

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PLAZMOCHEMICKÁ DEPOZICE VRSTEV Z PLYNNÉ FÁZE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

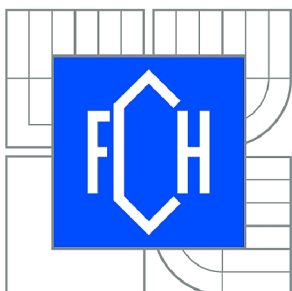
Bc. LUBOŠ ŽÁK

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PLAZMOCHEMICKÁ DEPOZICE VRSTEV Z PLYNNÉ FÁZE

PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. LUBOŠ ŽÁK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. VLADIMÍR ČECH, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0563/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Luboš Žák	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Plazmochemická depozice vrstev z plynné fáze

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše z oblasti PECVD, spektroskopické elipsometrie a dalších charakterizačních metod
Praktické zvládnutí technologie a analytických metod
Vlastnosti vrstev a jejich vztah k depozičním podmínkám

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Luboš Žák
Student(ka)

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

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce se v teoretické části zaměřuje na rešerši současného stavu poznání v oblasti plazmatu, plazmové polymerace a charakterizace tenkých vrstev mikroskopickými a spektroskopickými technikami. Experimentální část popisuje technologii plazmochemické depozice z plynné fáze (PE CVD) a vybrané analytické techniky. Vysoká reprodukovatelnost přípravy vrstev je zabezpečena přesným řízením depozičních podmínek, monitorováním plazmatu a analýzou plazmových produktů při použití hmotnostní spektrometrie. Výsledky práce prokázaly souvislost mezi složením, chemickou strukturou, optickými vlastnostmi, mechanickými vlastnostmi materiálu a efektivním výkonem použitým pro depozici vrstev.

ABSTRACT

Theoretical part of diploma thesis was focused on the search of the state of knowledge in the area of plasma, plasma polymerization and characterization of thin films. Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PE CVD) was described in the experimental part together with selected analytical techniques. The technology with high level of reproducibility was reached by precise control of deposition conditions, monitoring of plasma, and analysis of plasma products using mass spectrometry. The obtained results demonstrated that the elemental composition, chemical structure, optical and mechanical properties of films were influenced by effective power used.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tenké vrstvy, plazmová polymerace, organokřemičitany

KEYWORDS

Thin films, plasma polymerization, organosilicones

ŽÁK, L. *Plazmochemická depozice vrstev z plynné fáze*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 68 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

podpis diplomanta

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu diplomové práce panu prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D za odbornou pomoc, vhodné náměty a rady.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Soni Kontárové, Ph.D a panu Mgr. Radku Přikrylovi, Ph.D za veškerou pomoc při obsluze depoziční aparatury a ostatním zaměstnancům Ústavu chemie materiálů.

Tato práce byla součástí řešení výzkumného projektu ME09061 programu KONTAKT (MŠMT).

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
	2.1 Tenké vrstvy	7
	2.2 Plazma	9
	2.2.1 Rozdělení plazmatu podle stupně ionizace	10
	2.2.2 Rozdělení plazmatu podle teploty	11
	2.2.3 Generace plazmatu	11
	2.2.4 Diagnostika plazmatu	12
	2.3 Polymerace v plazmatu	14
	2.4 Analýza tenkých vrstev	18
	2.4.1 Spektroskopická elipsometrie	18
	2.4.2 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	19
	2.4.3 Rutherfordův zpětný rozptyl (RBS)	20
	2.4.4 Detekce odražených atomů ERDA	20
	2.4.5 AFM (Atomic Force Microscopy)	21
	2.4.6 Nanoindentace	22
	2.4.7 Smáčení, povrchové napětí, volná povrchová energie	23
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
	3.1. Použité materiály a plyny	25
	3.2 Depoziční systém	26
	3.2.1 Hmotnostní spektrometrie	30
	3.2.2 Spektroskopická elipsometrie	32
	3.3 Příprava vrstev technologií PE CVD	32
	3.4 Analýza vrstev připravených technologií PE CVD	34
	3.4.1 Metoda Rutherfordova zpětného odrazu RBS	34
	3.4.2 Metoda zpětného odrazu ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)	34
	3.4.3 Fourierova transformační infračervená spektrometrie FTIR	35
	3.4.4 Spektroskopická elipsometrie	37
	3.4.5 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	38
	3.4.6 Nanoindentace	39
	3.4.7 Smáčivost	39
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	40
	4.1 Vrstvy připravené plazmovou polymerací v pulzním režimu	40
	4.1.1 Hmotnostní spektrometrie	41
	4.1.2 RBS, ERDA	48
	4.1.3 FTIR	50
	4.1.4 Spektroskopická elipsometrie	53
	4.1.5 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	59
	4.1.6 Nanoindentace	61
	4.1.7 Smáčivost	62
5	ZÁVĚR	65
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	66
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	68

1 ÚVOD

Věda a technologie zabývající se tenkými vrstvami hraje důležitou roli v dnešní High-Tech technologiích. Jsou využívány v mnoha různých průmyslových odvětvích a řadě dalších aplikací. Jedná se především o mikroelektroniku, optiku, automobilový průmysl, atd. [1].

Jednou z dlouho používaných, ale stále se rozvíjejících metod pro přípravu tenkých vrstev je plazmochemická depozice z plynné fáze (PE CVD) na bázi organokřemičitanů. Jak prokázaly naše předchozí výsledky pro vrstvy připravené při kontinuálním režimu plazmatu, tato technika umožňuje reprodukovatelné depozice tenkých vrstev s požadovanými fyzikálně-chemickými vlastnostmi změněno dané depoziční podmínky (výkon, průtok monomeru, tlak). Takovéto filmy organického/anorganického charakteru mohou být využity jako kompatibilní mezivrstvy pro vícesložkové materiály, jako jsou například nanokompozity či polymerní kompozity vyztužené vlákny [2].

PE CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) je založena na vytváření radikálů ze směsi par a plynů pomocí plazmového výboje a jejich následné reakce. Tato reakce může probíhat mnoha různými způsoby v závislosti na procesních podmínkách. Například při vyšších tlacích, řádově stovky Pa, může docházet k reakci v prostoru (tzv. polymerace v objemu) a tvorbě polymerních částic. Naopak při nižších tlacích převládají reakce volných radikálů na povrchu rostoucí vrstvy. Při povrchové reakci se mohou radikály přímo navazovat na povrch a přispívat tak k růstu tenké vrstvy, v takovém případě mluvíme o plazmové depozici. Největší výhodou a zároveň i nevýhodou těchto procesů je jejich variabilita a složitost vyplývající z velkého množství parametrů určujících průběh procesu.

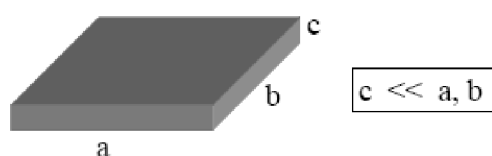
Cílem práce je depozice a charakterizace vrstev s dobře definovanými fyzikálními a chemickými vlastnostmi a jejich vztah k depozičním podmínkám při využití pulzního plazmatu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

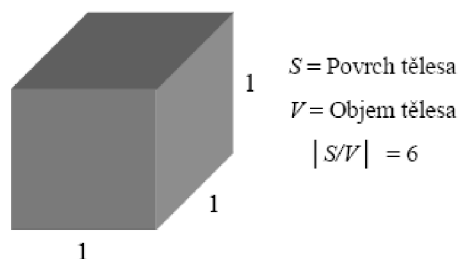
2.1 Tenké vrstvy

Tenkovrstvé materiály a struktury dnes představují neodmyslitelné součásti obrovské řady technologických procesů a průmyslových aplikací. Zájem o tenké vrstvy narostl v 2. polovině 20. století, a to především v optice. Dnešním trendem je miniaturizace v polovodičové elektronice až na úroveň jednotek a stovek nanometrů, a to je silnou motivací materiálového výzkumu do budoucna.

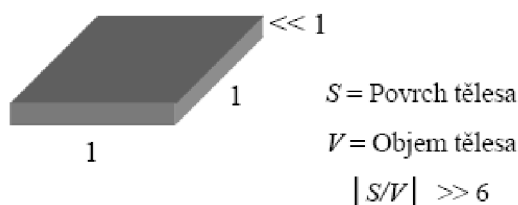
Vrstva je definovaná z několika hledisek, jedna z možných definic říká, že vrstva (geolog.) je deskovité těleso, tj. těleso jehož jeden rozměr je podstatně menší



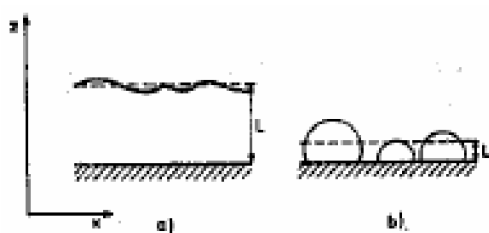
Na rozdíl od kompaktního tělesa (v angličtině „bulk“), jehož fyzikální vlastnosti vztahujeme k jednotce objemu (hustota, koncentrace, ...).



Tenká vrstva (v angličtině „thin film“) je taková vrstva, která má dva povrchy tak blízko, že jejich vliv má rozhodující význam na průběh fyzikálních procesů. Při změně struktury při povrchu má za následek změnu mechanických, elektrických, optických nebo tepelných vlastností (např. teplota tání) apod.



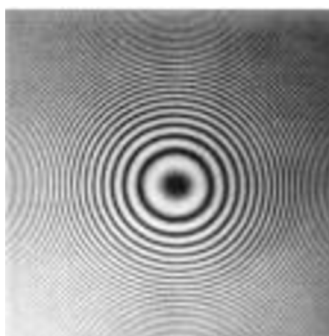
Tenké vrstvy mohou být tvořeny látkami anorganickými, organickými i hybridními (organicko-anorganickými) ve formě krystalické, polykrystalické nebo amorfni. Tenká vrstva může být spojitá nebo nespojitá (Obr. 1).



Obr. 1 Tenká vrstva a) spojitá, b) nespojitá

Tloušťka vrstvy závisí především na sledovaném fyzikálním jevu, obecně tloušťka tenké vrstvy je v rozmezí 0,1 nm – 10 μm (10^{-10} – 10^{-5} m). Monoatomární vrstva je nejtenčí spojitou vrstvou, o tloušťce 0,1 nm.

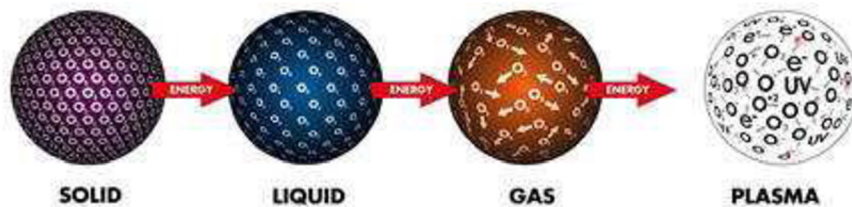
Na tenkých vrstvách jsou nejvíce nápadné jevy optické (Obr. 2), zejména vznik interferenčních barev, které lze běžně pozorovat např. na tenké vrstvě oleje rozlitého na vodě [1].



Obr. 2 Interference Newtonových kroužků

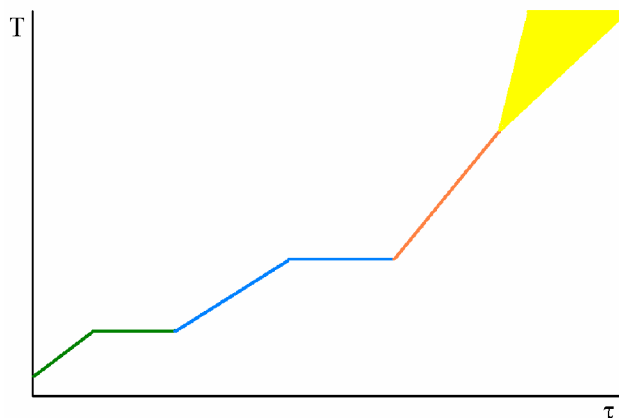
2.2 Plazma

Plazma je nejběžnější forma hmoty. Je označováno také jako čtvrté skupenství hmoty. Plazma ve hvězdách a řídkém prostoru mezi nimi tvoří přes 99 % viditelné části vesmíru a pravděpodobně i většinu vesmíru, která je neviditelná.



Obr. 3 Ukázka čtyř skupenských stavů [5]

Plazma je směs elektronů, negativně a pozitivně nabitých částic, a neutrálních atomů molekul. Teplota plazmatu a jeho hustota se pohybuje 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 [3].



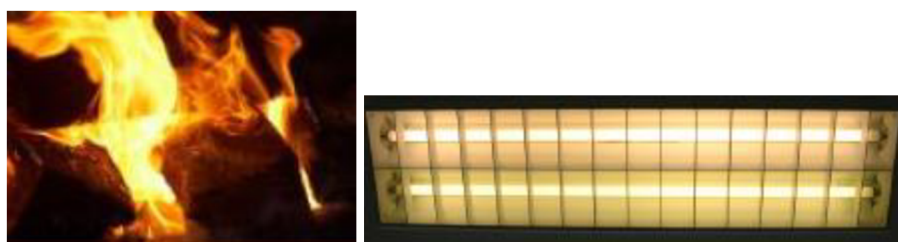
Obr. 4 Energetická závislost skupenských stavů [5]

S plazmatem se setkáme v následujících případech

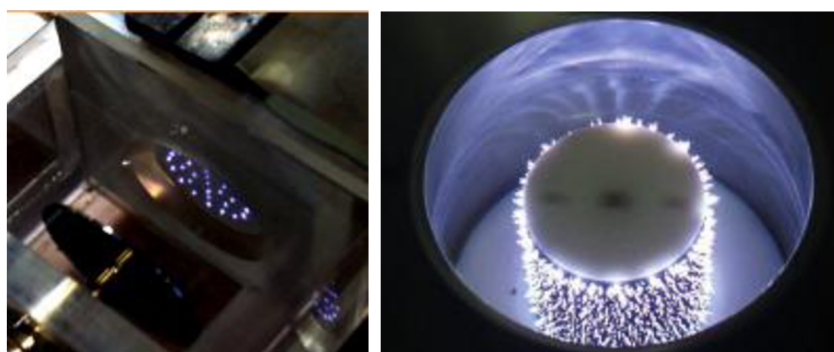
- v přírodě



- v běžném životě



- laboratorní plazma



2.2.1 Rozdělení plazmatu podle stupně ionizace

Slabě ionizované plazma je plazma, ve kterém koncentrace nabitých částic je zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul (atomů). Nabitě částice se tedy převážně srážejí s neutrálními molekulami.

Silně ionizované plazma je označováno za takové plazma, ve kterém koncentrace nabitých částic převládá. Dominují tedy srážky nabitých částic [4].

2.2.2 Rozdělení plazmatu podle teploty

Plazma lze rozdělit podle teploty (Tab. 1) na

- vysokoteplotní plazma (silně ionizované plazma)
- nízkoteplotní plazma – studené (neizotermické) plazma, horké plazma

kde T je teplota neutrálních částic, T_i teplota iontů a T_e teplota elektronů.

Tab. 1 Přehled rozdělení plazmatu dle teploty [3]

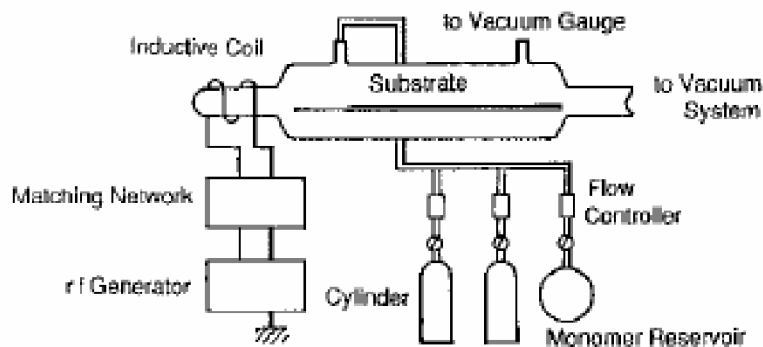
Nízkoteplotní plazma		Vysokoteplotní plazma
<i>horké</i>	<i>neizotermické</i>	
	$T_i \approx T \approx 300 \text{ K}$	
$T_e \approx T_i \approx T \leq 2 \cdot 10^4 \text{ K}$	$T_i \ll T_e \leq 10^5 \text{ K}$	$T_i \approx T_e \geq 10^7 \text{ K}$
arg plasma, atm. tlak	nižší tlaky, vakuum	plazmové fúzní reakce

Lehké elektrony přítomné v nízkoteplotním plazmatu lze snadno urychlit elektrickým polem. Stejně elektrické síly působí také na ionty, ale vzhledem k jejich mnohem větší hmotnosti je nárůst jejich rychlosti malý. Elektrony neztrácejí příliš energie při většině srážek s molekulami plynu. Vlivem velké rozdílnosti hmotnosti elektronu a molekul interagují nízkoenergetické elektrony elasticky (pružně). Volný elektron v plazmatu tak může v elektrickém poli akumulovat více a více energie. Jakmile elektron získá dostatečnou energii bude následující srážka s molekulou nepružná. Při této srážce ztratí volný elektron energii několika eV, které získá interagující molekula. Tato energie může způsobit zvýšenou rotaci a vibraci molekuly, může ji také elektronicky excitovat, nebo způsobí její disociaci nebo ionizaci. Četné nepružné srážky molekul způsobí nárůst jejich „chemické aktivity“, až o několik řádů.

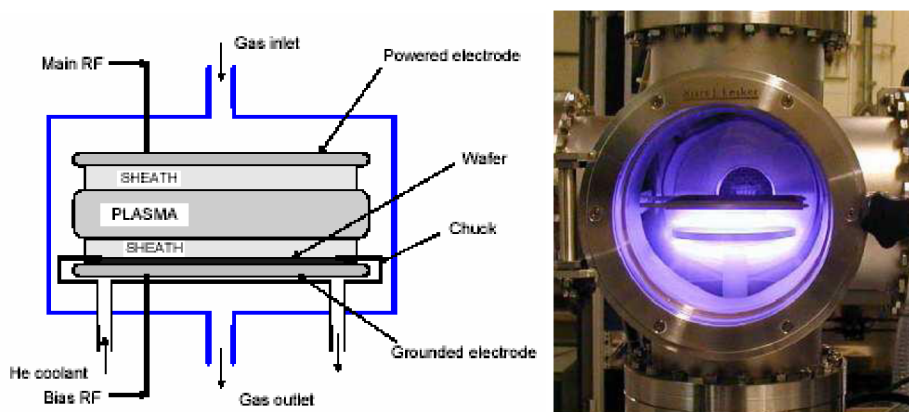
2.2.3 Generace plazmatu

K udržení plazmatického stavu atomů a molekul, je potřeba dodávat energii pro ionizaci z vnějšího zdroje. Nejčastěji využívána je elektrická energie. Pro vytváření (generaci) nízkoteplotního plazmatu při nízkých tlacích se využívá stejnosměrných proudů (DC), střídavých proudů (AC) s frekvencemi 10–20 kHz, 13,56 MHz nebo 2,45 GHz.

Elektrická energie je předávána atomům 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 frekvenci 1 GHz, je generováno převážně ve formě ECR (electron cyclotron resonance) výboje [3].



Obr. 5 Schematické znázornění aparatury pro indukčně vázané plazma [3]



Obr. 6 Schematické znázornění aparatury pro kapacitně vázané plazma [5]

2.2.4 Diagnostika plazmatu

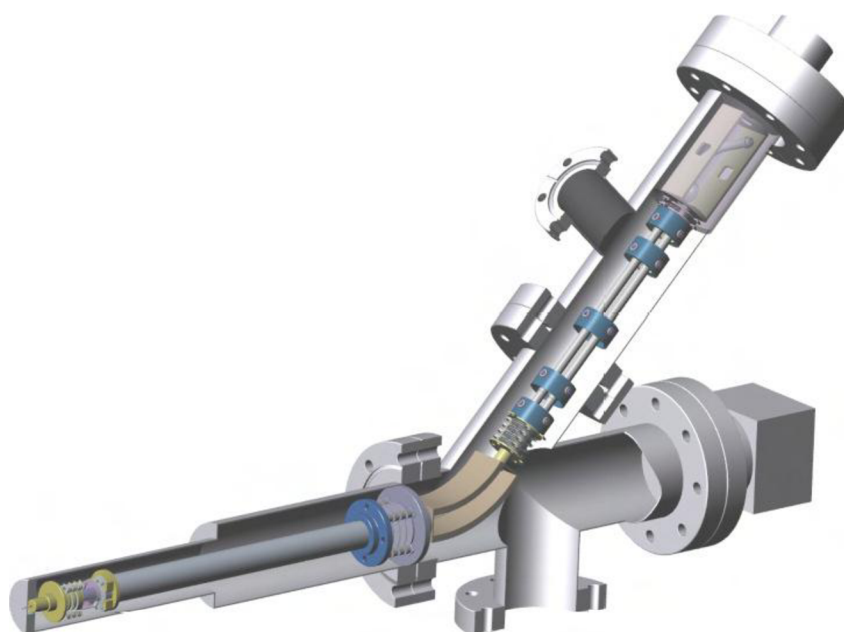
Diagnostikou plazmatu je myšlena kontrola probíhajícího plazmochemického procesu, tedy analýzy plazmaticky aktivovaných molekulárních fragmentů a sledování kinetiky reakcí, a to pomocí několika metod:

- invazivní – zasahují do systému (např. sondová měření)
 - ❖ sondové (Langmuirova jednoduchá a dvojná sonda)
- neinvazivní – nezasahují do systému (např. spektrální metody)
 - ❖ spektrální (absorpční a emisní spektroskopie, aktinometrie)
 - ❖ korpuskulární (MS, MALDI-TOF)

Optická diagnostika využívá záření plazmy ve viditelné části spektra, případně i v infračervené a ultrafialové oblasti. Využívá tedy vyzařování atomů a iontů při přechodu z excitovaného stavu do nižších energetických stavů, resp. do základního stavu [4].

Optické metody můžeme tedy rozdělit do dvou základních skupin podle charakteru použitého záření. První skupinu tvoří metody emisní spektroskopie založené na analýze záření přímo emitovaného vlastním plazmatem. Výhodou těchto metod je jejich relativní jednoduchost, navíc nedochází k žádnému ovlivňování samotného plazmatu. Nevýhodou však je, že získáváme informace pouze z některých atomárních a molekulárních stavů a tak je obtížné získat komplexní informace o stavu plazmatu. Druhá skupina je pak tvořena metodami založenými na absorpci záření. Speciální skupinu pak tvoří metody využívající absorpce záření s následnou emisí z excitovaných stavů [6].

Korpuskulární diagnostika slouží ke zjištění chemického složení částic plazmy, které lze identifikovat pomocí hmotnostní spektrometrie. Výstupem jsou kvantitativní i kvalitativní informace o atomech, molekulách, radikálech a iontech ve zkoumaném plynu. Tato metoda také může sloužit ke kontrole čistoty vakua, inertních plynů a monomeru v reaktoru. Hmotnostní spektrometr obsahuje iontový zdroj pro generování iontů z neutrálních částic, analyzátor pro separování částic podle poměru hmotnosti ku náboji (m/z) a iontový detektor [4].



Obr. 7 Hidden EQP systém pro charakterizaci a diagnostiku plazmy [7]

Zkoumání neutrálních částic plynu v plazmatu hmotnostní spektrometrií vyžaduje ionizaci molekul plynu. K produkci iontů se v dnešní době používá mnoho způsobů. Nejobvyklejším způsobem je ionizace proudem elektronů, dalším případem je chemická ionizace, desorpce laserem apod.

Úkolem analýzy hmotnostní spektrometrií je po urychlení rozdělit ionty podle jejich měrných nábojů (m/z), tedy zaostřit všechny ionty o stejném měrném náboji do jediného ohniska, detektoru, bez ohledu na jejich rozdílné kinetické energie pomocí analyzátorů. Hmotnostní analyzátoři lze rozdělit na statické, které k separaci iontů používají statické magnetické a elektrické pole, separace v dynamických systémech je dosahována časově proměnným elektromagnetickým polem [8].

2.3 Polymerace v plazmatu

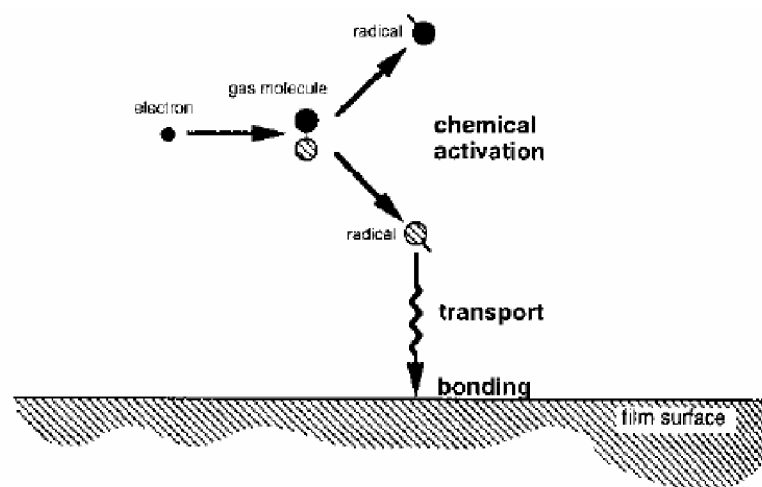
Při plazmochemické depozici v plynné fázi (PE CVD) hoří v depoziční komoře doutnavý výboj a simultánně probíhají plazmochemické reakce a depozice vrstvy. PE CVD, spolu s naprašováním a plazmatickým leptáním jsou nezbytnou součástí polovodičového průmyslu. Touto metodou lze připravit vrstvy DLC (diamond-like carbon), kovů, oxidů, nitridů, karbidů a boridů. PE CVD je využíváno pro výrobu integrovaných obvodů, slunečních článků, a plošných displejů. Výhodou PE CVD je použití nízkých teplot (mírné zvýšení teploty substrátu) a tedy je možné deponovat na tepelně méně stabilní substráty jako jsou polymery.

Plazmová polymerace je nový technologický proces pro přípravu tenkých polymerních vrstev, ale nejedná se o druh polymerace. Polymerace v plazmatu je založena na atomárních procesech, kdy reakce nových kovalentních vazeb mezi atomy hrají dominantní roli, zatímco základní koncepce konvenční polymerace je založena na molekulárních procesech, při kterých velikost molekul narůstá. Uspořádání atomů v molekulách monomeru je dosaženo během organické syntézy monomeru. Během polymerace monomeru už většinou k přeuspořádání atomů nedochází.

Materiály připravené plazmovou polymerací jsou výrazně odlišné od konvenčních polymerů a jsou také odlišné od většiny anorganických materiálů. Jejich výhodou a jedinečností je jejich nerozpustnost a netavitelnost. Plazmové polymery jsou většinou značně rozvětvené a vysoce zesíťované [3].

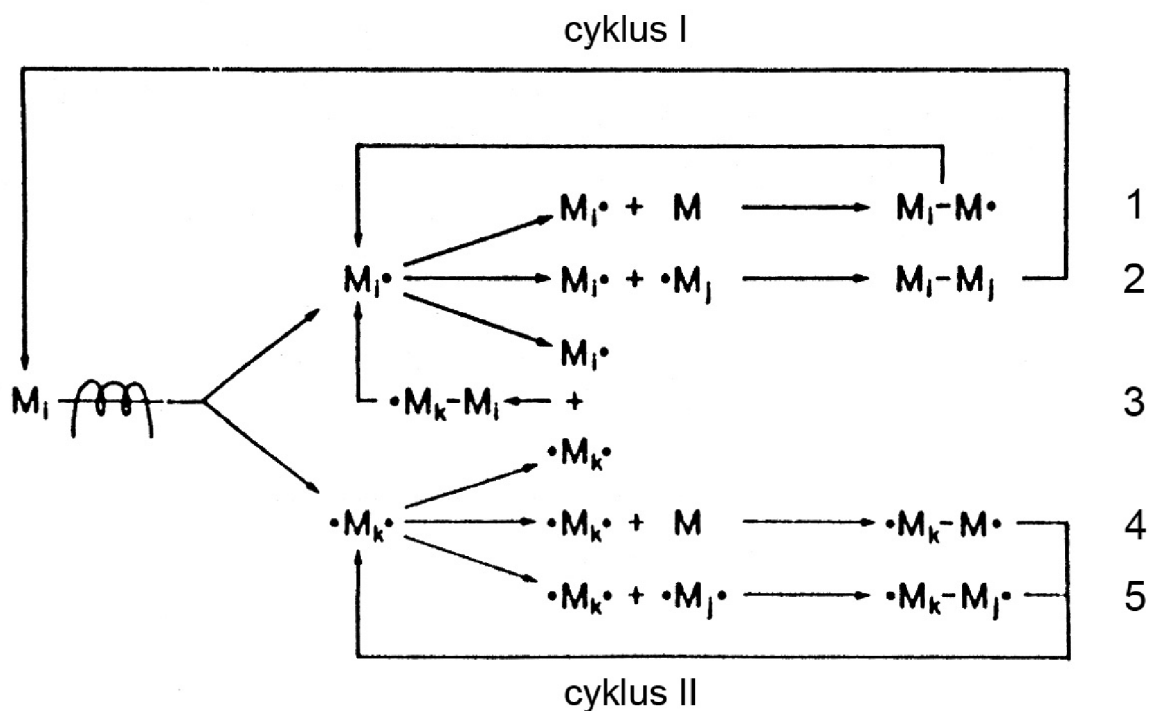
Proces vytváření tenké vrstvy plazmového polymeru sestává ze tří rozdílných procesů:

- 1) chemická aktivace molekul pomocí elektronové nárazové disociaci,
- 2) transport vytvořených radikálů k substrátu,
- 3) jejich chemická reakce na povrchu vrstvy plazmového polymeru



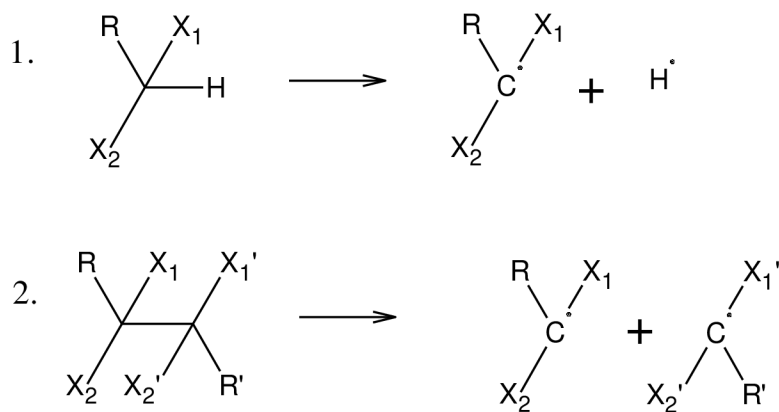
Obr. 8 Průběh vzniku tenké vrstvy plazmového polymeru

Reakční mechanismus plazmové polymerace reprezentuje obr. 9. M_i představuje neutrální částici, molekulu původního monomeru nebo neutrální produkt disociace. Aktivované monofunkční částice podílející se na vytváření kovalentní vazby jsou označeny $M\cdot$ a bifunkční $\cdot M\cdot$. Indexy i, j a k označují rozdílné velikosti částic. Aktivované částice jsou značeny symboly pro radikály a značí počet aktivních míst, nemusí se však jednat pouze o radikály, ale mohou představovat i ionty vzniklé ionizací. Reakce 1 reprezentuje propagační reakci adičním mechanismem. Částice $M_i\cdot$ je adována na neutrální molekulu za vzniku $M_i - M\cdot$. Reakce 2 představuje terminaci rekombinací dvou radikálů $M_i\cdot$ a $M_j\cdot$ za vzniku neutrální molekuly $M_i - M_j$. Reakce 3 je podobná reakci 2, pouze jedna částice je bifunkční $\cdot M_k\cdot$ a vzniká reaktivní částice $M_i - M_k\cdot$. Reakce 4 je podobná reakci 1, bifunkční částice $\cdot M_k\cdot$ se aduje k neutrální molekule a vytváří novou bifunkční částici $\cdot M_k - M\cdot$. Reakce 5 představuje adici dvou bifunkčních částic $\cdot M_k\cdot$ a $\cdot M_j\cdot$ za vzniku nové bifunkční částice $\cdot M_k - M_j\cdot$. Nová neutrální molekula $M_i - M_j$ je opět plazmatem aktivována za tvorby mono nebo bifunkční částice. Tento průběh je označen jako cyklus I. Nové monofunkční nebo bifunkční částice spolu dále rekombinují a vytvářejí větší molekuly. Tento průběh reakcí znázorňuje cyklus II [3].



Obr. 9 Mechanismus polymerace v plazmatu [2]

Při fragmentaci molekul monomeru vznikají aktivované malé fragmenty a jejich velikost je dána energetickou úrovní plazmatu a charakterem původních molekul. To má za následek, že plazmové polymery vykazují rozdílné chemické složení, když plazmová polymerace probíhá za různých depozičních podmínek (proud monomeru/plynu, výkon generátoru, tlak, geometrický faktor), i v případě, že jsou použity stejné výchozí molekuly pro polymeraci. Fragmentace výchozích molekul monomeru v plazmatu je reprezentována dvěma typy reakcí: eliminací vodíku (1) a rozštěpením vazby C-C (2) [3].

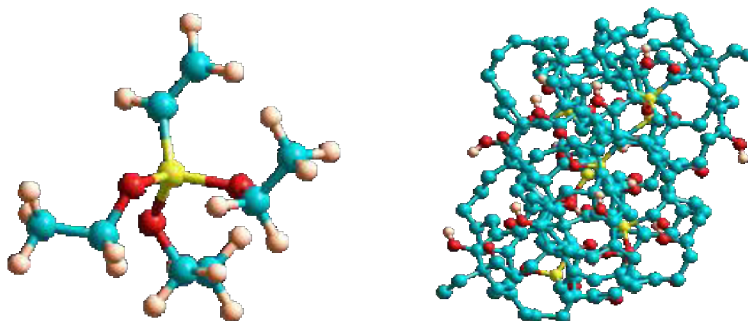


Tab. 2 Přehled depozičních podmínek

Frekvence [Hz]	$10^3 - 10^9$
Výkon [W]	10 – 500
Tlak plynů [Pa]	$10^{-1} - 10^2$
Průtok plynů [sccm]	1 – 100
Depoziční čas [min]	1 – 30
Depoziční rychlost [$\mu\text{m/h}$]	0,1 – 10

Jako monomery v PE CVD procesech se používají např. organokřemičitany, což jsou molekuly, které jsou složeny z atomu křemíku a organických skupin, kde lze najít kromě atomů uhlíku, také atomy kyslíku, dusíku a vodíku. Vrstvy z organokřemičitanů mají zajímavé optické, mechanické a elektrické vlastnosti vedoucí k rozvoji jejich aplikací v oblasti ochranných nátěrů, dielektrických filmů pro kondenzátory, při vrypových zkouškách (tzv. scratch testy) apod. [9]. Typické depoziční podmínky jsou uvedeny v Tab. 2.

Nejvíce používané jsou monomery HMDSO a TEOS, popř. HMDSN. Tyto monomery se používají většinou ve směsi se vzácným plynem jako je argon nebo také s aktivním plynem jako může být kyslík za vzniku vrstev typu SiO_x nebo Si_xN_y [9]. Chemická struktura monomeru a výsledného plazmového polymeru je uvedena na Obr. 10. Přehled vybraných organokřemičitanů používaných pro depozici plazmových polymerů je uveden v Tab. 3.



Obr. 10 Ukázka monomeru vinyltriethoxysilanu a plazmového polymeru deponovaného při výkonu 25 W

Tab. 3 Přehled vybraných organokřemičitanů a podmínky při plazmové polymeraci [9]

Název		Zdroj plazmy	Tlak [Pa]	Výkon [W]
Hexametyldisiloxan	HMDSO	RF, μ W, LF	10^{-1} – 10^2	3–100
Tetraethoxysilan	TEOS	RF, μ W	10^{-1} – 10^2	3–100
Tetramethyldisiloxan	TMDSO	13,56 MHz, indukční systém	1,3	25
Divinyltetramethyldisiloxan	DVTMDSO	13,56 MHz, indukční systém	10^{-1} – 10^2	14–200
Methyltrimethoxysilan	TMOS	13,56 MHz, indukční systém	14,6	300
Octamethylcyklotetrasiloxan	OMCATS	13,56 MHz, indukční systém	10^0 – 10^1	14–200
Bis(trimethylsilyl)methan	BTMSM	13,56 MHz, indukční systém	1,3	50–150
Hexamethyldisilan	HMDS	13,56 MHz, indukční systém	1,3	50–150
Tetramethylsilan	TMS	13,56 MHz, indukční systém	1,3	25
Hexamethylsilazan	HMDSN	13,56 MHz, vnější elektrody	33,3	7
Tris(dimethylamino)silan	TDAS	ECR (2,45 GHz)	-	1000
Tetrakis(dimethylamino)silan	TDMAS	CVD + ozonátor	-	$T_s = 40$ °C
Hexamethylcyklotrisilazan	HMCTSN	20 kHz, indukční systém	26,6	2 mA/cm ²

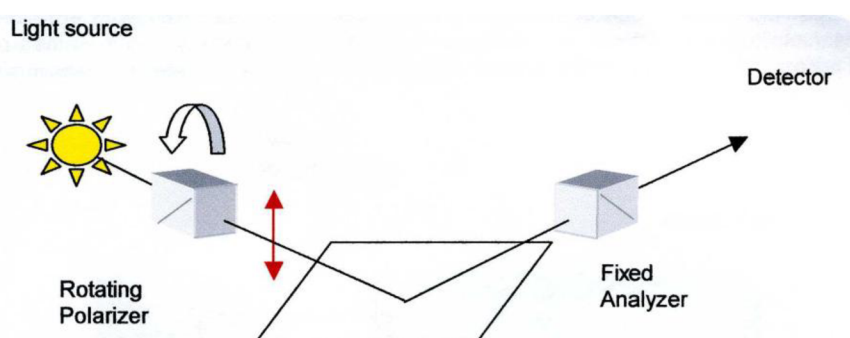
2.4 Analýza tenkých vrstev

Charakterizace tenkých vrstev pomocí spektroskopických a mikroskopických technik je nezbytná pro stanovení patřičné tloušťky vrstvy, morfologie povrchu nebo chemického složení, apod. Některé z metod měření lze uskutečnit pro hotové vrstvy, jiné umožňují měření vrstvy během procesu vytváření vrstvy.

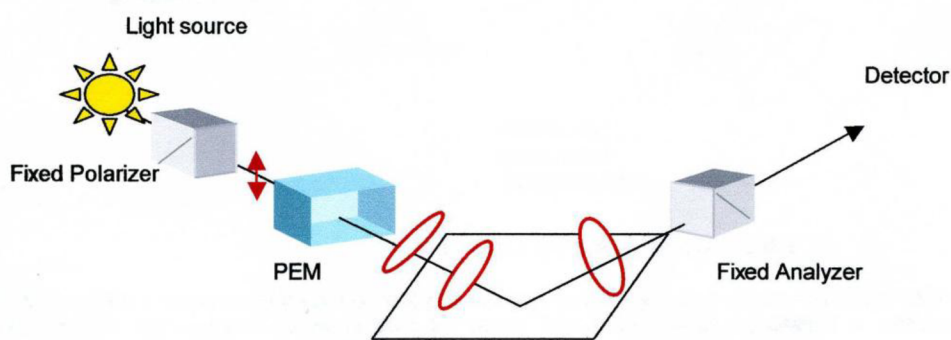
Jedním z nejdůležitějších parametrů pro charakterizaci tenké vrstvy je tloušťka a lze ji měřit metodami mechanickými, elektrickými či optickými. Podrobně byly vybrány následující analýzy a metody.

2.4.1 Spektroskopická elipsometrie

Spektroskopická elipsometrie je optická nedestruktivní metoda určená k analýze tenkých vrstev. Lze pomocí ní studovat tloušťku vrstvy, její optické parametry (index lomu, koeficient absorpce), šířku zakázaného pásu apod. Ve srovnání s jinými optickými metodami má relativně jednoduché experimentální uspořádání. Je možno měřit přímo, bez nutnosti provádět referenční měření a jde o metodu velmi přesnou. Elipsometrická měření je možné provádět dvěma základními způsoby. Může se měřit ve světle odraženém, nebo ve světle přímo prošlém systémem. Měří se polarizační stav polarizovaného světla prošlého, resp. odraženého vzhledem ke stavu polarizovaného světla, vstupujícího do systému [10, 11]. Experimentální uspořádání pro dva typy elipsometrů je uvedeno na Obr. 11 a 12.



Obr. 11 Elipsometr s otočným polarizátorem [11]



Obr. 12 Fázově modulovaný elipsometr [11]

2.4.2 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Infračervená spektroskopie (IR, Infrared Spectroscopy) patří do skupiny nedestruktivních analytických metod a poskytuje informaci o složení vzorku. Je určena především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin, ale také pro stanovení anorganických látek. Technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem, ve kterém dochází ke změně rotačně vibračních energetických stavů v závislosti na změnách dipólového momentu. Získané hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických vazeb a také s geometrií molekuly a hmotnostmi jader, tedy s molekulovou strukturou. Tyto skutečnosti předurčují infračervenou spektroskopii jako vynikající experimentální techniku, která vedle kvalitativní a kvantitativní analýzy hraje důležitou roli při výzkumu molekulové dynamiky, chemických vlastností molekul, vlivu prostředí na studované molekuly a mnoho jiných oblastí.

Přestože je IR využívána při analýze makroskopických vzorků (pevné, kapalné i plynné), její podstatou je interakce mikročástic (molekul) tvořících tento makroskopický vzorek s infračerveným zářením. Infračerveným zářením rozumíme elektromagnetické záření v rozsahu vlnočtů $12\,500\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ a vlnových délek 800 nm až 0,5 mm. Infračervené záření tedy navazuje na záření viditelné na jedné straně a na záření mikrovlnné na straně druhé. Podle vžitě konvence infračervenou spektroskopii z praktických důvodů dělíme podle vlnových délek záření na dalekou (FIR z angl. Far Infrared), střední (MIR z angl. Middle Infrared) a blízkou (NIR z angl. Near Infrared). Pro identifikaci a určování chemické struktury má největší význam střední infračervená oblast ($4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$). Mezi vlnočtem (ν), vlnovou délkou (λ), frekvencí (ν) a energií záření (E) platí vztah:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \nu \quad (1)$$

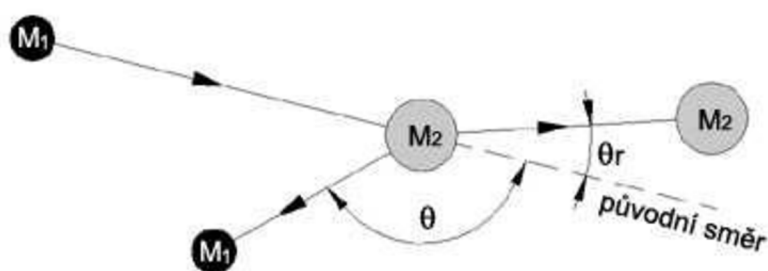
Měření je prováděno na infračerveném spektrometru, který umožňuje měřit optické vlastnosti vzorku v závislosti na vlnočtu (případně vlnové délce nebo frekvenci). Výstupem z měření je infračervené spektrum látky, představující závislost propustnosti T (transmittance), absorpance A , popřípadě reflektance R na vlnočtu (cm^{-1}) nebo vlnové délce λ (μm). Oblasti absorpcí označujeme jako absorpční pásy, které obvykle charakterizujeme polohou (vlnočtem) maxima resp. minima (T na vlnočtu) a relativní intenzitou.

Měření infračervených spekter se provádí na třech základních typech spektrometrů: disperzních, nedisperzních a interferometrických (FTIR spektrometry). Spektrometry s Fourierovou transformací jsou přístroje pracující na principu interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů (rozklad světla na difrakční mřížce) měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Tyto přístroje vyžadují matematickou metodu Fourierovy transformace, aby byl získán klasický spektrální záznam. FTIR spektrometry vykazují celou řadu výhod. Při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření. Takové uspořádání umožňuje i experimenty, při nichž dochází k velkým energetickým ztrátám, tj. měření silně absorbujících vzorků nebo měření s nástavci pro analýzu pevných či kapalných vzorků v odraženém světle (reflektanční IR) [12].

2.4.3 Rutherfordův zpětný rozptyl (RBS)

Metoda RBS je nedestruktivní analytická technika, využívána především pro studium tenkých vrstev i mnohvrstevnatých systémů o tloušťce jednotek nm až po desítky μm . Metoda je vhodná pro stanovení hloubkových koncentračních profilů prakticky všech prvků. Je vhodná pro studium materiálů jak amorfních tak krystalických, které jsou připravovány různými metodami.

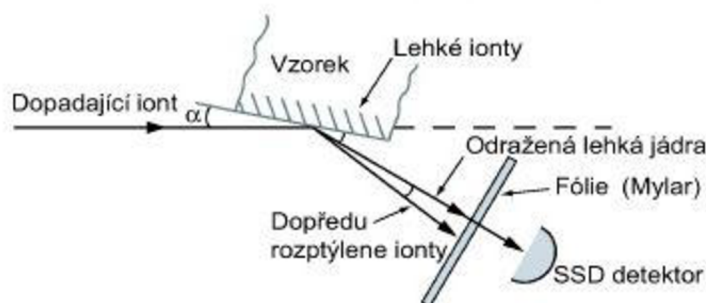
Metoda RBS je založena na registraci energetických spekter pružně rozptýlených částic (viz Obr. 13). Široké spektrum urychlovaných iontů umožní optimalizaci analytického postupu pro daný materiál. Velikost energie zpětně odražených iontů, které jsou detekovány pod určitým úhlem, je určena ztrátou při srážce s jádrem atomu vzorku a ztrátou energie způsobenou průchodem částice ve vzorku. Detekční limity metody RBS se pohybují v rozmezí $10^{11} - 10^{15}$ atomů/ cm^2 , hloubkové rozlišení činí průměrně 10 nm [13].



Obr. 13 Pružný rozptyl iontů s hmotností M_1 na jádrech s hmotností M_2 , θ_r - úhel zpětného rázu, θ - úhel rozptylu

2.4.4 Detekce odražených atomů ERDA

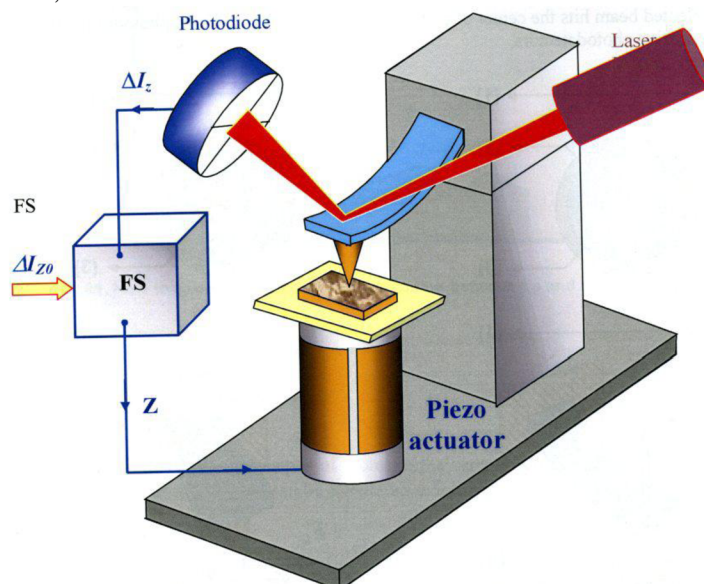
Metoda ERDA je založena na detekci atomů vyražených dopadajícími ionty. Při vhodné zvolené geometrii (viz Obr. 14) lze detekovat vyražené částice a měřením spektra jejich energie a četnosti lze stanovit hloubkový profil detekovaného prvku. Standardní metoda ERDA je v případě současného uspořádání v ÚJF s využitím svazku He^+ iontů využívána ke studiu hloubkových profilů lehkých prvků jako je vodík nebo deuterium [13].



Obr. 14 Použití metody ERDA pro studium vodíku

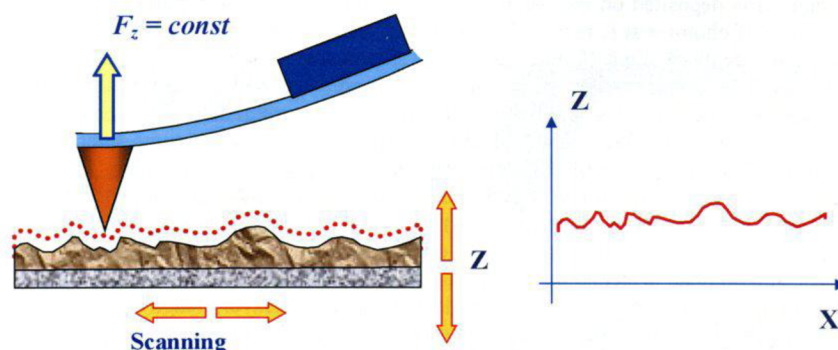
2.4.5 AFM (Atomic Force Microscopy)

Mikroskopie atomárních sil (AFM) byla objevena v roce 1986 G. Binnigem, C.F. Quatem a Ch. Herberem a je jednou z technik rastrovací sondové mikroskopie (SPM). Metoda AFM je založená na detekci změn síly mezi ostrým hrotem sondy a povrchem vzorku se změnou vzdálenosti hrotu od povrchu. Síla působící na hrot vlivem povrchu vzorku způsobuje ohyb raménka. Odchylky povrchu vzorku jsou sledovány opticky z výchylky laserového svazku detekované fotodiodou, viz Obr. 15.

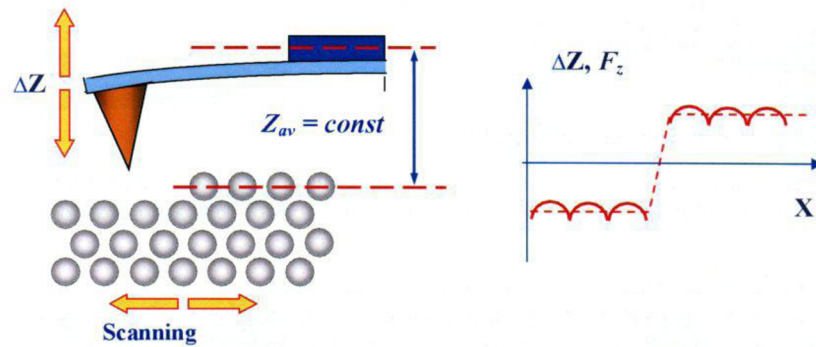


Obr. 15 Schéma zařízení AFM se zpětnovazebným převodníkem FS [14]

Metodou AFM je možné měřit vzorky vodivé i nevodivé a může pracovat ve dvou módech, a to v kontaktním, kdy hrot je v přímém kontaktu s povrchem materiálu a je možné pracovat v režimu konstantní síly (Obr. 16) nebo konstantní výšky (Obr. 17) mezi hrotem a vzorkem. Dochází však k opotřebení hrotu a poškození povrchu substrátu. Nebo může pracovat v bezkontaktním módu, kdy hrot kmitá nad povrchem, a pomocí změny amplitudy a fáze výchylky se vypočítá atomární interakce s hrotem [14].



Obr. 16 AFM zobrazení s konstantní silou mezi vzorkem a hrotem [14]

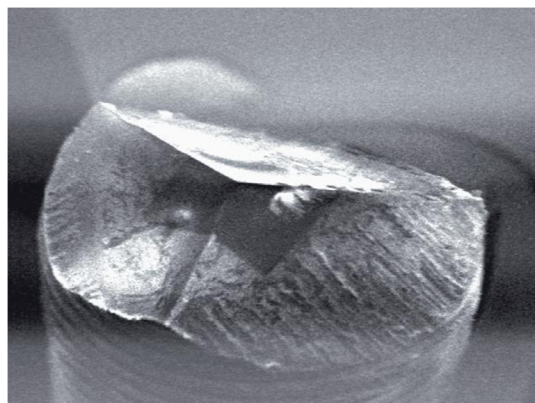


Obr. 17 AFM zobrazení s konstantní výškou mezi vzorkem a hrotem [14]

2.4.6 Nanoindentace

Nanoindentační metoda je technikou pro charakterizaci lokálních mechanických vlastností. Nanoindentace využívá velmi ostrý diamantový hrot (Obr. 18), který se s definovanou silou zapichuje kolmo do povrchu zkoumaného vzorku, během měření se monitoruje závislost působící síly na hloubce vpichu (případně se měří ještě další veličiny jako elektrický proud, akustické vlny, atd.) Z naměřených závislostí pak lze získat data o tvrdosti, modulu pružnosti nebo viskoelastických vlastnostech zkoumaného vzorku. Rozsah sil používaných při nanoindentačních měřeních je v řádu μN až mN , hloubka vpichu do vzorku je v řádu nanometrů [15].

Nanoindentační měření pp-TVS vrstev probíhalo za pokojové teploty na přístroji Ntegra Prima Scanning Probe Microscopy (NT-MDT) se speciální hlavou s citlivým převodníkem 2D TriboScope (Hysitron). Před měřením byly nastaveny podmínky jako posunutí $0,0004 \text{ nm}$, zátěž $<1 \text{ nN}$ a driftová rychlost $\leq 0,05 \text{ nm/s}$ pro všechny testy. Z výsledků v oblasti elastické a plastické deformace byly určeny mechanické vlastnosti připravených vrstev (Youngův modul pružnosti a tvrdost) podle metody Oliver-Pharr [16].

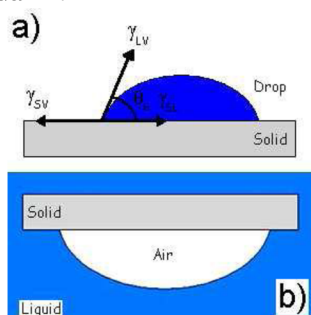


Obr. 18 Diamantový hrot Berkowitch [15]

2.4.7 Smáčení, povrchové napětí, volná povrchová energie

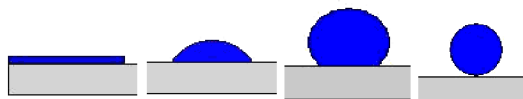
Smáčení je výsledkem kontaktu mezi kapalným a pevným povrchem většinou v plynném okolním prostředí. Je výsledkem intermolekulárních interakcí povrchů, především kapalného a pevného. Míru smáčení kvantifikuje kontaktní úhel (úhel smáčení), který se ustavuje na rozhraní tří fází, které jsou spolu ve styku.

Úhel smáčení θ je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka/kapalina/plyn (pevná látka/kapalina/kapalina). Je-li systém v klidu, ustavuje se statický kontaktní úhel (Obr. 19), je-li v pohybu, mluvíme o dynamickém kontaktním úhlu. Statický kontaktní úhel je běžně určen přímým goniometrickým měřením, možné jsou také metody založené na geometrické analýze tvaru menisku; dynamický kontaktní úhel je měřen nepřímými tenzometrickými metodami.



Obr. 19 Smáčení pevné látky kapalinou a) metoda přisedlé kapky, b) metoda visící bubliny

Na základě tvaru statické kapky rozlišujeme povrchy a) dokonale smáčivé $\theta = 0^\circ$, b) dobře smáčivé $0^\circ < \theta < 90^\circ$, c) špatně smáčivé $90^\circ < \theta < 180^\circ$ a d) dokonale nesmáčivé $\theta = 180^\circ$ (Obr. 20).



Obr. 20 Příklady povrchů při smáčení a), b), c) a d)

Velikost kontaktního úhlu závisí na charakteru povrchu. Na ideálním, dokonale hladkém povrchu homogenního pevného materiálu se ustavuje tzv. rovnovážný kontaktní úhel (Obr. 19). Tento může být ve smyslu termodynamiky popsán *Youngovou* rovnicí:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (2)$$

kde γ_{SV} je mezifázové napětí na rozhraní plyn/pevná látka, γ_{SL} je mezifázové napětí na rozhraní pevná látka/kapalina, γ_{LV} je mezifázové napětí na rozhraní plyn/kapalina

Reálné povrchy však nejsou ideální, kontaktní úhel je ovlivněn nerovností a drsností povrchu, efekty chemických heterogenit, vlivu prostředí.

Tvar kapky testovací kapaliny je důsledkem silové nerovnováhy na rozhraní kapalina/plyn. Uvnitř kapaliny na sebe molekuly působí stejnými silami ve všech směrech, ne tak však na povrchu. Výsledkem je snaha systému zaujmout tvar o minimální energii, což vede k minimalizaci plochy povrchu. Energie na povrchu se nazývá volná povrchová energie a velikostí odpovídá povrchovému napětí (síla na měřenou délku v mN/m). Termodynamicky se jedná o derivaci entalpie podle plochy. Jsou-li vnější síly velmi malé proti silám povrchového napětí, bude se kapalina snažit zaujmout přibližně kulový tvar.

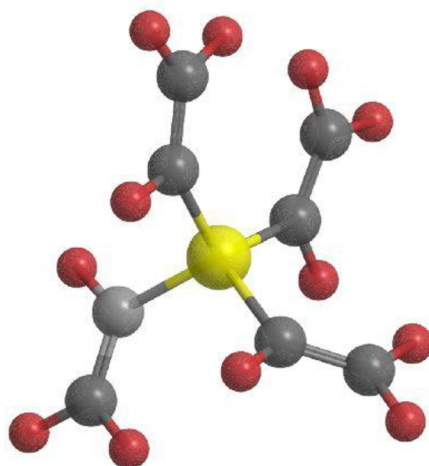
Volná povrchová energie je definována jako práce potřebná pro zvětšení povrchu o jednotku. Kvantifikuje distribuci chemických vazeb při vzniku povrchu. Získává se prostřednictvím měření smáčivosti kapalin na pevných látkách. Vyhodnocuje se několika metodami, které vychází z Youngovy a Dupréovy rovnice.

Povrchové napětí pevných látek není možné měřit přímo tak jako v případě kapaliny. Využívá se měření úhlu smáčení nejméně dvou kapalin různého povrchového napětí na daném pevném povrchu. Hodnota povrchové energie závisí na typu vazeb, které působí mezi povrchy. Příspěvek jednotlivých vazebných interakcí je od sebe možné odlišit. Nejdříve byly uvažovány pouze van der Waalsovi síly (síly disperzní), později však byla uvažována také interakce polárních sil, vodíkových můstků a acidobazické interakce [17].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité materiály a plyny

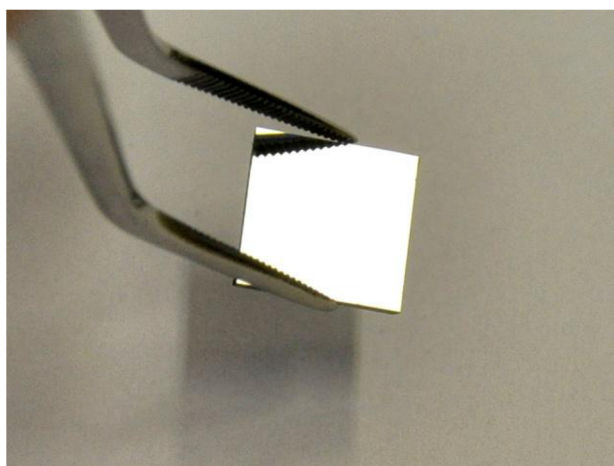
Jako monomer pro polymeraci v plazmatu byl použit tetravinylsilan $C_8H_{12}Si$ (TVS, 97 %, Sigma-Aldrich, Obr. 21). Struktura obsahuje vinylovou skupinu. Monomer je umístěn ve skleněné baňce, v lázni termostatu o teplotě 15 °C v kapalné formě. Během depozice vstupují do reaktoru pouze páry monomeru.



Obr. 21 Tetravinylsilan (TVS)

Použitým plynem k proplachování aparatury a jako ochranná atmosféra při vyhasínání radikálů byl argon 5.0 od firmy Linde Gas s čistotou 99,999 %.

Substrátem pro plazmové depozice byl oboustranně leštěný křemík (Si wafer, Obr. 22) o rozměrech 10 × 10 × 0,6 mm od firmy ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o z Rožnova pod Radhoštěm.



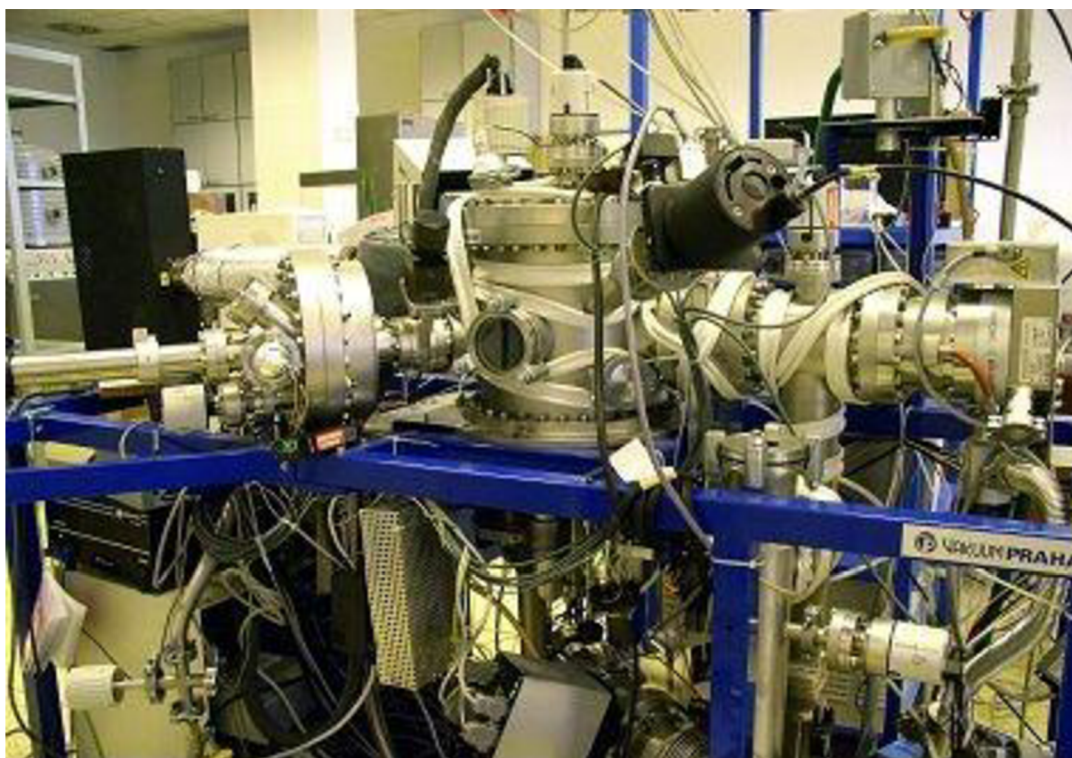
Obr. 22 Čistý křemíkový substrát

3.2 Depoziční systém

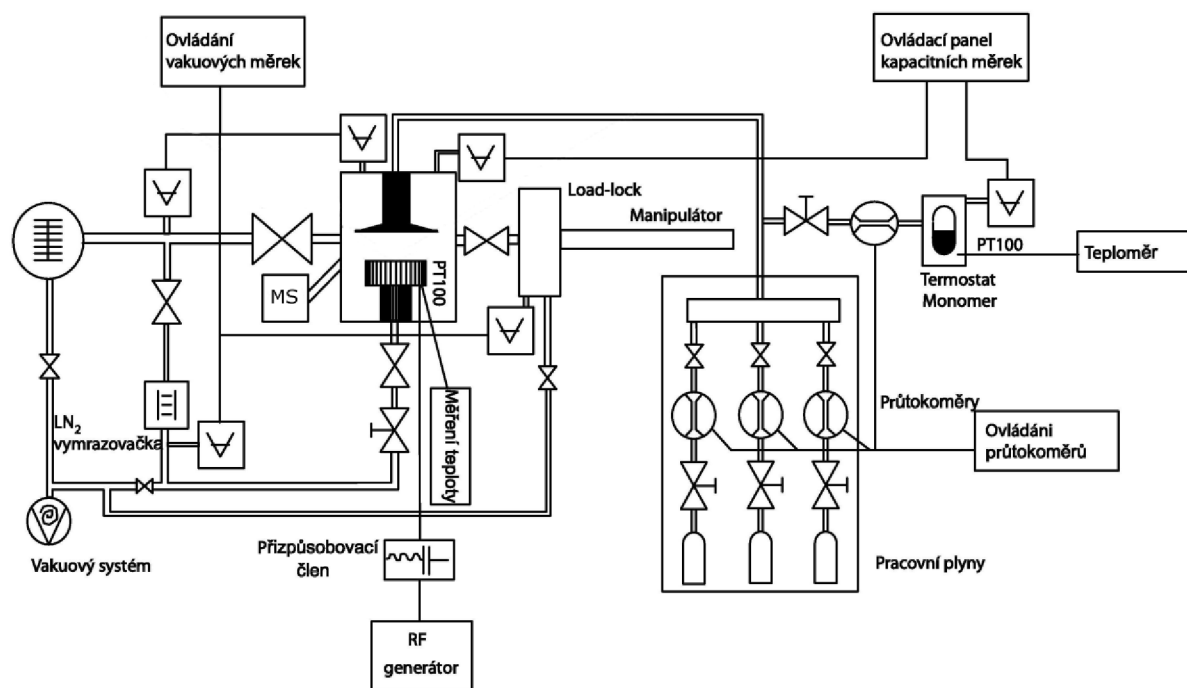
Depoziční aparatura A3 (Obr. 23) je konstruována pro plazmochemické depozice metodou PE CVD s kapacitně vázaným plazmatem. Jedná se o vakuový systém, dosahující hodnot řádově až 10^{-6} Pa. Depoziční komora je z nerez oceli (Vakuum Praha), opatřená měděným vakuovým těsněním nebo vakuovými „O-kroužky“ z Vitonu (fluorovaný elastomer, DuPont).

Schéma veškerých součástí aparatury A3 je zobrazeno na Obr. 24. Hlavní část aparatury tvoří cylindrická komora reaktoru o rozměrech 25×25 cm. Uvnitř reaktoru se nacházejí dvě planoparalelní měděné elektrody OFHC (Oxygen Free High Conductivity) o průměru 114 mm. Horní elektroda je uzemněna a přivádí se jí plyny do reaktoru. Spodní otočná elektroda je pracovní, přivádí se na ní radiofrekvenční výkon 13,56 MHz a je zpravidla osazena šesti plošnými vzorky. Oblast plazmatu je homogenní v oblasti středu elektrody. Vzorky jsou umístěny v tzv. lodičkách z OFHC mědi a z/do elektrody jsou vysouvány/zasouvány z oddělovací komory (load lock) pomocí magnetického manipulátoru pod vakuem.

Celý depoziční systém je čerpán vakuovým systémem, konkrétně turbomolekulární vývěvou (TMU 261 P, Pfeiffer Vacuum, čerpací rychlost 170 l/s, rychlost otáček 50 000 rpm²) a rotační pumpou (TriScroll 300, Varian, rychlost čerpání 210 l/min).

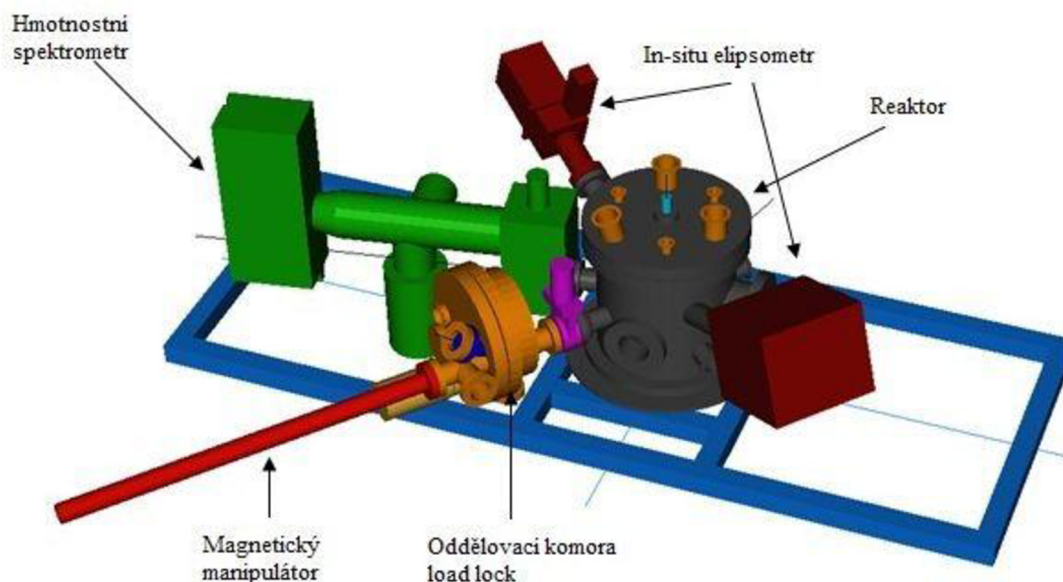


Obr. 23 Reálný pohled na technologickou aparaturu A3 [26]



Obr. 24 Schéma technologické aparatury A3 [26]

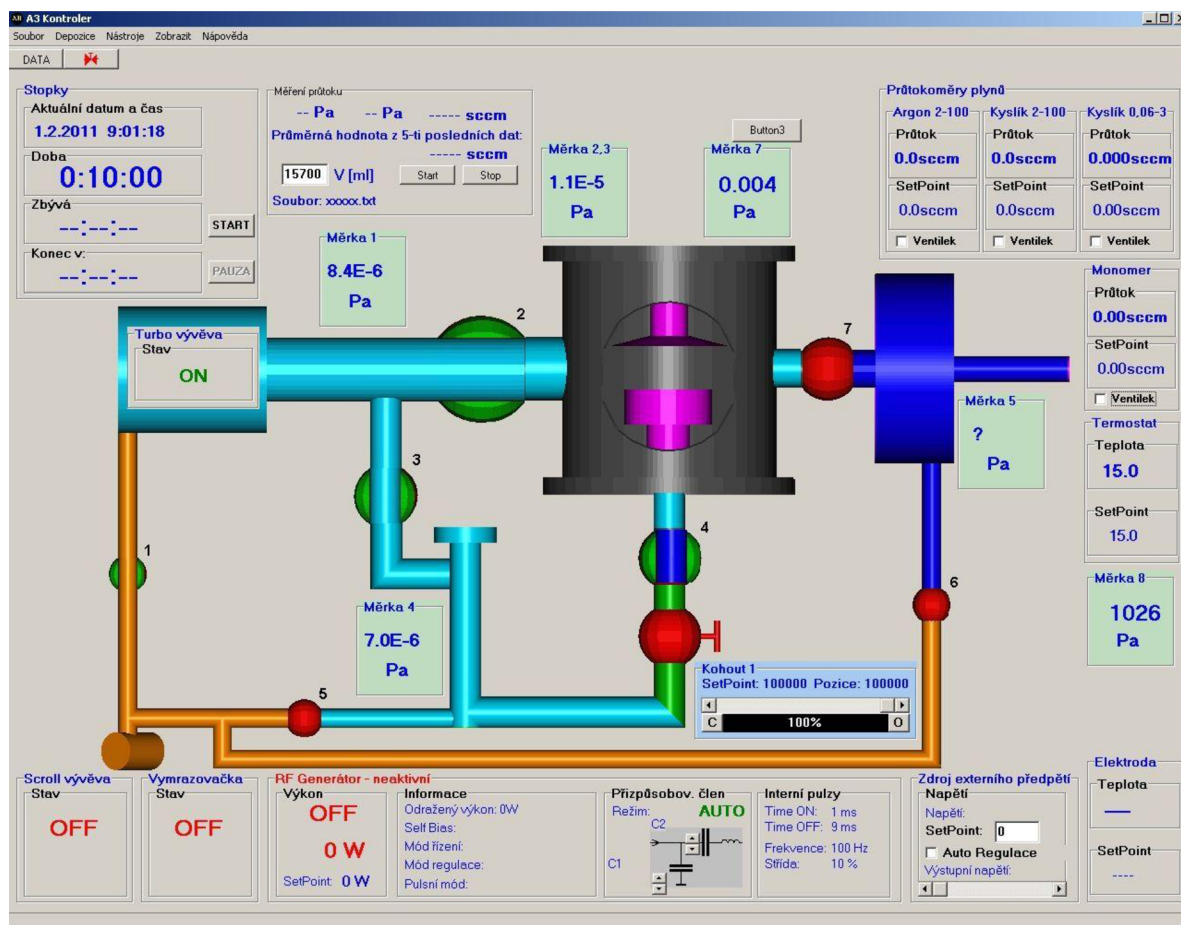
Součástí aparatury je in-situ fázově modulovaný elipsometr (UVISEL, Jobin Yvon) pro zkoumání optických vlastností vzorků a měření rychlosti růstu polymerní vrstvy při depozici. K reaktoru je dále připojen hmotnostní spektrometr (Hiden Analytical) z důvodu kontroly čistoty vakua v reaktoru, případných netěsností reaktoru v případě čištění aparatury, a lze pomocí něj určit i reakční pochody při depozici, viz Obr. 25.



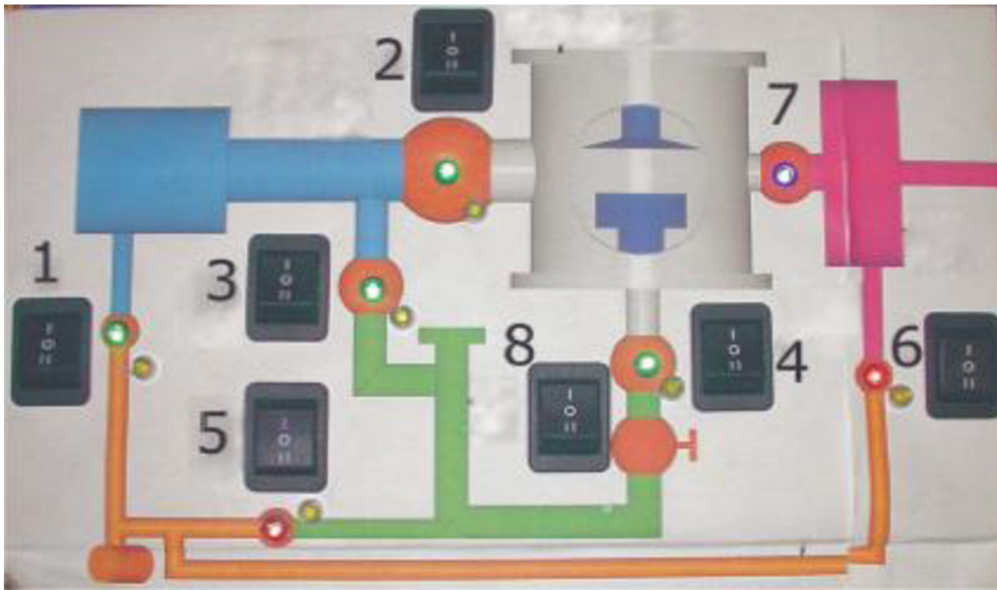
Obr. 25 Schéma reaktoru s hmotnostním spektrometrem, in-situ elipsometrem, magnetickým manipulátorem, včetně oddělovací komory load lock [26]

Aparatura A3 je řízena kombinovaně pomocí programu A3 kontroler (Obr. 26) a manuálně pomocí ovládacího panelu ventilů (Obr. 27). Softwarově je možno řídit průtoky pracovních plynů, výkon přiváděný mezi elektrody, teplotní stabilizaci spodní elektrody, otevírání a zavírání ventilů, případně jejich škrcení a zároveň umožňuje sledovat procesní tlaky v jednotlivých částech aparatury. Pomocí manuálního ovládacího panelu lze v případě potřeby ručně otevírat a zavírat většinu ventilů.

Dávkování plynů (argon, kyslík) ze zásobních tlakových lahví je řízeno průtokoměry (Bronkhorst) přes společné potrubí do vrchní části reaktoru, do tzv. sprchy, která je součástí horní uzemněné elektrody, pomocí programu A3 kontroler.



Obr. 26 Operační software aparatury A3 - program A3 kontroler



Obr. 27 Ovládací panel ventilů [26]

Funkce a ovládání jednotlivých ventilů

1. pneumatický deskový ventil – je-li otevřen, plyny čerpané turbomolekulární vývěvou jsou dále čerpány scroll pumpou
2. pneumatický deskový ventil – odděluje turbomolekulární vývěvu a reaktor, ventil je otevřen při čerpání systému na základní vakuum
3. pneumatický deskový ventil – odděluje turbomolekulární vývěvu a hlavní komoru reaktoru, je otevřen při depozici
4. pneumatický deskový ventil – odděluje hlavní komoru reaktoru od čerpacího systému
5. pneumatický deskový ventil – odděluje dvě čerpací cesty, obvykle je uzavřen
6. pneumatický deskový ventil – odděluje load lock od čerpacího systému, otevřen pouze při čerpání zavzdušněné oddělovací komory
7. manuální deskový ventil – odděluje komoru load locku od hlavní depoziční komory, otevřen při vkládání vzorků do depoziční komory
8. motýlkový elektrický ovládací ventil – slouží k nastavení čerpací rychlosti soustavy a tím nastavení tlaku depozičního procesu
9. zavzdušňovací ventil – na obr. není znázorněn, otevírá se zapojením jeho zástrčky do sítě, otevřen pouze před vkládáním vzorků do oddělovací komory nebo před odstavením a zavzdušněním systému

Pro generaci nízkoteplotního plazmatu se používá RF generátor (Cesar 1310, 13,56 MHz, 1000 W, Dresser), který je řízen softwarově pomocí programu A3 kontroler. Je tedy možné měnit dodávaný výkon v rozmezí 1 – 1000 W, a to pro kontinuální nebo pulzní režim.

V pulzním režimu jsou pulzy generovány interně a dochází k střídání časových intervalů, t_{ON} kdy je výkon dodáván a t_{OFF} kdy žádný výkon není dodáván do systému. Z těchto hodnot lze vypočítat periodu T , popř. frekvenci f pracovního cyklu.

$$T = t_{ON} + t_{OFF} \quad [s] \quad (3)$$

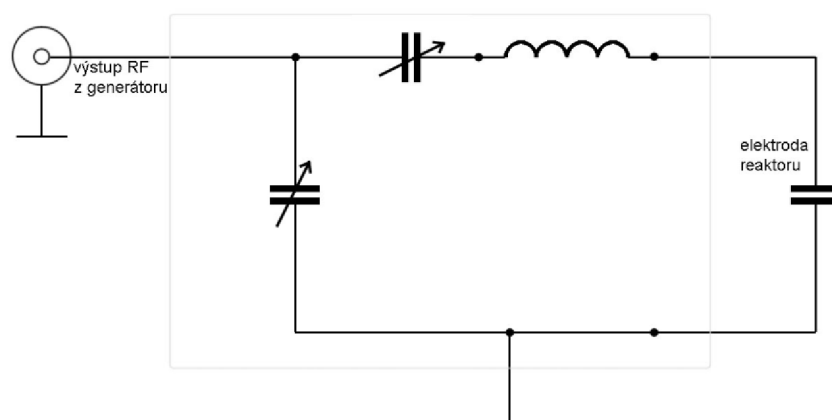
$$f = T^{-1} \quad [Hz] \quad (4)$$

Pro srovnání výkonu dodaného do reaktoru v kontinuálním či pulzním režimu slouží střída pulzů S , z které lze pak vypočítat hodnotu efektivního výkonu výboje P_{Eff} .

$$S = \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}} = \frac{t_{ON}}{T} \text{ nebo } S = 100 \cdot \frac{t_{ON}}{T} \quad [\%] \quad (5)$$

$$P_{Eff} = P_{Kont} \cdot S \quad [W] \quad (6)$$

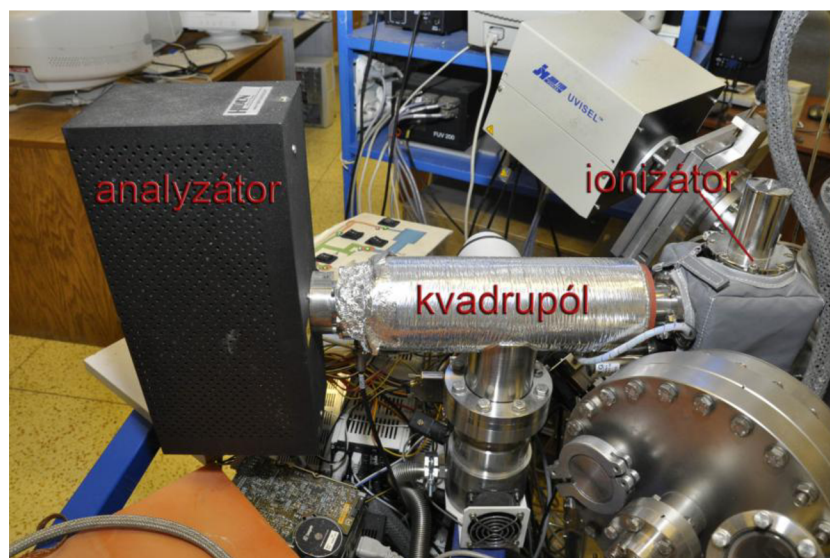
Výstup z generátoru je veden přes přizpůsobovací člen na pracovní elektrodu, viz Obr. 28.



Obr. 28 Schéma přizpůsobovacího členu kapacitně vázaného plazmatu

3.2.1 Hmotnostní spektrometrie

Součástí depoziční aparatury je hmotnostní spektrometr HAL 511/3F (fa. Hiden Analytical, Obr. 29), který umožňuje sledovat fragmentaci molekul monomeru výbojem, čistotu přiváděných médií a detekovat nečistoty v depozičním systému a navíc slouží ke kontrole netěsnosti po čištění aparatury.

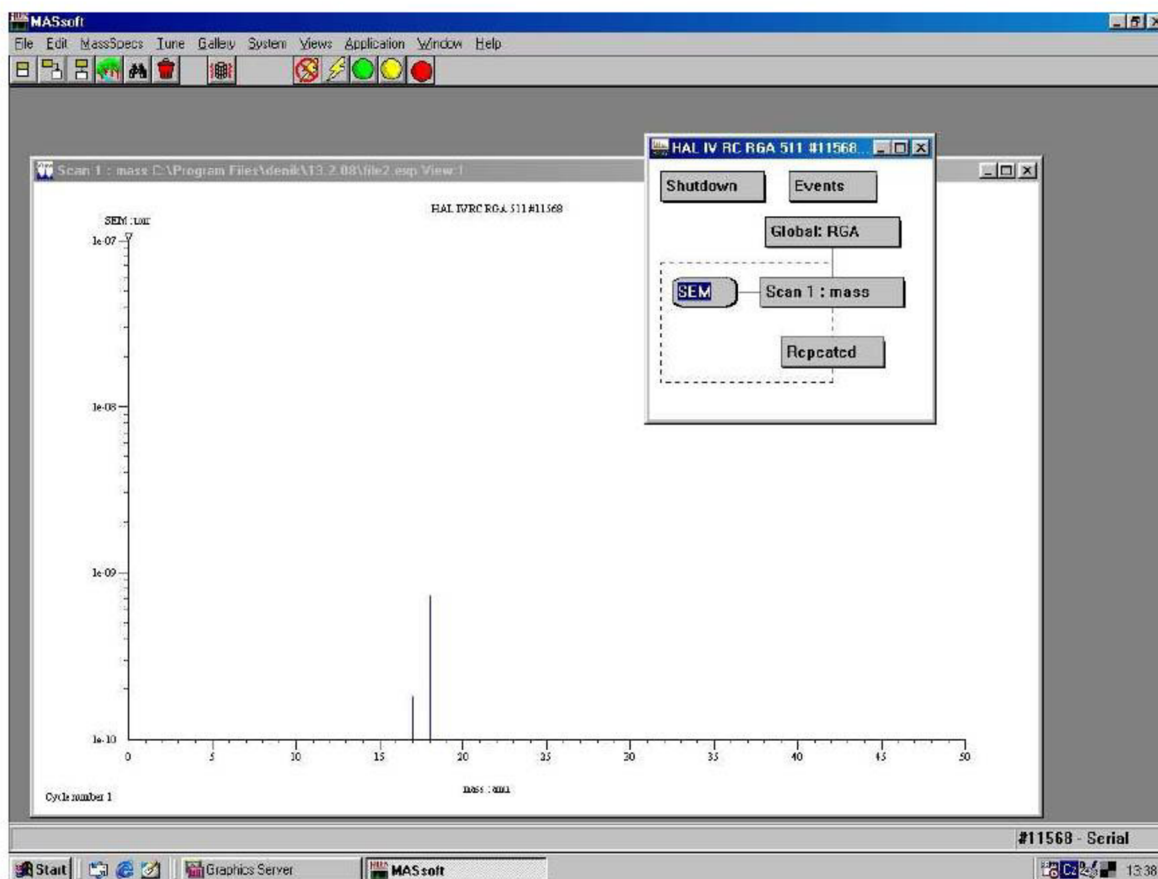


Obr. 29 Hmotnostní spektrometr

Podle charakteru měřeného prostředí a jeho tlaku se volí režim vstupu plynného vzorku ovládním daného ventilu. Hmotnostní spektrometr může pracovat ve třech režimech:

1. STAND BY režim – hmotnostní spektrometr je pro vstup vzorku uzavřen, lze provést jen měření pozadí a zkontrolovat čistotu hmotnostního spektrometru.
2. RESIDUAL GAS ANALYSIS (RGA) režim – příslušný ventil je otevřen k monitoringu reaktoru, analyzuje zbytkové plyny v oblasti od ultra vysokého vakua do tlaku plynů $7 \cdot 10^{-3}$ Pa. Pro vyšší tlaky je nutné použít poslední z režimů.
3. SAMPLE PROCESS GAS (SPG) režim – procesní ventil je otevřen k monitoringu vakuových procesů v reaktoru. Maximální procesní tlak, při kterém je systém schopný měření, je definován velikostí ústí v použité cloně, která je součástí vzorkovací trubice a přes kterou vzorek vstupuje k analýze. Standardně je nainstalována clona s velikostí ústí 0,2 mm odpovídající procesnímu tlaku 6,7 Pa.

Programovým vybavením umožňující uživateli kompletní ovládní hmotnostního spektrometru je MASsoft 4.0. Pomocí tohoto programu je možné vytvořit posloupnost některého z typu skenování a nastavit potřebné parametry pro měření.



Obr. 30 Ovládací software MASsoft 4.0 [18]

3.2.2 Spektroskopická elipsometrie

K depoziční aparatuře je připojen in-situ fázově modulovaný spektroskopický elipsometr UVISEL od francouzské firmy Jobin-Yvon (Obr. 31). Zařízení se skládá z xenonové lampy (75 W), analyzátoru, modulátoru, multikanálového spektrografu s monochromátorem a ovládacího počítače. Zařízení je nainstalováno na hlavní komoře depozičního systému pod úhlem dopadu $70^{\circ}30'$. Hlava analyzátoru obsahující polarizační čočky fokusuje světelný paprsek přiváděný z lampy pomocí optického kabelu tak, aby dopadal na vzorek. Intenzitu paprsku lze nastavit pomocí clony umístěné v analyzátoru. V hlavě modulátoru prochází světlo odražené ze vzorku přes fotoelastický modulátor a polarizátor. Vystupující světlo je dále fokusováno do optického vlákna, které signál přenáší do spektrometru. Ten analyzuje výsledný signál v rozmezí vlnových délek 230 – 830 nm [19]. Signál zpracovaný monochromátorem je předán softwaru DeltaPsi 2 k vyhodnocení. Jedná se o plně integrovaný program pro získání a zpracování elipsometrických dat. Obsahuje knihovnu materiálů a různých modelů pro analýzy naměřených spekter pro připravené vzorky [20].



Obr. 31 Spektroskopický elipsometr UVISEL

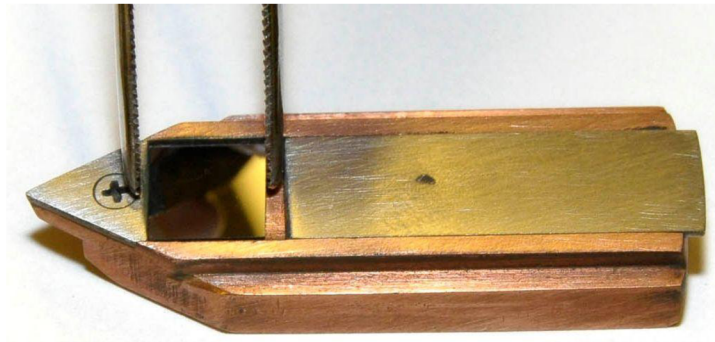
3.3 Příprava vrstev technologií PE CVD

Příprava plazmových polymerů se skládá z několika kroků. Před samotnou depozicí tenkých vrstev je nutné zkontrolovat základní tlak v reaktoru, který by měl být $< 3 \times 10^{-5}$ Pa. Na začátku depozice se aktivuje povrch křemíku argonovým plazmatem, tím se na povrchu substrátu vytvoří aktivní radikály, na které se pak snáze naváží fragmenty monomeru. Po aktivaci následuje plazmová polymerace z par monomeru. Poté je nutné ponechat vzorky v reaktoru do druhého dne a nechat vyhasnout volné radikály, které by mohly na sebe vázat částice z atmosféry a tím modifikovat výsledný plazmový polymer.

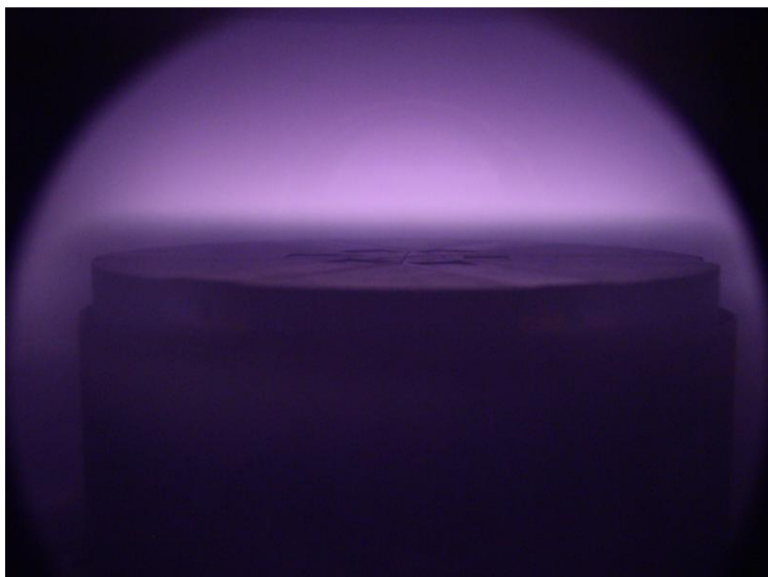
Příklad depozičního procesu:

1. Příprava vzorku – vložení Si wafer v měděných lodičkách do otočné elektrody umístěné v reaktoru, který je čerpán na tlak $(1-3) \times 10^{-5}$ Pa. Ventily 1, 2, 3, 4 a 8 jsou otevřené.
2. Aktivace Si substrátu – ventil 2 je uzavřen, pomocí programu A3 kontroler nastavení podmínek pro aktivaci povrchu křemíku argonovým plazmatem, tzn. regulace motýlkového ventilu 8 na takovou pozici, která odpovídá tlaku 5,7 Pa v reaktoru, poté vpouštění 10 sccm Ar do reaktoru po dobu 10 min, při kontinuálním dodaném výkonu 5 W, při aktivaci zaznamenávání hodnot tlaku, kapacitních členů a self-bias, po ukončení aktivace povrchu následuje čerpání reaktoru na základní tlak při otevřeném ventilu 2 po dobu 10 minut.

3. Plazmová polymerace – po aktivaci křemíku nastavit A3 kontrolorem depoziční podmínky (výkon, režim kontinuální nebo pulzní, a čas depozice), ventil 2 je uzavřen, vpouštění 29 sccm monomeru TVS, odpovídající tlak v reaktoru je 2,7 Pa, při depozici zaznamenávání hodnot tlaku, kapacitních členů, výkonu, teploty monomeru, po depozici je reaktor na chvíli odčerpán na tlak cca. 10^{-4} Pa při otevřeném ventilu 2, následuje vyhasínání náboje po dobu 60 minut vpouštěním 10 sccm Ar při uzavřeném ventilu 2.
4. Vyhodnocení – po ukončení depozice a vyhasnutí volných radikálů, jsou vzorky ponechány v reaktoru ve vakuu do druhého dne a následně analyzovány metodami např. FTIR, AFM, apod. Elipsometrií lze ihned po ukončení depozice vyhodnotit optické parametry, tloušťku nadeponované vrstvy a tím zjistit, zda vzorky je možno charakterizovat i dalšími metodami či je nutné zopakovat depozici.



Obr. 32 Vkládání křemíku do tzv. lodičky



Obr. 33 Aktivace Si substrátu Ar plazmatem při výkonu 5 W

3.4 Analýza vrstev připravených technologií PE CVD

3.4.1 Metoda Rutherfordova zpětného odrazu RBS

Metoda RBS využívá zpětného rozptylu odražených iontů (desetiny až desítky MeV) na jádrech atomů. Energie odražených částic, která se řídí zákonem zachování a energie a impulsu, nese informaci o hmotě rozptylujícího jádra. Pokud nedojde k odrazu na povrchu vzorku, dochází k dalším ztrátám energie při míjení jednotlivých atomů. Tím je dána informace o poloze rozptylujících atomů. Rozdělit tyto dvě informace skryté v energetickém spektru odražených částic je úkolem vyhodnocovacích programů a děje se postupným srovnáváním simulovaného a změřeného spektra. To je možné jen do určitého stupně složitosti podpovrchové struktury event. při dalších informací. RBS spektrum je vlastně superpozicí informací o hloubkových profilech všech přítomných prvků. Iont projektil se odráží od těžších jader s větší energií, přičemž se energetický rozdíl pro sousední prvky s rostoucí hmotou snižuje. Účinný průřez je úměrný druhé mocnině atomového čísla a množství odražených iontů odpovídá počtu atomů [21].

Metoda RBS byla využita pro měření relativní koncentrace křemíku s ohledem na lehké prvky (především C, O a N) obsažené v substrátu polymeru. Experiment byl proveden za použití svazků iontů α částic o energii 1 a 1,5 MeV, pomocí tandetronu s energií 1,6 MV [22].

3.4.2 Metoda zpětného odrazu ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

Rozdíl proti RBS je v geometrii srážky a detekovány jsou lehčí částice vyražené v dopředném směru těžším projektilem, k jehož zadržení je použita vhodná fólie. Spektrum měřených prvků lze rozšířit použitím těžkých velmi energetických projektilů a metody time-of-flight [21].

3.4.3 Fourierova transformační infračervená spektrometrie FTIR

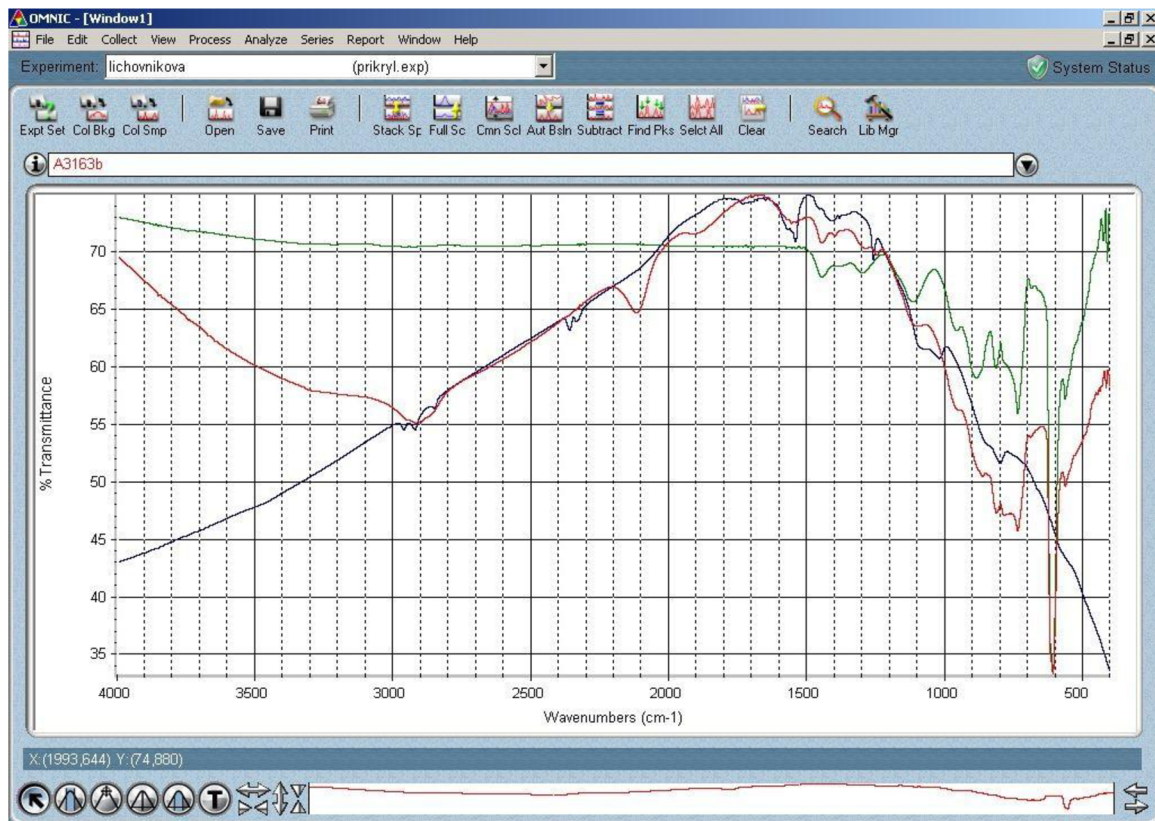
Chemická struktura polymerních vrstev připravených metodou PE-CVD byla určena na základě vyhodnocení transmisních infračervených spekter v rozsahu vlnočtů $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Měření bylo prováděno na FTIR spektrofotometru Nicolet iS10, Thermo Scientific (Obr. 35) v programu OMNIC, viz Obr. 36. Z důvodu eliminace vlivu substrátu byla použita technika absorpčního odečtu.

Před samotným měřením byl měřicí prostor proplachován proudem suchého vzduchu po dobu 5 minut tak, aby bylo dosaženo definované atmosféry. Po změření pozadí byl do držáku vzorku umístěn čistý křemíkový substrát a před jeho měřením byl pracovní prostor opět proplachován po dobu 2 minut. Stejným způsobem se postupovalo i při měření s pp-vrstvami.

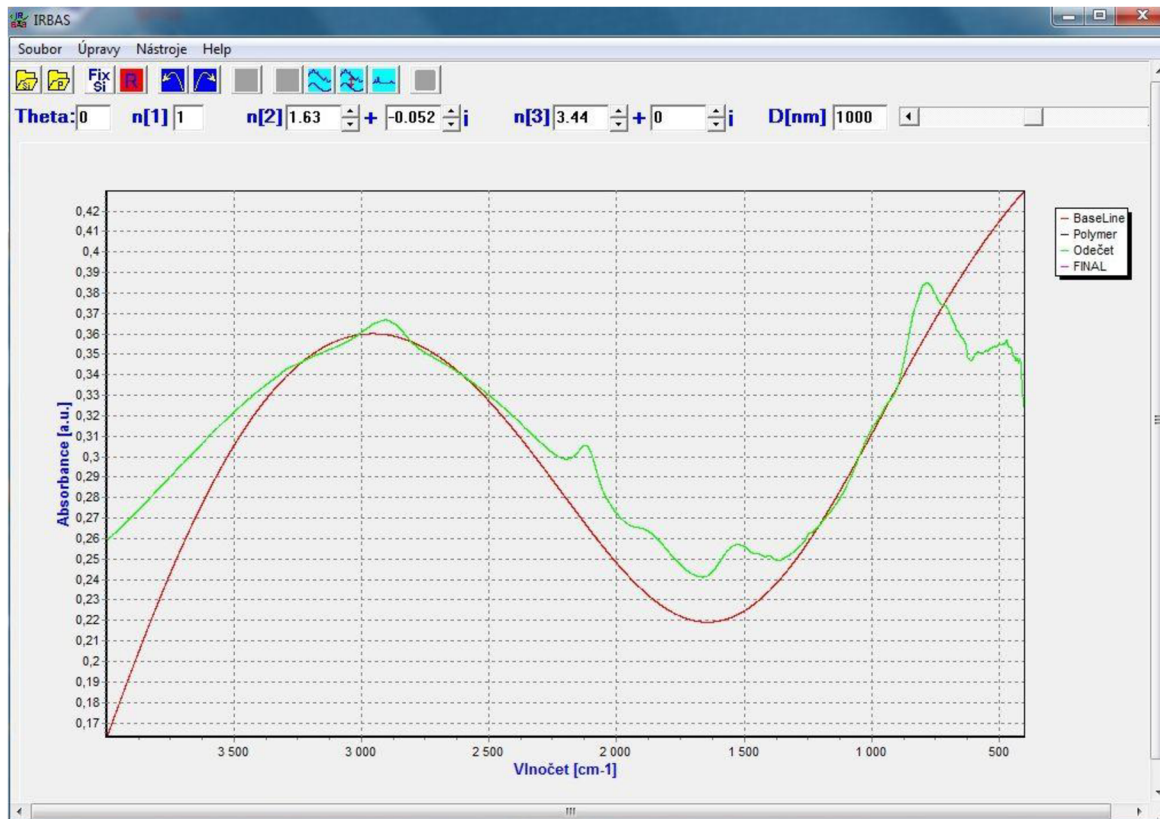
Zpracování spekter plazmových polymerů bylo provedeno v programu IRBAS (Infra-Red BASeline, Obr. 37). Program využívá zjednodušený optický model vrstvy a umožňuje odečet interferenčního pozadí od naměřeného spektra. Konečná úprava spekter byla provedena v softwaru Origin.



Obr. 35 FTIR spektrofotometr Nicolet iS10



Obr. 36 Vyhodnocení měření v programu OMNIC



Obr. 37 Zpracování výsledků v programu IRBAS

3.4.4 Spektroskopická elipsometrie

Elipsometrie je nedestruktivní optická metoda určená k analýze tenkých vrstev. Lze pomocí ní studovat tloušťku vrstvy, její optické parametry (index lomu, koeficient absorpce), šířku zakázaného pásu a v jistých případech je dokonce možno sledovat drsnost povrchu. Ve srovnání s ostatními optickými metodami má relativně jednoduché experimentální uspořádání, je možno měřit přímo, bez nutnosti provádět referenční měření a jde o metodu velmi přesnou. Elipsometrická měření je možné provádět dvěma základními způsoby. Může se měřit ve světle odraženém, nebo ve světle přímo prošlém systémem.

Elipsometr na aparatuře A3 je uspořádán pro měření stavu polarizovaného světla odraženého vzhledem k polarizačnímu stavu polarizovaného světla vstupujícího do systému. K měření se používá fázově modulovaná elipsometrie, tzn. části elipsometru (polarizátor, modulátor a analyzátor) jsou zafixovány ve známých pozicích. Fázové zpoždění kompenzátoru δ je funkcí času. Veličina, která se v tomto uspořádání měří, je modulovaná intenzita světla:

$$I(\lambda, t) = I_0 + I_S \sin \delta(t) + I_C \cos \delta(t) \quad (7)$$

kde $\delta(t) = A_0 \sin(\omega t)$, přičemž A_0 je modulovaná amplituda úměrná V/λ (V je excitační napětí a λ je vlnová délka světla), $I_0 = 1$ je intenzita pozadí, I_S a I_C jsou takzvané přidružené elipsometrické parametry (ty jsou měřeny, vše ostatní vypočítává software).

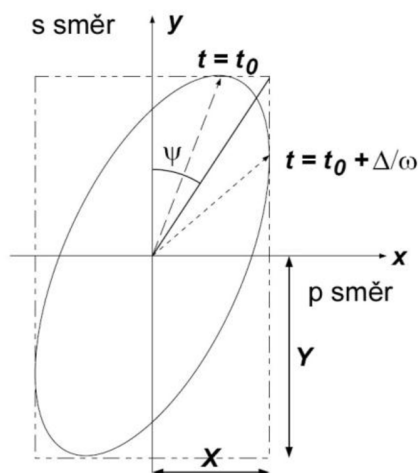
Při obvyklém měření je nastavení úhlů jednotlivých částí následující: modulátor $M = 0^\circ$, analyzátor $A = 45^\circ$ a polarizátor $P = 45^\circ$. Pro tento případ pro parametry I_S a I_C platí:

$$I_0 = 1 \quad (8)$$

$$I_S = \sin 2\Psi \sin \Delta \quad (9)$$

$$I_C = \sin 2\Psi \cos \Delta \quad (10)$$

kde Δ je fázový posun a Ψ je azimut, význam těchto úhlů je vidět na obrázku 34.



Obr. 34 Zobrazení elipsometrických úhlů

3.4.5 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Povrch připravených tenkých vrstev plazmovou polymerací byl analyzován na rastrovacím sondovém mikroskopu NTEGRA Prima (fa. NT-MDT, Obr. 38). Tento mikroskop pracuje také na bázi atomárních sil a jeho součástí je i nanoindentační zařízení (viz 3.4.6).

Mikroskop může měřit vzorky vodivé i nevodivé, pracovat v mnoha měřících modech a tedy nejen na bázi atomárních sil (AFM), ale využívat např. i magnetické či elektrické síly (MFM, EFM). Všechny tyto techniky patří do skupiny mikroskopických metod nazývané rastrovací sondová mikroskopie (Scanning Probe Microscopy, SPM).



Obr. 38 Mikroskop NTEGRA Prima

Mikroskop NTEGRA Prima je uložen na antivibračním stole, který tlumí vibrace z okolí v rozsahu 0,7 Hz – 1 kHz, z důvodu zkreslení měření. Do skenovací hlavy s vhodnými profilovými parametry je uchycen vzorek o daném rozměru. Rozlišení mikroskopu je dáno použitým hrotem a jeho poloměrem zakřivení. Obvykle se udává rozlišení řádově v jednotkách až desetinách nanometrů. Součástí mikroskopu je kamera s optickým mikroskopem [23].

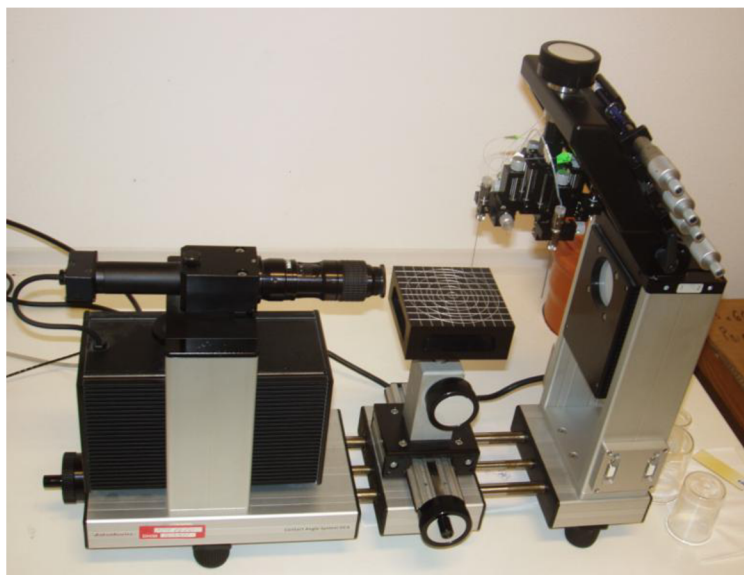
3.4.6 Nanoindentace

Nanoindentační měření a výsledky v této práci byly prováděny pomocí zařízení TriboScope TS-75 od firmy Hysitron Inc., z Indianapolisu, USA. Toto zařízení může být připojeno na veškeré systémy SPM. Jedná se o speciální hlavu s citlivým převodníkem. Jako hrot se používá hrot Berkowich s poloměrem zakřivení 150 nm nebo 50 nm. Přístroj je schopen vyvinout sílu až 10 mN. Veškeré údaje o měření jsou zaznamenávány a vyhodnocovány programem TriboScan 8.0.

3.4.7 Smáčivost

Povrch připravených polymerních vrstev byl smáčen testovacími kapalinami na optickém přístroji OCA 10 (DataPhysics, Obr. 39). Konkrétně byl měřen kontaktní úhel v programu SCA 20. Z naměřených hodnot kontaktních úhlů byla vypočítána povrchová energie pro dvě kapaliny (voda, diiodomethan) metodou Wu a Owens-Wendt. Těmito metodami lze vypočítat volnou povrchovou energii jako součet disperzní (nepolární) složky γ^d a polární složky γ^p [24].

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (11)$$



Obr. 39 Optický přístroj OCA 10

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Vrstvy připravené plazmovou polymerací v pulzním režimu

Před započítím příprav tenkých polymerních vrstev v pulzním režimu, byla aparatura A3 testována při různých výkonech a průtocích monomeru pro kontinuální režim, aby byly stanoveny limity vhodné i pro depoziční podmínky v pulzním režimu.

Jako monomer byl vybrán tetra vinylsilan (TVS, čistota 97 %, Sigma-Aldrich), který byl deponován ve formě par na leštěný Si wafer (o rozměrech $10 \times 10 \times 0,6$ mm), technologií PE CVD v pulzním režimu, průtokem 3,8 sccm.

Před depozicí byly křemíkové substráty aktivovány argonovým plazmatem po dobu 10 minut při kontinuálním dodaném výkonu 5 W, průtoku 10 sccm Ar a odpovídajícím tlaku 5,7 Pa.

Po depoziaci docházelo k postupné redukci povrchového náboje a volných radikálů ve vrstvě po dobu 60 minut při průtoku 10 sccm Ar. Po dalších 24 hodinách ve vakuu byly vzorky vytaženy z reaktoru a uloženy do exsikátoru pro jejich analýzy a charakterizace. Depoziční podmínky (efektivní výkon, celkový výkon, depoziční čas a tlak), jsou uvedeny v tab. 4.

Připravené vrstvy byly charakterizovány metodami hmotnostní spektrometrie, elipsometrie, FTIR, RBS, AFM, nanoindentací a měření kontaktních úhlů.

Tab. 4 Depoziční podmínky pro přípravu polymerních vrstev v pulzním režimu

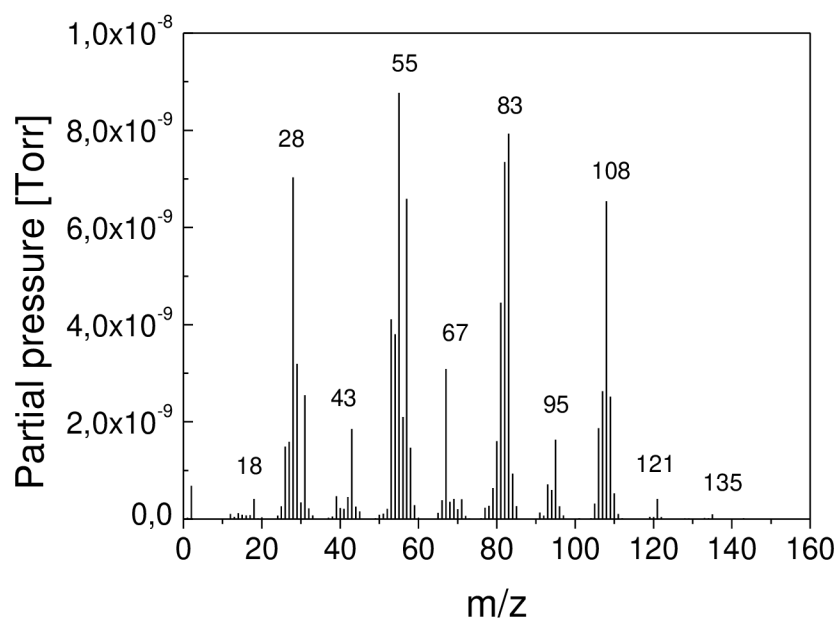
$t_{\text{on}} : t_{\text{off}}$ [ms]	P_{RF} [W]	P_{eff} [W]	depoziční čas [s]	tlak před/při depozici [Pa]
1 : 99	10	0,1	18927	2,7 / 2,7
1 : 9		1	1868	2,7 / 2,6 – 2,7
1 : 49	50	1	1889	2,7 / 2,7
1 : 1		25	257	2,7 / 2,1
1 : 9	100	10	334	2,7 / 2,6
1 : 3		25	227	2,7 / 2,3 – 2,4
1 : 1		50	274	2,7 / 1,9
1 : 19		10	369	2,7 / 2,7
1 : 7	200	25	242	2,7 / 2,5 – 2,6
1 : 3		50	257	2,7 / 2,2 – 2,3
1 : 1		100	310	2,7 / 1,9
1 : 11	300	25	287	2,7 / 2,7
1 : 1		150	343	2,7 / 1,9
1 : 49	500	10	429	2,7 / 2,8
1 : 19		25	267	2,7 / 2,8
1 : 9		50	309	2,7 / 2,5 – 2,6
1 : 4		100	520	2,7 / 2,2
1 : 1		250	240	2,7 / 2,1 – 2,2

4.1.1 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie byla využita pro sledování fragmentů molekul monomeru výbojem, k čistotě přiváděných plynů a par monomeru, k detekci zbytkových plynů v depozičním systému a ke kontrole netěsnosti po čištění aparatury. Jako monomer byl zvolen tetravinylsilan (TVS), jehož spektrum je na Obr. 40.

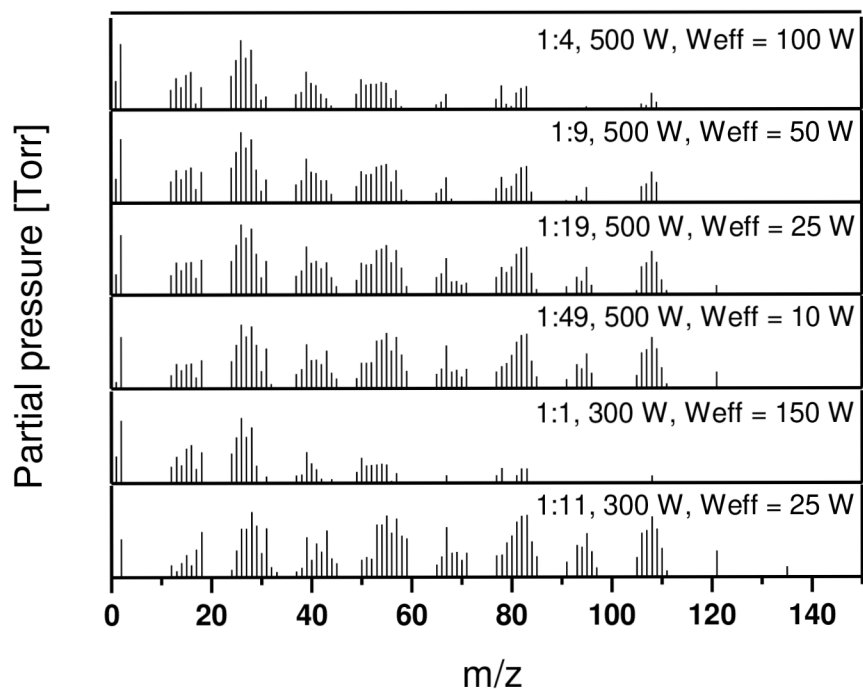
Ze spektra struktury TVS bylo s pomocí programu ACD/MS Fragmenter navrženo fragmentační schéma molekuly. Na obrázku 41 je zobrazena struktura fragmentů molekuly TVS, která je rozštěpena v ionizátoru elektronovou ionizací při 70 eV. Interpretace tohoto spektra je užitečná i k identifikaci fragmentů vznikajících v plazmatických procesech, kde může docházet k podobným dějům [25].

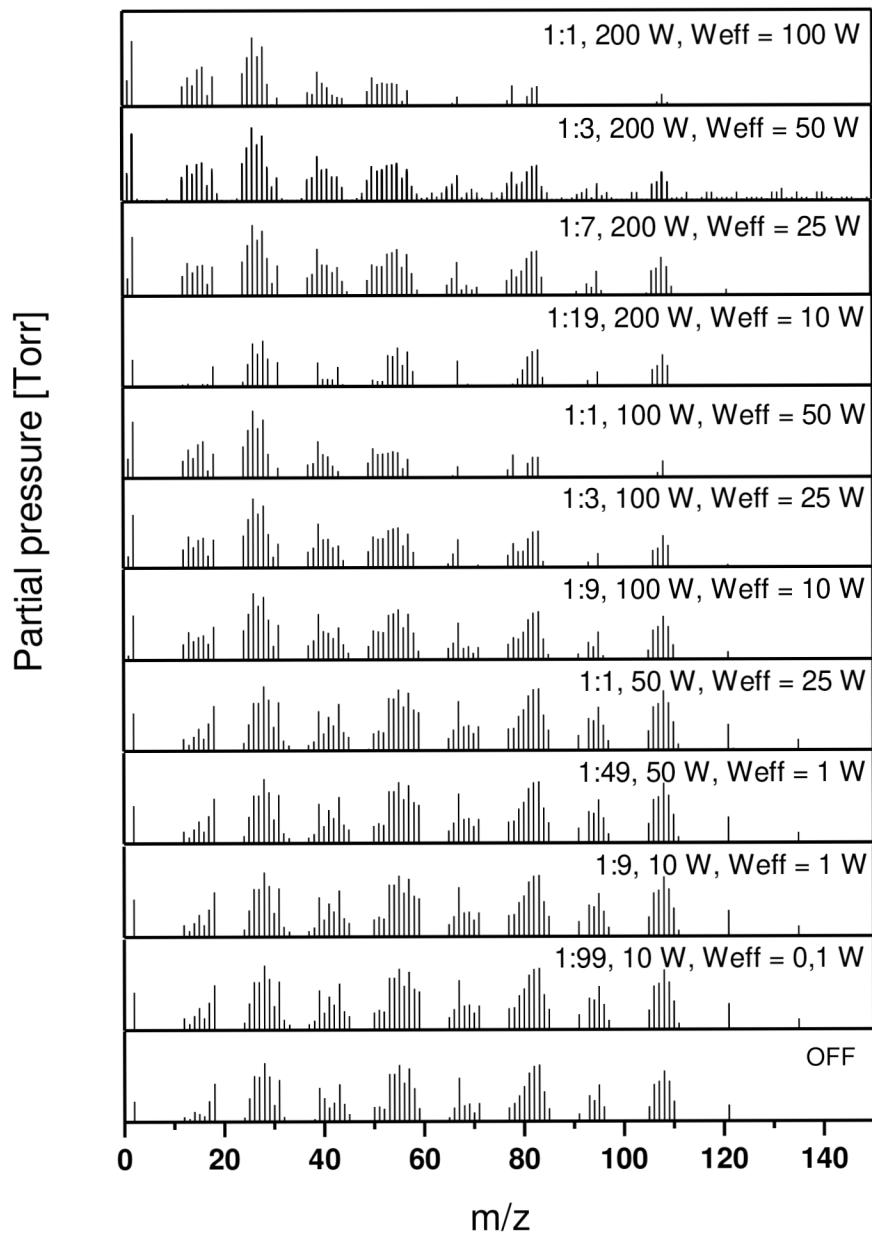
Základní molekula TVS má relativní molekulovou hmotnost 136,27. Molekulární ion se projevuje ve spektru jako méně intenzivní záznam s nejvyšší hmotností $m/z = 136$. Ten po odštěpení atomu vodíku dává fragment 135, který ztrátou koncové skupiny CH_2 a po přeuspořádání molekuly vodíkovými přesmyky vytváří fragment 121. Tyto dva fragmenty jsou prekuzory dvou hlavních fragmentárních cest, při kterých vznikají fragmenty projevující se výrazněji ve spektru. Jedná se hlavně o postupnou ztrátu C_2 fragmentů navázaných na centrální atom křemíku doprovázené často vodíkovými přesmyky. Ostatní přilehlé píky k záznamům popsaným ve schématu, patří podobným strukturám, které se liší od popsaných částic počty vodíků. Nejmenší fragmenty vyskytující se ve spektru jsou C_2 částice s násobnými vazbami, které byly odštěpeny z centrálního atomu křemíku během procesu. Jedná se především o fragmenty 25 a 27. Ve spektru naměřeném v naší aparatuře se navíc vyskytuje absorbovaná voda na stěnách reaktoru s hmotnostním číslem $m/z = 18$, a dusík s hmotnostním číslem $m/z = 28$.



Obr. 40 Spektrum TVS měřené hmotnostním spektrometrem

Pomocí hmotnostního spektrometru byla sledována míra fragmentace molekuly TVS v plazmatu při různých výkonech. Dále byl sledován ustálený stav plazmatu a změna složení neutrálních iontů během depozice. Všechna měření byla prováděna v režimu SPG (viz kapitola 3.2.1). Naměřená spektra jsou vyhodnocena v grafu (Obr. 42) v logaritmickém měřítku pro lepší přehlednost a je vidět, že s rostoucím výkonem ubývá fragmentů s velkým hmotnostním číslem a naopak přibývá fragmentů s menším hmotnostním číslem, ale jen s některými výjimky.



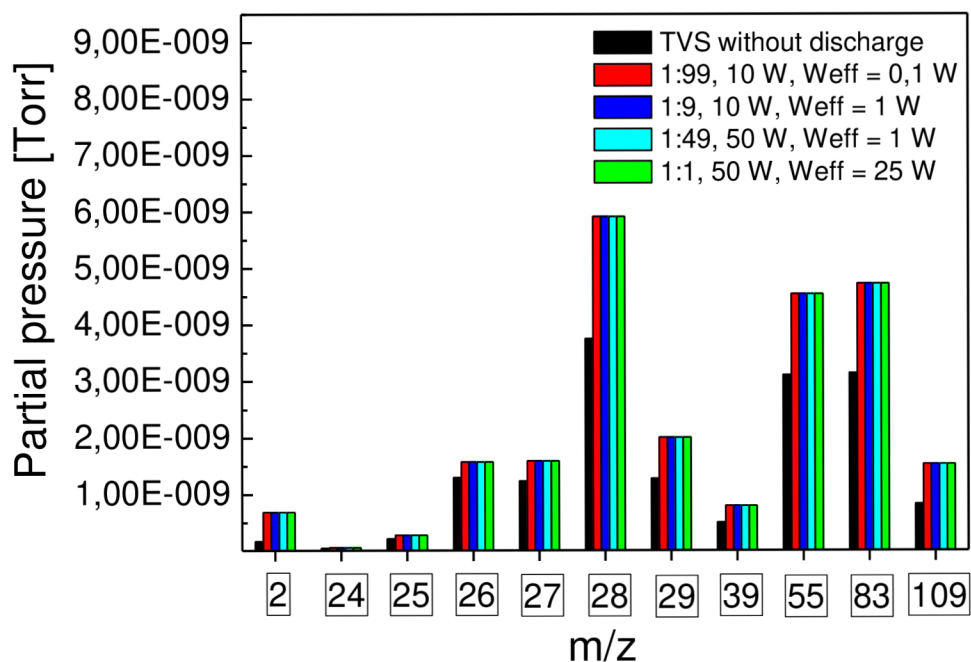


Obr. 42 Srovnání spekter plazmových polymerních vrstev při různých efektivních výkonech v logaritmickém měřítku

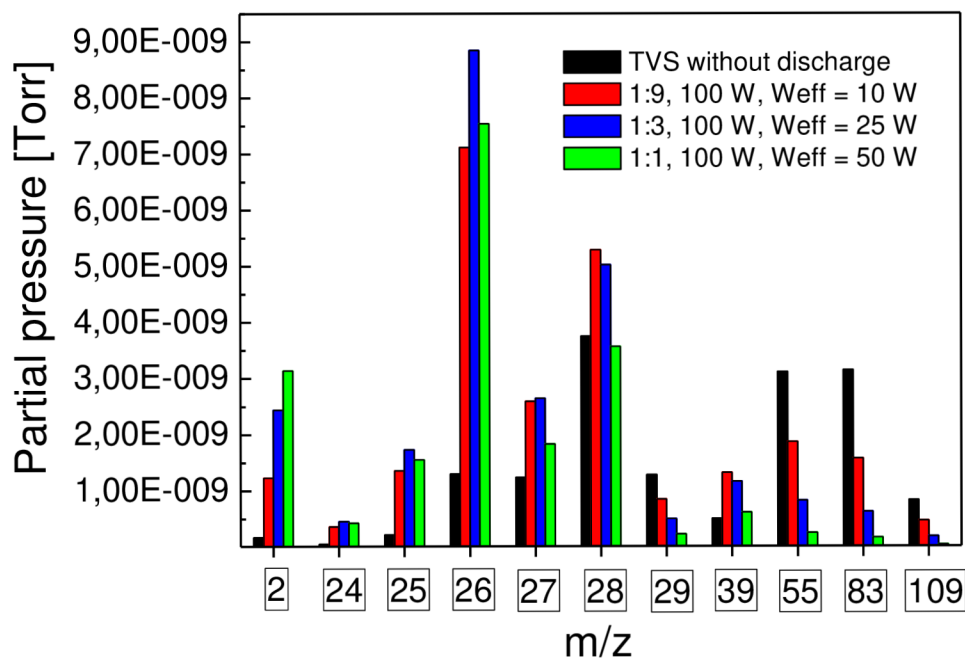
Z nejvýznamnějších změn identifikovatelných fragmentů, uvedených v Tab. 5, byly sestrojeny koncentrační závislosti těchto fragmentů při různých efektivních výkonech. Grafy jsou navíc rozdělené pro P_{RF} výkony 10 a 50 W, 100 W, 200 a 300 W a 500 W (Obr. 43 – 46). Z těchto obrázků je vidět, že dochází u hmotnostních poměrů 26 a 28 k největšímu nárůstu intenzity částic, zatímco pro fragmenty 29, 39, 55, 83 a 109 naopak k poklesu pro všechny uvedené příklady, ale s některými výjimkami. Dále je pozorovatelný nárůst molekulárního vodíku s hmotnostním číslem $m/z = 2$, vzniklého rekombinací atomárního vodíku odštěpením z molekuly monomeru v plazmatu, v celém rozsahu výkonů 10 – 500 W.

Tab. 5 Částice identifikované hmotnostní spektrometrií

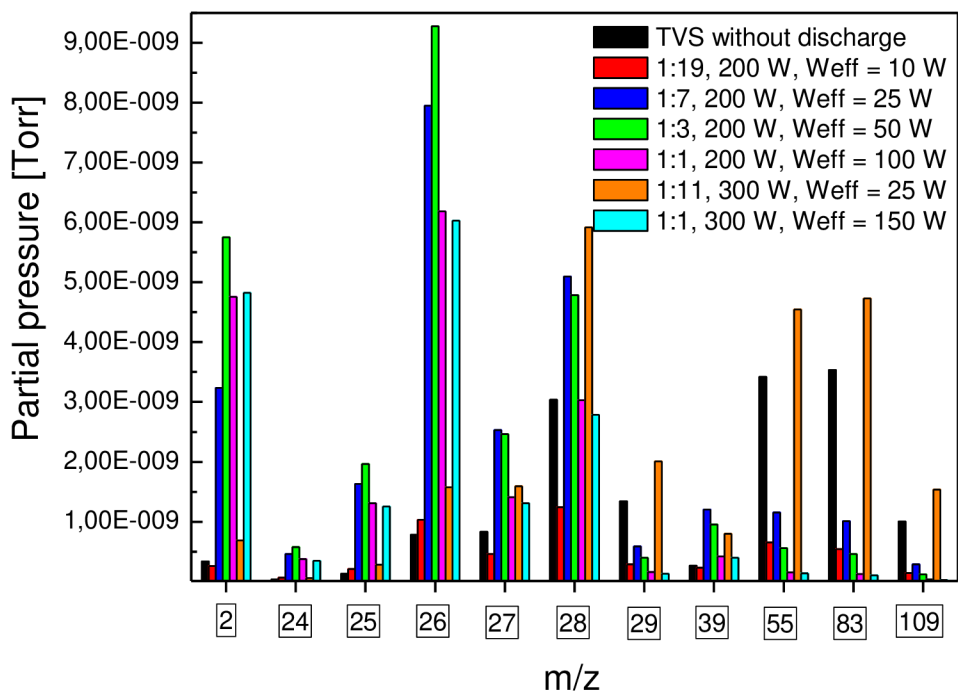
m/z	identifikace fragmentů HS
2	H_2
15	CH_3^+
24	$C\equiv C^+$
25	$HC\equiv C^+$
26	$HC=CH^+$
27	$H_2C=CH^+$
28	$H_2C-CH_2^+$
29	$H_3C-CH_2^+$
31	SiH_3^+
39	$H_2C=C=CH^+$
43	$H_3C-CH_2-CH_2^+$ $HSi^+=CH_2$
55	$C_2H_3Si^+$
57	$C_2H_5Si^+$
67	$C_3H_3Si^+$
83	$C_4H_7Si^+$
95	$C_5H_7Si^+$
109	$C_6H_9Si^+$



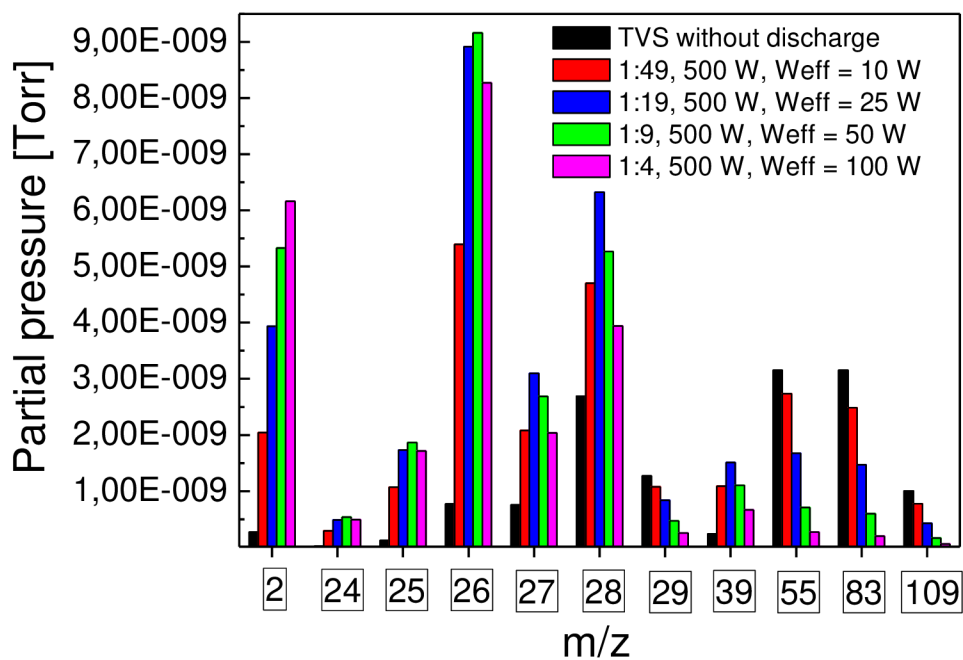
Obr. 43 Závislost intenzity signálu vybraných fragmentů na efektivním výkonu pro vzorky připravené o P_{RF} výkonu 10 a 50 W



Obr. 44 Závislost intenzity signálu vybraných fragmentů na efektivním výkonu pro vzorky připravené o P_{RF} výkonu 100 W



Obr. 45 Závislost intenzity signálu vybraných fragmentů na efektivním výkonu pro vzorky připravené o P_{RF} výkonu 200 W a 300 W

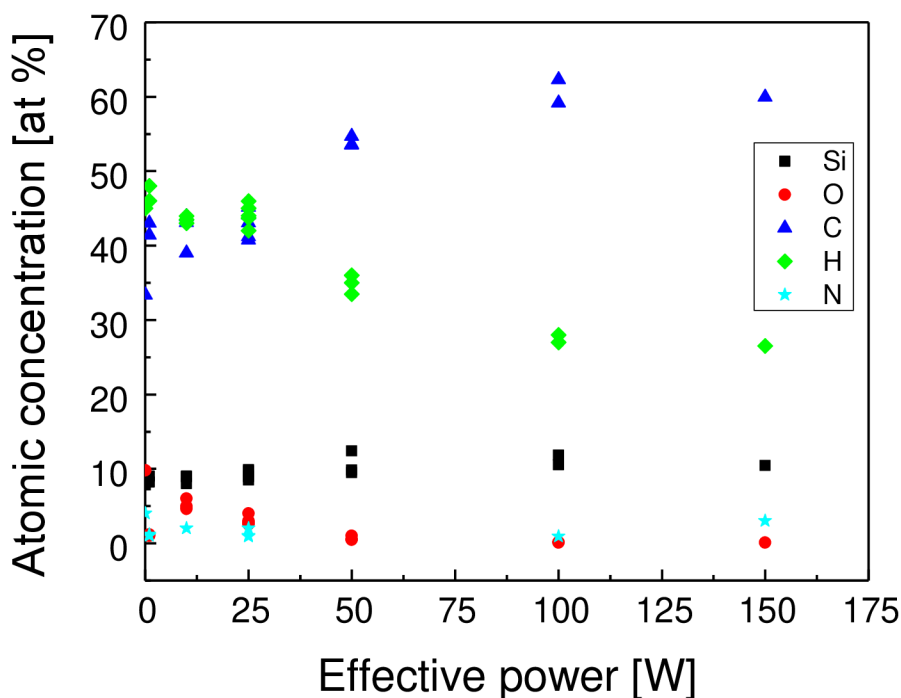


Obr. 46 Závislost intenzity signálu vybraných fragmentů na efektivním výkonu pro vzorky připravené o P_{RF} výkonu 500 W

4.1.2 RBS, ERDA

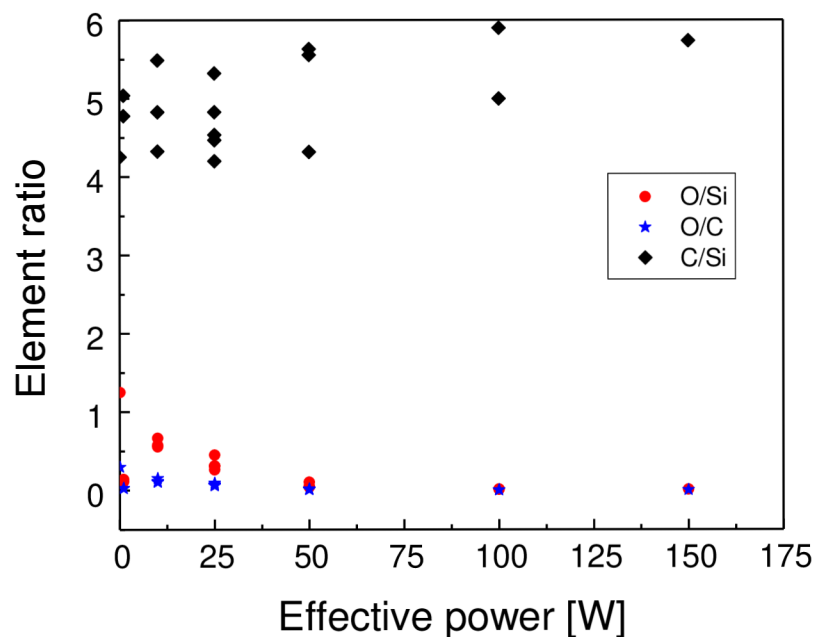
Měření metodou RBS a ERDA a analýzy spekter pro připravené pp-TVS vrstvy byly provedeny na Ústavu Jaderné fyziky AVČR v Řeži. Měření bylo prováděno po několika týdnech od depozice vzorků, tzn. že výsledky jsou ovlivněny post-depoziční oxidací (degradací), tj. pronikáním kyslíku do vrstev, především u vzorků připravených o nižším P_{RF} výkonu. Je tedy potřeba zohlednit výsledné výstupy. RBS metoda nám poskytuje informace o hloubkovém profilu chemického složení daného materiálu vrstvy.

Na obr. 47 je znázorněna atomová koncentrace [%] vodíku, uhlíku, křemíku, kyslíku a dusíku v závislosti na efektivním výkonu [W]. Zastoupení křemíku (~10 at.%) je téměř konstantní pro všechny uvedené efektivní výkony. Vodík klesá s narůstajícím efektivním výkonem, a to z hodnoty 48 at.% pro vrstvu připravenou při efektivním výkonu 1 W na hodnotu 26 at.% pro vrstvu připravenou při efektivním výkonu 150 W. Obsah kyslíku v degradovaných (post-depoziční oxidace) vrstvách klesá s rostoucím efektivním výkonem. U některých vrstev byl při měření RBS metodou registrován i dusík v malé koncentraci. Koncentrace uhlíku roste s efektivním výkonem od hodnoty 33 at.% pro vrstvu připravenou o efektivním výkonu 0,1 W po hodnotu 63 at.% pro vrstvu připravenou při efektivním výkonu 100 W.



Obr. 47 Závislost chemického složení pp-TVS vrstev na efektivním výkonu

Na obrázku 48 je znázorněna závislost poměrů zastoupených prvků na efektivním výkonu. Poměr C/Si vyjadřuje změnu organicko-anorganického charakteru materiálu. Je vidět, že hodnoty rostou s efektivním výkonem a mění se od hodnoty 4,2 pro efektivní výkon 25 W a P_{RF} výkon 500 W do hodnoty 5,9 pro efektivní výkon 100 W a P_{RF} výkon 200 W. Materiál připravený při vyšších výkonech je tedy více organického charakteru. Dále je vidět nárůst poměru O/Si s klesajícím efektivním výkonem v důsledku atmosférické degradace. Poměr O/C je blízký nule pro všechny uvedené výkony.



Obr. 48 Závislost poměrů zastoupených prvků na efektivním výkonu

4.1.3 FTIR

FTIR spektra pp-TVS vrstev připravena v pulzním režimu technologií PE CVD byla měřena na FTIR spektrofotometru Nicolet iS10, Thermo Scientific (viz kapitola 3.4.2).

Na obrázku 49 jsou znázorněny FTIR spektra vzorků při P_{RF} výkonu 10, 50 a 100 W a efektivních výkonech 0,1, 1, 10, 25 a 50 W. Funkčním skupinám byly přiřazeny absorpční pásy, které jsou uvedeny v Tab. 6.

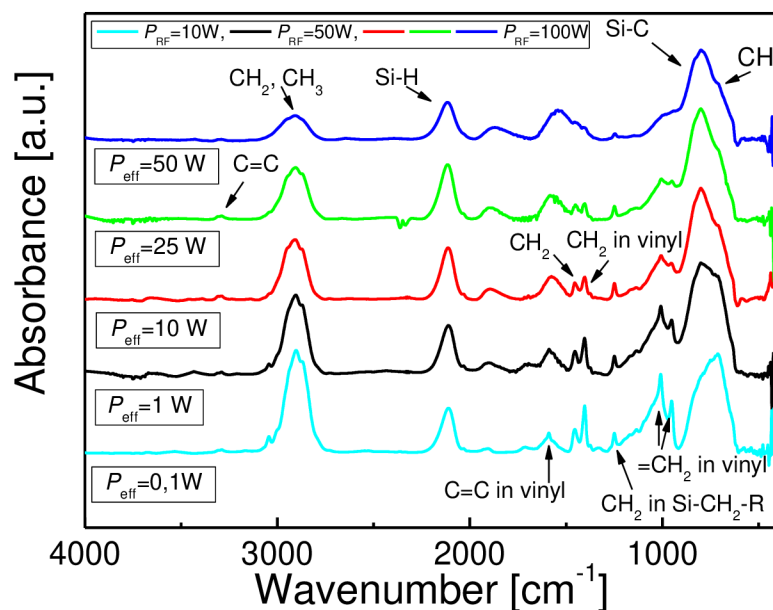
U všech připravených pp-TVS vrstev je zanedbatelný výskyt $-OH$ skupiny v oblasti $3800 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ a to v důsledku toho, že vzorky byly proměřeny ihned po vytažení z reaktoru kvůli post-depoziční oxidaci na vzduchu a to nejvýrazněji pro vrstvy připravené při nízkých hodnotách výkonu.

Dalším absorpčním pásem je oblast 3312 cm^{-1} odpovídající funkční skupině $C=C$. Funkční skupině CH_2 , CH_3 odpovídá absorpční pás $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ a jeho intenzita klesá s rostoucím efektivním výkonem. Obdobně je tomu i v oblasti 1461 cm^{-1} pro funkční skupinu CH_2 .

Další významnou funkční skupinou vyskytující se ve spektru a obsahující křemík je $Si-H$ při 2122 cm^{-1} a $Si-C$ při $920 - 650 \text{ cm}^{-1}$. Intenzita těchto absorpčních pásů také klesá s rostoucím efektivním výkonem.

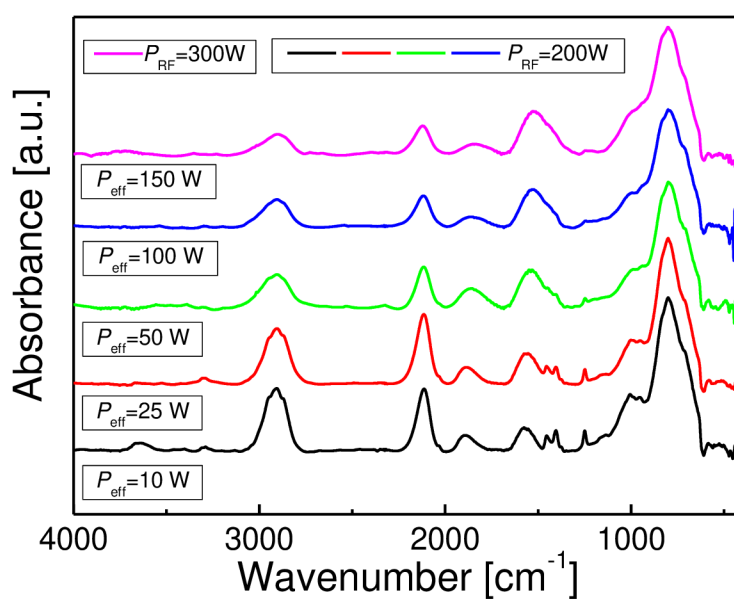
Tab. 6 Přiřazení funkčních skupin jednotlivým absorpčním pásům

vlnočet [cm^{-1}]	funkční skupina
3312	$C=C$ ve vinylu
3000–2800	CH_2 , CH_3
2122	$Si-H$
1592	$C=C$ ve vinylu
1461	CH_2
1412	CH_2 ve vinylu
1255	CH_2 v $Si-CH_2-R$
1015	$=CH$ ve vinylu
959	$=CH_2$ ve vinylu
920–650	$Si-C$
713	CH



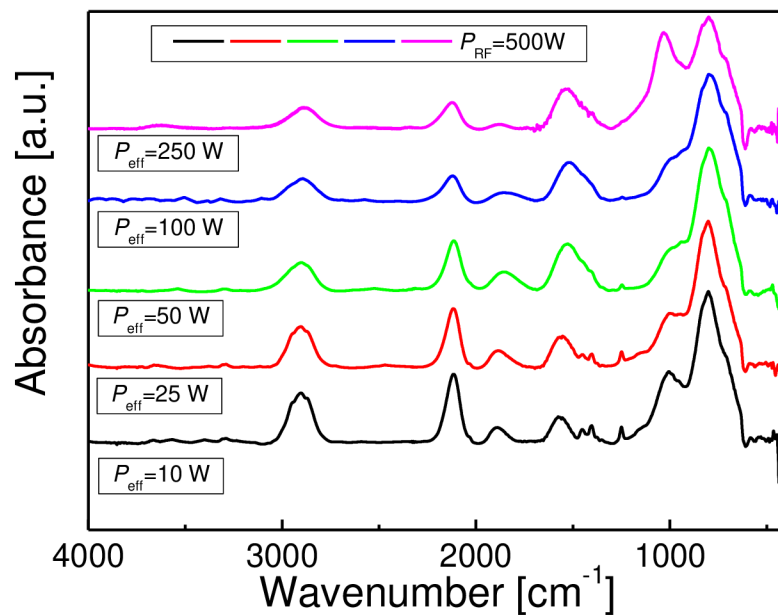
Obr. 49 FTIR spektra pp-TVS vrstev o P_{RF} výkonech 10, 50 a 100 W a efektivních výkonech 0,1, 1, 10, 25, 50 a 100 W

Na obrázku 50 jsou znázorněny FTIR spektra vzorků při P_{RF} výkonu 200 W a efektivních výkonech 10, 25, 50 a 100 W, ve srovnání dále se vzorkem o P_{RF} výkonu 300 W o efektivním výkonu 150 W. Z naměřených výsledků je zřejmé, že intenzita absorpčních pásů je téměř podobná s předchozími FTIR spektry o P_{RF} výkonu 10, 50 a 100 W.



Obr. 50 FTIR spektra pp-TVS vrstev o P_{RF} výkonech 200 a 300 W a efektivních výkonech 10, 25, 50, 100 a 150 W

Na obrázku 51 jsou znázorněny FTIR spektra vzorků při P_{RF} výkonu 500 W a efektivních výkonech 10, 25, 50, 100 a 250 W. Z naměřených výsledků je patrné, že intenzita absorpčních pásů je téměř shodná s předchozími FTIR spektry o P_{RF} výkonu 200 a 300 W.



Obr. 51 FTIR spektra pp-TVS vrstev o P_{RF} výkonu 500 W a efektivních výkonech 10, 25, 50, 100 a 250 W

4.1.4 Spektroskopická elipsometrie

Spektroskopickou elipsometrií byly měřeny vzorky připravené v pulzním režimu plazmovou polymerací. Tyto vrstvy deponované o daném výkonu P_{RF} , viz Tab. 7 (v rozsahu efektivního výkonu 0,1 W až 250 W) byly charakterizovány nejen pro vyhodnocení tloušťky, ale také k určení jejich optických parametrů (index lomu, extinkční koeficient) v oblasti vlnových délek 250 – 830 nm, a to pomocí elipsometrických modelů v programu DeltaPsi 2.

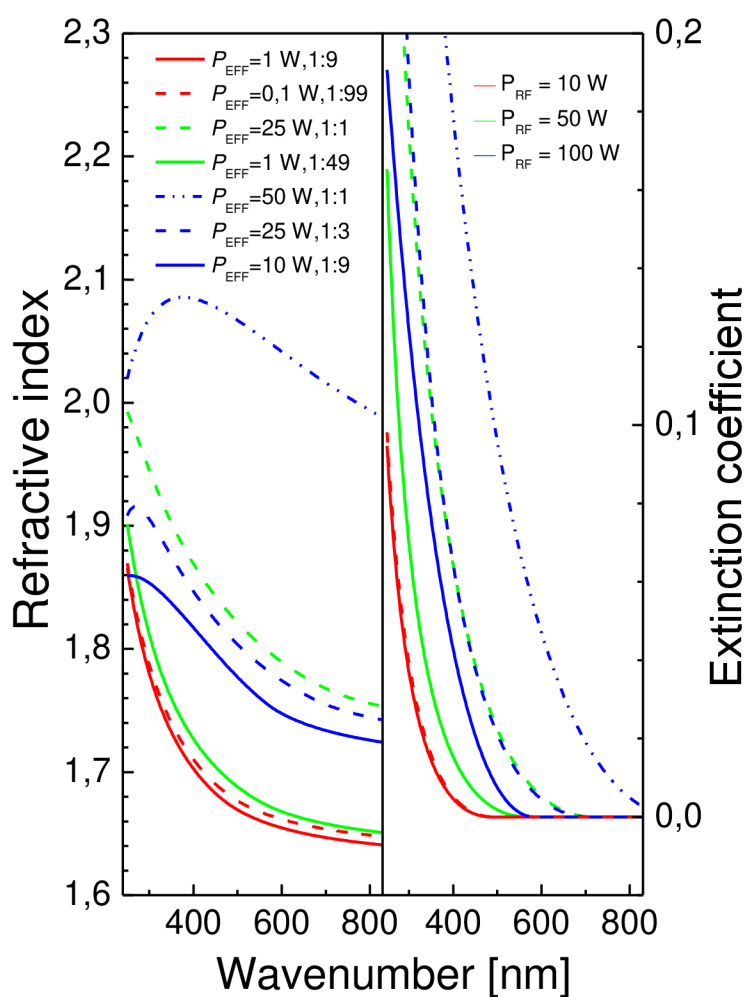
Depoziční čas byl vybrán pro vzorky takový, aby odpovídal tloušťce vrstvy 1 μm , vhodné pro další analýzy a charakterizace. V Tab. 7 je uvedena naměřená tloušťka o daném P_{RF} výkonu při různých pulzech, včetně vypočítaných hodnot depozičních rychlostí.

Tab. 7 Hodnoty tloušťky a depoziční rychlosti v závislosti na depozičních podmínkách

$t_{on} : t_{off}$ [ms]	P_{RF} [W]	P_{eff} [W]	tloušťka [nm]	depoz. rychlost [nm/min]
1 : 99	10	0,1	966	3
1 : 9		1	959	31
1 : 49	50	1	1008	32
1 : 1		25	888	207
1 : 9	100	10	1165	209
1 : 3		25	865	229
1 : 1		50	867	190
1 : 19	200	10	1007	164
1 : 7		25	941	233
1 : 3		50	966	226
1 : 1		100	1017	197
1 : 11	300	25	1074	225
1 : 1		150	1068	187
1 : 49	500	10	921	129
1 : 19		25	932	209
1 : 9		50	1060	206
1 : 4		100	1093	126
1 : 1		250	654	161

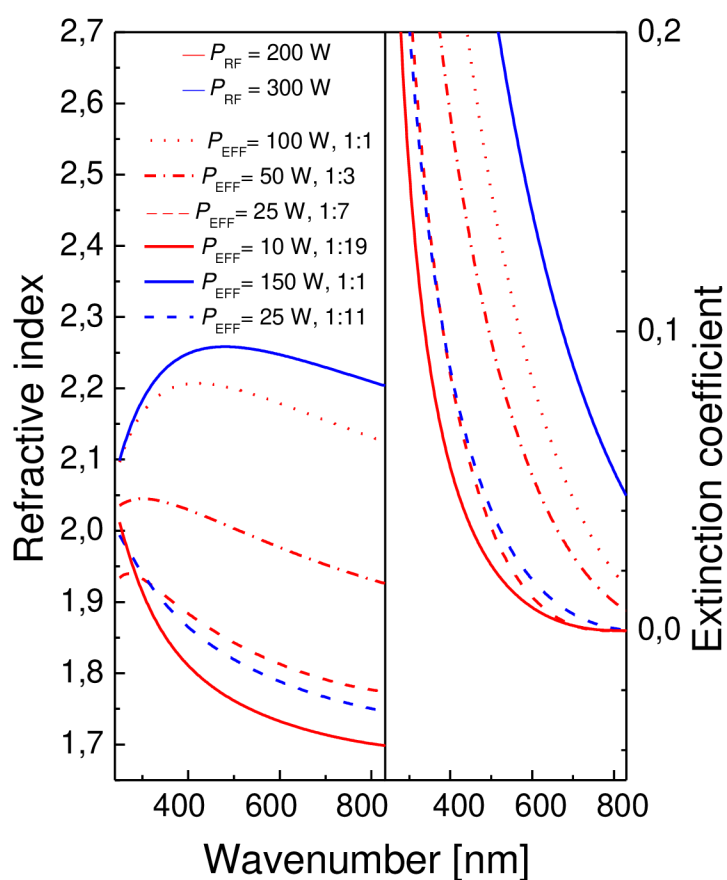
Disperzní křivky indexu lomu a extinkčního koeficientu veškerých naměřených vzorků jsou uvedeny na obrázcích 52 – 54 a korespondují s nastavením depozičních podmínek.

Na obrázku 52 jsou znázorněny disperzní křivky vzorků při P_{RF} výkonu 10 W a efektivním výkonu 0,1 a 1 W, ve srovnání dále se vzorky s P_{RF} výkonem 50 W a efektivních výkonech 1 a 25 W a celkovém P_{RF} výkonu 100 W o efektivních výkonech 10, 25 a 50 W. Z výsledků je patrné, že hodnoty indexu lomu rostou s rostoucím efektivním výkonem v závislosti na vlnové délce. Na obrázku je i znázorněna závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce, kde je vidět nárůst v oblasti UV záření s rostoucím efektivním výkonem.



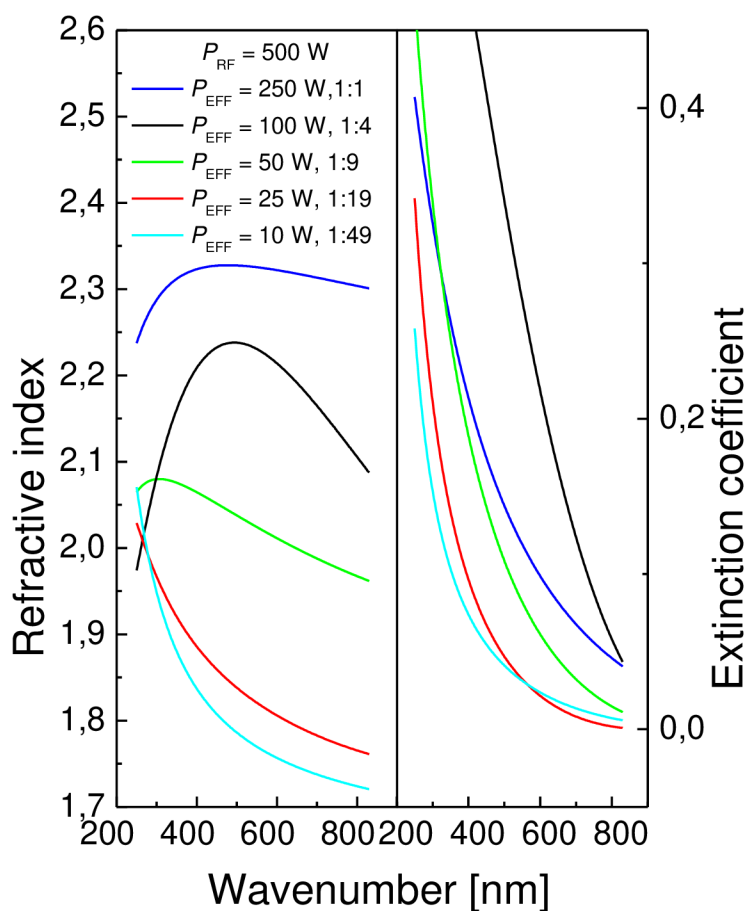
Obr. 52 Disperzní křivky indexu lomu a extinkčního koeficientu polymerních vrstev v závislosti na vlnové délce pro RF výkon 10, 50 a 100 W

Na obrázku 53 jsou znázorněny disperzní křivky vzorků při P_{RF} výkonu 200 W a efektivním výkonem 25, 50 a 100 W, ve srovnání dále se vzorky s P_{RF} výkonem 300 W a efektivních výkonech 25 a 150 W. Z výsledků je patrné, že hodnoty indexu lomu rostou opět s efektivním výkonem v závislosti na vlnové délce, tak i v případě extinkčního koeficientu, absorpční hrana se posouvá směrem k infračervené oblasti.



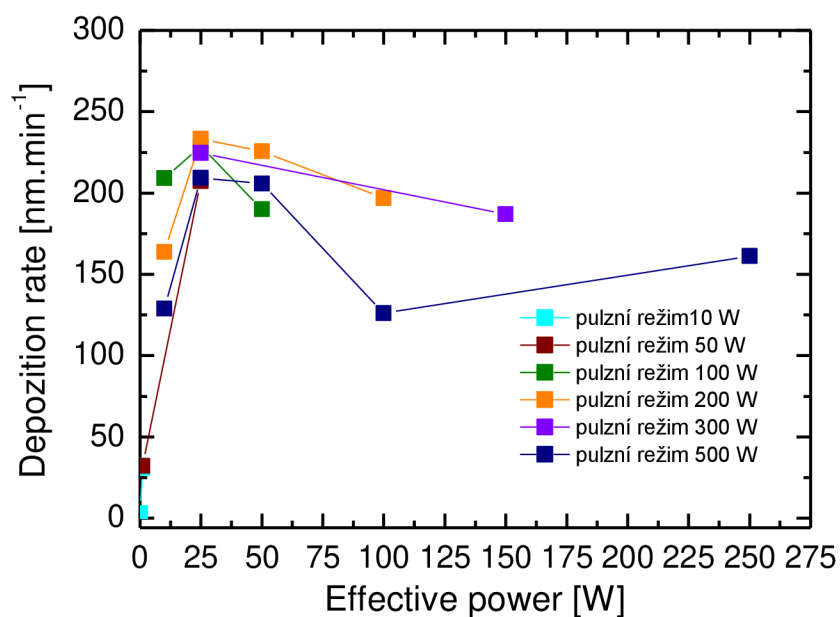
Obr. 53 Disperzní křivky indexu lomu a extinkčního koeficientu polymerních vrstev v závislosti na vlnové délce pro RF výkony 200 a 300 W

Na obrázku 54 jsou znázorněny disperzní křivky vzorků při P_{RF} výkonu 500 W a efektivním výkonu 10, 25, 50, 100 a 250 W. Z naměřených výsledků je vidět, že hodnoty indexu lomu rostou s efektivním výkonem v závislosti na vlnové délce, tak i v případě extinkčního koeficientu, kde dochází k nárůstu hodnot v UV oblasti s efektivním výkonem a absorpční hrana se posouvá směrem k infračervené oblasti.



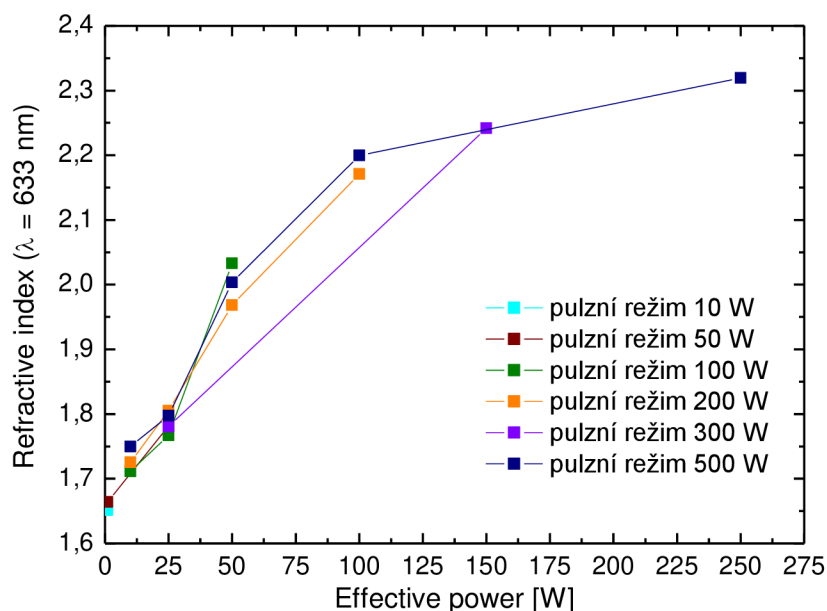
Obr. 54 Disperzní křivky indexu lomu a extinkčního koeficientu polymerních vrstev v závislosti na vlnové délce pro RF výkon 500 W

Závislost depoziční rychlosti na efektivním výkonu všech vzorků můžeme vidět na Obr. 55. Depoziční rychlost (nm/min) byla vypočítána jako poměr výsledné tloušťky připravených pp-TVS vrstev ku depozičnímu času. Z obrázku je vidět, že nejvyšší depoziční rychlost byla při P_{RF} výkonu 200 W a efektivním výkonu 25 W, zatímco nejmenší depoziční rychlost byla při P_{RF} výkonu 10 W a efektivním výkonu 0,1 W.



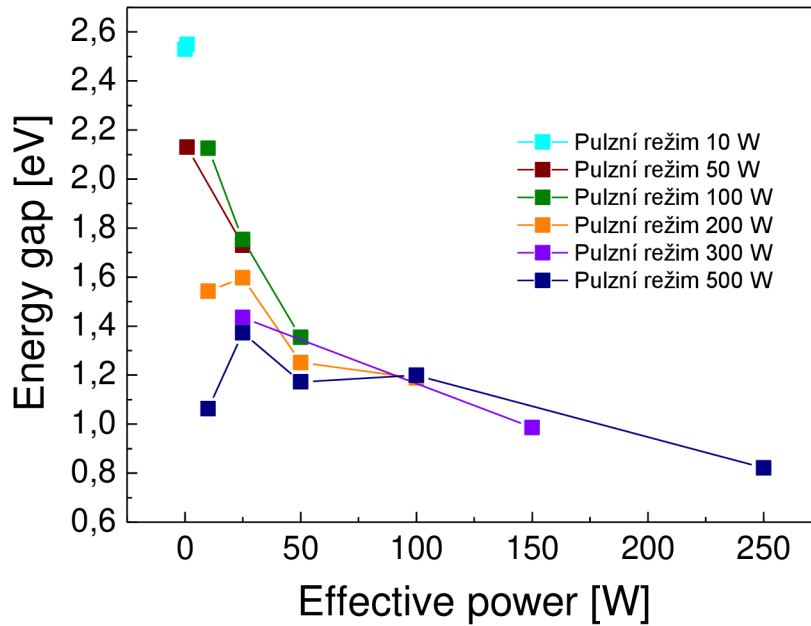
Obr. 55 Závislost depoziční rychlosti na efektivním výkonu pp-TVS vrstev pro daný výkon

Závislost indexu lomu při $\lambda = 633$ nm na efektivním výkonu všech vzorků můžeme vidět na Obr. 56. Index lomu roste od hodnoty 1,65 při P_{RF} výkonu 10 W a efektivním výkonu 0,1 W po hodnotu 2,3 při P_{RF} výkonu 500 W a efektivním výkonu 250 W.



Obr. 56 Závislost indexu lomu ($\lambda = 633$ nm) na efektivním výkonu pp-TVS vrstev pro daný P_{RF} výkon

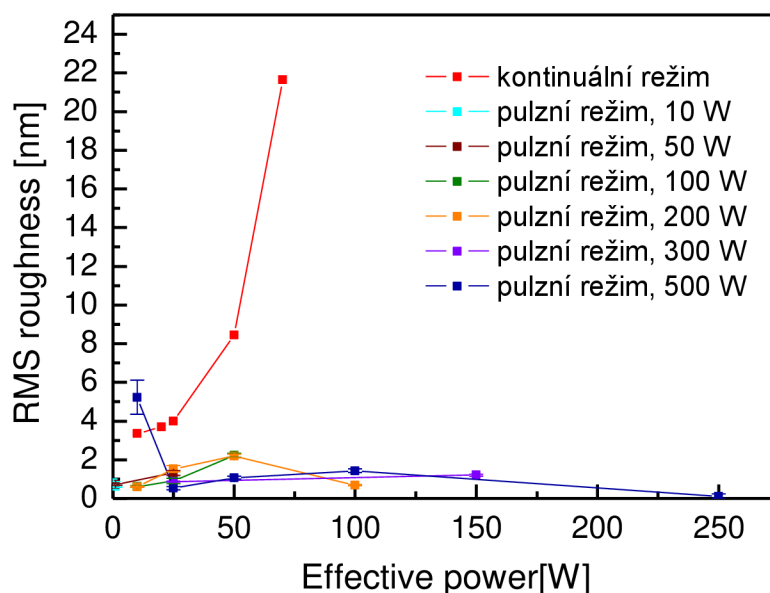
Závislost šířky zakázaného pásu, E_g , na efektivním výkonu všech vzorků můžeme vidět na Obr. 57. Šířka zakázaného pásu byla získaná z elipsometrického měření pp-TVS vrstev po depozici. Z grafu je patrný pokles E_g se vzrůstajícím efektivním výkonem pro daným P_{RF} výkon. Hodnoty se nachází v rozmezí 0,8 – 2,5 eV. Tato oblast je charakteristická pro polovodiče, tzn. že daný materiál vykazuje vodivé vlastnosti.



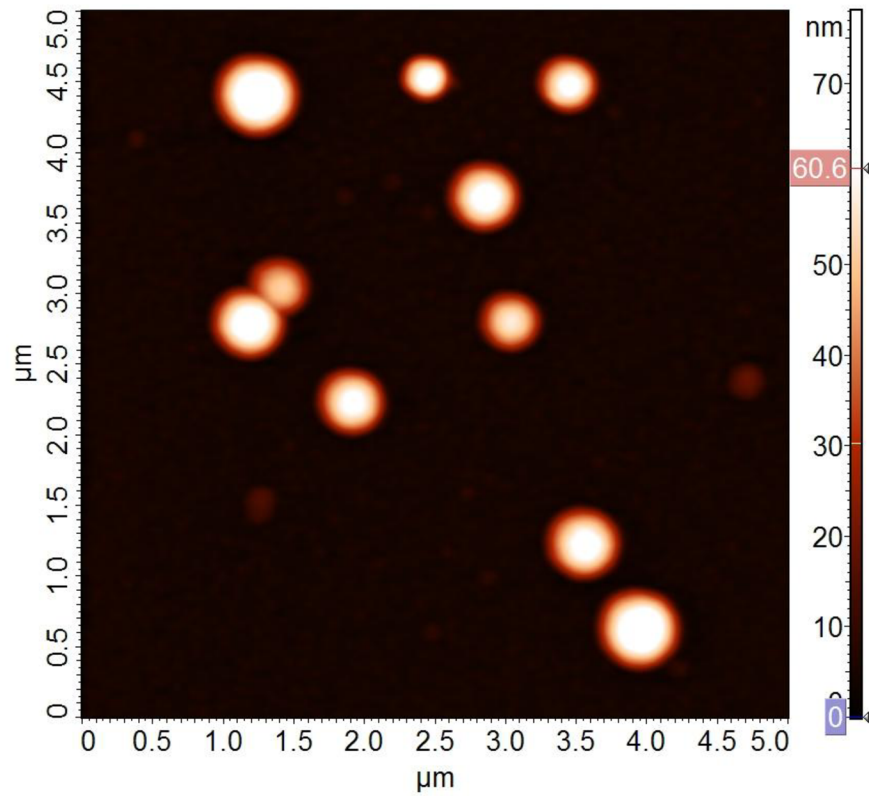
Obr. 57 Závislost šířky zakázaného pásu na efektivním výkonu pp-TVS vrstev pro daný P_{RF} výkon

4.1.5 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

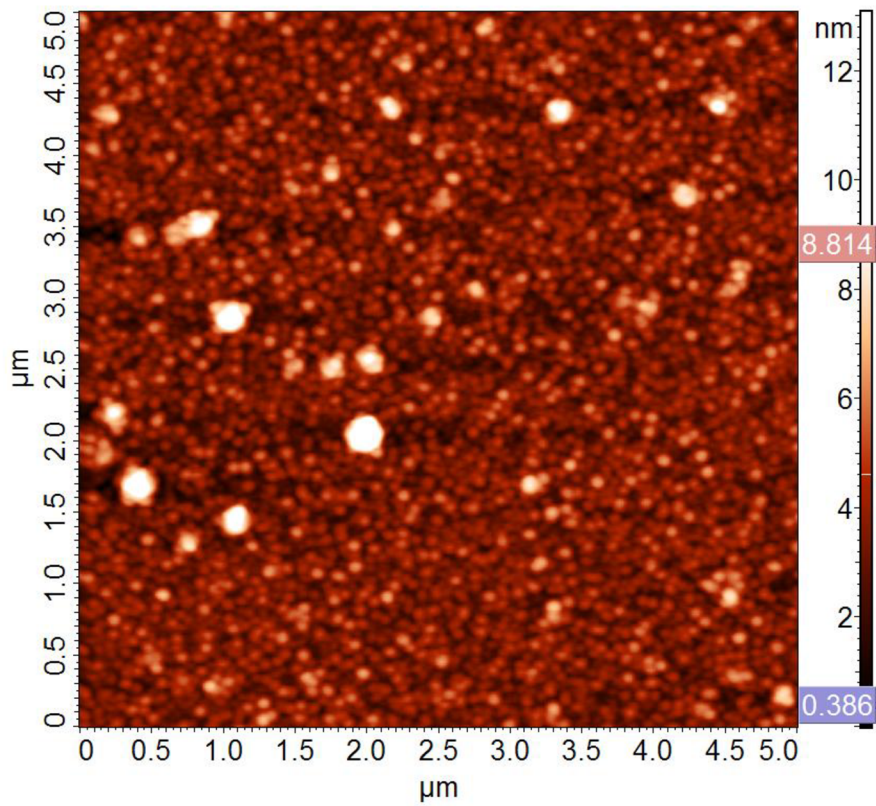
Povrchová morfologie připravených vrstev byla sledována pomocí AFM mikroskopie. RMS drsnost povrchu byla vypočítána jako střední kvadratická odchylka (RMS^5) od střední roviny programem pro optickou analýzu AFM obrazu. Na Obr. 58 je znázorněna drsnost povrchu tenkých vrstev o tloušťce přibližně $1\ \mu\text{m}$ v závislosti na efektivním výkonu pro daný P_{RF} výkon ve srovnání s vrstvami připravenými při kontinuálním režimu. Drsnost vrstev připravených v pulzním režimu se pohybuje v rozmezí hodnot do 5 nm. Je tedy vidět, že vrstvy připravené v pulzním režimu, a to i při vysokých hodnotách efektivního výkonu, jsou poměrně hladké ve srovnání s vrstvami připravenými v kontinuálním režimu. Vhodnou ukázkou jsou snímky v 2D zobrazení Obr. 59 (kontinuální režim) a 60 (pulzní režim) připravených vrstev při výkonu 50 W.



Obr. 58 Vliv drsnosti povrchu připravených vrstev na efektivním výkonu



Obr. 59 Povrchová morfologie pp-TVS vrstvy deponované při výkonu 50 W v kontinuálním režimu

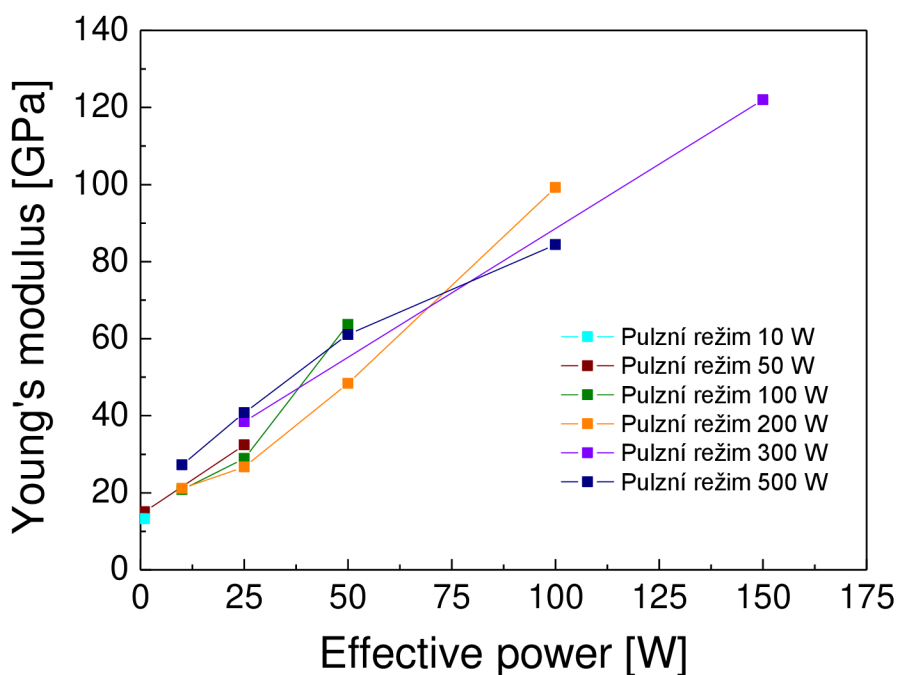


Obr. 60 Povrchová morfologie pp-TVS vrstvy deponované při P_{RF} 500 W a efektivním výkonu 50 W v pulzním režimu

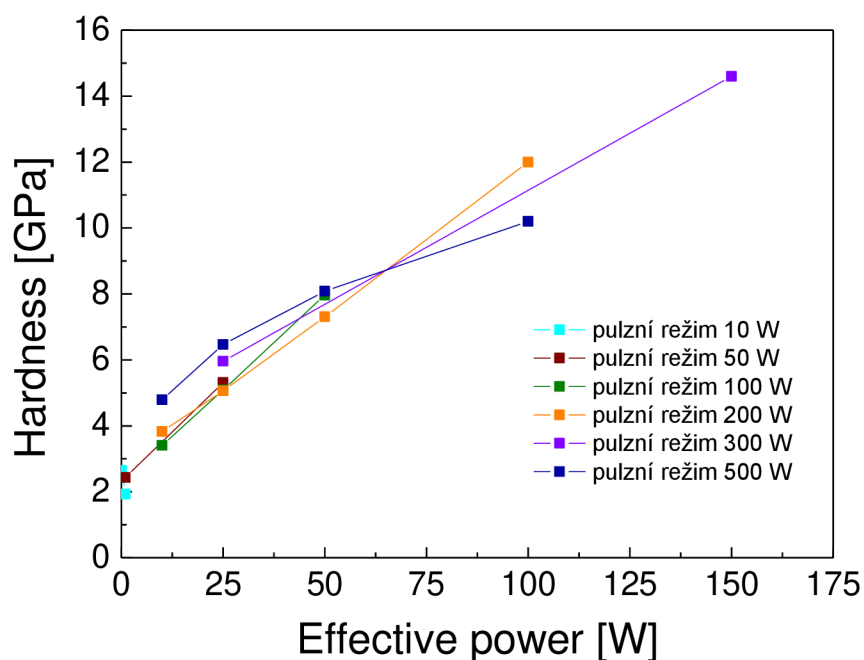
4.1.6 Nanoindentace

Ve spolupráci AFM mikroskopu a TroboScopu byla provedena nanoindentace připravených pp-TVS vrstev. Z výsledků měření hloubkových profilů modulu pružnosti a tvrdosti byly stanoveny hodnoty těchto veličin pro samotnou vrstvu bez vlivu substrátu.

Na Obr. 61 a 62 jsou znázorněny závislosti těchto mechanických vlastností na efektivním výkonu pp-TVS vrstev pro daný P_{RF} výkon. S rostoucím efektivním výkonem rostou mechanické vlastnosti daného materiálu. Modul pružnosti roste od hodnoty 13,3 GPa po hodnotu 122 GPa, tvrdost od 1,9 GPa po hodnotu 14,6 GPa.



Obr. 61 Modul pružnosti připravených pp-TVS vrstev v závislosti na efektivním výkonu

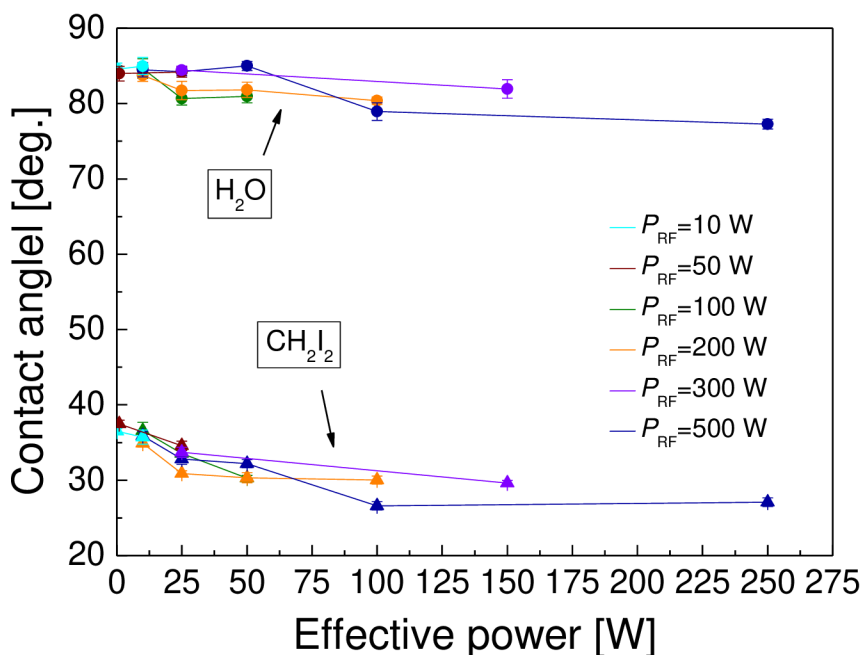


Obr. 62 Tvrdost připravených pp-TVS vrstev v závislosti na efektivním výkonu

4.1.7 Smáčivost

U připravených pp-TVS vrstev byl změřen kontaktní úhel pomocí testovacích kapalin (voda, diiodomethan) na přístroji OCA 10. Z hodnot kontaktního úhlu byla vypočítána volná povrchová energie pomocí metody Wu a Owens-Wendt (viz kapitola 3.4.7). Vzorky byly proměřeny do dvou hodin od jejich vytažení z reaktoru, kvůli vzdušné oxidaci a následnému zkreslení výsledků.

Na obrázku 63 je vynesena závislost kontaktního úhlu testovacích kapalin (voda, diiodomethan) na efektivním výkonu pro P_{RF} výkony 10, 50, 100, 200, 300 a 500 W. Z obrázku je vidět, že kontaktní úhel polární složky vody, tak i v případě disperzní (nepolární) složky diiodomethanu, mírně klesá s rostoucím efektivním výkonem.

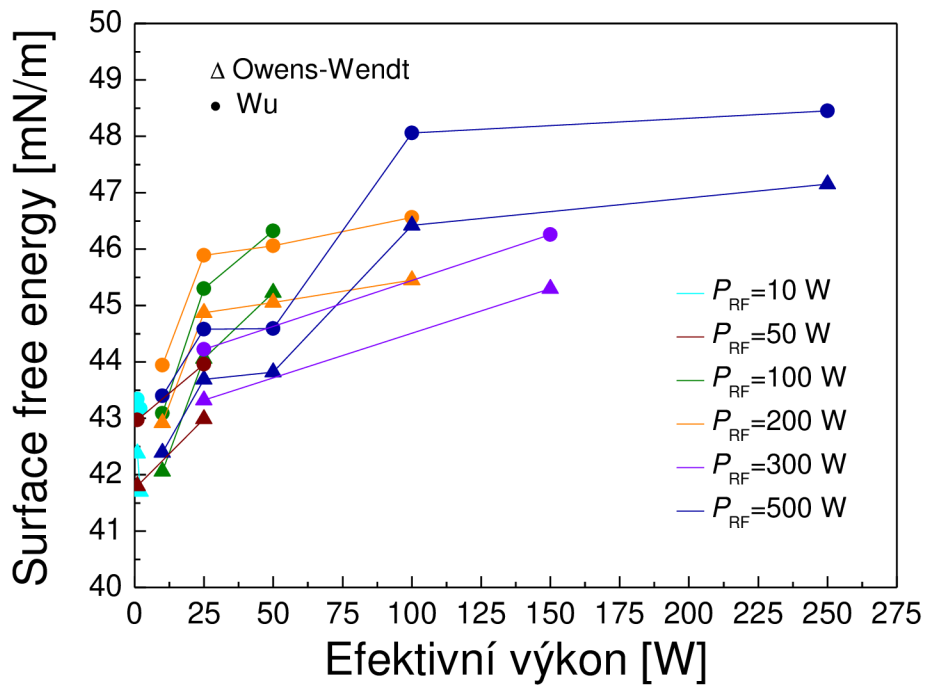


Obr. 63 Závislost kontaktního úhlu na efektivním výkonu

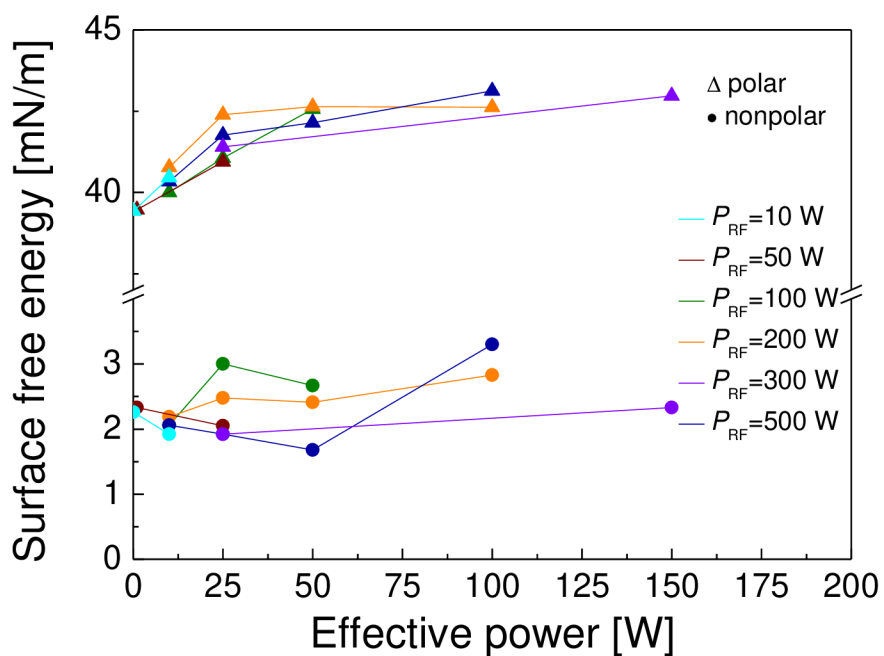
Na obrázku. 64 je vynesena závislost volné povrchové energie pp-TVS vrstev při různých efektivních výkonech pro P_{RF} výkony 10, 50, 100, 200, 300 a 500 W. Volná povrchová energie je soumou disperzní (nepolární) a polární složky a pro obě kapaliny je vidět patrný mírný nárůst smáčivosti s rostoucím efektivním výkonem.

Nejnižší hodnota volné povrchové energie vypočítaná metodou Owens-Wendt je 42 mN/m a odpovídá vzorku s nejnižším P_{RF} výkonem 10 W, zatímco největší hodnotou je 47 mN/m a odpovídá vzorku s nejvyšším P_{RF} výkonem 500 W. Rozdíl mezi nejmenší a největší hodnotou volné povrchové energie metody Wu je 42 – 48 mN/m. Trendem je opět mírný nárůst s rostoucím efektivním výkonem, zatímco rozdíly v celkové povrchové energii jsou zanedbatelné.

Připravené pp-TVS vrstvy o nižším efektivním výkonu jsou méně hydrofilní než při vyšších výkonech. Lze tedy říci, že větší vliv na celkovou povrchovou energii má složka disperzní než polární, viz Obr. 65.



Obr. 64 Závislost volné povrchové energie na efektivním výkonu



Obr. 65 Vliv disperzní a polární složky na celkovou povrchovou energii metody Owens-Wendt pro daný efektivní výkon

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala komplexně problematikou příprav tenkých vrstev pomocí technologie PE CVD. V teoretické části diplomové práci byla provedena rešerše současného stavu poznání v oblasti plazmatu, plazmové polymerace a charakterizace tenkých vrstev mikroskopickými a spektroskopickými technikami.

Cílem diplomové práce byla depozice a charakterizace vrstev s dobře definovanými fyzikálními a chemickými vlastnostmi a jejich vztah k depozičním podmínkám (efektivní výkon, RF výkon, průtok monomeru). Vrstvy byly připravené plazmovou polymerací při použití monomeru tetra vinylsilanu (TVS). K charakterizaci fragmentace molekuly TVS byla využita hmotnostní spektrometrie. Chemická struktura a chemické složení připravených vrstev byly stanoveny pomocí technik RBS, ERDA a FTIR. Pomocí spektroskopické elipsometrie byly získány optické vlastnosti a tloušťka vrstev. AFM mikroskopií bylo provedeno měření povrchové morfologie vrstev. Mechanické vlastnosti byly stanoveny pomocí nanoindentace a na závěr byla charakterizována také smáčivost vrstev.

Výsledky z hmotnostní spektrometrie ukázaly, že s rostoucím efektivním výkonem dochází ke zvyšování fragmentace monomeru TVS na menší fragmenty. Jednalo se především o vazbu mezi křemíkem a vinylovou skupinou.

Metodou RBS byly získány informace o daném složení připravených vrstev o atomární koncentraci. Bylo prokázáno, že s rostoucím efektivním výkonem je daný materiál více zesíťovaný během plazmové polymerace a obsahuje větší podíl uhlíku vůči křemíku. Obsah nepatrného množství kyslíku byl s největší pravděpodobností způsoben post-depoziční oxidací, která nebyla u metody FTIR patrná.

Z FTIR naměřených spekter jednotlivých vrstev byl s narůstajícím výkonem zaznamenán pokles koncentrace jednak vinylové skupiny, což koreluje s výsledky hmotnostní spektrometrie, a dále pokles koncentrace skupin CH_x , SiH , což souvisí s eliminací vodíku ve vrstvách.

Spektroskopickou elipsometrií byly získány tloušťky připravených vrstev a jejich optické parametry (index lomu, extinkční koeficient). Vliv těchto parametrů na efektivní výkon dobře vystihuje Obr. 56, kde je vidět patrný nárůst hodnot indexu lomu s efektivním výkonem od hodnoty 1,65 při P_{RF} výkonu 10 W a efektivním výkonu 0,1 W po hodnotu 2,3 při P_{RF} výkonu 500 W a efektivním výkonu 250 W.

Povrchová morfologie a mechanické vlastnosti byly určeny pomocí AFM mikroskopie, resp. nanoindentace. Výsledky drsností připravených vrstev v pulzním režimu neprokázaly zvláštní trend s ohledem na efektivní výkon jako v případě kontinuálního režimu. V případě mechanických vlastností (modul pružnosti, tvrdost) byl zaznamenán výrazný nárůst hodnot s efektivním výkonem.

Z výsledků měření kontaktních úhlů bylo prokázáno, že na mírné zvýšení smáčivosti a celkovou povrchovou energii má větší vliv složka disperzní než polární, i když rozdíly nejsou příliš výrazné.

Výsledky práce prokázaly dobrou reprodukovatelnost přípravy vrstev a souvislost mezi složením, chemickou strukturou, optickými vlastnostmi, mechanickými vlastnostmi materiálu a efektivním výkonem použitým pro depozici vrstev.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Ohring, M. *The Material Science of Thin Films*. Academic Press Limited, 1992. ISBN 0-12-524990-X.
- [2] Čech V., Studýnka J., Conte N., Peřina V. *Physico-chemical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane*. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 5512-5517.
- [3] Inagaki, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Technomic Publishing Company, Lancaster, 1996. ISBN 1-56676-337-1.
- [4] Matiřovitř, V. *Základy fyziky plazmy*. Univerzita Komenského, Bratislava 2006. ISBN 80-223-1983-X
- [5] Krčma, F. *Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace*. FCH VUT v Brně, pdf dokument
- [6] Krčma, F., Slaviček, P. *Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku*. pdf dokument
- [7] Hiden EQP plasma diagnostic systems, Hiden Analytical, Technical data sheet 172
- [8] Hoferek, L. *Diplomová práce*. Vysokého učení technického v Brně, Fakulta chemická, 2008. 66 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [9] Segui, Y., *Plasma Deposition from Organosilicon Monomers*. In Proc. NATO ASI Plasma Processing of Polymers, ed. R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, 305-319, ISBN 0-7923-4859-1.
- [10] Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and applications*. John Wiley & Sons, London 2007. ISBN 978-0-470-01608-4.
- [11] Jobin Yvon S.A.S *Spetroscopic Ellipsometry*. Příručka k spektroskopickému fázově modulovanému elipsometru UVISEL.
- [12] Klíč, A., Volka, K., Dubcová, M. *Fourierova transformace: příklady z infračervené spektroskopie*. VŠCHT Praha (3. vydání), 2002. ISBN 978-80-7080-478-0.
- [13] Informační bulletin, pdf dokument ÚJF AV ČR, 2006
- [14] Mironov, V. L. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. The Russian Academy of science. Institut of physics of microstructures, Nizhniy Novgorod 2004.
- [15] Munzar, M., Černohorský, T. *Testování mechanických vlastností nanomateriálů*. CHEMagazín, č.4, roč. XIX, 2009.

- [16] Trivedi R., Hoferek L., Čech V. *Depth profile of mechanical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane films evaluated by cyclic nanoindentation*. Surface & Coatings Technology (2011).
- [17] Bálková, R. *Smáčení, povrchové napětí, volná povrchová energie* (pdf dokument). E-Laerningový materiál pro podporu výuky předmětu Praktikum z instrumentální a strukturní analýzy na FCH VUT v Brně, 2009/2010.
- [18] *MASsoft Version 4 User Manual*, 2002, Issue: B, Doc. No. HA-085-067.
- [19] *UVISEL Customer Training*, UVISEL training manual, Jobin Yvon, 2004.
- [20] *DeltaPsi© 2 Software*, Reference manual, Jobin Yvon, 2002.
- [21] Peřina V., Macková A., Červená J., Havránek V., Voseček V., Hnatowicz V., Vacík J. *Měření povrchových vrstev kombinací jaderných analytických metod*. ÚJF AV ČR, 2006.
- [22] Dennler G., Houdayer A., Raynaud P., Ségui Y., Wertheimer M.R. *Characterization by RBS of hyper-thin film SiO₂ layers on various polymers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 192 (2002) 420-428.
- [23] NTEGRA Prima datasheet, dostupné z: <http://www.ntmdt.com/device/ntegra-prima> [cit. 18. 3. 2011].
- [24] Lichovnicková S., Studýnka J., Čech V. *Wettability of plasma-polymerized vinyltriethoxysilane film*. Chemical Papers 63 (4) 479-483 (2009).
- [25] Brites V., Chambaud G., Hochlaf M. *Ionic chemistry of tetravinylsilane cation (TVS⁺) formed by electron impact: Theory and experiment*. J. Phys. Chem. A, Vol. 113, 6531-6536, No. 23, 2009.
- [26] Kontárová S. *Doctoral thesis*. Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, 2011. 157 s. Supervisor prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AC	Alternating Current
AFM	Atomic Force Microscopy
DC	Direct Current
DLC	Diamond-like carbon
ECR	Electron Cyclotron Resonance
EFM	Electric Force Microscopy
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
IRBAS	InfraRed BASeline
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time-Of-Flight
MFM	Magnetic Force Microscopy
MS	Mass Spectroscopy
OFHC	Oxygen Free High Conductivity
PE CVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
RGA	Residual Gas Analysis
RMS	Root Mean Square
SPG	Sample Process Gas
SPM	Scanning Probe Microscopy
TVS	Tetravinylsilan