu k šumu a tato dál zpracovávat, vyhodnocovat a interpretovat s použitím výpočetní techniky. [18]

2.2.3 Interpretace infračervených spekter pro organokřemičitany

Infračervená spektra obsahují množství absorpčních pásů, které přísluší jednotlivým vazbám a skupinám atomů. Hlavní oblastí využití infračervených spekter je proto identifikace neznámých sloučenin.

Ve střední infračervené oblasti ($4\,000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) se nachází většina charakteristických vibrací vazeb a skupin molekul organických sloučenin. Protože vibrace se mohou vzájemnou interakcí ovlivňovat, což platí zejména pro deformační a skupinové vibrace v oblasti $1\,200 - 700 \text{ cm}^{-1}$, výsledné absorpční pásy jsou charakteristické pro jednotlivé molekuly. Tato oblast se obvykle využívá k identifikaci celé struktury molekuly a nazývá se oblastí „otisků prstů“ molekuly. Kromě této oblasti se ve spektru vyskytují pásy příslušející vibracím vazeb, které jsou velmi málo ovlivnitelné jinými vibracemi. Tyto vibrace se nazývají charakteristické vibrace a používají se k identifikaci funkčních skupin v molekulách. [19]

Neznámou strukturu je možné identifikovat tak, že porovnáme naměřené spektrum se sérií jiných referenčních spekter známých sloučenin. Pokud najdeme shodu s některým z referenčních spekter, můžeme přisoudit referenční strukturu hledané struktuře. Přitom je nezbytné, aby obě spektra byla naměřena stejnou technikou a při stejných podmínkách (šířka štěrbiny, rychlost měření spektra). Porovnání spektra s katalogizovanými spektry je poměrně komplikované. Je možná automatizace srovnávací analýzy pomocí počítače, avšak v současnosti je známo více jak 4 miliony organických sloučenin a ročně přibývá asi 200 000 nových. Zažtější způsob identifikace struktury je vyhledání charakteristických vibračních pásů a přiřazení vazeb a skupin těmto vibracím pomocí různých tabulek a digramů (příklad takové tabulky – tabulka 3). [19] [21]

Tabulka 3: Vybrané skupinové vibrace pro sloučeniny křemíku [21]

Typ vazby	Přesnější specifikace	Přibližný vlnčet (cm^{-1})
Si–H	$\text{R}_2\text{Si–H}$	2 157 – 2 117
	–OSi–H	2 230 – 2 120
	>SiH_2	965 – 923
		920 – 843
Si–C	C–SiCH_3	760 – 620
	OSi–CH_3	800 – 770
Si–N	Si–N–Si	950 – 830
	Si–NH_2	1 250 – 1 100
Si–O	$\text{R}_3\text{Si–OH}$	900 – 810
	Si–OC	1 110 – 1 000
		850 – 800
	Si–O–Si	1 090 – 1 030

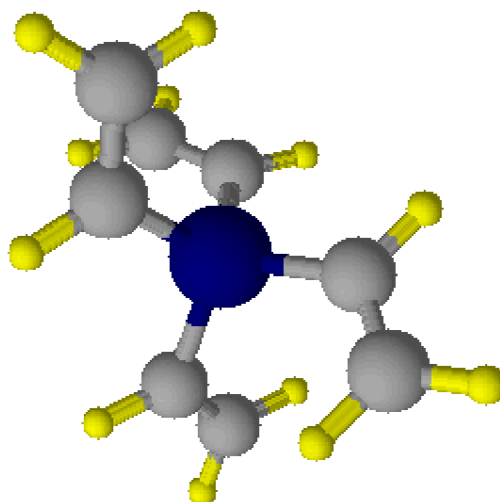
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály a plyny

Jako monomer pro polymeraci v plazmatu byl použit tetravinylsilan (TVS) s molekulovým vzorcem $C_8H_{12}Si$ od firmy Sigma-Aldrich. Základní vlastnosti monomeru jsou shrnuty v tabulce 4. Struktura tohoto monomeru obsahuje vinylovou skupinu, což je vidět na obrázku 14, kde je znázorněna 3D vizualizace molekuly tetravinylsilanu. Monomer je v aparatuře umístěn ve skleněné zkumavce, která se nachází v termostatu PT31 (firma A. Krüss Optronic GmbH). Termostat obsahuje chladicí médium (voda), které je chlazeno Peltierovým článkem a udržuje monomer na teplotě $(15 \pm 0,2) ^\circ C$, čímž je zabráněno nadměrnému odpařování monomeru. Při samotné depozici tenké vrstvy pomocí polymerace monomeru vstupuje tetravinylsilan do reaktoru v plynném skupenství (páry monomeru).

Tabulka 4: Základní vlastnosti monomeru

Název	tetravinylsilan
Zkratka	TVS
Vzorec	$Si(CH=CH_2)_4$
Čistota	97 %
Molekulová hmotnost	136,27 g/mol
Hustota	$0,8 \text{ g/cm}^3$
Bod varu	$130 - 131 ^\circ C$
Index lomu	1,461

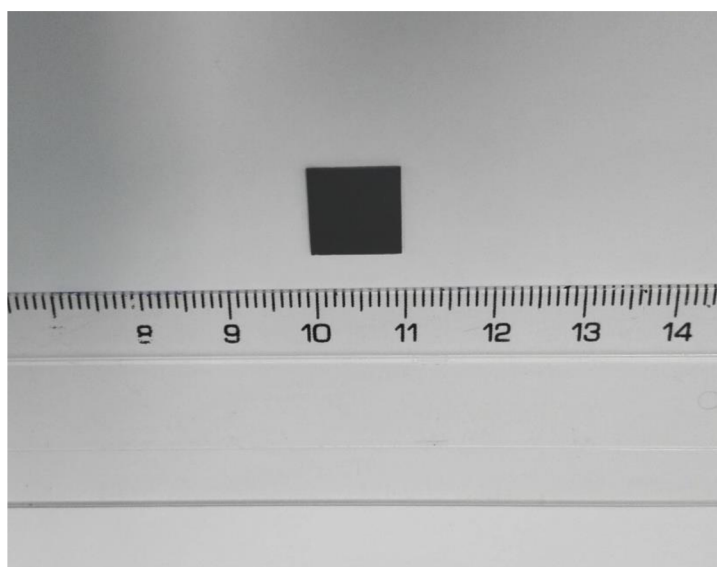


Obrázek 14: 3D vizualizace molekuly tetravinylsilanu pomocí programu ACD/ChemSketch.

Jako pracovní plyny byly při depozici plazmových polymerů použity argon a kyslík. Oba pracovní plyny jsou dodávány od firmy Linde Gas. První z plynů, argon, s označením 5.0 a zkratkou Ar se vyznačuje čistotou 99,999 %. Tento plyn byl použit k proplachování aparatury a jako ochranná atmosféra při vyhasínání radikálů po depozici tenké vrstvy. Je

možné ho také použít jako směsný plyn pro TVS během depozice. Druhý z plynů, kyslík, s označením 4.5 a zkratkou O₂ má čistotu 99,995 %. Kyslík byl v aparatuře využíván pouze jako směsný plyn pro TVS během depozice.

Substrátem používaným pro danou plazmochemickou depozici byl oboustranně leštěný křemík o rozměrech 10 × 10 × 0,6 mm³ od firmy ON Semiconductor Czech Republic. Tyto křemíkové substráty bylo třeba před použitím očistit – a to pomocí ultrazvuku v roztoku ethanolu (96 %, firma Lach-Ner) po dobu patnácti minut a následně v destilované vodě po dobu dalších patnácti minut. Po vyčištění se nechaly křemíkové destičky (substráty) jeden den oschnout a následně z nich byly vybrány pouze dokonale čisté substráty (bez pozůstatku prachových částic). Čisté substráty byly poté uschovány v plastových krabičkách v exsikátoru s konstantní vlhkostí (10 %). Čistý křemíkový substrát je znázorněn na obrázku 15.



Obrázek 15: Čistý křemíkový substrát.

3.2 Plazmochemická depozice z plynné fáze

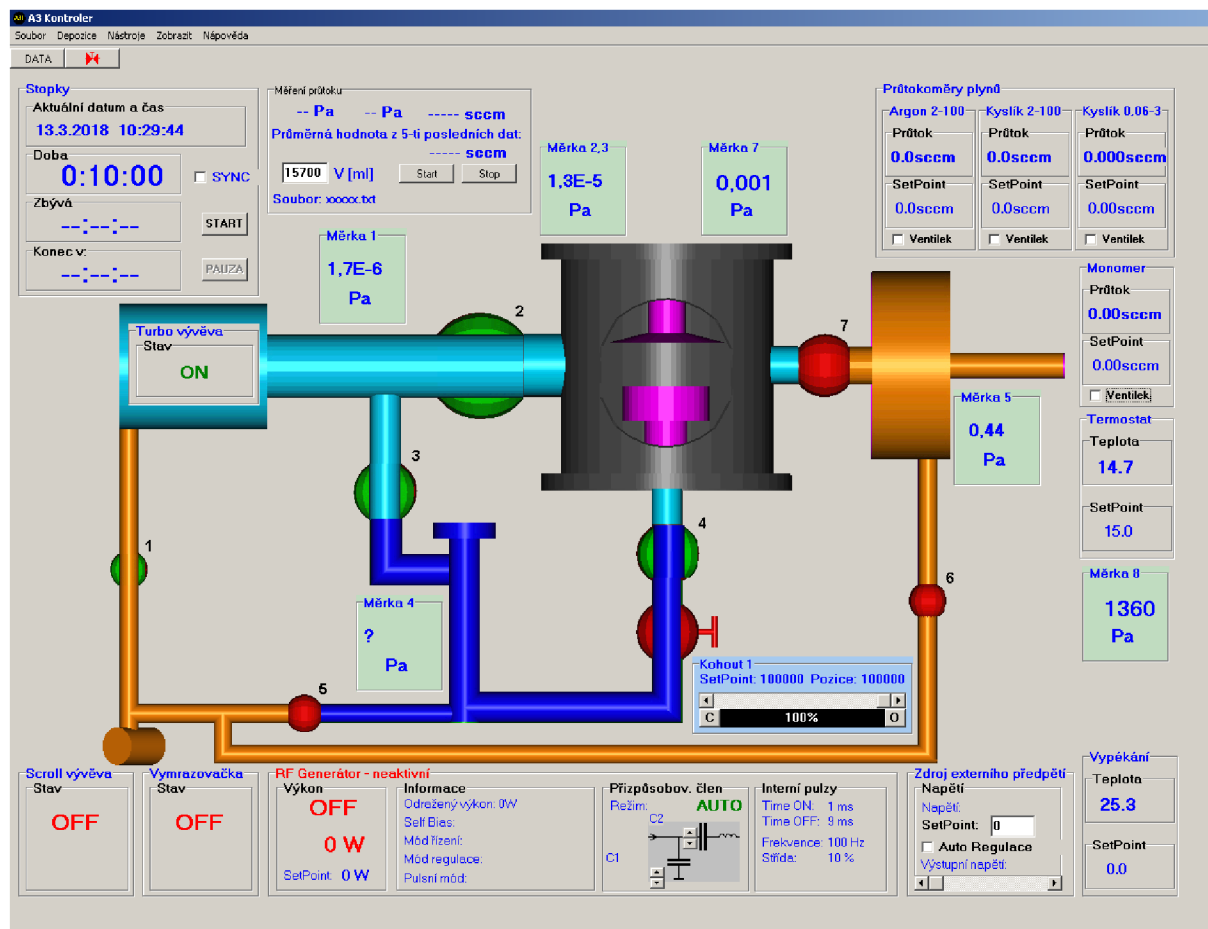
Pro přípravu tenkých vrstev na plošné substráty plazmochemickou depozicí metodou PECVD byla využívána depoziční aparatura s označením A3.

3.2.1 Depoziční zařízení

Depoziční aparatura A3 je vysokovakuový systém (dosahující mezních tlaků v řádu 10⁻⁶ Pa), který je konstruován pro kapacitně vázané plazma. Veškeré části vakuové aparatury jsou z nerez oceli (AISI 304, 321) dodané firmou Vakuum Praha, které jsou spojeny měděným vakuovým těsněním nebo vakuovými „O-kroužky“ z Vitonu (fluorovaného kaučuku). K čerpání vysokého vakuu slouží soustava vývěv. První se v čerpacím systému nachází suchá vakuová pumpa, která se stará o primární vakuum. Jedná se o vývěvu TriScroll 300 od firmy Varian, s čerpací rychlostí 210 l/min, umožňující dosažení tlaků v řádu jednotek Pa. O čerpání prostoru reaktoru na vysoké vakuum se stará turbomolekulární vývěva typu TMU 261P od firmy Pfeiffer Vacuum, s čerpací rychlostí 170 l/s. Tato turbomolekulární

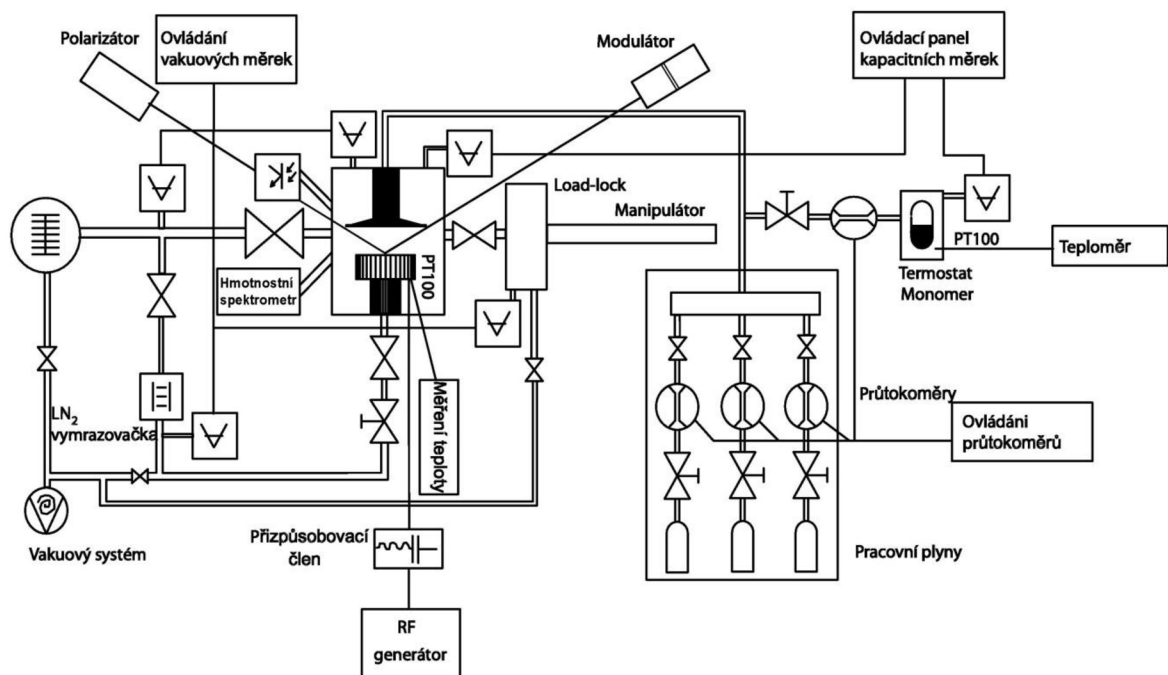
vývěva nemůže mít na svém vstupu ani výstupu tlak vyšší než 100 Pa, proto před ní musí být zařazena výše zmíněná suchá vakuová pumpa starající se o primární vakuum.

Celý depoziční systém lze ovládat dvojím způsobem. Jednak pomocí ovládacího programu „A3 Kontroler“, a jednak manuálně. Schéma aparatury, včetně prvků ovládaných pomocí programu „A3 Kontroler“, je zobrazeno na obrázku 16. Programem lze řídit průtoky pracovních plynů, výkon přiváděný na elektrody, přepínání mezi kontinuálním a pulzním výkonem, ovládání funkcí generátoru, otevírání a zavírání ventilů, případně jejich škrcení a zároveň umožňuje sledovat procesní tlaky v jednotlivých částech aparatury.



Obrázek 16: Ovládací program „A3 Kontroler“.

Podrobnější schéma veškerých součástí aparatury A3 je zobrazeno na obrázku 17. Hlavní část aparatury tvoří reakční komora ve tvaru válce o průměru 25 cm. Vedle této reakční komory se nachází ventilem oddělená boční vakuová komora, též nazývaná „load-lock“, ve které jsou umístěny čisté a také už deponované vzorky. Součástí této vakuové komory je magnetický manipulátor. Nalevo od reakční komory je na schématu zakreslen vakuový systém s turbomolekulární a scroll vývěvou. Pod reaktorem se nachází generátor energie pro plazmový výboj. V pravé části schématu můžeme vidět zásobníky pracovních plynů, monomeru a také termostat.



Obrázek 17: Schéma aparatury A3.

Nejdůležitější částí celé aparatury je cylindrická komora reaktoru. Uvnitř komory se nacházejí dvě elektrody o průměru 114 mm, které jsou vůči sobě umístěny paralelně a jsou vyrobeny z vysoce kvalitní mědi OFHC (Oxygen Free High Conductivity). Horní elektroda, typu sprcha, je uzemněná a přivádí se jí do reaktoru pracovní plyny. Spodní otočná elektroda je pracovní, přivádí se na ni radiofrekvenční výkon (13,56 MHz) a je možné ji osadit až šesti plošnými vzorky. Vzorky křemíkových substrátů jsou po celé aparatuře přemísťovány upevněné v tzv. lodičkách (obrázek 18), které jsou též vyrobeny z OFHC mědi a jsou do pracovní elektrody zasouvány pomocí magnetického manipulátoru z oddělovací komory („load-locku“). Nad spodní elektrodou se nachází otočná clona, pomocí které je možné zaclonit všech šest lodiček se vzorky. Tato clona umožní ustálení plazmy a po odclonění jsou vzorky vystaveny ustálenému výboji.



Obrázek 18: Držák pro upevnění plošných substrátů – tzv. lodička.

Depoziční aparatura je také vybavena hmotnostní spektrometrií (Process Gas Analyser HPR-30, firma Hiden Analytical) pro monitorování plazmatických produktů a spektroskopickou elipsometrií (UVISEL, firma HORIBA Scientific) pro stanovení tloušťky vrstvy a jejich optických vlastností.

3.2.2 Depoziční podmínky

Připravené tenké vrstvy (i v případě, že byly použity stejné výchozí molekuly pro polymeraci) vykazují rozdílné chemické struktury a to v závislosti plazmové polymerace na depozičních podmínkách (proud monomeru/plynu, výkon generátoru a tlak).

Průtok monomeru a pracovních plynů (argon, kyslík) je možné v depozičním systému řídit pomocí digitálních průtokoměrů od firmy Bronkhorst. Ovládání průtoků je řízeno a regulováno přes program „A3 Kontroler“. Průtoky lze libovolně měnit v rozsahu 2 – 100 sccm argonu a 0,06 – 100 sccm kyslíku. Průtok monomeru lze řídit v rozsahu 0,2 – 10 sccm.

Plazmatický výboj je v aparatuře A3 generován pomocí generátoru Caesar (typ VM 1 000 A/AW) od firmy Dressler. Tento generátor je schopný dodávat do systému radiofrekvenční výkon (13,56 Hz) v rozmezí 1 – 1 000 W (při zátěži 50 Ω). Generátor je, stejně jako průtok plynů, ovládán pomocí programu „A3 Kontroler“. Díky tomuto ovládacímu programu jsme schopni plynule měnit výkon dodaný do výboje a přepínat mezi kontinuálním a pulzním režimem. Pulzy jsou generovány interně časovačem generátoru a lze je měnit v širokém rozmezí frekvencí a stříd.

Tlak je v reakčním systému měřen pomocí měrek tlaku, kterých se zde nachází celkem osm. Jejich rozmístění je možné vidět na ovládacím panelu programu „A3 Kontroler“ (obrázek 16). Na ovládacím panelu není vyznačena pouze měrka číslo 6, která měří tlak ve větvi hmotnostního spektrometru a přesné umístění měrky číslo 8, která měří tenzi nasycených par monomeru v zásobníku s termostatem. Protože se v reaktoru dosahuje vysokého vakua a je tudíž potřeba měřit tlak ve velkém rozsahu, jsou použity měrky různých typů a různých měřících rozsahů. Měrka číslo 2 má měřící rozsah $5 \cdot 10^{-2} - 10^5$ Pa a pracuje na principu tepelné vodivosti plynu. Měrky číslo 1, 3, 4 a 5 mají měřící rozsah $5 \cdot 10^{-7} - 10^5$ Pa a jedná se o kompaktní měrky. Tyto měrky měří tlak buď pomocí tepelné vodivosti nebo pomocí ionizace plynu (způsob měření je přepínán automaticky v závislosti na tlaku). Všechny tyto měrky jsou dodávány firmou Pfeiffer Vacuum a jejich měření není absolutní (každá měrka musí být kalibrována pro konkrétní druh plynu, který je měřen). Proto jsou v systému nainstalovány také měrky číslo 7 a 8 dodávané firmou Leybold Vakuum, které měří tlak absolutně. Jedná se o kapacitní měrky (tzv. baratron), kde tlak plynu deformuje membránu a tím mění kapacitu kondenzátoru. Tato kapacita je funkcí tlaku plynu a měrka může být použita na libovolný plyn.

3.3 Infračervená spektroskopie

Chemická struktura tenkých polymerních vrstev (připravených metodou PECVD) na křemíkových substrátech byla určena na základě vyhodnocení transmisních infračervených

spekter ve vlnočtovém rozsahu $4\,000 - 400\text{ cm}^{-1}$. K měření infračervených spekter byl využit fakultní spektrometr s Fourierovou transformací VERTEX 80v od firmy Bruker.

3.3.1 Instrumentace a použitá technika měření

VERTEX 80v (obrázek 19) je vakuový FTIR spektrometr s interferometrem UltraScan™ poskytujícím vysoké spektrální rozlišení. Dobrou stabilitu a citlivost měření zajišťuje lineární vzdušné ložisko, přesná justace skenovacího ramene interferometru a kvalitní optika. Díky technologii TrueAlignment™ je zamezeno tvorbě nepravých maxim a šumů. Zařízení umožňuje měřit ve střední, blízké i daleké IČ oblasti, bez maskování velmi slabých spektrálních informací vlivem absorpcí vodních par nebo CO_2 . Při standardní konfiguraci zařízení je dosahováno rozlišení okolo $0,2\text{ cm}^{-1}$. [25]



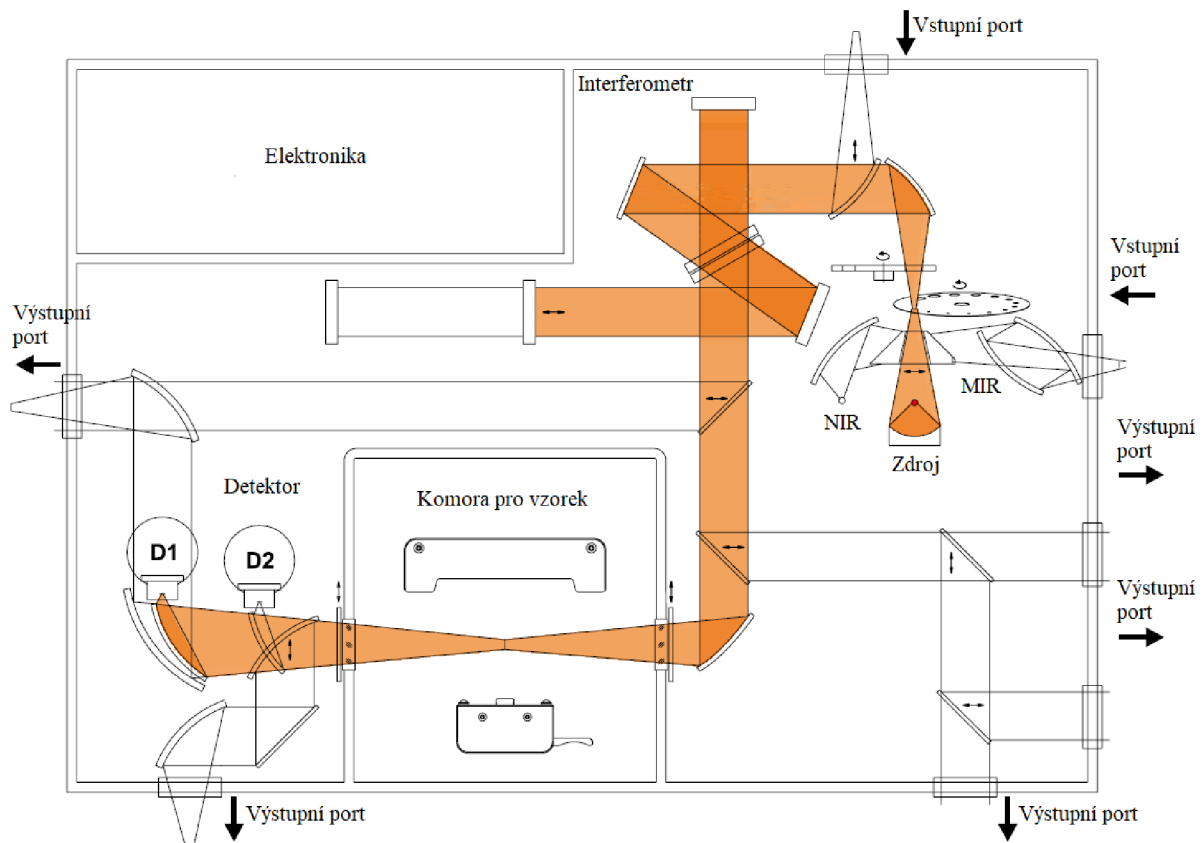
Obrázek 19: FTIR spektrometr VERTEX 80v. [25]

Spektrometr disponuje komorou pro vzorek a komorou pro optické komponenty. Tyto dvě komory jsou vzájemně separované. Komora pro vzorky je oddělitelná pneumatickými ventily od zbytku zařízení, což umožňuje vkládání a vyjímání vzorku, aniž by byla zavzdušněna část s optickými komponentami. V zařízení je k dispozici pět výstupních portů (na pravé, přední a levé straně) a dva vstupní porty (na pravé a zadní straně optiky).

3.3.2 Měření a zpracování spekter

Princip měření FTIR spektrometrem je možné vidět na obrázku 20. FTIR spektrometr sestává v principu ze zdroje záření, interferometru a detektoru. Zdroj záření vyzařuje širokopásmové infračervené světlo. Toto záření je spojeno v interferometru, kde jej dělič paprsku rozděljuje na dva samostatné paprsky. První paprsek je veden do pevného zrcadla, kde se odráží. Druhý paprsek je veden do pohyblivého zrcadla a také se odráží. Poté se oba paprsky znovu dostanou do rozdělovače paprsků, kde jsou rekombinovány. V závislosti na frekvencích a poloze pohyblivého zrcadla tyto dva paprsky interferují. Díky různým

interferencím je možné vzájemně propojit každou polohu zrcadla s určitou vlnovou délkou a tudíž i vlnočtem. Rekombinovaný paprsek prochází vzorkem a dopadá na detektor. Naměřený signál se nazývá interferogram a reprezentuje intenzitu infračerveného záření v závislosti na poloze zrcadla a absorpcí vzorku. Pomocí počítače je možné provést Fourierovu transformaci interferogramu. Po této konverzi a odečtení referenčního spektra, které bylo měřeno bez vzorku, získáme absorpční (transmisní) spektrum. Toto spektrum závisí na vlnočtu a absorpcí vzorku.



Obrázek 20: Princip měření FTIR spektrometrem. [25]

Všechny funkce infračerveného spektrometru VERTEX 80v je možné ovládat pomocí obslužného softwaru OPUS (verze 7.0), který je nainstalovaný na přidruženém počítači, umístěném vedle spektrometru.

Aby bylo možné stanovit chemickou strukturu měřených polymerních vrstev, byla získaná data z FTIR spektrometru dále zpracována. A to pomocí programu IRBAS a Origin (verze 7.5). Program IRBAS byl využit k eliminaci absorpce křemíkové podložky a interferenčního jevu ze spektra připravené tenké vrstvy. Takto získané spektrum z programu IRBAS bylo následně zpracováno v programu Origin do výsledné podoby (viz FTIR spektra ve výsledkové části).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Depozice

Pomocí plazmochemické depozice PECVD byly připraveny tenké vrstvy na bázi tetra vinylsilanu a směsí tetra vinylsilanu a argonu. Depoziční podmínky pro jednotlivé série připravených vrstev jsou shrnuty v tabulce 5. Pro všechny depozice byl využit pulzní režim generátoru s různými hodnotami dodaného výkonu. Pracovní tlak při vytváření vrstev byl 5,7 Pa. Aby byla zajištěna reprodukovatelnost depozičních podmínek, byly lodičky se vzorky umístěny na elektrodě vždy na stejnou pozici (pozice e).

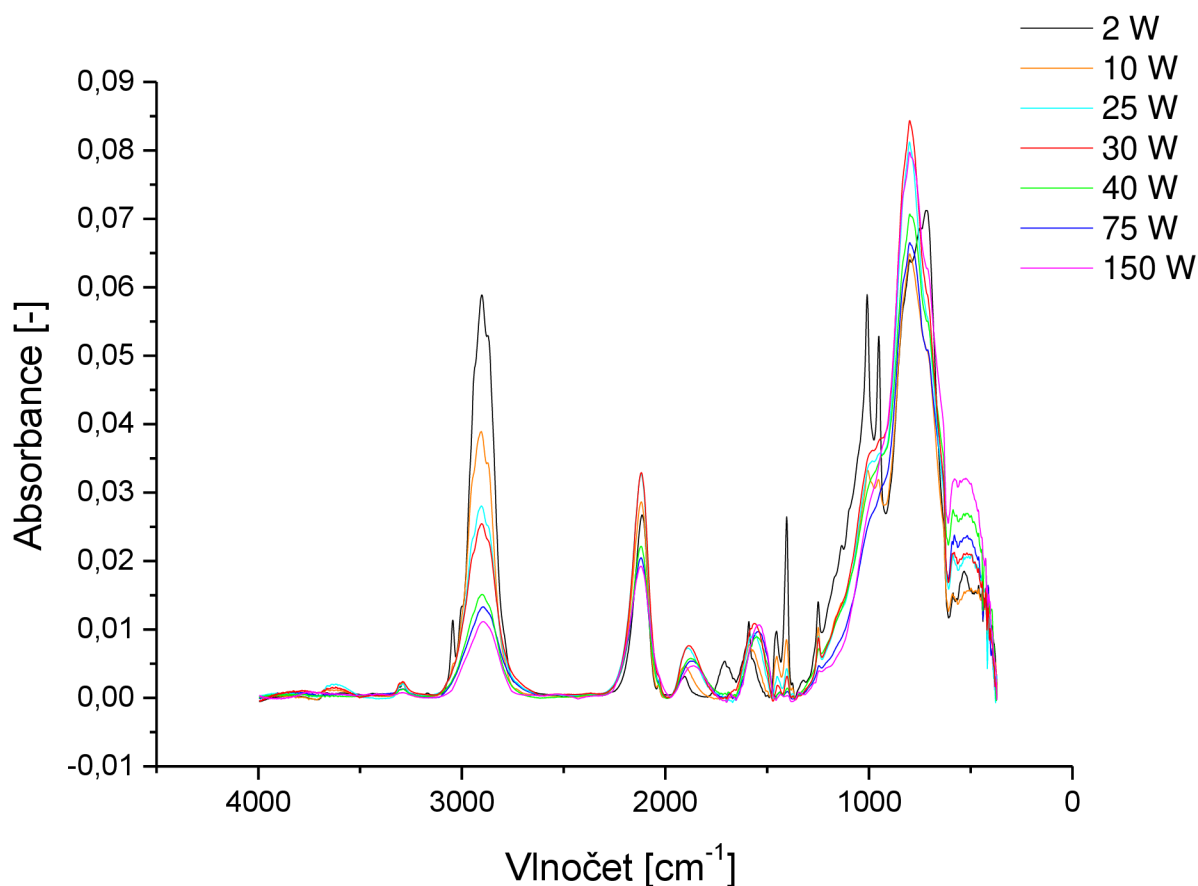
Tabulka 5: Depoziční podmínky pro série polymerních vrstev na bázi tetra vinylsilanu a směsí tetra vinylsilanu a argonu

Označení vzorku	Efektivní výkon: P_{ef} [W]	Pulzy: $t_{on}:t_{off}$ [ms]	Celkový výkon: P [W]	Tloušťka vrstvy: d [nm]	Průtok monomeru (TVS) [sccm]	Průtok argonu [sccm]
A3804e	2	1:4	10	707	3,8	0
A3805e	10	1:4	50	581	3,8	0
A3808e	25	0,96:7,04	200	692	3,8	0
A3806e	30	1:5,667	200	496	3,8	0
A3807e	40	1:4	200	653	3,8	0
A3809e	75	1:3	300	584	3,8	0
A3854e	150	1:1	300	730	3,8	0
A3869e	2	1:4	10	728	1,8	2,0
A3868e	10	1:4	50	709	1,8	2,0
A3867e	25	0,96:7,04	200	705	1,8	2,0
A3866e	30	1:5,667	200	712	1,8	2,0
A3865e	40	1:4	200	662	1,8	2,0
A3864e	75	1:3	300	628	1,8	2,0
A3863e	150	1:1	300	624	1,8	2,0
A3838e	2	1:4	10	706	0,8	3,0
A3837e	10	1:4	50	715	0,8	3,0
A3836e	25	0,96:7,04	200	712	0,8	3,0
A3835e	30	1:5,667	200	720	0,8	3,0
A3834e	40	1:4	200	688	0,8	3,0
A3833e	75	1:3	300	725	0,8	3,0
A3832e	150	1:1	300	710	0,8	3,0
A3830e	2	1:4	10	726	0,3	3,5
A3829e	10	1:4	50	710	0,3	3,5
A3828e	25	0,96:7,04	200	709	0,3	3,5
A3827e	30	1:5,667	200	702	0,3	3,5
A3826e	40	1:4	200	706	0,3	3,5
A3825e	75	1:3	300	700	0,3	3,5
A3824e	150	1:1	300	708	0,3	3,5

4.2 Chemická struktura (FTIR)

4.2.1 Tenké vrstvy z čistého TVS

Pomocí FTIR spektroskopie byla určena chemická struktura vytvořených polymerních vrstev. Infračervená spektra plazmových polymerů z čistého TVS při různých hodnotách efektivního výkonu dodaného do výboje plazmy ($P_{ef} = 2 - 150 \text{ W}$) se nachází na obrázku 21.

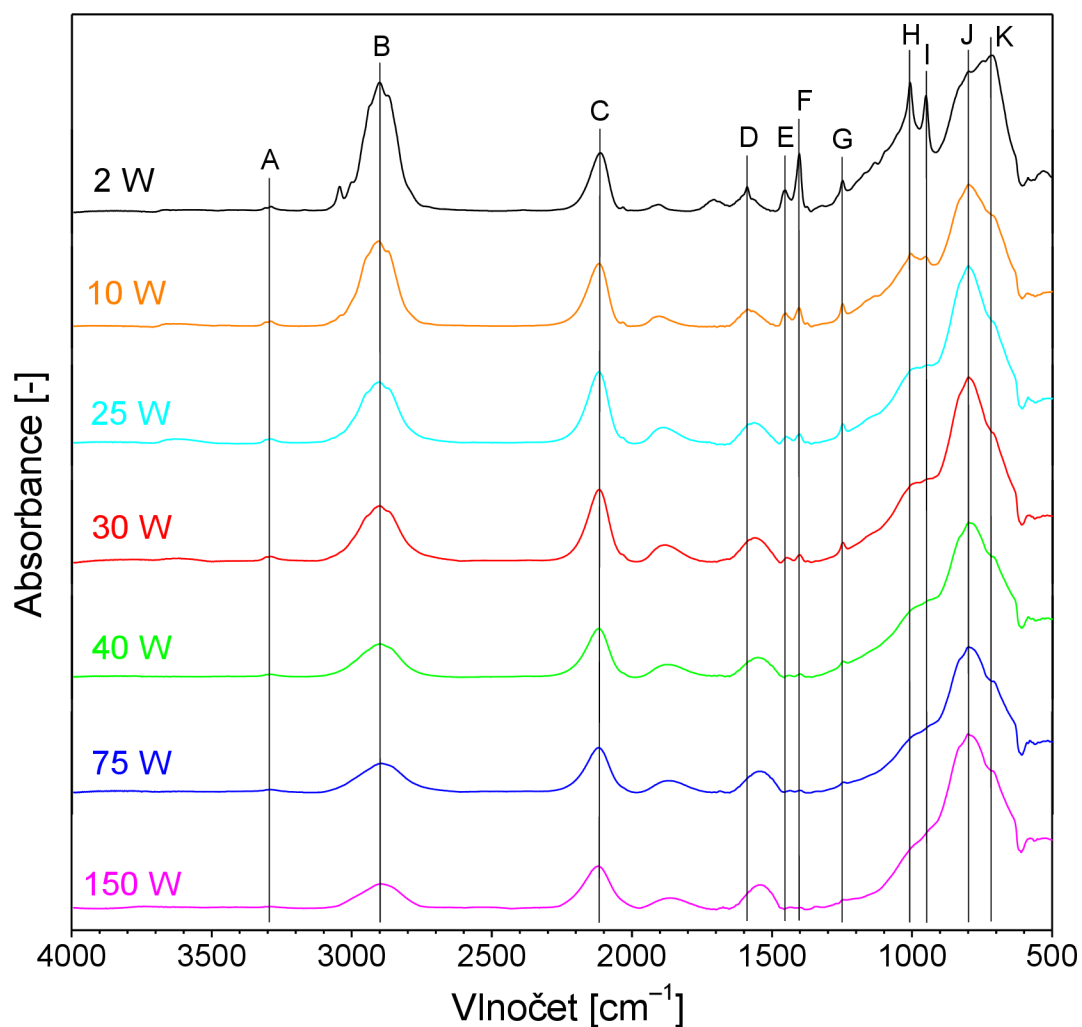


Obrázek 21: FTIR spektra plazmových polymerů z čistého TVS pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{ef} = 2 - 150 \text{ W}$).

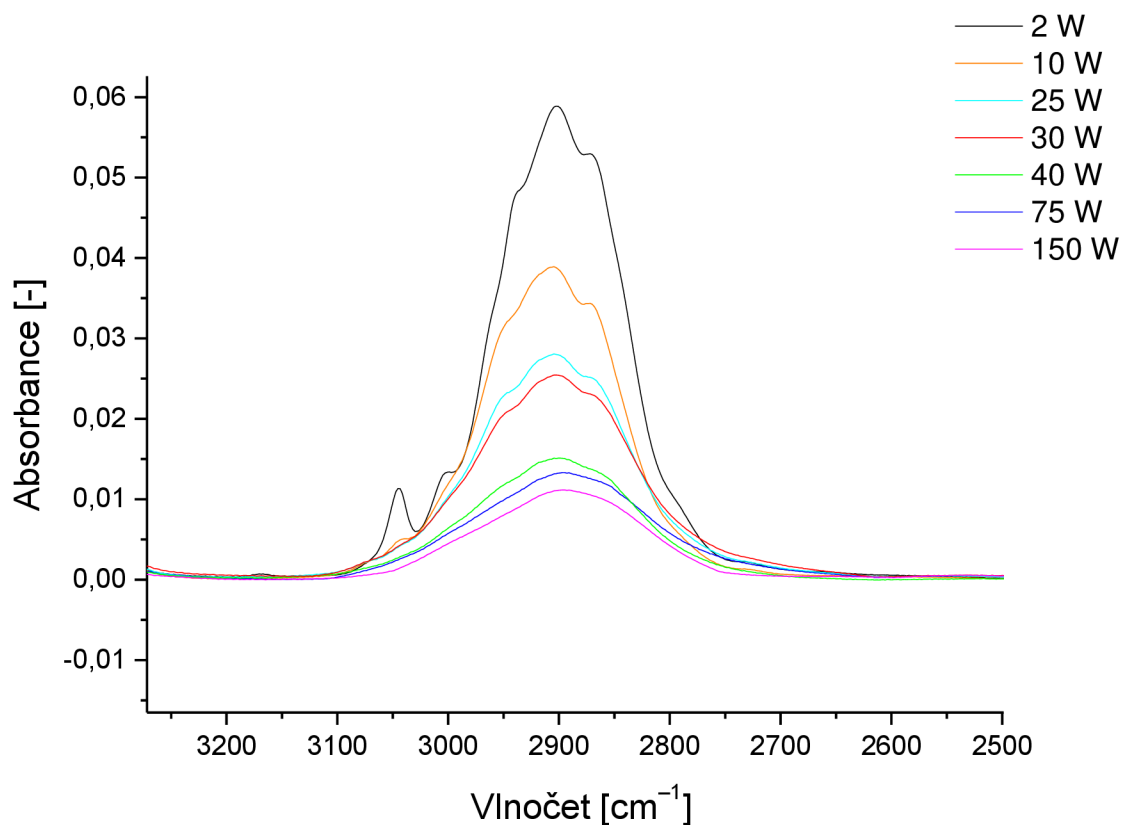
Nejvýraznější absorpční pásy naměřených spekter jsou dobře patrné na obrázku 22. Jednotlivým absorpčním pásům byly pomocí údajů nalezených v literatuře přiřazeny charakteristické funkční skupiny, které jsou uvedeny s příslušným vlnočtem v tabulce 6.

Budeme-li se zabývat jednotlivými píky na obrázku 22 od největších vlnočtů, tak jako první narazíme na nepříliš výrazný absorpční pás se středem 3295 cm^{-1} odpovídající $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching vibracím. Vlnočet od $2905 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ patří výrazným skupinám CH_x , kde x může nabývat hodnot 1, 2 a 3. Tento pás skupin je také detailně zobrazen na obrázku 23 – z obrázku lze vypožorovat zřejmý trend, kdy s narůstajícím dodaným efektivním výkonem do výboje plazmy klesá absorbance infračerveného záření materiálu. Vrcholům tohoto pásu nenáleží pouze jedna hodnota vlnočtu, což nasvědčuje přítomnosti skupin CH_x s různými hodnotami x . Důležitý pík Si-H stretching vibrací dosahuje maxima při $2120 - 2114 \text{ cm}^{-1}$.

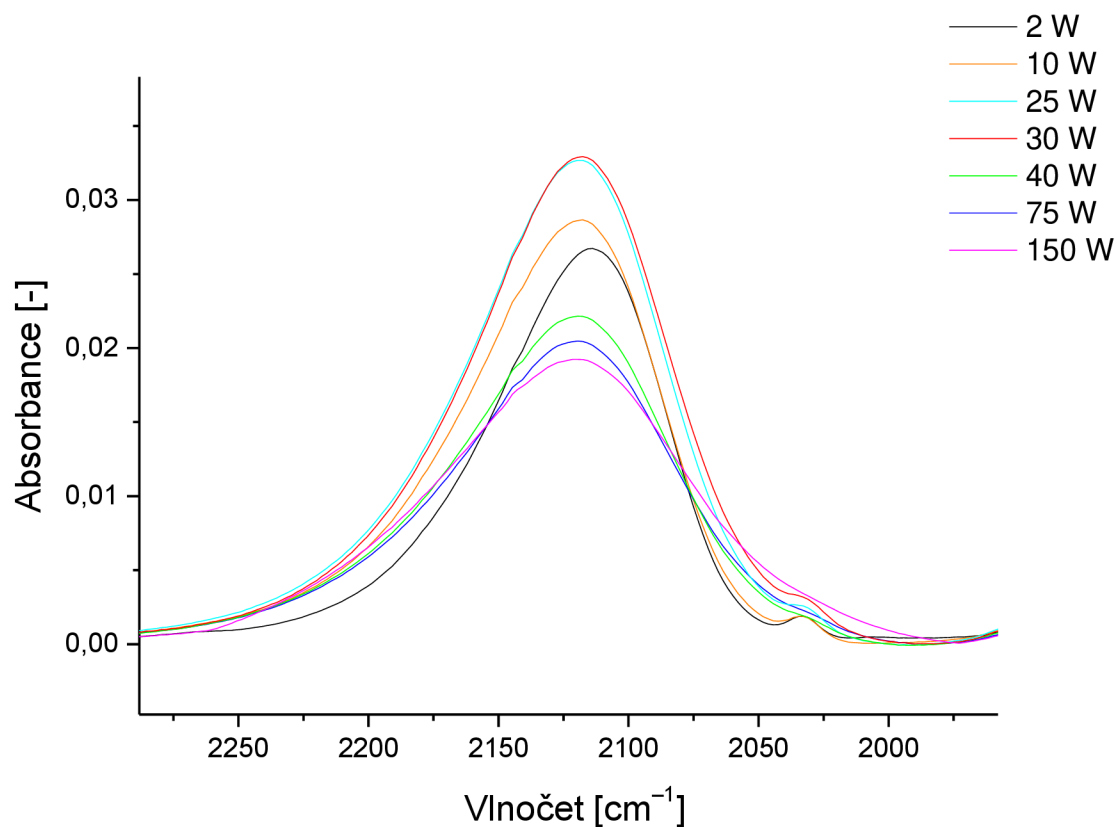
Intenzita tohoto píku roste s rostoucími hodnotami dodaného efektivního výkonu (při hodnotách $P_{\text{ef}} = 2 - 30 \text{ W}$), od hodnoty $P_{\text{ef}} = 40 \text{ W}$ se naopak intenzita píku se zvyšujícím se výkonem snižuje - tento trend lze detailně vidět na obrázku 24. Další důležité píky asociované s obsahem vinylových skupin ve vrstvách jsou C=C stretching ve vinyly s vlnočty $1591 - 1542 \text{ cm}^{-1}$, CH_2 deformation ve vinyly na 1404 cm^{-1} a =CH a = CH_2 wagging ve vinyly s vlnočty 1009 cm^{-1} a 953 cm^{-1} . Intenzita všech těchto vibrací monotónně roste s klesajícími hodnotami efektivního výkonu. Další ostré píky můžeme vidět v oblasti vlnočtu 1456 cm^{-1} , který náležící vibraci CH_2 scissoring a v oblasti 1250 cm^{-1} náležící vibraci CH_2 wagging v Si- CH_2 -R. Intenzita obou těchto vibrací roste s klesajícím efektivním výkonem. U píku CH_2 wagging v Si- CH_2 -R to ukazuje na nižší fragmentaci monomeru při nízkých hodnotách P_{ef} . Výrazný pás s maximem u vlnočtu 800 cm^{-1} je přiřazený vibracím Si-H bending, kde největší intenzitu tohoto pásu lze sledovat při efektivním výkonu 30 W . Absorpční maximum pásu u vlnočtu 719 cm^{-1} lze přiřadit vibracím skupiny Si-C stretching, přičemž největší intenzitu pásu můžeme sledovat při efektivním výkonu 2 W - při tomto výkonu je poměr C/Si nejnižší (koncentrace křemíku je nejvyšší). [26]



Obrázek 22: FTIR spektra plazmových polymerů z čistého TVS pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150 \text{ W}$) s vyznačením nejvýraznějších absorpčních pásů.



Obrázek 23: Detail FTIR spektra plazmových polymerů z čistého TVS pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150 \text{ W}$) - vibrace skupin CH_x .



Obrázek 24: Detail FTIR spektra plazmových polymerů z čistého TVS pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150 \text{ W}$) - vibrace skupin Si-H stretching.

Tabulka 6: Přiřazení funkčních skupin jednotlivým absorpčním pásům (viz obrázek 22)

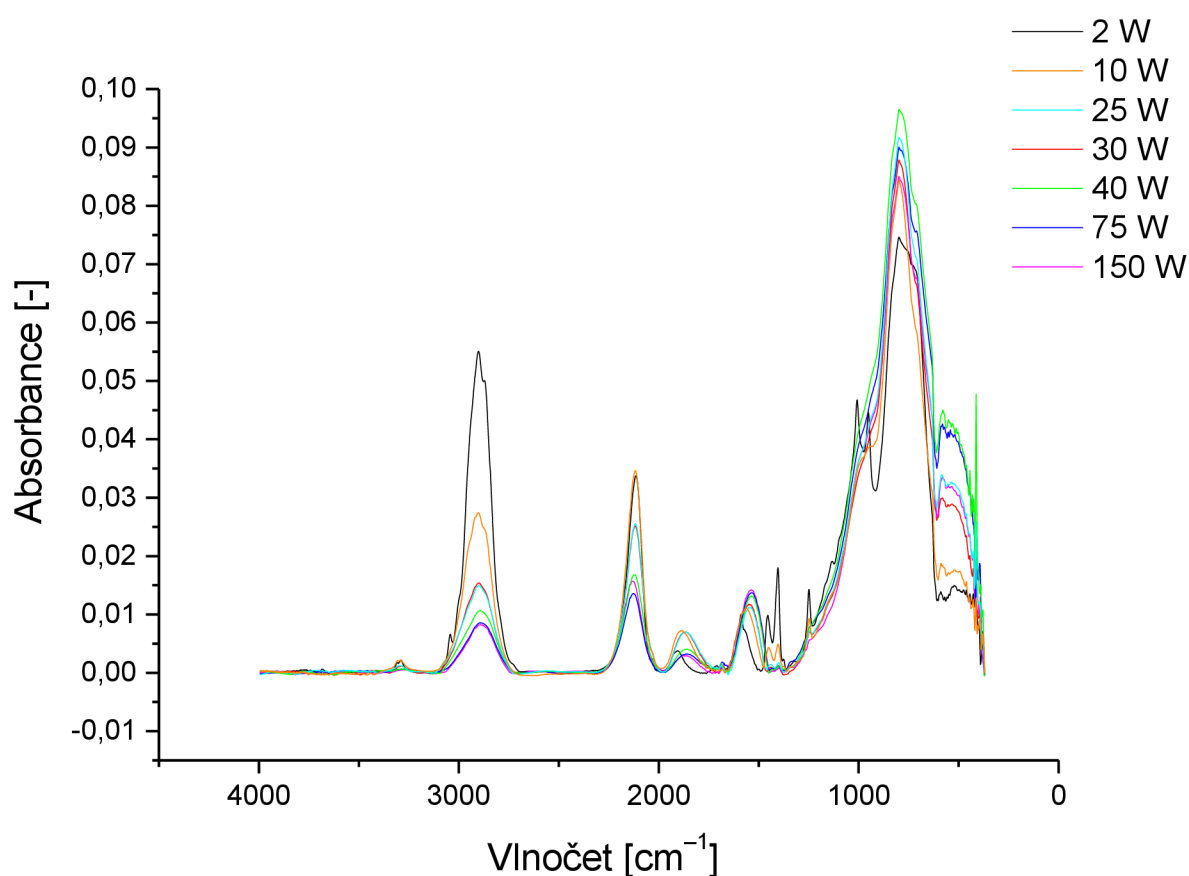
Absorpční pás	Vlnočet [cm^{-1}]	Přiřazená funkční skupina	Typické vlnočty přiřazených funkčních skupin uváděné v literatuře [cm^{-1}]	Literatura
A	3 295	$\text{C}\equiv\text{C}$ stretching	3 340 – 3 270	[21] [24] [28] [35]
B	2 905 – 2 900	CH_x stretching ($x = 1, 2, 3$)	3 100 – 2 750	[21] [24] [26] [27] [28] [29] [30] [31] [32] [33] [34] [35]
C	2 120 – 2 114	Si-H stretching	2 320 – 2 000	[21] [24] [26] [27] [28] [31] [32] [34] [35]
D	1 591 – 1 542	$\text{C}=\text{C}$ stretching ve vinylu	1 620 – 1 500	[21] [24] [26] [27] [28] [31] [32] [34] [35]
E	1 456	CH_2 scissoring	1 475 – 1 420	[26] [27] [28] [32] [34] [35]
F	1 404	CH_2 deformation ve vinylu	1 430 – 1 390	[21] [24] [26] [27] [28] [32] [34] [35]
G	1 250	CH_2 wagging v $\text{Si-CH}_2\text{-R}$	1 266 – 1 200	[26] [28] [32] [34] [35]
H	1 009	$=\text{CH}$ wagging ve vinylu	1 020 – 1 000	[26] [28] [32] [34] [35]
I	953	$=\text{CH}_2$ wagging ve vinylu	980 – 950	[26] [28] [32] [35]
J	800	Si-H bending	845 – 800	[26] [28] [34] [35]
K	719	Si-C stretching	760 – 680	[26] [28] [31] [32] [34] [35]

4.2.2 Tenké vrstvy na bázi TVS s přidavkem argonu

Kromě tenkých vrstev z čistého TVS byly připraveny také polymerní vrstvy z TVS s přidavkem pracovního plynu – jako směsný plyn pro TVS během depozice byl použit argon.

4.2.2.1 FTIR spektra plazmových polymerů z TVS s 53% přidavkem argonu

Plazmové polymery byly připraveny z depoziční směsi 47 % TVS (průtok monomeru – 1,8 sccm) a 53 % argonu (průtok pracovního plynu – 2,0 sccm). FTIR spektra polymerních vrstev s 53% přidavkem argonu, při různých hodnotách efektivního výkonu dodaného do výboje ($P_{ef} = 2 - 150$ W), se nachází na obrázku 25. Efektivní výkon dodaný do výboje byl použit ve stejném rozsahu ($P_{ef} = 2 - 150$ W) jako při přípravě vrstev z čistého TVS.



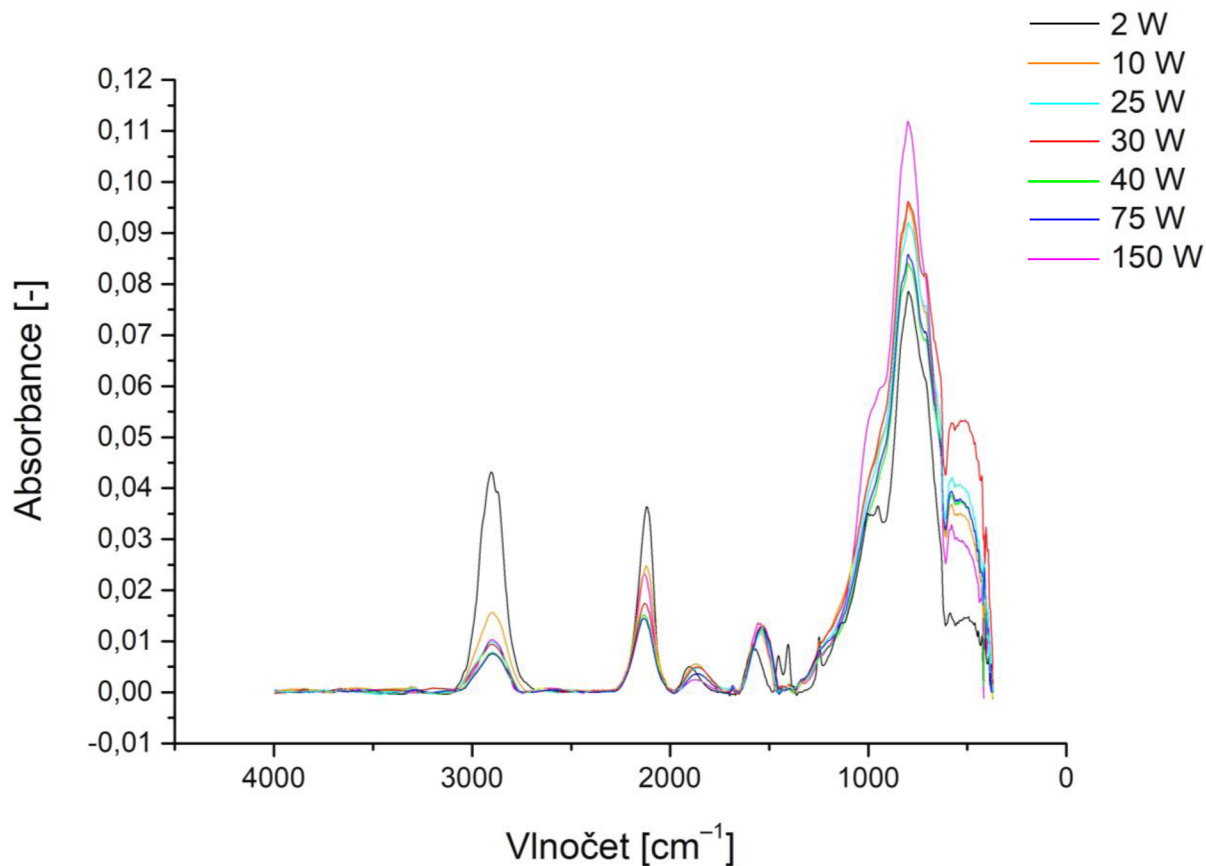
Obrázek 25: : FTIR spektra plazmových polymerů při 53% obsahu argonu v depoziční směsi s TVS pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{ef} = 2 - 150$ W).

Porovnání FTIR spekter tenkých vrstev z čistého TVS a TVS s přidavkem argonu je shrnuto v kapitole níže (viz kapitola 4.2.3).

4.2.2.2 FTIR spektra plazmových polymerů z TVS s 79% přidavkem argonu

Plazmové polymery byly připraveny z depoziční směsi 21 % TVS (průtok monomeru – 0,8 sccm) a 79 % argonu (průtok pracovního plynu – 3,0 sccm). FTIR spektra

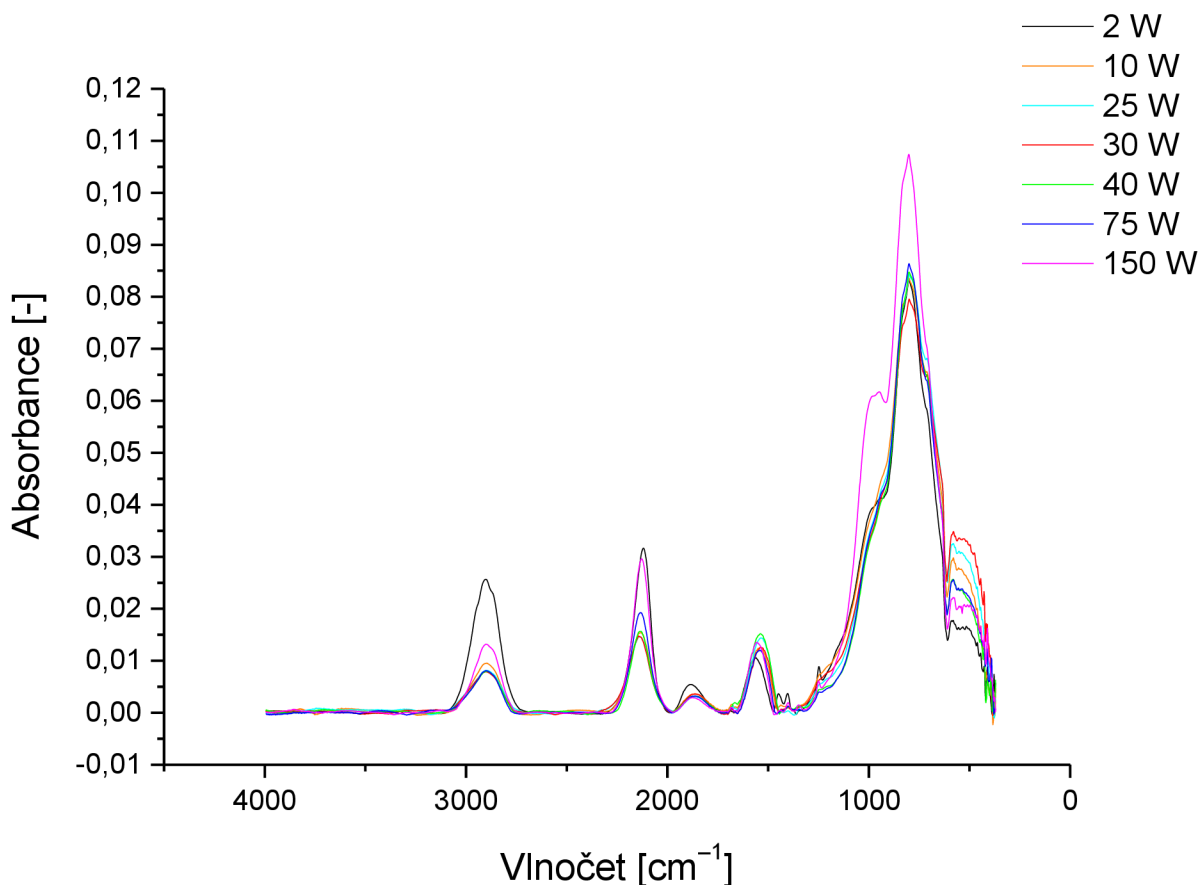
polymerních vrstev s 79% přidavkem argonu, při různých hodnotách efektivního výkonu dodaného do výboje ($P_{ef} = 2 - 150 \text{ W}$), se nachází na obrázku 26.



Obrázek 26: FTIR spektra plazmových polymerů při 79% obsahu argonu v depoziční směsi s TVS pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{ef} = 2 - 150 \text{ W}$).

4.2.2.3 FTIR spektra plazmových polymerů z TVS s 92% přidavkem argonu

Plazmové polymery byly připraveny z depoziční směsi 8 % TVS (průtok monomeru – 0,3 sccm) a 92 % argonu (průtok pracovního plynu – 3,5 sccm). FTIR spektra polymerních vrstev s 92% přidavkem argonu, při různých hodnotách efektivního výkonu dodaného do výboje ($P_{ef} = 2 - 150 \text{ W}$), se nachází na obrázku 27.



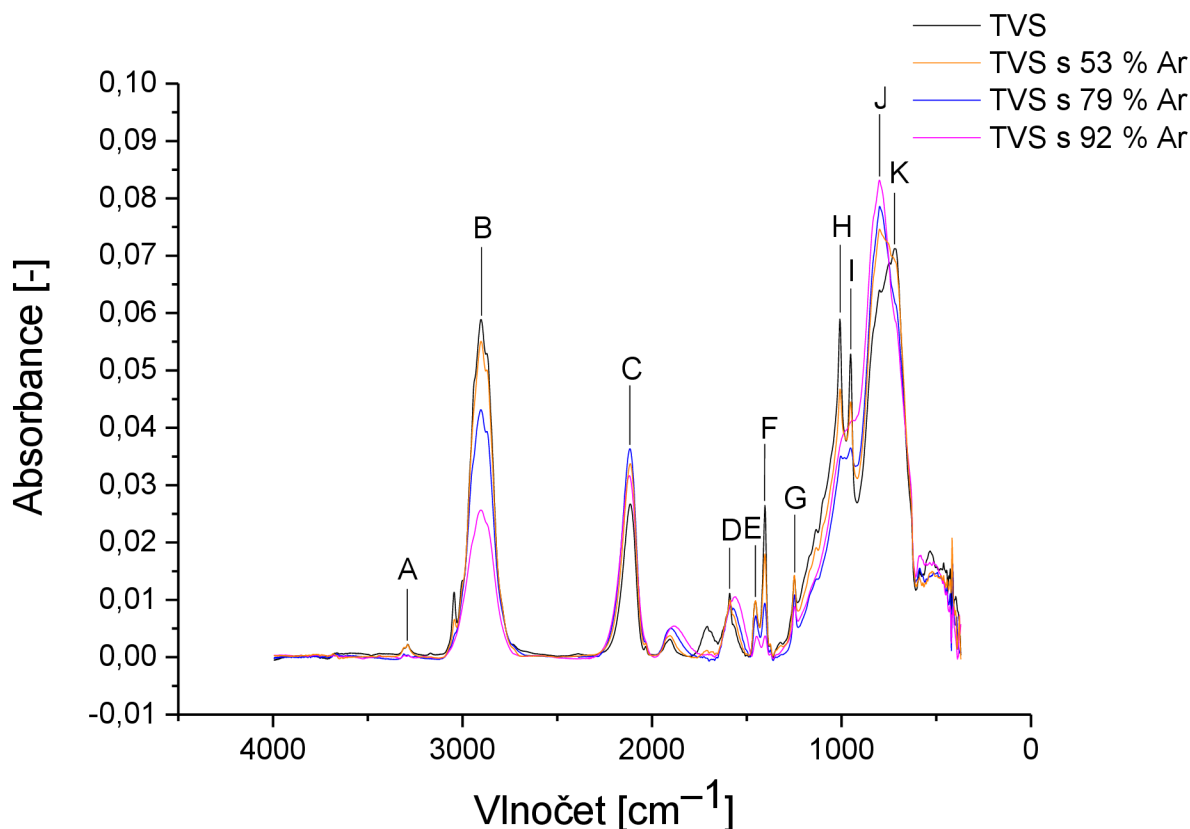
Obrázek 27: FTIR spektra plazmových polymerů při 92% obsahu argonu v depoziční směsi s TVS pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{ef} = 2 - 150$ W).

4.2.3 Tenké vrstvy na bázi TVS a TVS s přidavkem argonu - porovnání

Tato kapitola se zabývá změnami infračervených spekter (chemické struktury) plazmových polymerů připravených z TVS a TVS s přidavkem argonu jako směšného plynu.

4.2.3.1 Porovnání infračervených spekter (chemické struktury) při $P_{ef} = 2$ W

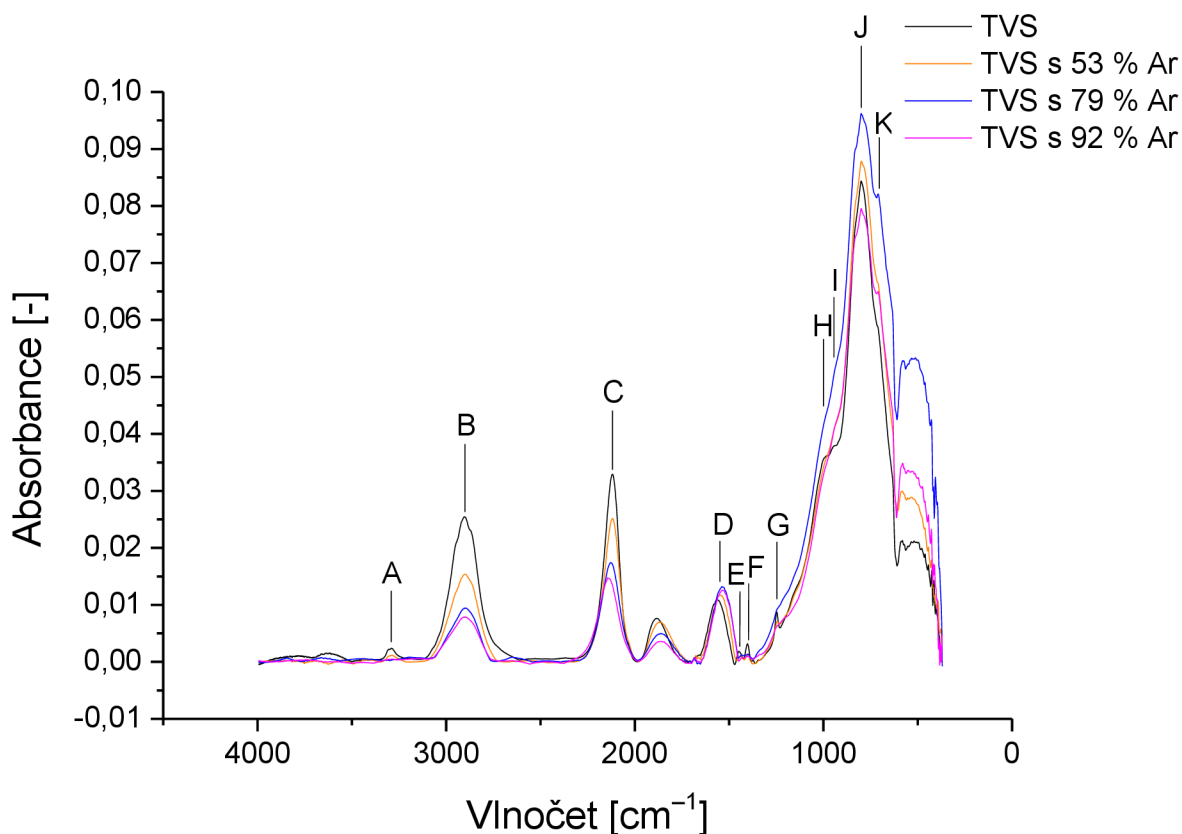
Změna infračervených spekter polymerních vrstev v závislosti na množství přidávaného pracovního plynu (argonu) do depoziční směsi při efektivním výkonu 2 W je znázorněna na obrázku 28. Nejvýraznější změnu spekter (chemické struktury) můžeme pozorovat v oblasti vlnočty 2 905 – 2 900 cm^{-1} . Tento rozsah vlnočty náleží skupinám CH_x , kde x může nabývat hodnot 1, 2 a 3. Z obrázku 28 je dobře patrné, že se zvyšujícím se obsahem argonu ve směsi poměrně prudce klesá intenzita píků náležící vibracím těchto skupin. Další výraznou změnu v chemické struktuře vrstev můžeme pozorovat na intenzitě píků příslušejícím vinylovým skupinám – CH_2 deformation ve vinylu na 1 404 cm^{-1} , $=\text{CH}$ a $=\text{CH}_2$ wagging ve vinylu s vlnočty 1 009 cm^{-1} a 953 cm^{-1} . Intenzita vibrací související s obsahem zmíněných vinylových skupin klesá s rostoucím obsahem argonu ve směsi. Výrazný rozdíl můžeme také pozorovat u pásu s maximem u vlnočty 800 cm^{-1} (vibrace skupin Si–H bending) – intenzita tohoto pásu roste se zvyšujícím se obsahem argonu. Naproti tomu intenzita nepřilíš výrazných absorpčních pásů se středem 3 295 cm^{-1} odpovídající $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching vibracím s rostoucím přidavkem argonu klesá.



Obrázek 28: FTIR spektra polymerních vrstev v závislosti na množství přidávaného pracovního plynu (argonu) do depoziční směsi při efektivním výkonu 2 W. Přehled funkčních skupin – viz tabulka 6.

4.2.3.2 Porovnání infračervených spekter (chemické struktury) při $P_{ef} = 30$ W

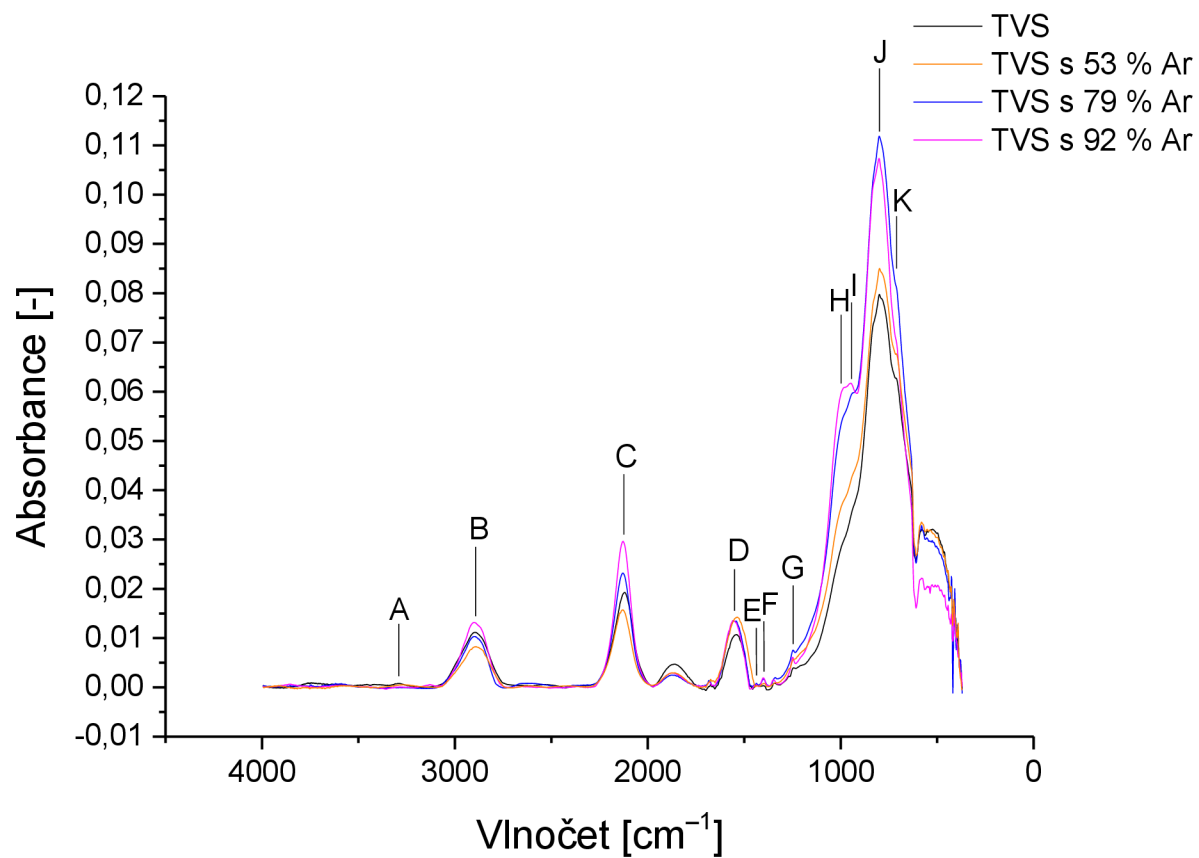
Změna infračervených spekter polymerních vrstev v závislosti na množství přidávaného pracovního plynu (argonu) do depoziční směsi při efektivním výkonu 30 W je znázorněna na obrázku 29. Stejně jako u spekter při $P_{ef} = 2$ W můžeme pozorovat klesající intenzitu pásů vibrační skupin CH_x s rostoucím obsahem argonu. Nalézáme tu však rozdílný trend u vibrační skupin Si–H stretching (vlnocet 2 120 – 2 114 cm^{-1}), kdy se zvyšujícím obsahem argonu ve směsi klesá intenzita těchto vibračních. Další rozdíl oproti spektrům při $P_{ef} = 2$ W pozorujeme u pásu s maximem u vlnocetu 800 cm^{-1} (vibrace skupin Si–H bending) – zatímco při $P_{ef} = 2$ W intenzita tohoto pásu rostla se zvyšujícím se obsahem argonu, zde při $P_{ef} = 30$ W již tento trend nepozorujeme. Došlo také ke změnám intenzity píků asociovaných s obsahem vinylových skupin ve vrstvách – CH_2 deformation ve vinylu na 1 404 cm^{-1} a $=CH$ a $=CH_2$ wagging ve vinylu s vlnocetmi 1 009 cm^{-1} a 953 cm^{-1} . Intenzita všech těchto vibračních výrazně klesla oproti $P_{ef} = 2$ W. Celkově z obrázku 29 vyplývá, že při vyšší hodnotě efektivního výkonu dodaného do výboje ($P_{ef} = 30$ W) již nejsou intenzity pásů příslušející vibračním jednotlivých funkčních skupin tolik závislé na množství přidávaného argonu do depoziční směsi.



Obrázek 29: FTIR spektra polymerních vrstev v závislosti na množství přidávaného pracovního plynu (argonu) do depoziční směsi při efektivním výkonu 30 W. Přehled funkčních skupin – viz tabulka 6.

4.2.3.3 Porovnání infračervených spekter (chemické struktury) při $P_{ef} = 150 \text{ W}$

Změna infračervených spekter polymerních vrstev v závislosti na množství přidávaného pracovního plynu (argonu) do depoziční směsi při efektivním výkonu 150 W je znázorněna na obrázku 30. Z obrázku je dobře patrné, že intenzity vibrační vazeb odpovídající jednotlivým funkčním skupinám již nejsou téměř závislé na přidávku argonu do depoziční směsi. Absorpční maxima pásů u stejných vlnočtů jsou podobná. Menší rozdíly, které můžeme pozorovat u vlnočtů $2\,120 - 2\,114 \text{ cm}^{-1}$ (vibrace skupin Si-H stretching), $1\,009 \text{ cm}^{-1}$ a 953 cm^{-1} (vibrace skupin =CH a =CH₂ wagging ve vinylu) a 800 cm^{-1} (vibrace skupin Si-H bending) jsou především způsobeny tloušťkou vrstev, která nebyla u všech měření absolutně stejná. Ze spekter na obrázku 30 tedy vyplývá, že při efektivním výkonu 150 W se vyskytují pouze nepatrné a nevýznamné změny intenzit pásů při změnách poměru TVS a argonu.



Obrázek 30: FTIR spektra polymerních vrstev v závislosti na množství přidávaného pracovního plynu (argonu) do depoziční směsi při efektivním výkonu 150 W. Přehled funkčních skupin – viz tabulka 6.

5 ZÁVĚR

V rámci bakalářské práce byly metodou plazmochemické depozice z plynné fáze připraveny dvě série vzorků tenkých polymerních vrstev na křemíkových substrátech – na bázi čistého tetravinylsilanu a na bázi tetravinylsilanu s přídavkem argonu jako směšného plynu. Jednotlivé série vzorků byly připraveny při různých depozičních podmínkách, kdy byl měněn především efektivní výkon dodávaný do výboje plazmy (a to v rozsahu $P_{ef} = 2 - 150$ W) a u sérií s argonem též průtok argonu přidávaného do depoziční směsi. Jaký vliv mají tyto aspekty na výslednou chemickou strukturu připravených tenkých vrstev, bylo hlavním cílem této práce.

Chemická struktura připravených polymerních vrstev byla stanovena pomocí infračervené spektroskopie. Na základě vyhodnocení transmisních infračervených spekter byly určeny funkční skupiny vyskytující se v chemické struktuře vrstev. Ze získaných spekter pro jednotlivé série bylo zjištěno, že u vrstev připravených z čistého tetravinylsilanu s narůstajícím dodaným efektivním výkonem klesá intenzita pásů patřící výrazným skupinám CH_x . Dále bylo zjištěno, že se snižujícím se výkonem rostla intenzita vibrací spojených s vinylovou skupinou, což je možné vysvětlit menší fragmentací molekuly prekurzoru při nižších hodnotách efektivního výkonu dodaného do výboje. Nakonec byla sledována intenzita pásů náležící vibracím skupiny Si–C stretching, kdy největší intenzitu toho pásu bylo možné pozorovat při nejnižším efektivním výkonu ($P_{ef} = 2$ W) – při tomto výkonu byl poměr C/Si nejnižší a tím pádem koncentrace křemíku nejvyšší. U sérií s argonem byly nalezeny stejné funkční skupiny odpovídající jednotlivým absorpčním pásům jako u série z čistého tetravinylsilanu, avšak intenzita těchto pásů se výrazně změnila.

Při nižších hodnotách efektivního výkonu ($P_{ef} = 2$ W) byla změna infračervených spekter (a tudíž i chemické struktury) v závislosti na množství přidávaného pracovního plynu (argonu) do depoziční směsi značná. Nejvýraznější změna byla pozorována u vlnočtu, který náleží skupinám CH_x , kdy se zvyšujícím se obsahem argonu ve směsi poměrně prudce klesala intenzita píků náležící vibracím těchto skupin. Další výrazná změna v chemické struktuře vrstev byla pozorována na intenzitě píků příslušející vinylovým skupinám, kdy intenzita píků související s obsahem těchto skupin prudce klesala s rostoucím obsahem argonu ve směsi. Výrazný rozdíl byl také pozorován u pásu náležícímu skupinám Si–H bending – intenzita tohoto pásu rostla se zvyšujícím se obsahem argonu.

S rostoucími hodnotami efektivního výkonu dodaného do výboje plazmy se změna infračervených spekter připravených vrstev v závislosti na množství přídavku argonu do směsi snižovala. Při efektivním výkonu 30 W byla nejvíce pozorována změna intenzity píků asociovaných s obsahem vinylových skupin ve vrstvách, kdy intenzita všech těchto vibrací výrazně klesla oproti $P_{ef} = 2$ W. Při efektivním výkonu 150 W již intenzity pásů vibrací vazeb odpovídající jednotlivým funkčním skupinám nebyly téměř závislé na přídavku argonu do depoziční směsi. Absorpční maxima pásů u stejných vlnočtů byla podobná. Při vysokých hodnotách efektivního výkonu ($P_{ef} = 150$ W) byly tedy pozorovány pouze nepatrné změny intenzit pásů při změnách poměru TVS a argonu v depoziční směsi.

Výsledky poukazují na možnost řídit chemickou strukturu tenkých vrstev plazmových polymerů na bázi tetravinylsilanu pomocí depozičních podmínek. Studovanými depozičními podmínkami byly efektivní výkon a přídavek argonu jako směsného plynu do depoziční směsi. Pomocí infračervené spektroskopie a naměřených infračervených spekter byla tedy potvrzena závislost chemické struktury tenkých vrstev na bázi křemíku na použitých depozičních podmínkách.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] OHRING, Milton. *Materials science of thin films: deposition and structure*. 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press, 2002. ISBN 01-252-4975-6.
- [2] WASA, Kiyotaka., Makoto. KITABATAKE a Hideaki. ADACHI. *Thin film materials technology: sputtering of compound materials*. Heidelberg: Springer, c2004. ISBN 08-155-1483-2.
- [3] NALWA, Hari Singh. *Handbook of thin film materials*. San Diego: Academic Press, c2002. ISBN 978-012-5129-09.
- [4] ECKERTOŤÁ, Ludmila. *Fyzika tenkých vrstev*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1973.
- [5] *Thin Film Reflection and Interference: Oil Film Interference* [online]. In: . [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/phyopt/oilfilm.html>
- [6] FREUND, L. B. a S. SURESH. *Thin film materials: stress, defect formation, and surface evolution*. Cambridge, [England] ; New York: Cambridge University Press, 2003. ISBN 05-218-2281-5.
- [7] HOFFMAN, Dorothy M., Bawa. SINGH a John H. THOMAS. *Handbook of 44akuum science and technology*. San Diego, CA: Academic Press, c1998. ISBN 01-235-2065-7.
- [8] SESHAN, Krishna. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications*. 2nd ed. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, c2002. ISBN 08-155-1442-5.
- [9] CHEN, Francis F. *Úvod do fyziky plazmatu*. 3. vyd. Praha: Academia, 1984.
- [10] *TechieTonics - The Scientific Research Vault: Lightning Strikes* [online]. In: . [cit. 2017-11-23]. Dostupné z: <http://www.techietonics.com/futuretech-tonics/new-laser-technology-allows-for-controlling-lightning-strikes.html>
- [11] *Nikon Blog: Polární záře* [online]. In: . [cit. 2017-11-23]. Dostupné z: <https://nikonblog.cz/cesta-za-zelenym-svetlem-aneb-foceni-polarni-zare/>
- [12] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdiu*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006. ISBN 80-223-1983-X.
- [13] INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster, Pa.: Technomic Pub. Co., c1996. ISBN 15-667-6337-1.
- [14] YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Orlando: Academic Press, 1985. ISBN 01-276-8760-2.

- [15] D'AGOSTINO, Riccardo, Pietro FAVIA a Francesco FRACASSI. *Plasma processing of polymers*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, c1997. NATO ASI series, vol. 346. ISBN 07-923-4859-1.
- [16] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [17] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie*. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1742-0.
- [18] NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Spektrometrické analytické metody*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0776-X.
- [19] MIERTUŠ, Stanislav. *Atómová a molekulová spektroskopie*. Bratislava: Alfa, 1992. ISBN 80-050-0946-1.
- [20] KOVÁČ, Štefan, Dušan ILAVSKÝ a Ján LEŠKO. *Metódy kontroly technologických procesov: spektrálne metódy v organickej chémii a technológii*. Bratislava: Alfa, 1987, 461 s.
- [21] GÜNZLER, Helmut a Hans-Ulrich GREMLICH. *IR spectroscopy: an introduction*. Weinheim: Wiley-VCH, c2002. ISBN 35-272-8896-1.
- [22] CHRISTY, Alfred A., Y. OZAKI a Vasilis G. GREGORIOU. *Modern fourier transform infrared spectroscopy*. New York: Elsevier, 2001. ISBN 04-445-0044-8.
- [23] KLÍČ, Alois, Karel VOLKA a Miroslava DUBCOVÁ. *Fourierova transformace s příklady z infračervené spektroskopie*. Vyd. 3. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002. ISBN 80-708-0478-5.
- [24] HORÁK, Milan a Dušan PAPOUŠEK. *Infračervená spektra a struktura molekul: použití vibrační spektroskopie při určování struktury molekul*. Praha: Academia, 1976, 836 s.
- [25] BRUKER OPTIK GmbH, *VERTEX 80v User Manual*. 1st edition August 2006. D-76275.
- [26] ČECH, V., J. STUDÝNKA, N. CONTE a V. PEŘINA. Physico-chemical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane. *Surface & Coatings Technology*. 2007, (201), 5512-5517. ISSN 0257-8972.
- [27] TOLSTOY, Valeri P., Irina V. CHERNYSHOVA a Valeri A. SKRYSHEVSKY. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2003. ISBN 04-713-5404-X.
- [28] LIN-VIEN, Daimay. *The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*. Boston: Academic Press, c1991. ISBN 01-245-1160-0.

- [29] NAVAMATHAVAN, R., R. NIRMALA, Ch. Y. KIM, Ch.-R. LEE a Ch. K. CHOI. A study on structural and electrical properties of low dielectric constant SiOC(-H) thin films deposited via PECVD. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2012, (73), 641-645. ISSN 0022-3697.
- [30] STUDÝNKA, J., B. ČECHALOVÁ a V. ČECH. Functional multilayer coatings of tetra vinylsilane. *Surface & Coatings Technology*. 2008, (202), 5505-5507. ISSN 0257-8972.
- [31] SANTRA, T. S., T. K. BHATTACHARYYA, P. PATEL, F. G. TSENG a T. K. BARIK. Structural and tribological properties of diamond-like nanocomposite thin films. *Surface & Coatings Technology*. 2011, (206), 228–233. ISSN 0257-8972.
- [32] ZHANG, Sam. *Handbook of nanostructured thin films and coatings*. Boca Raton: CRC Press, c2010. ISBN 14-200-9435-1.
- [33] ZANINI, Stefano, Claudia RICCARDI, Marco ORLANDI a Elisa GRIMOLDI. Characterisation of SiO_xCyHz thin films deposited by low-temperature PECVD. *Vacuum*. 2008, (82), 290-293. ISSN 0042-207X.
- [34] NALWA, Hari Singh. *Silicon-based materials and devices*. San Diego: Academic Press, c2001. ISBN 01-251-3909-8.
- [35] SEARLE, Tim. *Properties of amorphous silicon and its alloys*. London: INSPEC, IEE, c1998. ISBN 08-529-6922-8.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Pa	Pascal
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (plazmochemická depozice z plynné fáze)
eV	Elektronvolt
DC	Direct current (stejnoseměrný proud)
AC	Alternating current (střídavý proud)
Hz	Hertz
ECR	Electron cyclotron resonance (elektronová cyklotronová resonance)
W	Watt
sccm	Standard cubic centimeter per minute (standardní kubický centimetr za minutu)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací)
IČ oblast	infračervená oblast