

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2021

Štěpánka Kuchtová



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**SYNTÉZA POLYMERŮ S NÍZKOU HUSTOTOU ZESÍTĚNÍ
POMOCÍ PLAZMOVÉ POLYMERACE**

SYNTHESIS OF LOW-CROSSLINKED POLYMERS BY PLASMA POLYMERIZATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Štěpánka Kuchtová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1600/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Štěpánka Kuchtová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Syntéza polymerů s nízkou hustotou zesílení pomocí plazmové polymerace

Zadání bakalářské práce:

- Literární rešerše z oblasti plazmové polymerace, spektroskopické elipsometrie a infračervené spektroskopie.
- Praktické zvládnutí ovládání technologické aparatury, depozice tenké vrstvy, měření elipsometrických a infračervených spekter.
- Syntéza polymerů s nízkou hustotou zesílení z prekurzoru tetravinylsilanu; charakterizace připravených vrstev pomocí spektroskopické elipsometrie a infračervené spektroskopie.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

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

Štěpánka Kuchtová
student(ka)

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

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

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá plazmochemickou depozicí z plynné fáze (PECVD), konkrétně plazmovou polymerací, která byla použita pro syntézu tenkých polymerních vrstev s nízkou hustotou zesílení. Organokřemičité tenké vrstvy byly nanášeny na křemíkový substrát vysokofrekvenčním (RF) kapacitně vázaným plazmatem v depoziční komoře. Ke stanovení tloušťky vrstvy a jejích optických vlastností byla použita spektroskopická elipsometrie. Chemická struktura vrstev byla zkoumána prostřednictvím infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací a mechanické vlastnosti byly identifikovány díky nanoindentaci.

Zároveň byl zkoumán vliv výkonu a self-biasu (U_{SB}) na chemickou strukturu, mechanické a optické vlastnosti připravených vrstev, které s hustotou zesílení souvisejí. Nízko zesílené plazmové polymery se podařilo syntetizovat při self-biasu na úrovni 1 V, který odpovídá přibližně RF výkonu 0,1 W. Tento materiál lze charakterizovat hustotou $1,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, modulem pružnosti 4 GPa, tvrdostí 0,04 GPa a indexem lomu 1,53 při 633 nm (vlnová délka He-Ne laseru). Infračervená spektroskopie potvrdila, že tento plazmový polymer je tvořen uhlíkovou sítí s menším množstvím zabudovaných křemíkových atomů, a především vyšší koncentrací vinylových skupin ve srovnání s plazmovými polymery připravenými při vyšších výkonech.

Klíčová slova

Tenké vrstvy, chemická depozice z plynné fáze, plazmochemická depozice z plynné fáze, plazmový polymer, tetravinylsilan, infračervená spektroskopie, spektroskopická elipsometrie

Abstract

This bachelor thesis deals with plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD), specifically plasma polymerisation, which has been used for the synthesis of low-density crosslinked polymer thin films. Organosilicon thin films were deposited on a silicon substrate by radio frequency (RF) capacitively coupled plasma in a deposition chamber. Spectroscopic ellipsometry was used to determine the layer thickness and its optical properties. The chemical structure of the layers was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy and the mechanical properties were investigated by nanoindentation.

The effect of power and self-bias (U_{SB}) on the chemical structure, mechanical and optical properties of the as-prepared layers, which are related to the crosslinking density, was investigated in the context of achieving low crosslinking density of the material. Low crosslinked plasma polymers were synthesized at a self-bias level of 1 V, which corresponds to an approximate RF power of 0.1 W. This material can be characterized by a density of $1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ an elastic modulus of 4 GPa, a hardness of 0.04 GPa and a refractive index of 1.53 at 633 nm (He-Ne laser wavelength). Infrared spectroscopy confirmed that this plasma polymer is composed of a carbon network with fewer embedded silicon atoms and, in particular, the highest concentration of vinyl groups compared to plasma polymers prepared at higher powers.

Keywords

Thin films, chemical vapor deposition, plasma enhanced chemical vapor deposition, plasma polymer, tetravinylsilane, infrared spectroscopy, spectroscopic ellipsometry

KUCHTOVÁ, Štěpánka. *Syntéza polymerů s nízkou hustotou zesílení pomocí plazmové polymerace*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/130163>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vladimír Čech.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D., za odborné vedení, konzultace a cenné rady, jež jsem využila při zpracování předloženého textu. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Martinovi Bráneckému Ph.D., za seznámení s depoziční aparaturou a za pomoc při přípravě vzorků. Mé poděkování rovněž patří Ing. Lucii Olivové, která mě zasvětila do problému infračervené spektroskopie a vyhodnocování naměřených spekter.

podpis autora

OBSAH

ÚVOD	10
1 Teoretická část	11
1.1 Tenké vrstvy	11
1.2 Základní procesy depozice tenkých vrstev	12
1.2.1 Fyzikální depozice z plynné fáze	12
1.2.2 Chemická depozice z plynné fáze	14
1.3 Plazma	16
1.3.1 Charakteristika plazmatu	16
1.3.2 Dělení plazmatu.....	17
1.3.3 Generace plazmatu	18
1.4 Plazmová polymerace	18
1.4.1 Porovnání konvenční a plazmové polymerace	19
1.4.2 Proces vzniku tenké vrstvy plazmového polymeru	20
1.4.3 Mechanismus plazmové polymerace.....	21
1.4.4 Polymerační teplota	21
1.4.5 Depoziční podmínky	22
1.4.6 Aplikace plazmových polymerů.....	23
1.5 Charakterizace tenkých vrstev	24
1.5.1 Spektroskopická elipsometrie	24
1.5.2 Infračervená spektroskopie	26
1.5.3 Nanoindentační test	28
2 Experimentální část	32
2.1 Použité materiály	32
2.2 Depoziční aparatura	33
2.2.1 Čerpací systém	33
2.2.2 Ventily a vakuové měrky	34
2.2.3 Dávkování plynů	35
2.2.4 Ovládání aparatury pomocí softwaru A3 Kontroler.....	35
2.3 Průběh depozice.....	35
2.4 Spektroskopická elipsometrie.....	36
2.4.1 Elipsometr UVISEL	36
2.4.2 Měření a vyhodnocování pomocí softwaru DeltaPsi 2	36
2.5 Infračervená spektroskopie.....	38
2.5.1 Spektroskop Vertex 80v	38
2.5.2 Měření a vyhodnocování pomocí softwaru IRBAS 2a	38
2.6 Nanoindentace	39

2.6.1	TriboScope TS-75	39
2.6.2	Měření a vyhodnocování pomocí softwaru TriboScan	40
3	Výsledky a diskuse	42
3.1	Mechanické vlastnosti vrstev.....	42
3.2	Optické vlastnosti vrstev	45
3.3	Chemická struktura vrstev	47
	53	
4	Závěr.....	54
	LITERATURA	55
	Seznam symbolů a zkratk	59

Seznam obrázků

Obr. 1.1: Schematické znázornění rozměrů vrstvy	11
Obr. 1.2: Interferenční barvy na povrchu tenké vrstvy [3].....	11
Obr. 1.3: Schematické znázornění spojitě (a) a nespojitě vrstvy (b).....	12
Obr. 1.4: Schematické znázornění stínového efektu	13
Obr. 1.5: Schematické znázornění napařovacího systému [2].....	13
Obr. 1.6: Schematické znázornění napařovacího systému [2].....	14
Obr. 1.7: Schéma obecného průběhu chemické depozice [6]	15
Obr. 1.8: Porovnání struktury konvenčního a plazmového polymeru	19
Obr. 1.9: Reakční schéma eliminace vodíku (a) a štěpení vazby C-C (b)	20
Obr. 1.10: Schéma procesu vzniku plazmového polymeru [10]	20
Obr. 1.11: Schematické znázornění stupňovitěho mechanismu plazmové polymerace [11]...	21
Obr. 1.12: Závislost depoziční rychlosti na W/FM parametru [11]	23
Obr. 1.13: Princip elipsometrického měření	25
Obr. 1.14: Optická konfigurace spektrofotometru [3].....	25
Obr. 1.15: Schematické uspořádání FTIR spektrofotometru	28
Obr. 1.16: Schematické znázornění indentační křivky elasticko-plastického materiálu [29]..	29
Obr. 1.17: Schematické znázornění vtisku indentoru [28].....	29
Obr. 1.18: Schematické vyznačení projekční plochy A_{proj} hrotu Berkovichova indentoru [28]	30
Obr. 2.1: Struktura prekurzoru tetravinylsilanu	32
Obr. 2.2: Schéma depoziční aparatury A3 [33].....	33
Obr. 2.3: 3D model aparatury A3 [33]	34
Obr. 2.4: Nafitovaný graf a stanovené Taucovy-Lorentzovy parametry [33].....	37
Obr. 2.5: Disperzní křivky indexu lomu a extinkčního koeficientu v závislosti na vlnové délce [33]	37
Obr. 2.6: Spektroskop Vertex 80v [35]	38
Obr. 2.7: 2D převodník nanoindentační hlavy TriboScope TS 75 [34]	40
Obr. 3.1: Grafické znázornění závislosti mechanických vlastností na koncentraci vodíku ve vrstvě [32]	42
Obr. 3.2: Grafické znázornění vlivu RF výkonu na modul pružnosti a tvrdost vrstev [39].....	43
Obr. 3.3: Grafické znázornění závislosti chemického složení vrstev na RF výkonu.....	44
Obr. 3.4: Závislost mechanických vlastností vrstev na self-biasu [37].....	45
Obr. 3.5: Grafické znázornění vlivu velikosti efektivního výkonu optické vlastnosti vrstev [32]	46
Obr. 3.6: Optické vlastnosti plazmového polymeru s nízkým zesílením.....	46
Obr. 3.7: Infračervené spektrum monomeru tetravinylsilanu v kapalně fázi [41]	47
Obr. 3.8: FTIR spektrum vrstev a-SiC:H připravených při různém výkonu [37].....	48
Obr. 3.9: Porovnání FTIR spekter vrstev připravených při 10 W a při sníženém self-biasu ...	49
Obr. 3.10: FTIR spektrum znázorňující průběh postdepoziční oxidace vrstvy a-SiC:H	50
Obr. 3.11: FTIR spektrum znázorňující průběh post-depoziční oxidace vrstvy a-CSiO:H	50

Obr. 3.12: Vývoj FTIR spektra vrstvy a-SiC:H s bariérovou vrstvou	51
Obr. 3.13: FTIR spektrum trojvrstvy (bariéra/oxid křemíku/polymer/substrát) vzorku B3037	53
Obr. 3.14: FTIR spektrum trojvrstvy (bariéra/polymer/oxid křemíku/substrát) vzorku B3038	53

ÚVOD

Práce je zaměřena na problematiku vlivu depozičních podmínek na chemické a fyzikální vlastnosti vrstev připravených plazmovou polymerací, stanovení vhodných depozičních podmínek pro přípravu plazmového polymeru s nízkou hustotou zesílení a jeho charakterizace prostřednictvím spektroskopické elipsometrie a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Plazmová polymerace je při přípravě tenkých vrstev perspektivní technologií, která umožňuje měnit vlastnosti připravených vrstev v širokém rozmezí, a to pouhou změnou depozičních podmínek. Jedinečnost plazmové polymerace spočívá rovněž v možnosti připravovat polymerní síť z libovolných monomerů na libovolný substrát. Při použití reaktivních monomerů (tetravinylsilan) se obvykle nedaří připravit plazmový polymer s nízkým stupněm zesílení, jehož modul pružnosti by byl nižší než 10 GPa, a je třeba hledat nestandardní depoziční podmínky, které ale zajistí stabilní plazma. Tato práce navazuje na předchozí výzkumné práce laboratoře a v práci jsou jako vstupní údaje využity poznatky z těchto prací.

První část bakalářské práce zahrnuje literární rešerši z oblasti tenkých vrstev. Jsou zde uvedeny základní poznatky z oblasti tenkých vrstev a možnosti jejich přípravy. Zvláštní pozornost je zde věnována plazmatu a plazmové polymeraci. Je zde popsán proces vzniku plazmového polymeru, mechanismus plazmové polymerace, depoziční podmínky a možnosti využití plazmových polymerů. Na závěr jsou popsány metody charakterizace tenkých vrstev, konkrétně spektroskopická elipsometrie, infračervená spektroskopie a nanoindentace.

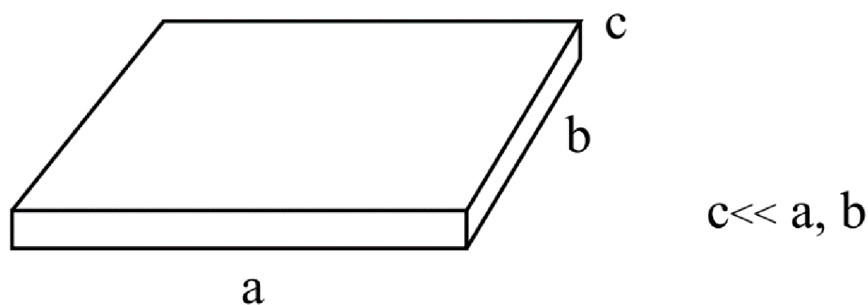
V experimentální části jsou popsány použité materiály, průběh depozice a využitá zařízení. Část se věnuje depoziční aparatuře A3 a jejímu ovládní pomocí softwaru A3 Kontroler. V uvedené pasáži jsou také shrnuty poznatky o ovládní a softwarech elipsometru UVISEL, spektrometru Vertex 80v a nanoindentačním zařízení TriboScope TS-75.

V závěru je pak na základě předchozího výzkumu specifikován vliv depozičních podmínek na fyzikální a chemické vlastnosti a dále také závěry z charakterizace připravených vrstev. První kapitola se věnuje mechanickým vlastnostem, konkrétně tvrdosti a modulu pružnosti vrstev. Druhá kapitola je zaměřena na optické vlastnosti a ve třetí kapitole je sledována struktura připravených vrstev, kde je také věnována pozornost postdepoziční oxidaci.

1 Teoretická část

1.1 Tenké vrstvy

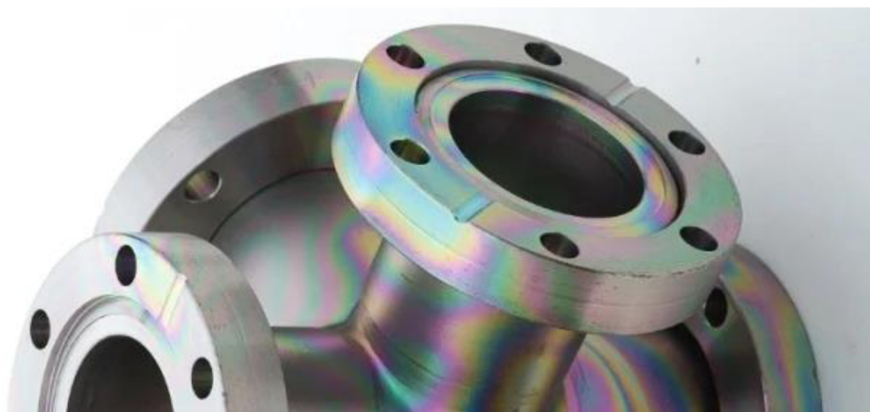
Označení „vrstva“ má v obecné rovině několik významů. V našem případě můžeme použít definici, která vrstvu definuje jako deskovité těleso, jehož jeden rozměr je podstatně menší než ostatní (obr. 1.1). Pro vrstvu je charakteristický velký poměr povrchu k objemu.



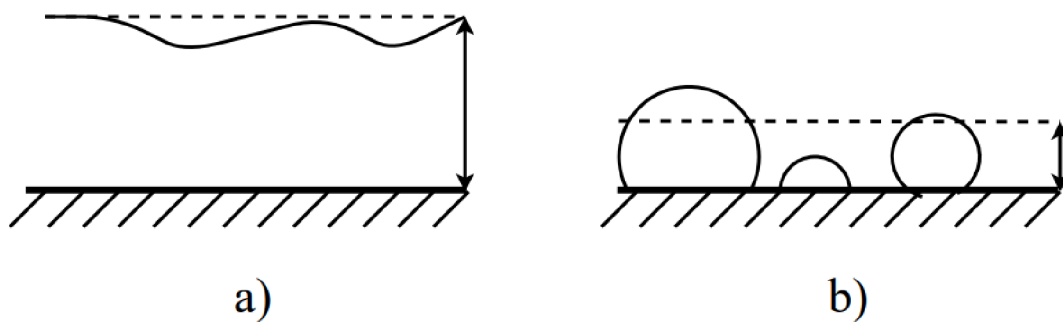
Obr. 1.1: Schematické znázornění rozměrů vrstvy

O tenké vrstvě můžeme hovořit až tehdy, je-li tloušťka vrstvy taková, že dochází k anomáliím ve fyzikálních vlastnostech ve srovnání s kompaktním tělesem (anglicky „bulk“). Změna vlastností souvisí s relaxací a rekonstrukcí atomů vrstvy na jejím povrchu, čímž vznikne struktura lišící se od struktury kompaktního tělesa. Pro různé materiály a různé fyzikální vlastnosti je mez tloušťky, kdy se začnou vlastnosti měnit, odlišná. Z této definice je zřejmé, že pojem „tenká vrstva“ je relativní. Obecně však můžeme říct, že tloušťka tenké vrstvy se pohybuje řádově v rozmezí 0,1 nm (monoatomární vrstvy) až po 10 μm [1].

Tenké vrstvy jsou charakteristické optickými jevy na svém povrchu, a to zejména vznikem interferenčních barev, dle kterých je můžeme snadno rozeznat od běžných vrstev (obr. 1. 2). Rozlišujeme tenké vrstvy spojité a nespojitě, tvořené tzv. ostrůvky (obr. 1. 3). Pro vytvoření tenkých vrstev můžeme využít látky anorganické, organické i hybridní ve všech formách [2].



Obr. 1.2: Interferenční barvy na povrchu tenké vrstvy [3]



Obr. 1.3: Schematické znázornění spojitě (a) a nespojitě vrstvy (b)

Využití tenkých vrstev je dnes velmi rozšířené a uplatnění nalézají snad ve všech oborech. V elektrotechnice se využívají především při výrobě polovodičových součástek, a transparentních elektrod do plochých zobrazovacích prvků. Ve strojírenství slouží k povrchové úpravě a zlepšení vlastností např. řezných nástrojů (diamantové vrstvy). V optice jsou aplikovány na kontaktní čočky a sklíčka brýlí v podobě antireflexních vrstev, v medicíně jsou neocenitelné při povlakování implantátů, kde jsou nanášeny ve formě biokompatibilních vrstev.

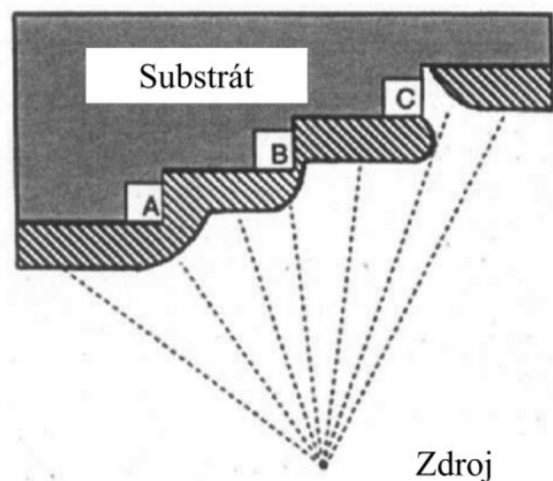
1.2 Základní procesy depozice tenkých vrstev

Depoziční procesy lze rozdělit do dvou základních skupin. Jedná se o fyzikální a chemické metody povlakování. Hlavním rozdílem spočívá ve způsobu přípravy vrstvy. Zatímco u fyzikálních metod dochází k transportu materiálu od jeho zdroje k substrátu, u chemických metod se využívá chemické reakce z plynných prekurzorů.

1.2.1 Fyzikální depozice z plynné fáze

Při fyzikální depozici z plynné fáze – Physical Vapour Deposition (PVD) – jsou částice uvolňovány ze zdroje materiálu (terče) nejčastěji odprašováním nebo vypařováním. Vrstva je tvořena jednotlivými atomy, které dopadají na povrch substrátu, kde dochází k jejich kondenzaci. Atomy se pohybují po povrchu substrátu a buď vytvoří vazbu, nebo jsou zpětně uvolněny. Postupně se tvoří ostrůvky rostoucí vrstvy, které se spojují ve vrstvu souvislou [4].

Nevýhodou povlakování PVD metodami je nutnost zajistit poměrně složitý vakuový systém, a dále projev tzv. stínového efektu (obr. 1. 4), v jehož důsledku dochází k nerovnoměrné tvorbě vrstvy v místech, tam kde plochy substrátů neleží ve směru uvolňovaných částic. Proto je třeba zajistit více zdrojů nebo pohyb deponovaných předmětů. Výhodou této metody jsou především nízká depoziční teplota, výborná adheze vrstvy k substrátu a možnost deponovat i na ostré hrany. Mezi nejčastěji používané fyzikální metody patří naprašování a napařování.

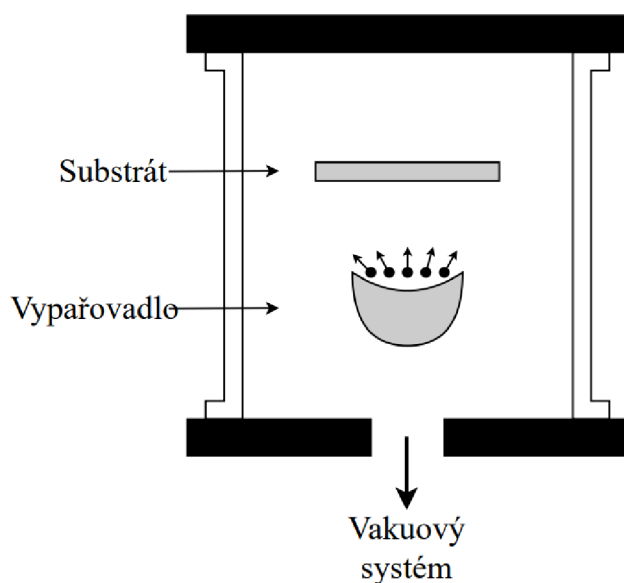


Obr. 1.4: Schematické znázornění stínového efektu

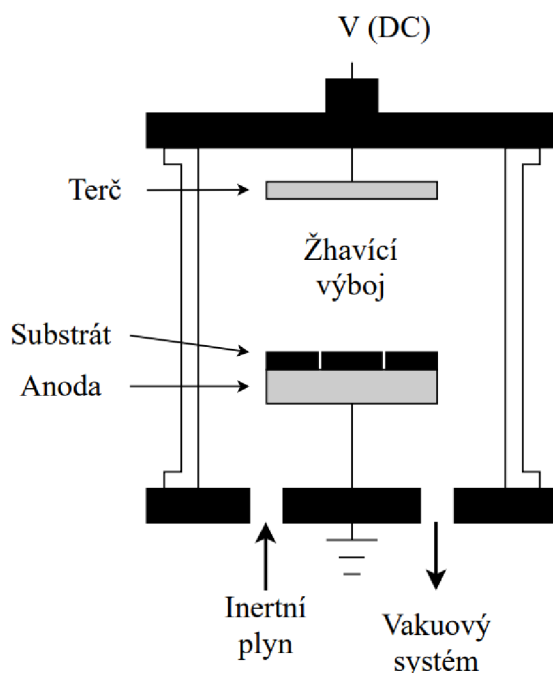
1.2.1.1 Napařování

Tato metoda funguje na principu zahřívání vypařovadel (terčů), ve kterých se nachází látka, kterou chceme nanášet. Zahříváním dochází k odpařování částic, které doputují k chladnějšímu substrátu, kde dochází k jejich kondenzaci. Na substrátu dále může dojít k modifikaci a přeuspořádání vazeb částic, což je možné podpořit zahřátím substrátu. Napařovací systém je schematicky znázorněn na obrázku 1.5. [4,5].

Aby mohla být zmíněná metoda využita, je nezbytné zajistit vakuum, obvykle okolo 10^{-4} Pa. Díky němu se urychlí pohyb částic k substrátu a nedojde ke kontaminaci deponovaných částic, částicemi ze vzduchu [5].



Obr. 1.5: Schematické znázornění napařovacího systému [2]



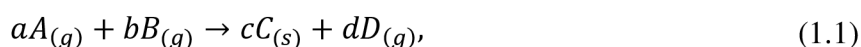
Obr. 1.6: Schematické znázornění naprašovacího systému [2]

1.2.1.2 Naprašování

Při využití této metody depozice dochází k uvolnění částic z terče odprašovacím procesem, probíhajícím za sníženého tlaku. Rozprašovaný materiál je umístěn na katodě systému, zatímco na anodě jsou umístěny substráty. Do reakční komory je vháněn inertní plyn (argon, xenon), který je doutnavým výbojem ionizován. Kladně nabitě ionty inertního plynu, jsou přitahovány Coulombovými silami k záporné katodě, kde jsou schopné svou energií vyrazit atomy rozprašovaného materiálu. Odprášené atomy jsou využity k depozici vrstvy na substrátu. Naprašovací systém je schematicky znázorněn na obrázku 1.6 [4,5].

1.2.2 Chemická depozice z plynné fáze

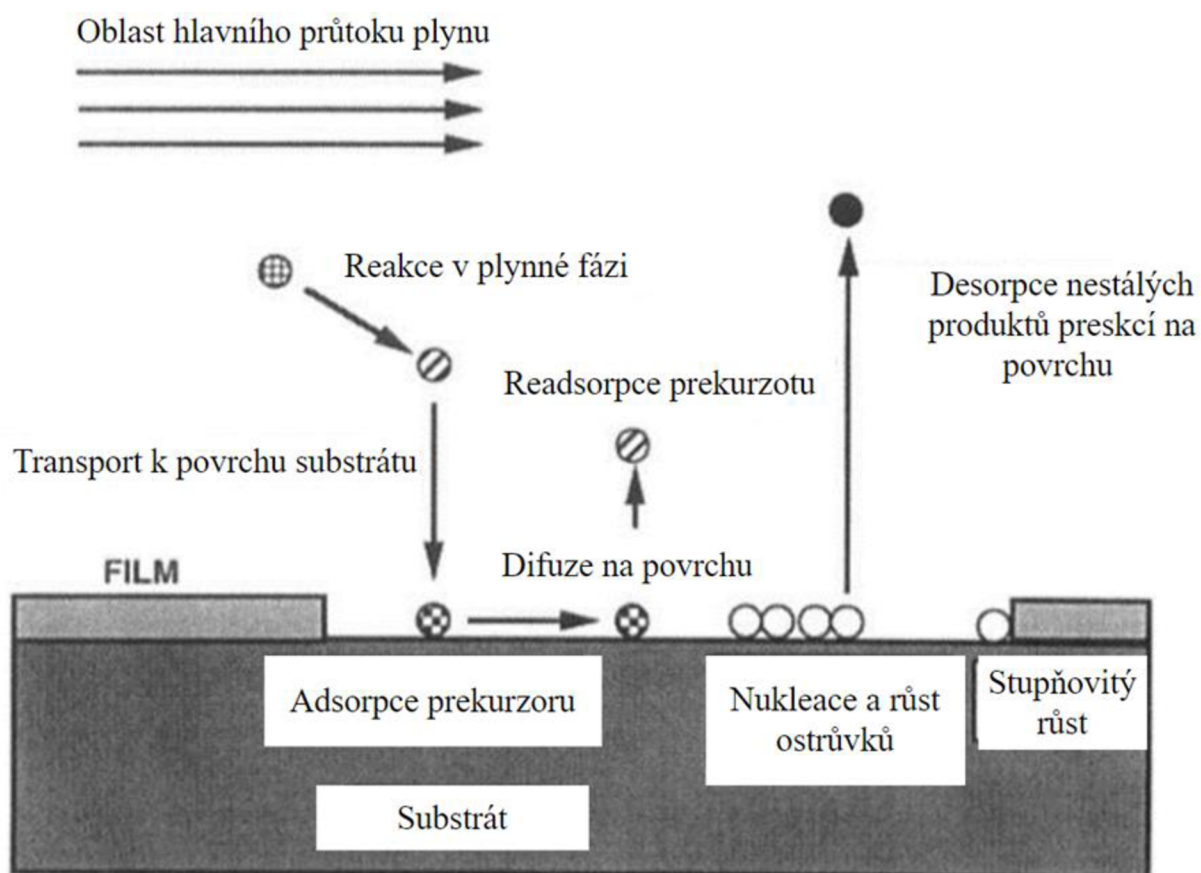
Chemická depozice z plynné fáze – Chemical Vapour Deposition (CVD) – je proces, který využívá chemických reakcí těkavých plynných sloučenin (např. CH_4 , C_2H_2). Proces probíhá za vysoké teploty, a dochází při něm k disociaci molekul přivedené reakční směsi. Chemická reakce mezi složkami plynných prekurzorů v reakční komoře vede ke vzniku stabilní pevné fáze, která je deponována v rámci atomárního procesu na vhodný substrát. Obecně je průběh chemické depozice znázorněn na obrázku 1. 7. Depozice tenkých vrstev může probíhat různými typy chemických reakcí, které mají za následek dekompozici prekurzoru a depozici vrstvy. Charakteristikou všech chemických reakcí u CVD metod je obecná rovnice č. 1.1 [2,7].



kde A , B jsou chemické látky a a , b jsou odpovídající stechiometrické koeficienty.

Průběh všech CVD procesů se skládá z následujících kroků:

1. transport reaktantů od přívodu plynu do reakční zóny
2. chemická reakce v plynné fázi, za vzniku nových reaktivních látek a vedlejších produktů
3. transport aktivovaných částic k povrchu substrátu
4. adsorpce a difuze těchto částic na povrch substrátu
5. heterogenní reakce vedoucí ke tvorbě vrstvy
6. desorpce a transport těkavých vedlejších produktů [2]



Obr. 1.7: Schéma obecného průběhu chemické depozice [6]

Mezi hlavní výhody CVD metod patří výborná adheze vrstvy k podkladovému materiálu, možnost povlakovat ze všech stran rovnoměrně a vytvářet vrstvy s řízenou stechiometrií. Dále je možné produkovat širokou škálu vrstev, které se vyznačují vysokou teplotní stabilitou a homogenitou povlaku. Nevýhodou jsou vysoké pracovní teploty, velká energetická náročnost, dlouhý pracovní cyklus, použití ekologicky nevyhovujících plynných směsí, tahová pnutí ve vrstvě a další [4].

Dnes se vysokoteplotní CVD procesy využívají především v polovodičovém průmyslu, při povlakování obráběcích nástrojů, některých komponent jaderných reaktorů a součástek raketových a letadlových motorů.

Stále častěji se využívá hybridních metod, které kombinují CVD a PVD procesy, protože kladou nižší nároky například na pracovní teploty nebo na délku pracovního cyklu.

Jako příklad můžeme uvést následující metody:

- PECVD – plazmová depozice z plynné fáze (Plasma Enhanced CVD)
- MWPCVD – mikrovlnná plazmatická CVD metoda (MicroWave Plasma CVD),
- LPCVD – nízkotlaká CVD metoda (Low pressure CVD)
- MTCVD – CVD metoda za středních teplot (Middle Temperature CVD) a další.

V této práci byla použita technika plazmové polymerace, která je modifikací metody PECVD.

1.3 Plazma

1.3.1 Charakteristika plazmatu

Plazma je čtvrté skupenství hmoty a tvoří až 99 % viditelného vesmíru. Je složené ze směsi elektronů, pozitivně a negativně nabitých částic, neutrálních směsí atomů a molekul. V běžném životě se s plazmatem můžeme setkat ve formě blesku, plamenu a polární záře nebo v rámci zářivek, vysokotlakých výbojek aj.

Definovat plazma jako ionizovaný plyn by bylo nepřesné, jelikož každý plyn je vždy v určitém stupni ionizován. Abychom ionizovaný plyn mohli označit jako plazma, musí splňovat tři kritéria: kvazineutralita, daný počet částic v Debeyově sféře a příslušná oscilace.

1.3.1.1 Kvazineutralita

Kvazineutralita je stav blízky neutralitě. Vložíme-li do homogenního plazmatu nepohyblivý náboj q , pak podle Debeyovy–Hückelovy stínící teorie částice se souhlasným nábojem jsou jím odpuzované a částice s nesouhlasným nábojem jsou jím přitahované. Plazma se polarizuje a elektrické pole vloženého náboje je tak odstíněno na vzdálenost označovanou jako Debeyova stínící délka λ_D (rovnice 1.2).

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_e}{q^2 n}}, \quad (1.2)$$

kde ε_0 je permitivita vakua, k je Boltzmanova konstanta, T_e je teplota elektronů, q je náboj částice a n je koncentrace částic.

Kvazineutralita tedy označuje přibližnou rovnost hustot elektronů a kladných iontů v oblastech plazmy, ve nichž je rozměr systému L mnohem větší než λ_D . Při zavedení vnějšího potenciálu nebo při lokální koncentraci náboje jsou všechny vlivy v těchto oblastech odstíněny v krátké vzdálenosti ve srovnání s rozměrem systému L . Plazma tedy nedisponuje velkým elektrickým potenciálem. V případě, že hustota částic je natolik vysoká, že λ_D je mnohem menší než rozměr systému L (rovnice 1.3), můžeme ionizovaný plyn nazývat plazmatem [7,8].

$$\lambda_D \ll L \quad (1.3)$$

1.3.1.2 Počet částic v Debeyově sféře

Debeyova-Hückelova stínící teorie platí pouze tehdy, je-li v nábojovém oblaku dostatek částic. Za předpokladu homogenního plazmatu vykazuje rozložení nábojů v okolí vloženého náboje

sférickou symetrii. Na základě předpokladu sférické symetrie a definice λ_D byl odvozen vztah pro počet částic v Debeyově sféře (rovnice 1.4) [7].

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3, \quad (1.4)$$

kde n je koncentrace částic.

Abychom mohli ionizovaný plyn nazývat plazmatem musí platit Debeyova-Hükelova stínící teorie. Tato teorie platí tehdy, je-li počet nabitých částic v Debeyově sféře (N_D) mnohem větší než 1 (rovnice 1.5) [8].

$$N_D \gg 1 \quad (1.5)$$

1.3.1.3 Oscilace v plazmatu

Vlivem tepelného pohybu dochází k fluktuaci nabitých částic, především elektronů. Elektrony mají vzhledem ke své hmotnosti přibližně o dva řády větší tepelnou rychlost než kladné ionty. Jelikož se kladné ionty nestíhají přemístit, mají tyto fluktuace za následek vytvoření prostorového náboje. Soustava se snaží elektrony vrátit zpět do rovnovážného stavu, ale po jeho dosažení mají elektrony velkou kinetickou energii a pokračují v pohybu, čímž se rovnováha opět naruší. Tyto oscilace plazmatu lze popsat jako tlumené harmonické kmity s kruhovou frekvencí ω (rovnice 1.6) [7,8].

$$\omega = \sqrt{\frac{q^2 n}{\epsilon_0 m_e}}, \quad (1.6)$$

kde q je náboj částic, n je koncentrace elektronů, ϵ_0 je permitivita vakua, m_e hmotnost elektronů.

Pokud platí rovnice (1.7), pak ionizovaný plyn můžeme nazývat plazmatem.

$$\omega \tau > 1, \quad (1.7)$$

kde τ je střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy.

1.3.2 Dělení plazmatu

1.3.2.1 Podle stupně ionizace

Stupeň ionizace je poměr počtu ionizovaných částic k celkovému počtu částic. Je jedním z nejdůležitějších parametrů, které určují chování plazmatu. Stupeň ionizace je vyjádřen Sahovou rovnicí (rovnice 8).

$$f_i \cong 2,4 \times 10^{21} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right), \quad (1.8)$$

kde T je teplota plynu, k je Boltzmannova konstanta a U_i je ionizační energie atomu.

Slabě ionizované plazma je plazma, ve kterém je hustota nabitých částic zanedbatelně malá ve srovnání s hustotou neutrálních molekul či atomů. Převažují srážky nabitých částic a neutrálních molekul.

Silně ionizované plazma je plazma, ve kterém hustota nabitých částic převládá. Dominují v něm srážky nabitých částic [7,8].

1.3.2.2 Podle teploty

Plazma je rozděleno na vysokoteplotní a nízkoteplotní. Nízkoteplotní plazma se dále dělí na studené a horké (tabulka 1.1).

Jako vysokoteplotní plazma můžeme označit plazma, které je silně ionizované a jehož teplota se pohybuje řádově okolo 10^7 K. Pro tento druh plazmatu je charakteristické, že teplota iontů T_i i elektronů T_e je přibližně stejná. S tímto typem plazmatu se můžeme setkat v experimentech s řízenou termionizací a v astrofyzice (uvnitř hvězd).

U nízkoteplotního plazmatu nalezneme, na rozdíl od vysokoteplotního, i neutrální částice. Toto plazma se dále dělí na horké a studené. U horkého plazmatu je teplota T_i , T_e i T (teplota neutrálních částic) přibližně stejná a pohybuje se řádově okolo 10^4 K. Příkladem tohoto typu plazmatu je obloukový výboj, se kterým se můžeme setkat např. při svařování. Studené plazma se vyznačuje tím, že T_i a T je přibližně stejná a pohybuje se okolo 300 K, ale T_e je výrazně vyšší – řádově okolo 10^5 K. Příkladem tohoto typu plazmatu jsou nízkotlaké doutnavé výboje, které jsou často využívány při přípravě tenkých vrstev [8,9].

Tabulka 1.1: Rozdělení plazmatu podle teploty [9]

<i>Nízkoteplotní plazma</i>		<i>Vysokoteplotní plazma</i>
Horké	Studené	
$T_e \approx T_i \approx T < 2 \times 10^4$ K	$T_i \approx T \approx 300$ K $T_i \ll T_e < 10^5$ K	$T_e \approx T_i > 10^7$ K

1.3.3 Generace plazmatu

K dosažení plazmatického stavu atomů a molekul je třeba dodat energii pro ionizaci z vnějšího zdroje. Obecně rozlišujeme dva způsoby generace plazmatu. První způsob spočívá v ohřátí plynu na vysokou teplotu, kdy nastává termická ionizace. V praxi častější je druhý způsob, který je založený na využití elektrických výbojů [6]. Elektrická energie je předávána atomům a molekulám v reakční komoře a dochází k jejich ionizaci. Využívá se pár vnějších nebo vnitřních elektrod v kapacitně vázaných systémech [7,8].

1.4 Plazmová polymerace

Na počátku 19. století byly polymery vytvořené za plazmatických podmínek rozpoznány jako nerozpustná usazenina. Vznikaly jako vedlejší nechtěný produkt, který komplikoval čištění plazmatických komor. Tyto polymery se však vyznačovaly výbornou adhezí k substrátu a velice

silnou chemickou odolností. Jejich vlastností se začalo využívat až v šedesátých letech 20. století [11].

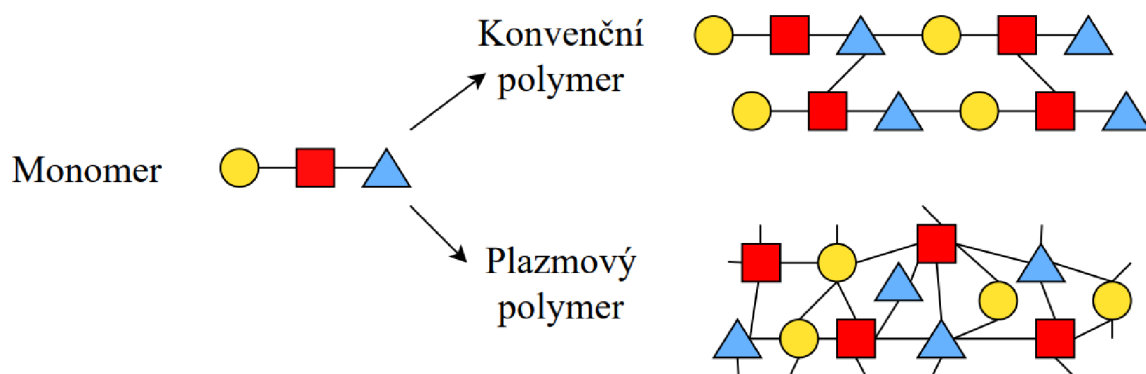
Plazmová polymerace je tedy poměrně nový technologický proces. Hlavní využití nalézá v přípravě anorganických, hybridních a polymeru podobných tenkých vrstev. Nejedná se ale, o druh konvenční polymerace. Z chemického hlediska se však plazmová polymerace od konvenční radikálové polymerace podstatně liší. Probíhají rozdílnými mechanismy, přestože u obou jsou aktivními částicemi radikály. Polymery vytvořené plazmovou polymerací jsou svými vlastnostmi výrazně odlišné od konvenčních polymerů [10,11].

Jedinečnost této technologie spočívá v tom, že tenké vrstvy lze vytvářet při nízké teplotě a v podstatě na jakémkoliv substrátu. Dobrou adhezi vrstva vykazuje na polymerech, kovech, sklu i keramice. Velkým přínosem je rovněž možnost připravovat polymery z látek, které bychom konvenční polymerací nepřipravili, kterými jsou nasycené uhlovodíky a organické sloučeniny.

1.4.1 Porovnání konvenční a plazmové polymerace

Konvenční polymerace je založena na molekulárních procesech, při kterých narůstá velikost molekul. Jde o proces tvořený řetězovými reakcemi, přes adici molekul k reaktivním centrům. Molekuly monomerů jsou již uspořádané a během polymerace nedochází k přeuspořádání. Chemická struktura vytvořených polymerních řetězců je tedy velice dobře předvídatelná ze struktury monomeru [10,11].

Formace polymeru v plazmatu (obr. 1.8) je považována za důsledek atomárních procesů. Jedná se o stupňovité reakce mezi radikály. Během plazmové polymerace dochází k fragmentaci monomeru a ke vzniku nových kovalentních vazeb mezi atomy. Výslednou chemickou strukturu plazmového polymeru, tak nelze předpokládat z výchozího monomeru [10,11].

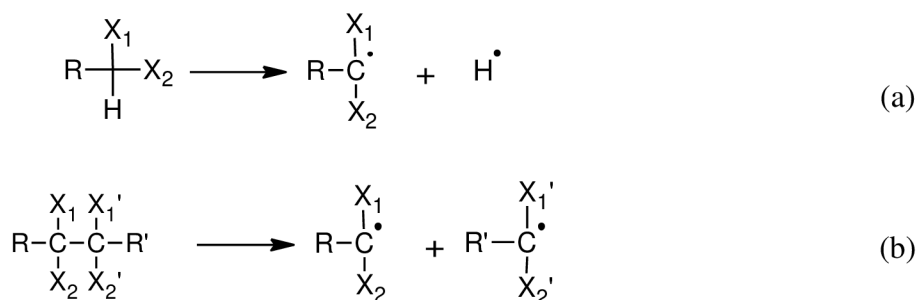


Obr. 1.8: Porovnání struktury konvenčního a plazmového polymeru

Výše uvedené odlišnosti v mechanismech mají za následek odlišné chemické a fyzikální vlastnosti obou druhů polymerů, a to i v případě, že použijeme stejný výchozí monomer. Plazmové polymery bývají mnohem více rozvětvené a zesíťované, s čímž souvisí jejich jedinečné vlastnosti – nerozpustnost, netavitelnost, výborná adheze vrstvy k substrátu a vysoká odolnost proti většině chemikálií.

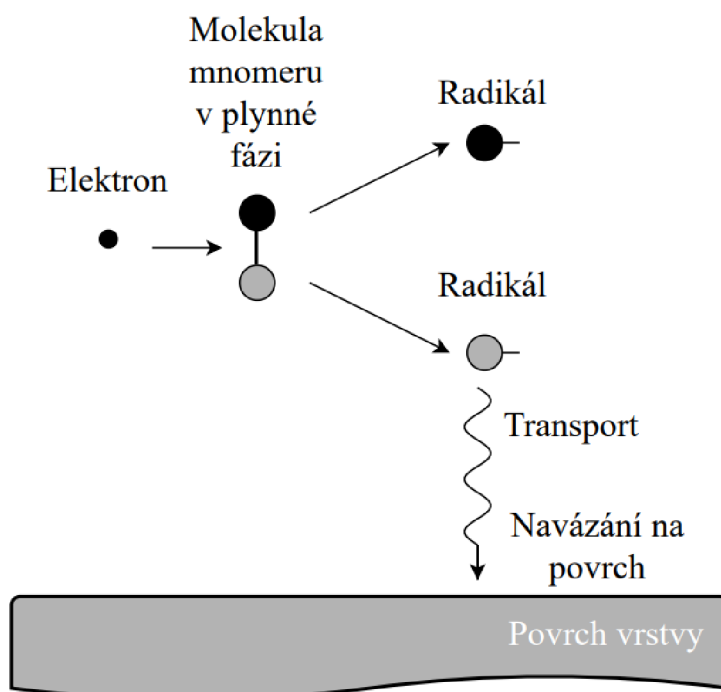
1.4.2 Proces vzniku tenké vrstvy plazmového polymeru

Při vzniku plazmového polymeru je prvním krokem fragmentace molekul, prostřednictvím elektronové nárazové disociace. Rozsah fragmentace závisí na energetické úrovni plazmatu a povaze výchozích molekul. To je důvodem, proč plazmové polymery vykazují rozdílné chemické složení, když plazmová polymerace probíhá za různých depozičních podmínek. Fragmentace výchozí molekuly je v plazmatu reprezentována dvěma typy reakcí: eliminací vodíku a štěpením vazby C-C (obr. 1.9) [10,11].



Obr. 1.9: Reakční schéma eliminace vodíku (a) a štěpení vazby C-C (b)

Vzniklé radikály jsou transportovány k povrchu vrstvy, kde dochází nejprve k fyzikální absorpci. Radikál na povrchu je schopen do jisté vzdálenosti migrovat, dokud nenajde vhodné vazebné místo. V tento moment dochází k chemické absorpci a vzniku pevné kovalentní vazby. Schematicky je tento proces znázorněn na obrázku 1.10 [10,11].

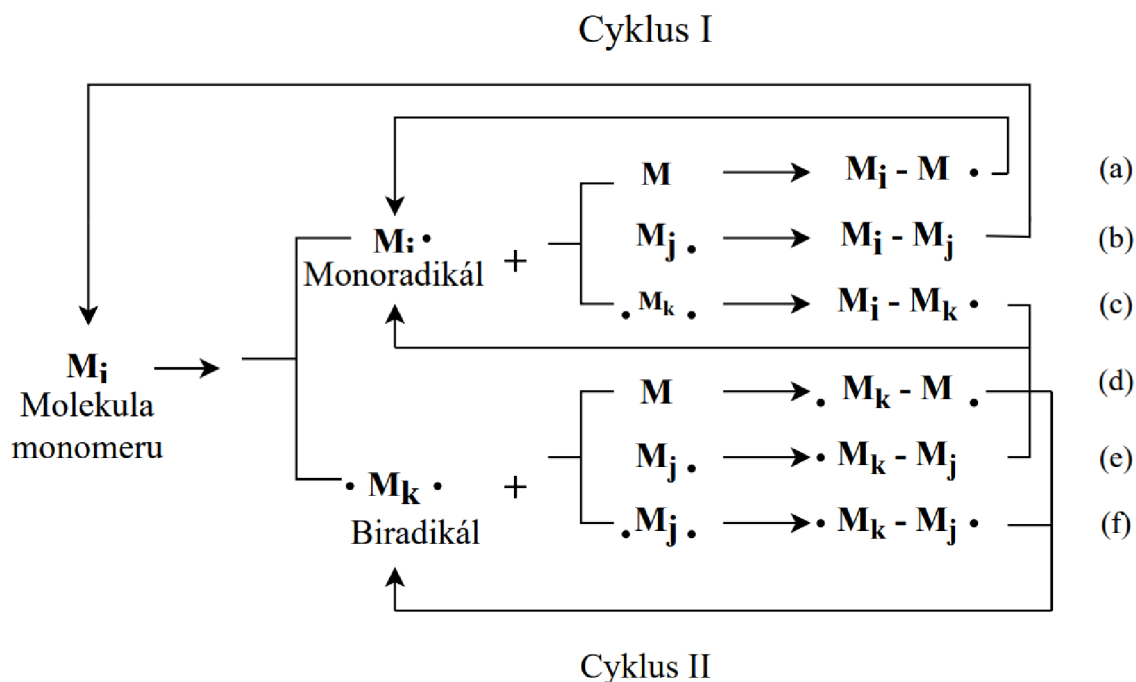


Obr. 1.10: Schéma procesu vzniku plazmového polymeru [10]

1.4.3 Mechanismus plazmové polymerace

Dlouhou dobu nebylo zřejmé, jaké procesy během plazmové polymerace probíhají. Vzniklo několik modelů, z nichž nejpopulárnější je Yasudův, který se orientuje především na reakce radikálů a neutrálních molekul. Dodnes není zcela jasné, do jaké míry ovlivňují růst vrstvy ionty, ale těch je v reakční komoře řádově mnohem méně než radikálů. Proces formování polymeru je schematicky znázorněn na obrázku 1.11 [10,11].

Na úplném začátku je molekula monomeru M_i , která je disociována nárazem urychleného elektronu za vzniku monoradikálu $M_i\bullet$ a biradikálu $\bullet M_k\bullet$. Mohou vznikat i vyšší stupně radikálů, ale těch bude podstatně méně. Vzniklý monoradikál $M_i\bullet$ se může potkat s neutrální molekulou monomeru za vzniku nového radikálu $M_i-M\bullet$ (reakce a). Dále monoradikál $M_i\bullet$ může rekombinovat s monoradikálem $M_j\bullet$, za vzniku neutrální molekuly $M_i - M_j$ (reakce b) nebo s biradikálem $\bullet M_k\bullet$, za vzniku nového monoradikálu $M_i - M_k\bullet$ (reakce c, e). Biradikál $\bullet M_k\bullet$ může reagovat s neutrální molekulou M za vzniku nového biradikálu $\bullet M_k-M\bullet$ (reakce d). Dále $\bullet M_k\bullet$ může rekombinovat s biradikálem $\bullet M_j\bullet$, za vzniku nového biradikálu $\bullet M_k-M_j\bullet$ (reakce f). Cyklus I znázorňuje, že vzniklé neutrální molekuly jsou opět disociovány urychlenými elektrony za vzniku monoradikálů a biradikálů. Vzniklé monoradikály a biradikály mezi sebou rekombinují za vzniku větších molekul, což popisuje cyklus II [11].



Obr. 1.11: Schematické znázornění stupňovitého mechanismu plazmové polymerace [11]

1.4.4 Polymerační teplota

Stupňovité reakce znázorněné na obrázku 1.11 při procesu formování polymeru převládají. Reakce prostřednictvím radikálů, dvojných a trojných vazeb probíhají zřídka, z důvodu nízké polymerační teploty T_c . Polymerační teplota byla odvozena z Gibbsova zákona (rovnice 1.9) a je vyjádřena rovnicí 1.10 [11].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.9)$$

kde ΔH je změna volné entalpie, T je absolutní teplota a ΔS je změna entropie.

$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (1.10)$$

V průběhu reakce dochází ke zvyšování teploty, v momentě, kdy dosáhne hodnoty polymerační teploty T_c , je velikost $-T\Delta S$ rovna ΔH a změna Gibbsovy volné energie se rovná nule. Jeli $\Delta G = 0$, pak je systém v rovnováze a polymerace a depolymerace probíhají stejnou rychlostí. Samovolnost dějů probíhá ve směru poklesu Gibbsovy energie, tzn. bude-li teplota reakce nižší než T_c , polymerace bude probíhat samovolně, nad T_c polymerace samovolně nikdy probíhat nebude. Polymerační teplota je funkcí tlaku a většina monomerů vykazuje při tlacích 1 až 10^2 Pa nižší polymerační teplotu než při tlaku atmosférickém [11].

1.4.5 Depoziční podmínky

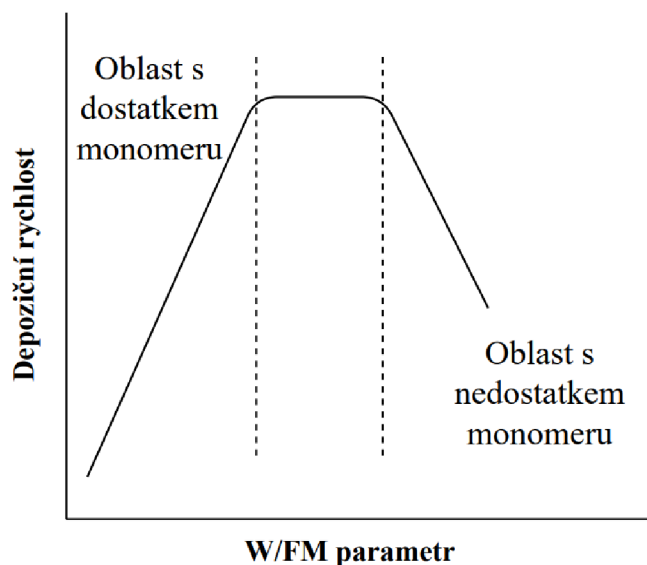
Provozní parametry, za kterých depozice probíhá, výrazně ovlivňují strukturu výsledného polymeru. V tabulce 2 jsou vyznačeny běžné depoziční podmínky pro plazmovou polymeraci.

Tabulka 1.2: Typické depoziční podmínky pro plazmovou polymeraci

Frekvence	10^3 – 10^9 Hz
Výkon	10–500 W
Depoziční tlak	10^{-1} – 10^2 Pa
Průtok monomeru	1–100 sccm
Depoziční doba	1–30 min
Depoziční rychlost	0,1–10 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$

Významné parametry jsou především ty, které mají přímý vliv na fragmentaci monomeru. Výrazný efekt mají tři parametry: molekulová hmotnost monomeru M ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), vstupní výkon W ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$) a proud par monomeru F ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$). Yasuda zavedl parametr W/FM ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$), který je důležitým faktorem určujícím rozsah fragmentace. Podle autora se parametr W/FM označuje jako Yasudův parametr a vyjadřuje energii připadající na jednotku hmotnosti pro daný monomer. Velikost hodnoty W/FM parametru se považuje za úměrnou koncentraci aktivovaných částic v plazmě.

Rychlost depozice polymeru vzrůstá se zvyšující se hodnotou W/FM parametru tam, kde aktivované částice mají mnohem nižší koncentraci než molekuly monomeru v plazmě – oblast s dostatkem monomeru. U středních hodnot W/FM parametru pozorujeme konstantní depoziční rychlost. Tato oblast se označuje jako kompetitivní, množství molekul monomeru zavedeného do plazmy odpovídá množství aktivovaných částic. U vyšších hodnot W/FM parametru depoziční rychlost klesá, kvůli nedostatku molekul monomeru, které by mohly být aktivovány – oblast s nedostatkem monomeru. Schematicky je průběh závislosti depoziční rychlosti na parametru W/FM znázorněn na obrázku 1.12 [11,12].



Obr. 1.12: Závislost depoziční rychlosti na W/FM parametru [11]

Dalším důležitým parametrem, který ovlivňuje plazmovou polymeraci je hydrodynamický faktor, který lze určit z rozměrů a tvaru reakční komory. Dva plazmové polymery vytvořené ve dvou různých komorách nikdy nebudou identické. Účinky hydrodynamického faktoru na plazmovou polymeraci zkoumali Yasuda a Hirotsu. Zjistili, že směr a proud částic není ve všech částech komory stejný, a že rychlost depozice je tedy v různých místech reakční komory odlišná. Je-li plazmový polymer deponován na stacionárním substrátu, nebude tloušťka vrstvy jednotná. Změnám tloušťky lze zabránit pohybem substrátu během depozice [10,11].

1.4.6 Aplikace plazmových polymerů

Plazmová polymerace je perspektivní technologií pro přípravu tenkých vrstev s řízenými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. V 60. letech 20. století se plazmové polymery začaly využívat pro přípravu dielektrických a separačních vrstev, v současné době se jejich použití významně rozšířilo.

Plazmové polymery jsou využívány při výrobě dielektrických vrstev s nízkou permitivitou, velký potenciál mají polymerní polovodivé inkousty, ze kterých lze tisknout na nosnou plastovou fólii běžnými inkoustovými tiskárnami funkční elektrické obvody a jiné elektronické komponenty [13]. Plazmové polymery se hojně využívají ve fotovoltaice při výrobě slunečních článků, připravují se z nich oteřuvzdorné vrstvy, nepropustné vrstvy pro plyny a kapaliny a hydrofobní vrstvy, které slouží jako protikorozní ochrana. Dále byly vyvinuty funkční mezivrstvy, které se používají k povrchové úpravě skelných vláken, určených jako výztuž do polymerních kompozitů. Tyto mezivrstvy mají zajistit co nejlepší adhezi výztuže k matrici. Velké uplatnění nacházejí plazmové polymery v medicíně, kde se používají jako nosiče léčiv nebo jako biokompatibilní vrstvy na povrchovou úpravu implantátů či kontaktních čoček. Další z řady aplikací je například výroba separačních membrán či chemických senzorů [11,14].

1.5 Charakterizace tenkých vrstev

Pro charakterizaci tenkých vrstev lze použít řadu testů a metod. Nejčastěji se měří tloušťka a tvrdost vrstvy. V průmyslovém povlakování se setkáme s jednoduchými, avšak cenově dostupnými metodami, které neposkytují velkou přesnost měření, ale v praxi jsou dostačující. Mezi nejčastější metody používané v praxi patří:

- Kalotest – slouží pro měření tloušťky vrstvy
- Mercedes test – měření adhezivně-kohezního chování
- Scratch test – měření adheze vrstvy k substrátu
- Nanoindentace – pro měření mikrotvrdosti

V laboratoři se často setkáváme s inovativnějšími přístroji a technikami pro charakterizaci tenkých vrstev. Tyto metody umožňují studovat strukturu vrstvy a měřit požadované veličiny s vysokou přesností. Mezi často používané techniky patří infračervená spektroskopie, elipsometrie, světelná mikroskopie, rastrovací tunelovací mikroskopie, difrakce rentgenových paprsků, nanoindentační testy a další. V mé práci byla k charakterizaci připravených tenkých vrstev využita infračervená spektroskopie, elipsometrie a nanoindentační testy.

1.5.1 Spektroskopická elipsometrie

Elipsometrie je nedestruktivní optická metoda, která slouží k analýze tenkých vrstev. Název „elipsometrie“ je odvozen ze skutečnosti, že světelná vlna je po odrazu na tenké vrstvě elipticky polarizovaná. Elipsometrie se využívá především ke stanovení tloušťky a optických vlastností tenkých vrstev.

Eliptická měření je možné provádět přímo, bez nutnosti provádět referenční měření. Ve srovnání s ostatními optickými metodami se jedná o relativně jednoduchou metodu, která poskytuje velice přesné výsledky. Použití elipsometrie je omezeno v případě, že je povrch vzorku příliš drsný. Elipsometrie totiž určuje stav polarizace z intenzity světla, která vlivem drsnosti povrchu silně klesá [15,16].

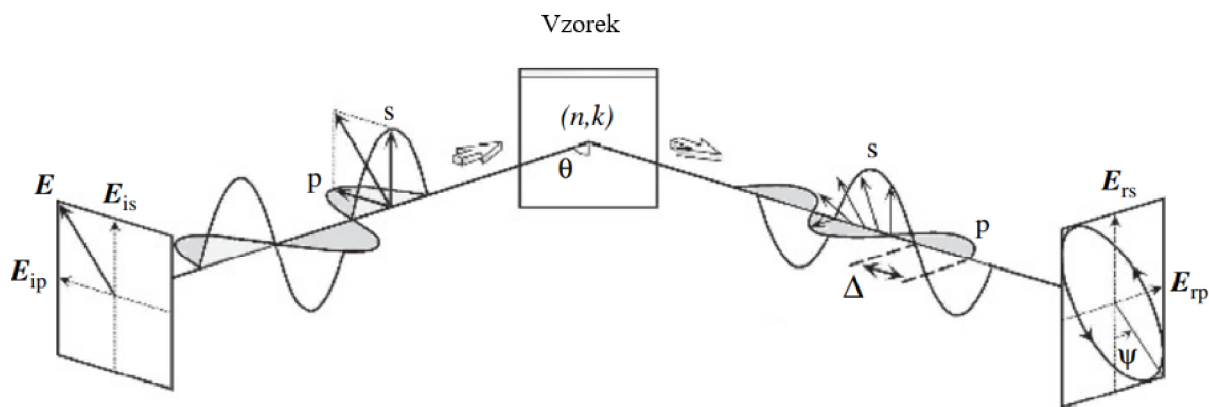
1.5.1.1 Princip spektroskopické elipsometrie

Elipsometrie spočívá v analýze změny lineární polarizace světla po odrazu na tenké vrstvě, kdy je vlna elipticky polarizovaná a lze ji popsat složkami s a p . (obrázek 1.13). Vyhodnocují se dvě hodnoty: poměr amplitudy Ψ složek s a p a jejich fázový rozdíl Δ . Při polarizaci s je vektor elektrické intenzity E_{is} dopadajícího světla kolmý na rovinu dopadu, v případě p polarizace je vektor intenzity E_{ip} součástí této roviny [16,18].

Naměřené hodnoty Ψ a Δ jsou definovány z poměru koeficientů odrazu pro s a p polarizaci (rovnice 1.11).

$$\rho = \tan\Psi \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s}, \quad (1.1)$$

kde r_p je koeficient odrazu polarizované složky p a r_s je koeficient odrazu polarizované složky s .



Obr. 1.13: Princip elipsometrického měření

Koeficienty odrazu jsou dány poměrem vektorů intenzity dopadajícího světla a odraženého světla (rovnice 1.12) [16].

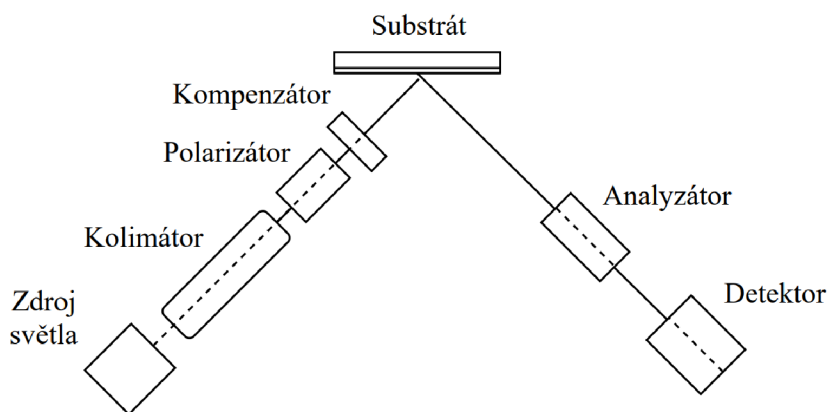
$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}}; r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}}, \quad (1.2)$$

kde E_{ip} a E_{is} jsou složky intenzity lineárně polarizovaného světla dopadajícího na vzorek, E_{rp} a E_{rs} jsou složky intenzity světla odraženého od vzorku [16].

1.5.1.2 Spektroskopický elipsometr

Moderní spektroskopické elipsometry jsou poměrně složité a nákladné přístroje. Experimentální uspořádání optických prvků elipsometru pro standardní měření je znázorněno na obrázku 12.

První částí je zdroj monochromatického světla, nejčastěji laser. Vyzařované světlo prochází kolimátorem, kde dochází ke zúžení svazku světla. Po průchodu polarizátorem dojde k lineární polarizaci a světlo dopadá na povrch vzorku. Tenká vrstva na povrchu vzorku je schopná polarizační rovinu změnit a odražené světlo je elipticky polarizované, což je vyhodnoceno analyzátozem. Intenzita odraženého světla je monitorována detektorem [2,16].



Obr. 1.14: Optická konfigurace spektrofotometru [3]

V praxi používané spektroskopické elipsometry můžeme rozdělit do dvou kategorií: přístroje, které používají rotační optické prvky a přístroje, které používají fotoelastický modulátor. Nejčastěji jsou používány elipsometry s rotačním analyzátozem (RAE), elipsometry s rotačním analyzátozem v konfiguraci s kompenzátozem (RCE) a fázově modulované elipsometry (PME) [16].

1.5.2 Infračervená spektroskopie

Infračervená (IR) spektroskopie je jednou z nejvýznamnějších analytických technik pro objasnění chemické struktury a chemickou analýzu organických i anorganických sloučenin. Jednou z velkých výhod infračervené spektroskopie je její rychlost a možnost studovat v podstatě jakýkoliv vzorek v jakémkoli stavu. Může jít o kapaliny, roztoky, pasty, prášky, filmy, vlákna, plyny, jen je třeba uvážit vhodné odebrání vzorku. Obvykle je tato metoda nedestruktivní a manipulace se vzorky je velice jednoduchá. Infračervená spektroskopie je vhodná ke kvalitativní analýze, jelikož různé materiály mají jedinečnou kombinaci atomů a žádné dvě sloučeniny tak neprodukují přesně stejná infračervená spektra. Rovněž je vynikajícím nástrojem pro kvantitativní analýzu, protože plocha absorpčního pásu ve spektru je přímým údajem o množství přítomného materiálu [19,20,21].

1.5.2.1 Princip infračervené spektroskopie

Podstatou IR spektroskopie je interakce elektromagnetického záření v IR oblasti spektra se studovaným vzorkem. IR oblast označuje elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78-1000 μm . IR záření se dělí na tři části: blízké (0,76-5 μm), střední (5-30 μm) a vzdálené (30-1000 μm). V analytické chemii je nejvíce využívána střední oblast IR záření [26].

Při průchodu infračerveného záření vzorkem dochází k absorpci, která způsobuje přechody mezi vibračními hladinami molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. To se projeví změnou amplitudy vibrace nebo rychlosti rotace molekuly. Měřením získáme infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti transmitance nebo absorbance na vlnové délce, popř. vlnočtu. Vlnočť vyjadřuje počet vlnových délek, který odpovídá jednotce délky, vyjadřuje se v jednotce cm^{-1} . Absorbance je vyjádřena rovnicí 1.13 a transmitance neboli propustnost je pak vyjádřena rovnicí 1.14 [20,22,23].

$$A = -\log T = \log\left(\frac{I_0}{I}\right), \quad (1.3)$$

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (1.4)$$

kde T je transmitance, A je absorbance, I_0 je intenzita záření vycházejícího ze zdroje, a I je intenzita záření prošlého vzorkem.

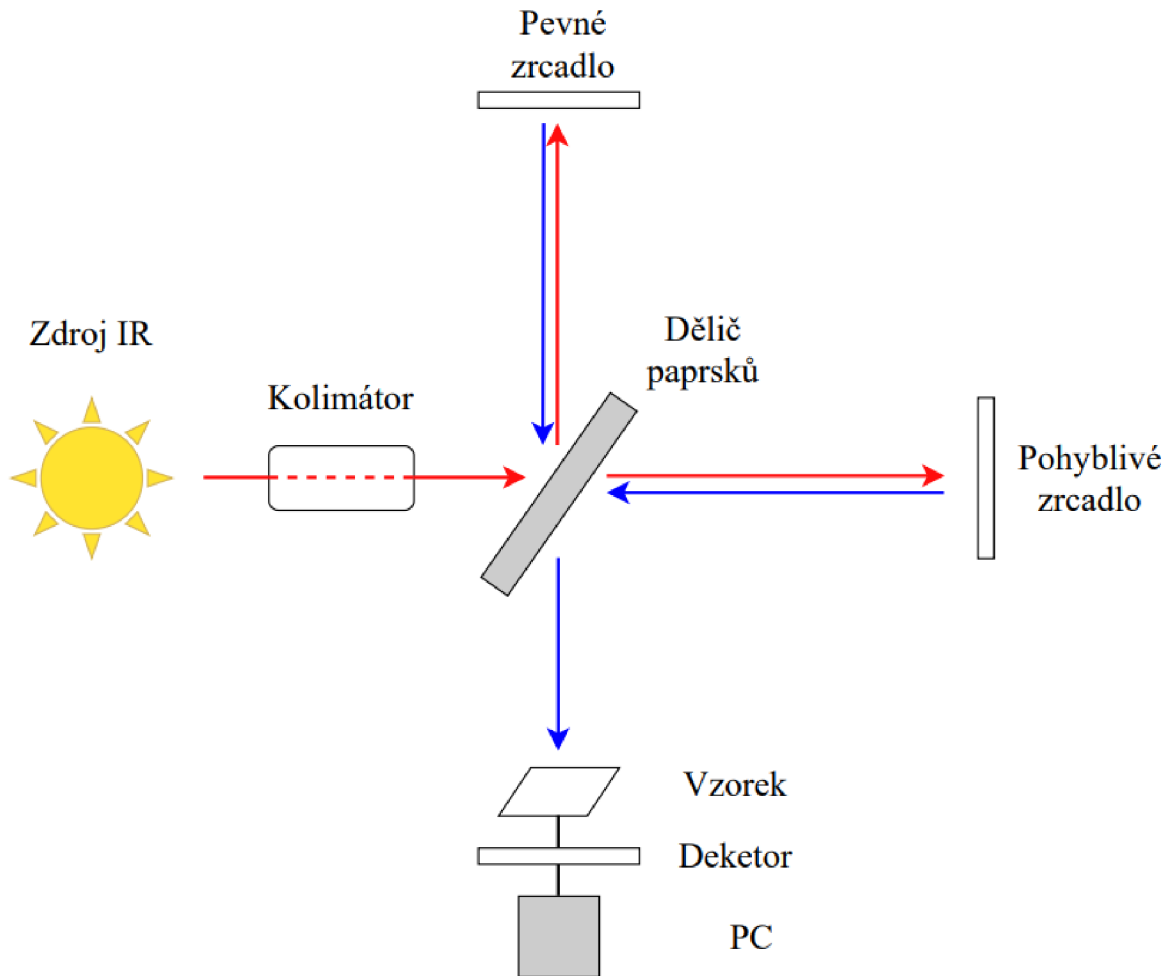
1.5.2.2 Infračervené spektrometry

IR spektrometry jsou k dispozici od 40. let 20. století. Tehdy se jednalo o disperzní spektrometry pracující na základě rozkladu světla prostřednictvím optického hranolu či mřížky. Použití těchto spektrometrů vylučovalo analýzu silně absorbujících matric [25].

Tento problém byl vyřešen v 80. letech 20. století zavedením spektrometrů s Fourierovou transformací (FTIR). Jedná se o přístroje pracující na principu interference záření, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Interferogram je pak prostřednictvím Fourierovy transformace převeden na klasický spektrální záznam [24,25].

Spektrometry s Fourierovou transformací mají několik výhod oproti disperzním spektrometrům. První výhodou je Fellgettova neboli multiplexová, která je dána tím, že celé spektrum vlnových délek je měřeno během jedné periody pohybu zrcadla, což vede k značné úspoře času a zvýšení poměru signálu k šumu (SNR, Signal to Noise Ratio). Druhou výhodou je výhoda Jacquinotova, rovněž také výhoda světelnosti, kdy FTIR spektrometrem prochází celý svazek o vysoké intenzitě, což přispívá ke zvýšení citlivosti. Třetí výhodou je rychlost této metody. Zrcadlo se může pohybovat velice rychle na krátké vzdálenosti a společně s prvními dvěma výhodami umožňuje získat spektra v řádu milisekund [19,26].

Na obrázku 1.15 je schematicky znázorněn FTIR spektrometr. Zdroj emituje IR záření, jenž prochází kolimátorem, který zužuje procházející svazek. Paprsek dopadá na dělič paprsků, kde je rozdělen na dva optické paprsky. Jeden paprsek se odráží od plochého nepohyblivého zrcadla a další paprsek se odráží od plochého zrcadla, které se pohybuje na krátkou vzdálenost (obvykle několik milimetrů). Na děliči paprsků jsou odražené paprsky zkombinovány a dochází k interferenci. Vzorek absorbuje pro něho specifické energie a prošlý paprsek dopadá na detektor, kde dochází k vyhodnocení. Interferogram je počítačem převeden na spektrální záznam [21,23].



Obr. 1.15: Schematické uspořádání FTIR spektrofotometru

1.5.3 Nanoindentační test

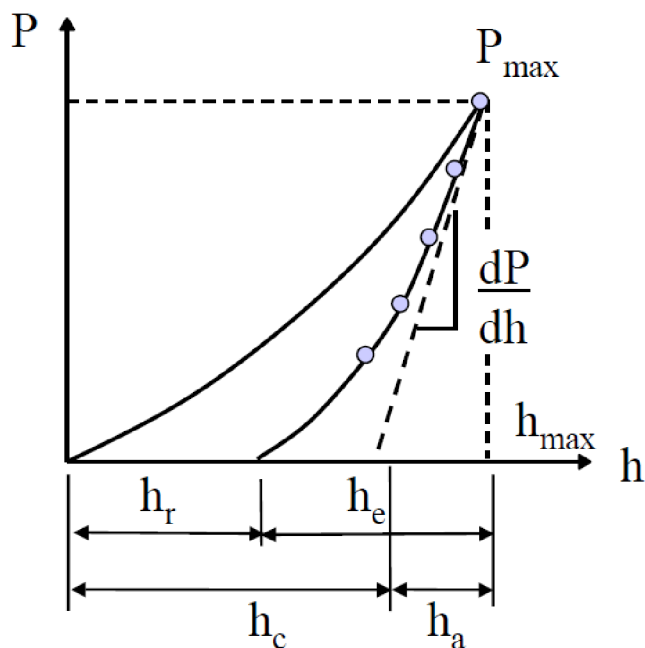
Nanoindentační testy jsou standardními technikami pro vyhodnocování lokálních mechanických vlastností tenkých vrstev. Tyto testy umožňují analýzu povrchových mechanických vlastností materiálů.

Během testu je indentor (sonda) vtlačován do vrstvy (zatěžování), po dosažení zvolené maximální síly dochází následně k tzv. odtěžování, kdy se snižuje působící síla a indentor se postupně dostane nad povrch vrstvy. Jako indentor je nejčastěji používán diamantový hrot Berkovich (třístranná pyramida). Měřením získáme indentační křivku (obr. 1.16), kde na ose x je vynesena hloubka vtisku indentoru do vzorku a na ose y je vynesena působící síla. Analýza indentačních charakteristik se většinou provádí metodou Olivera a Pharra [28]

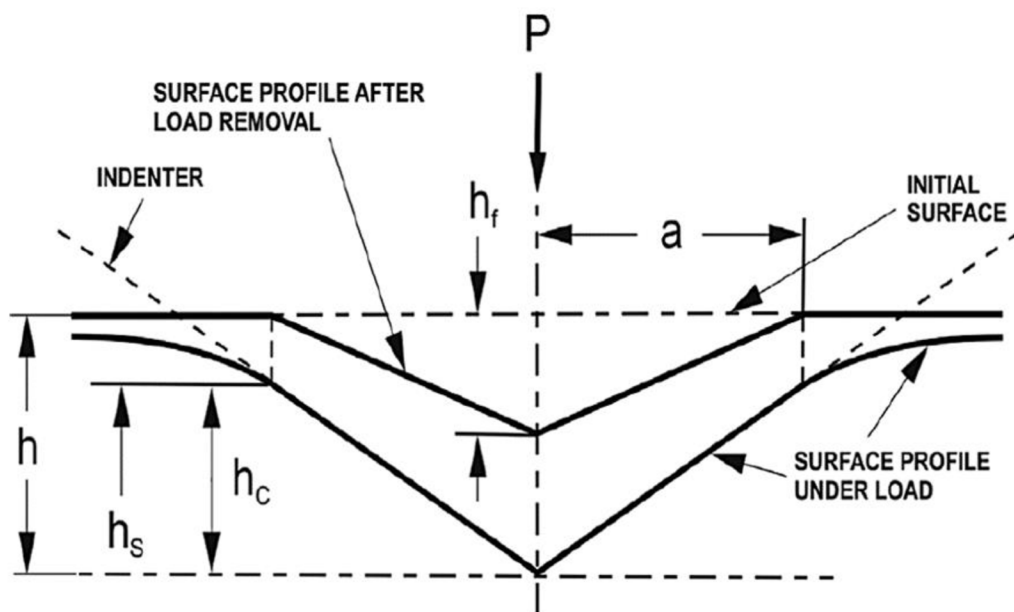
Z obrázku 14 je zřejmé, že se zvyšující se působící silou indentor proniká hlouběji, až dosáhne maximální hloubky h_{max} . Poté následuje odtěžování, kdy se hrot navrácí do výchozí pozice.

Na obrázku 1.17 je schematicky znázorněn vtisk indentoru do elasticko-plastického materiálu. Písmeno h značí celkovou hloubku průniku indentoru do vrstvy, h_s značí hloubku

deformace povrchu vrstvy, h_r značí hloubku plastické deformace po odstranění působící síly a h_c značí kontaktní hloubku.



Obr. 1.16: Schematické znázornění indentační křivky elasticko-plastického materiálu [29]



Obr. 1.17: Schématické znázornění vtisku indentoru [28]

Během vtlačování indentoru do vrstvy dochází k její deformaci a v kontaktu s indentorem je pouze určitá část vrstvy. Průmět kontaktní plochy tedy nemůže být počítán z celkové hloubky h , ale musí být počítán z kontaktní hloubky h_c (rovnice 1.15).

$$A_{proj}(h_c) = 24,5h_c^2 + \sum_{i=0}^7 C_i h_c^{1/2}, \quad (1.5)$$

kde první člen v rovnici platí pro dokonale ostrý hrot. V praxi nejsou hroty dokonale ostré a je nutná kalibrace, jejímž výsledkem jsou hodnoty dalších členů řady v rovnici 15 [29].

Z křivky odtěžování lze určit tuhost materiálu S (rovnice 1.16), což je směrnice tečny (dP/dh) ke křivce odtěžování v bodě P_{max} . Z tuhosti je pak možné vypočítat modul pružnosti materiálu vrstvy podle rovnice 17 a 18.

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (1.6)$$

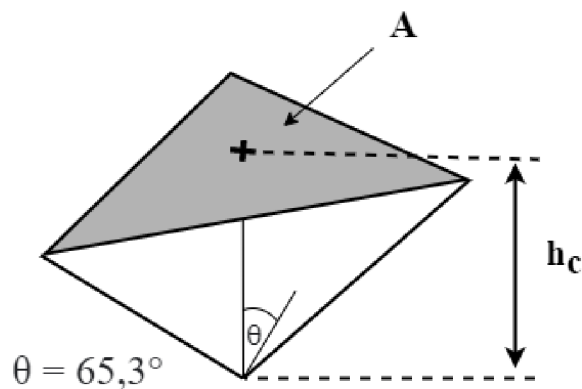
kde dP je změna působící síly a dh je změna hloubky.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\beta\sqrt{A_{proj}}} \quad (1.7)$$

kde S je tuhost, β je faktor upravující nesymetrický tvar indentoru. Pro indentor typu Berkovich $\beta = 1,034$ a pro sférický indentor $\beta = 1$. Dále A_{proj} je projekční plocha (obr. 1.18) a E_r je tzv. redukovaný modul pružnosti, který je nutné upravit a vzít v potaz také tuhost indentoru (rovnice 1.18) [28,29,30].

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (1.8)$$

kde E_r je vyjádřen rovnicí 1.17, E a ν je modul pružnosti a Poissonovo číslo materiálu vrstvy, E_i a ν_i je modul pružnosti a Poissonovo číslo materiálu indentoru. Pro diamantové indentory je hodnota modulu E_i rovna 1141 GPa s Poissonovým číslem 0,07 [31].



Obr. 1.18: Schematické vyznačení projekční plochy A_{proj} hrotu Berkovichova indentoru [28]

Kromě modulu pružnosti lze metodou Olivera a Pharra stanovit i tvrdost H (rovnice 1.19).

$$H = \frac{P_{max}}{A_{proj}}, \quad (1.9)$$

kde P_{max} je maximální působící síla a A_{proj} je projekční plocha.

Při nanoindentačních testech tenkých vrstev je měření ovlivněno podložkou (substrátem), na niž je vrstva nanášena. Bylo pozorováno, že vliv substrátu je zanedbatelný, pokud je hloubka proniknutí indenteru dosahuje hodnoty menší než 10 % tloušťky vrstvy [29], tzv. pravidlo 10 %. Vliv substrátu na stanovení mechanických vlastností vrstvy je možno eliminovat cyklickou nanoindentací [30].

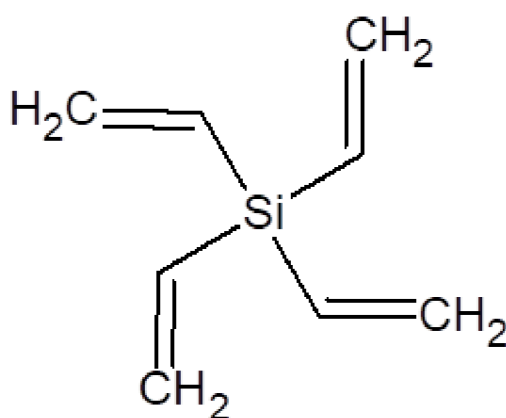
Nanoindentace může probíhat v kvazistatickém nebo cyklickém (dynamickém) režimu. Při kvazistatickém režimu dochází k postupnému zatěžování do maximální síly a následně k postupnému odtěžování. Tento režim je vhodný pro testování elasticko-plastických materiálů. Při cyklickém režimu je hrot zatěžován stanovenou silou a kmitá na určité rezonanční frekvenci. Tento režim se využívá především pro testování viskoelastických materiálů a tenkých vrstev [32].

2 Experimentální část

2.1 Použité materiály

Tenké vrstvy byly připravovány s využitím kapalného prekurzoru tetra vinylsilanu (TVS). Jde o reaktivní organosilan, který má typické vlastnosti nenasycených sloučenin a jež lze snadno polymerizovat. Struktura TVS je znázorněna na obrázku 2.1. TVS je dodáván společností Sigma-Aldrich s. r. o., s čistotou 97 %. Vlastnosti prekurzoru jsou uvedeny v tabulce 2.1.

Monomer je v aparatuře umístěný ve skleněné baňce. Baňka je chlazená na 15,0 °C v lázni termostatu, který umožňuje regulovat teplotu s odchylkou $\pm 0,1$ °C. Je totiž nutné udržovat stálou teplotu monomeru, abychom zajistili konstantní tlak nasycených par.



Obr. 2.1: Struktura prekurzoru tetra vinylsilanu

Tabulka 2.1: Vlastnosti tetra vinylsilanu

Molekulová hmotnost	136,270	g.mol ⁻¹
Hustota	0,800	g.cm ⁻³
Index lomu	1,461	
Bod varu	130–131	°C

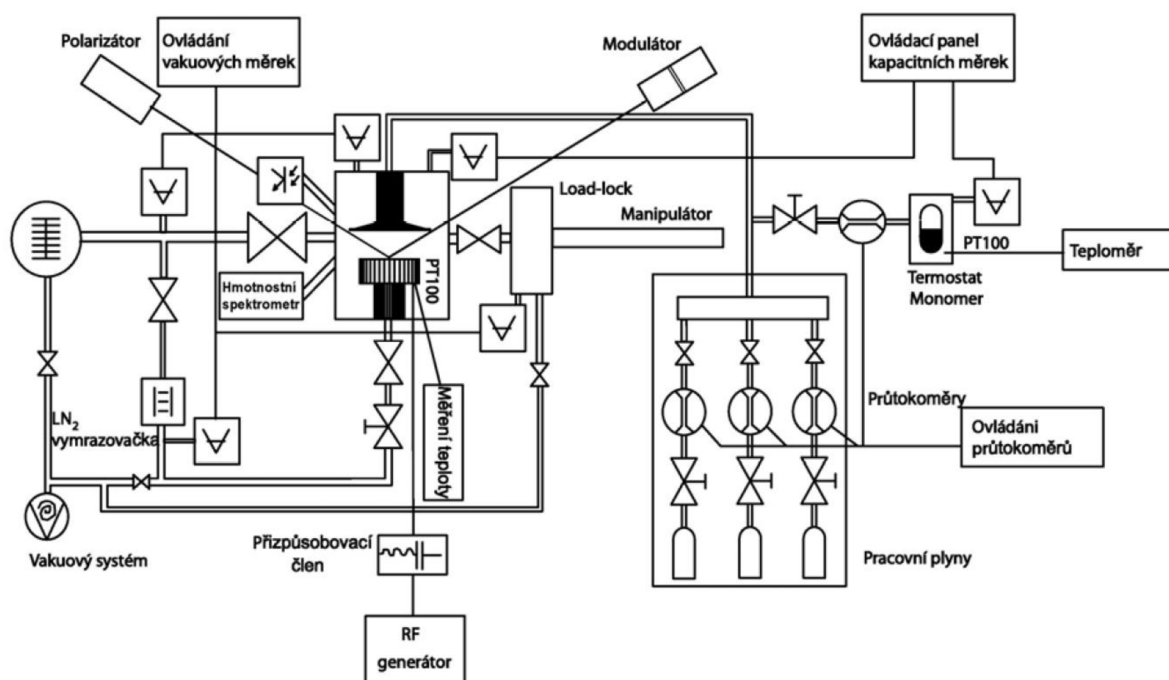
Společně s monomerem jsou přiváděny další pracovní plyny, argon a kyslík. Oba plyny jsou dodávány v ocelových lahvích společností Linde Technoplyn a.s. Využívá se argon s čistotou 5.0, který slouží k předúpravě křemíkového substrátu, k proplachování depoziční komory a současně jako ochranná atmosféra při vyhasínání volných radikálů. Kyslík je dodáván s čistotou 4.5 a využívá se především pro depozici ve směsi s monomerem v různém poměru.

Jako substrát byl v rámci této práce použit oboustranně leštěný křemík ve formě tenkých destiček (Silicon Wafer) s krystalografickou orientací (1 0 0). Tento materiál je propustný pro IR záření a je dotovaný borem, jde tedy o extrinsický polovodič typu P. Substrát je dodáván společností ON Semiconductor Czech Republic, s. r. o. Křemíkové wafery jsou před použitím čištěny ultrazvukem v roztoku ethanolu a skladovány v exikátoru, aby se zamezilo přístupu vzdušné vlhkosti.

2.2 Depoziční aparatura

Příprava tenkých vrstev byla realizována v depoziční aparatuře A3 s kapacitně vázaným plazmatem. Aparatura dosahuje mezních tlaků v řádu 10^{-6} Pa a je konstruována pro přípravu tenkých vrstev metodou PECVD. Schéma depoziční aparatury A3 je zachyceno na obrázku 2.2.

Veškeré vakuové části jsou z nerezové oceli. Hlavní částí je cylindrický reaktor o rozměrech 25 cm (průměr) \times 25 cm (výška), kde se nachází dvě paralelní elektrody z OFHC (Oxygen Free High Conductivity) mědi. Horní elektroda, tzv. sprcha, je uzemněná a jejím prostřednictvím jsou přiváděny reakční plyny do depoziční komory. Spodní elektroda je otočná, tzv. pracovní a přivádí se na ní radiofrekvenční výkon o frekvenci 13,56 MHz. Na pracovní elektrodu se umísťují vzorky, které jsou upevňovány do tzv. lodiček. Vzorky se do reaktoru umísťují pomocí magnetického manipulátoru, a to přes boční (tzv. load-lock) komoru, která umožňuje udržovat v hlavní komoře základní tlak. K depoziční aparatuře jsou připojeny in situ spektroskopický elipsometr a hmotnostní spektrometr.



Obr. 2.2: Schéma depoziční aparatury A3 [33]

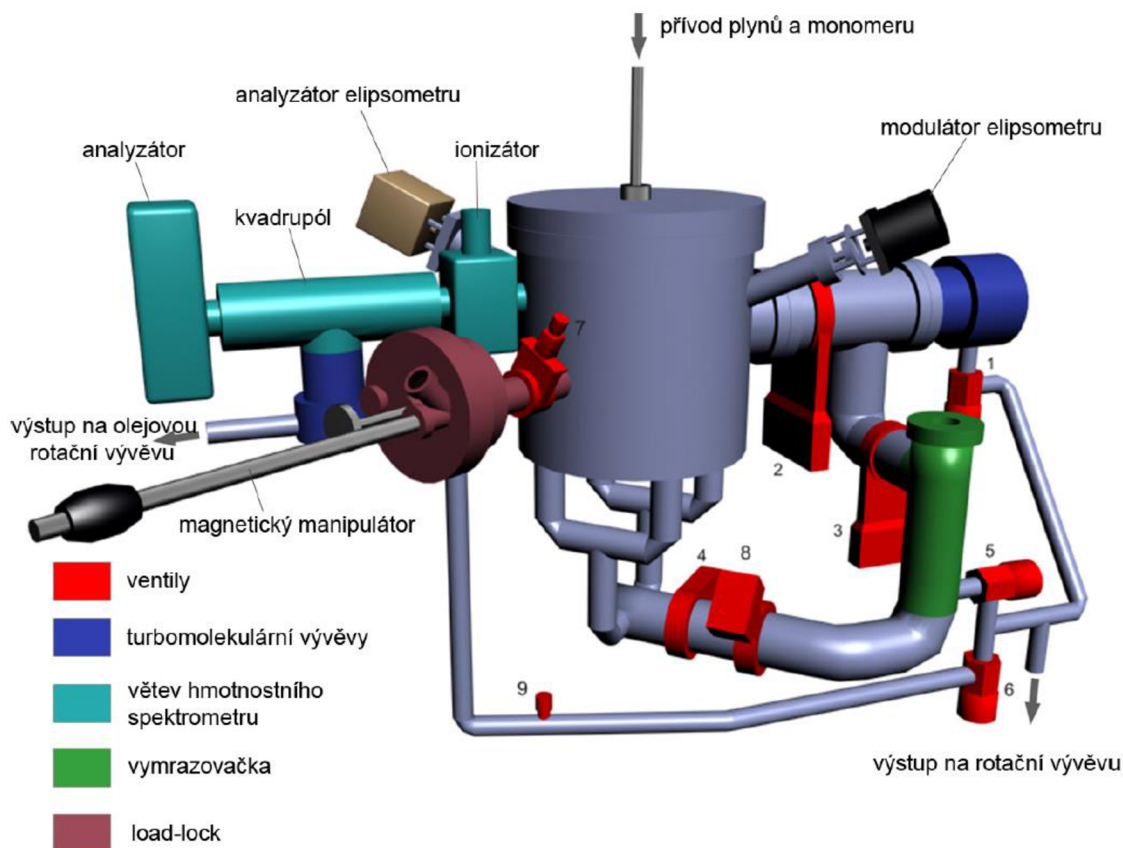
2.2.1 Čerpací systém

Čerpání aparatury je zajištěno pomocí několika vakuových vývěv. Čerpány jsou reaktor a sekce hmotnostního spektrometru.

V případě reaktoru je nízké vakuum, tzv. fore vakuum (10^1 Pa), zajištěno šnekovou vývěvou a vysoké vakuum (10^{-6} Pa) turbomolekulární vývěvou, chlazenou vodním okruhem. U sekce hmotnostního spektrometru je to podobné, tedy „fore“ vakuum je realizováno šnekovou vývěvou, která je připojena na menší turbomolekulární vývěvu.

2.2.2 Ventily a vakuové měrky

Rozmístění ventilů v aparatuře můžeme vidět na obrázku 2.3. Všechny ventily s výjimkou ventilu č. 7 jsou ovládány elektropneumaticky. Lze je tedy ovládat přepínači na panelu ventilů nebo pomocí programu A3 Kontroler. Pouze ventil č.7, který odděluje reaktor od load-lock komory, je ovládán manuálně. Stav ventilů lze pozorovat na panelu přepínačů i v A3 Kontroleru. Červená barva signalizuje zavřený ventil a zelená barva pak otevřený ventil. Je-li přepínač v poloze „I“, pak je ventil otevřený, v poloze „0“ je uzavřený a v poloze „II“ lze ventily ovládat prostřednictvím programu A3 Kontroler.



Obr. 2.3: 3D model aparatury A3 [33]

V depoziční aparatuře je rozmístěno celkem 8 měrek vakua. Vzhledem k tomu, že vakuum v aparatuře dosahuje vysokých hodnot, je zapotřebí měřit tlak ve velkém rozsahu. Z toho důvodu jsou použity různé typy měrek. Měrka č.2 (TPR 261) je kompaktní Pirani měrka s měřicím rozsahem 5×10^{-2} – 10^5 Pa. Tato měrka využívá ke stanovení hodnot tepelnou vodivost plynu. Měrka č. 6 (IKR 261) je kompaktní měrka se studenou katodou (tzv. Penning). Její měřicí rozsah je 2×10^{-7} – 1 Pa. Tato měrka detekuje tlak na základě ionizace molekul plynu. Měrky č. 1, 3, 4 a 5 jsou typu PKR 251 s velkým měřicím rozsahem 5×10^{-7} – 10^5 Pa. Tyto měrky v sobě kombinují typy měrek Pirani a Penning. Hodnoty stanovené měrkami nejsou absolutní, každá měrka musí být kalibrována. Zmíněné měrky slouží pouze k orientačnímu stanovení tlaku, pro přesná měření se používá měrka kapacitní.

2.2.3 Dávkování plynů

Argon, kyslík i monomer jsou přiváděny společným potrubím do horní elektrody reaktoru (sprchy). Dávkování zajišťují průtokoměry společnosti Bronkhorst, které regulují průtok elektromagnetickým ventilem a na základě tepelné kapacity plynu měří jeho hmotnostní průtok. Průtokoměry je nutné kalibrovat na konkrétní plyn, protože mají různou tepelnou kapacitu. Průtok plynů je řízen ovládacím programem A3 Kontroler.

2.2.4 Ovládání aparatury pomocí softwaru A3 Kontroler

Prostřednictvím softwaru A3 Kontroler lze regulovat průtoky pracovních plynů, přiváděný výkon, přepínání mezi kontinuálním (RF výkon) a pulzním režimem (efektivní výkon), měnit hodnoty střídny v pulzním režimu, ovládat teplotní stabilizaci spodní elektrody, otevírat, škrtit a zavírat ventily a také sledovat procesní tlaky v jednotlivých částech aparatury.

Ovládání tohoto softwaru je velmi snadné, hodnoty se mění dvojklikem myši. V sekci „Informace“ nalezneme parametry výboje, v sekci „Interní pulzy“ nastavujeme T_{ON} a T_{OFF} periodu v milisekundách, v sekci „Záznam dat“ můžeme zaznamenat měřené veličiny a v sekci „Omezení čerpací rychlosti“ se provádí škrcení v depoziční větvi reaktoru pomocí škrtícího ventilu č. 8.

V sekci „Výkon“ je uveden údaj o „tzv. self-biasu“ (U_{SB}), což je záporná hodnota stejnosměrného předpětí na napájené elektrodě. Self-bias vzniká jako důsledek rozdílné rychlosti elektronů a iontů v plazmatu. Připojíme-li elektrody umístěné v plazmě k RF zdroji tak kladně nabitá elektroda odebírá více elektronového proudu než záporně nabitá elektroda iontového proudu. Na kladně nabité elektrodě se začnou hromadit elektrony a začíná se tak nabíjet záporně. Nabíjení pokračuje a zvětšuje se tak rychlost kladně nabitých iontů, které bombardují napájenou elektrodu [2].

2.3 Průběh depozice

Křemíkové substráty se umísťují do tzv. lodiček, které jsou vyrobeny z OFHC mědi. Lodičky se vloží do zavzdušněné load-lock komory, která se poté evakuuje. Z load-lock komory jsou lodičky se vzorky přesunuty pomocí magnetického manipulátoru na spodní elektrodu reaktoru. Reaktor je poté vyčerpán na základní tlak 3×10^{-5} Pa a s pomocí hmotnostního spektrometru je zkontrolováno množství reziduálních plynů.

Dále je třeba odpustit páry monomeru v zásobní nádobce, tak aby tlak par byl alespoň 530 Pa. Teplota pro chlazení monomeru je nastavena na 15,0 °C.

Do reakční komory se nejprve přivádí argon, jehož průtok je nastaven na hodnotu 10 sccm. Argonové plazma je spuštěno při výkonu 5 W v kontinuálním režimu. Tímto způsobem se čistí a aktivuje povrch křemíkového substrátu. Tento proces necháme probíhat 10 minut. Poté je výboj ukončen, je uzavřen přívod argonu a reaktor je opět vyčerpán na základní vakuum o hodnotě 3×10^{-5} Pa.

V dalším kroku se nastaví průtok monomeru na hodnotu 3,8 sccm (29 sccm N_2) a pomocí škrcení motýlkovým ventilem se nastaví tlak na hodnotu 2,7 Pa. Je třeba vyčkat na ustálení tlaku. O dosažení nastavené hodnoty tlaku se postará A3 Kontroler. Zapálí se výboj a nechá se ustálit procesní tlak. Asi 1 mm nad spodní elektrodou je nainstalovaná pohyblivá clona. Ta je

po ustálení plazmatu odstraněna, čímž začíná samotná depozice tenké vrstvy. Růst tenké vrstvy lze během depozice kontrolovat pomocí elipsometru. Po skončení depozice je vypnut výboj, přerušen průtok monomeru a je nastaven průtok argonu na 10 sccm. Argon se ponechá proudit komorou, aby odstranil zbytky monomeru, a působí také jako ochranná atmosféra při vyhasínání radikálů. Poté jsou vzorky proměřeny pomocí spektroskopické elipsometrie a ponechají se v reakční komoře do druhého dne, aby se zabránilo jejich modifikaci vlivem vnějšího prostředí. Po vyjmutí přes boční komoru jsou vzorky umístěny v exsikátoru.

2.4 Spektroskopická elipsometrie

Spektroskopická měření pomocí elipsometru byla provedena in situ. Hlavní předností tohoto způsobu měření je, že lze sledovat kinetiku růstu vrstvy v reálném čase a měřit optické vlastnosti již během depozice.

2.4.1 Elipsometr UVISEL

Jde o fázově modulovaný elipsometr, jehož části jsou osazené přímo na reakční komoře a měření tedy probíhá in situ. Umístění na reakční komoře je vyznačené na obr. 19. Elipsometr se skládá z xenonové lampy s výkonem 75 W, analyzátoru, modulátoru, multikanálového spektrografu s monochromátorem řízeného počítačem.

Xenonová lampa vyzáří paprsek, který vstupuje do hlavy analyzátoru. Analyzátor paprsek pomocí polarizačních čoček fokusuje, tak aby dopadal na vzorek. Pomocí clony umístěné v analyzátoru můžeme regulovat průřez paprsku (většinou ve střední poloze). Světlo se na povrchu vzorku odráží a postupuje do hlavy modulátoru. Dále je světlo fokusováno do optického vlákna, které signál přenáší do spektrometru FUV 200 monochromátor. Tento spektrometr analyzuje výsledný signál v rozmezí 190–830 nm a informaci předává softwaru DeltaPsi 2.

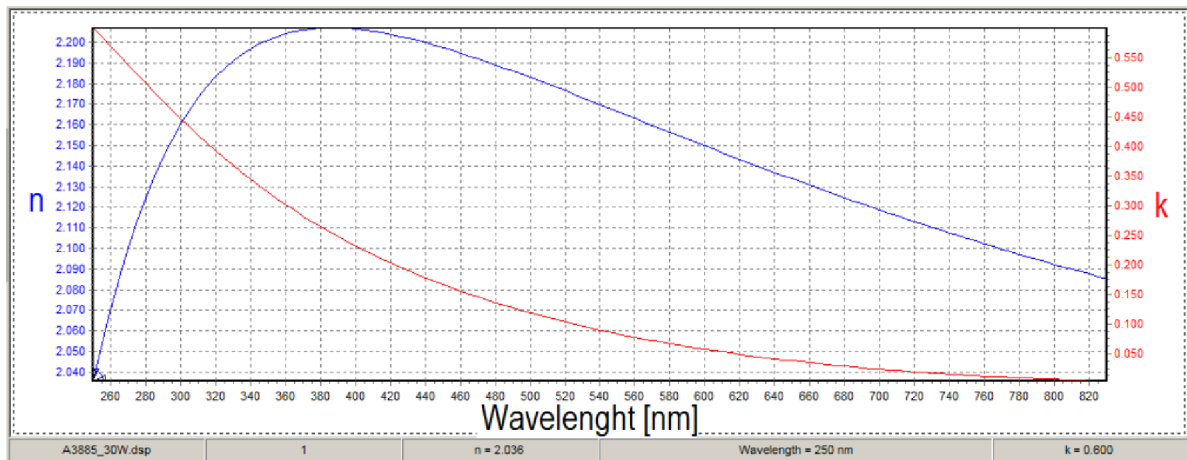
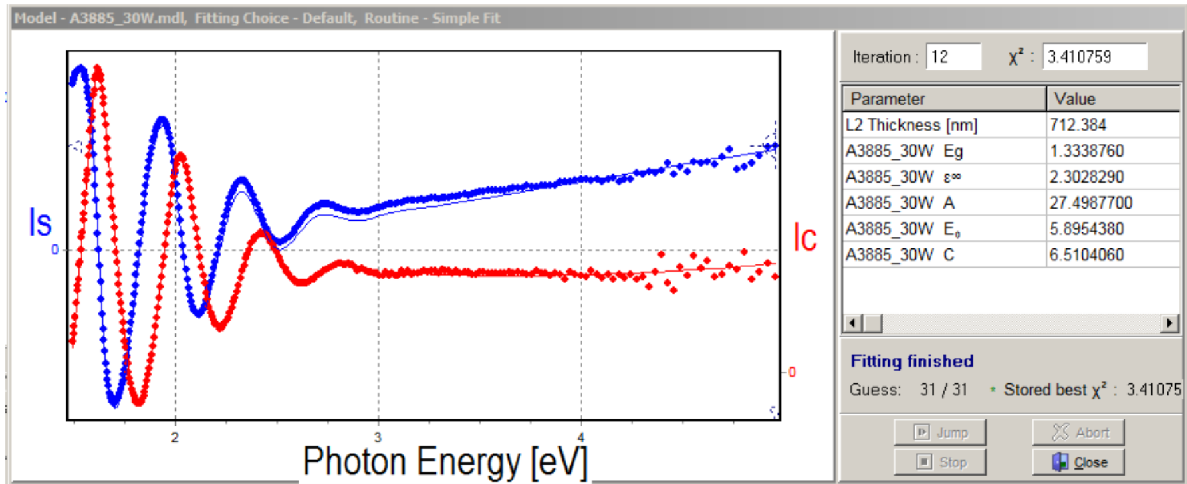
2.4.2 Měření a vyhodnocování pomocí softwaru DeltaPsi 2

Software DeltaPsi 2 zpracovává a vyhodnocuje naměřené hodnoty. Nejprve je třeba nastavit parametry: úhel dopadu paprsku je nastaven na hodnotu $70^{\circ}30'$, dále se volí jednotky, volba odečtu pozadí, ochrana před UV zářením, integrační doba, měřený vlnový rozsah (190–830 nm), mód měření a další.

Před samotným měřením byla provedena kalibrace intenzity odraženého světla a kalibrace nulové pozice analyzátoru a modulátoru s pomocí DeltaPsi 2. Měření lze provádět ve spektroskopickém režimu nebo v Multiwavelength módu. Nejčastěji používané je spektroskopické měření ve vybrané oblasti vlnových délek. Obvykle je měřeno celé spektrum od 190–830 nm. Výhodou Multiwavelength módu je, že umožňuje získávat kvalitní spektra ve velmi krátkém čase na celkem 64 vlnových délkách.

Pro vyhodnocení naměřených dat musí být nejprve vytvořen optický model reálné struktury měřeného vzorku, včetně přiřazení optických vlastností substrátu. Pro materiálové parametry se většinou využívají data z knihovny softwaru DeltaPsi 2. S ohledem na amorfni strukturu plazmových polymerů byla využita Taucova-Lorentzova parametrizace, která je vhodná právě pro amorfni dielektrické materiály. DeltaPsi 2 potom optimalizuje simulovaná data tak, aby co nejlépe odpovídala naměřeným hodnotám (curve fitting). Na obr. 20 jsou znázorněny naměřené

body odpovídající intenzitě I_s (modrá kolečka) a I_c (červená kolečka) a nasimulované distribuce v odpovídající barvě. Vedle grafu je okno s nařizovanými parametry a míra odchylky mezi experimentálními a simulovanými daty χ^2 (obr. 2.4). Na základě tohoto modelu software vypočítá tzv. Taucovy-Lorentzovy parametry, které jsou využity k vykreslení disperzních křivek indexu lomu a extinkčního koeficientu na obr. 2.5.



2.5 Infračervená spektroskopie

Měření bylo realizováno pomocí přístroje Vertex 80v (obr. 2.6), což je výkonný vakuový infračervený spektrometr vyrobený společností Bruker Optics. V softwaru IRBAS 2a bylo poté provedeno vyhodnocení naměřených výsledků.

2.5.1 Spektroskop Vertex 80v

Spektrometr Vertex 80v je ovládán pomocí softwaru OPUS 7. Zařízení disponuje interferometrem UltraScan™, který zajišťuje maximální spektrální rozlišení. Spektrometr je tak schopný pokrýt celý spektrální rozsah od daleké až po blízkou IČ oblast, viditelné světlo i UV záření. Spektroskop poskytuje také technologii detektoru DigiTech™, která zajišťuje co nejnižší hladinu šumu. Terahertzové rozšíření VeraTera rozšiřuje spektrální rozsah spektrometru a umožňuje měřit až do vlnočtů 3 cm^{-1} se spektrálním rozlišením více než $0,0007 \text{ cm}^{-1}$. Díky vakuové optice dosahuje spektrometr maximální citlivosti, nehrozí totiž zkreslení vlivem vodní páry nebo CO_2 . Vakua se dosahuje prostřednictvím suché rotační vývěvy. Evakuuje se na základní tlak 10^1 Pa . Krokové snímání umožňuje sledovat časový vývoj velmi rychlých reprodukovatelných událostí (přechodů) až do rozmezí několika ns [35].



Obr. 2.6: Spektroskop Vertex 80v [35]

2.5.2 Měření a vyhodnocování pomocí softwaru IRBAS 2a

Pro získání výsledného spektra bylo nejprve třeba provést měření pozadí (bez vzorku). Z naměřeného signálu se Fourierovou transformací (FT) získá tzv. referenční spektrum $R(\nu)$. Po překontrolování kvality pozadí byl měřen substrát s nadeponovanou vrstvou, a díky tomu bylo získáno spektrum vzorku $S(\nu)$. Eliminací pozadí od změřeného spektra vzorku (rovnice 2.1) bylo získáno výsledné spektrum $T(\nu)$.

$$T(\nu) = \frac{S(\nu)}{R(\nu)} \quad (2.1)$$

Spektra byla zpracovávána v softwaru IRBAS a poté finálně v programu Origin. Software IRBAS (Infrared Baseline) je užitečný v tom, že umožňuje eliminovat interferenční efekt na tenké vrstvě.

Spektra získaná FTIR spektrometrem jsou spektra absorbance v závislosti na vlnočtu. Software IRBAS však vyžaduje pro vstupní data transmitanci, a proto bylo nutné naměřená spektra přepočítávána podle vztahu 2.2.

$$T = \frac{100}{10^A}, \quad (2.2)$$

kde T je transmitance uváděná v procentech a A je bezrozměrná absorbance.

Naměřená spektra byla importována ve formátu CSV a po načtení spektra samotného substrátu bylo spektrum s vrstvou očištěno o vliv substrátu. Výsledné spektrum ovlivněné interferenčním efektem bylo dále zpracováváno a interferenční efekt byl korigován. Před uložením bylo spektrum normalizováno na tloušťku 700 nm podle vztahu 2.3.

$$A_{norm}(v) = \frac{A_{spectrum}(v)}{d_b} \cdot 700, \quad (2.3)$$

kde A_{norm} je absorbance normalizovaného spektra v závislosti na vlnočtu, $A_{spectrum}(v)$ je absorbance spektra před normalizací a d_b je tloušťka vrstvy v nanometrech.

2.6 Nanoindentace

Pro stanovení mechanických vlastností připravených tenkých vrstev byl použit skenovací sondový mikroskop NTEGRA Prima/Aura se speciální nanoindentací hlavou TriboScope TS 75. Zařízení je ovládáno prostřednictvím obslužného softwaru TriboScan 8.0. Stanovení bylo prováděno v cyklickém režimu a k měření byl použit diamantový hrot Berkovich o poloměru zakřivení 50 nm. Maximální zatížení bylo nastaveno na hodnotu 10 mN.

2.6.1 TriboScope TS-75

TriboScope TS-75 americké firmy Hysitron Inc., je plně integrovaná nanoindentací hlava, která umožňuje výbornou charakterizaci mechanických vlastností v řádu nanoNewtonů. Oproti starším generacím nanoindentacích hlav má TriboScope TS 75 větší výkon a vyšší rychlost testování.

Hlava je složená z kapacitního 2D převodníku, který se skládá ze tří vodorovných desek sloužících jako elektrody (obrázek 2.7). Nosník je upevněn ve středu vnitřní desky. Tato deska je zavěšena na pružinách a umožňuje pohyb ve směru osy z (hrot proniká kolmo na povrch vzorku), ale také ve směru osy x , což umožňuje posun podél povrchu. Pomocí TriboScope TS-75 lze tedy provádět i vrypové zkoušky.



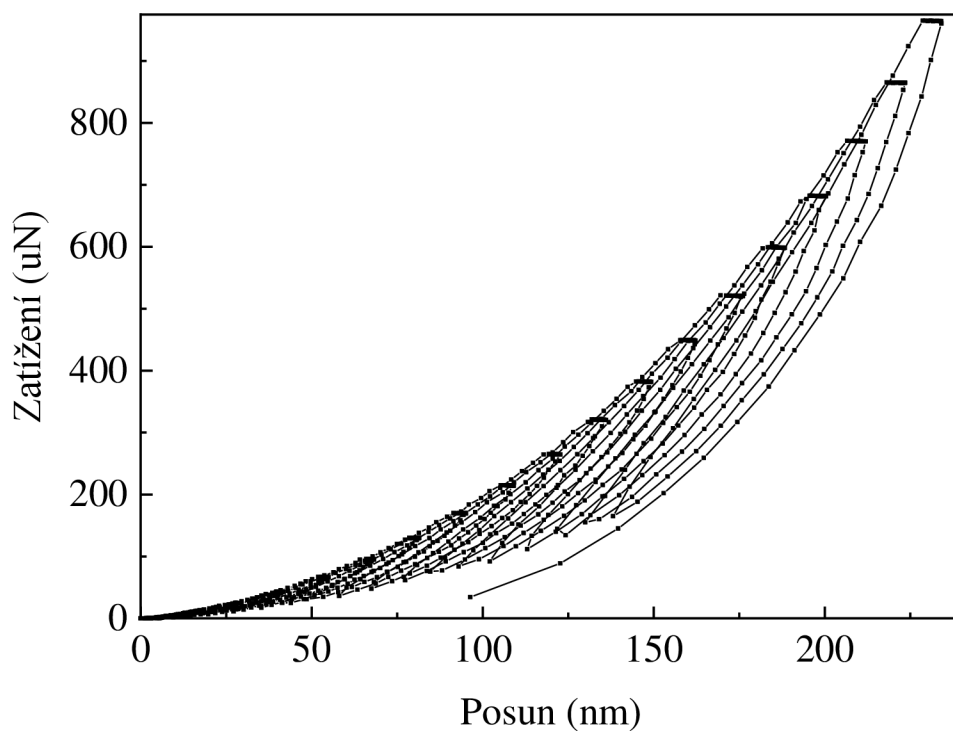
Obr. 2.7: 2D převodník nanoindentační hlavy TriboScope TS 75 [34]

2.6.2 Měření a vyhodnocování pomocí softwaru TriboScan

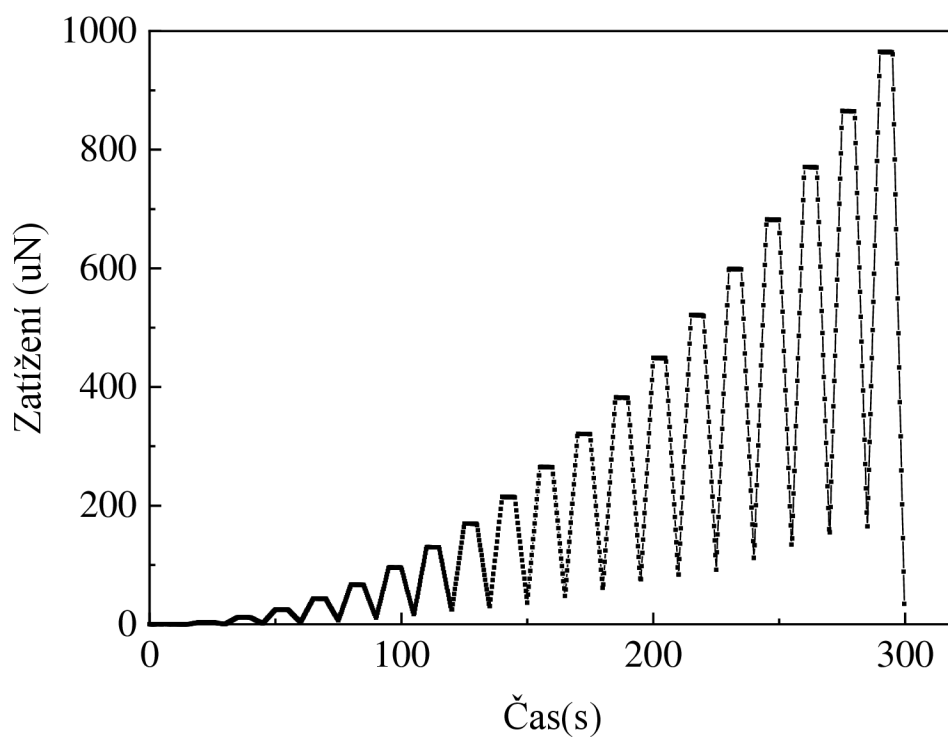
Pro měření je třeba nejprve nainstalovat indentační hrot. Dále je nutné provést kalibraci poddajnosti rámu, která spočívá v provedení vtisků do taveného křemene se zatížením v rozsahu 5-10 mN. Dále se provádí kalibrace kontaktní plochy hrotu od 100 μN do 10 mN a kalibrace převodníku v ose z v programu TriboScan. Poté je hrot přesunut na místo indentu a v softwaru TriboScan se nastaví hodnota maximální zátěžové síly (10 mN) zatěžovací funkce. Měření bylo prováděno v cyklickém režimu, které poskytuje informace o závislosti modulu pružnosti a tvrdosti na kontaktní hloubce. Měření byly získány indentační křivky, které byly analyzovány metodou Olivera a Pharra v softwaru TriboScan.

Na obrázku 2.8 je zobrazena závislost zatížení v čase během měření, tzv. zátěžová funkce. Podle průběhu této zátěžové funkce bylo provedeno měření. V každém zatěžovacím cyklu bylo aplikováno zatížení po dobu 5 s, následovala výdrž po dobu 5 s na maximálním zatížení a poté probíhalo po dobu 5 s odtěžování. Exponent zvýšení zatížení byl nastaven na hodnotu 2 a odtěžovací zlomek na hodnotu 0,800.

Výstupem nanoindentačního měření jsou indentační křivky neboli křivky zatížení-posuv (obr. 2.9). Posuv vyneseny na ose x představuje elasticko-plastickou deformaci způsobenou hrotem při daném zatížení. Tyto indentační křivky byly poté vyhodnoceny metodou Olivera a Pharra, jak je již popsáno v kapitole 2.5.3., čímž byl získán hloubkový profil modulu pružnosti. Střední hodnoty hloubkového profilu byly extrapolovány do nulové kontaktní hloubky, tedy k povrchu vrstvy, kde je vliv substrátu nulový.



Obr. 2.8: Zátěžová funkce provedené cyklické nanoindentace



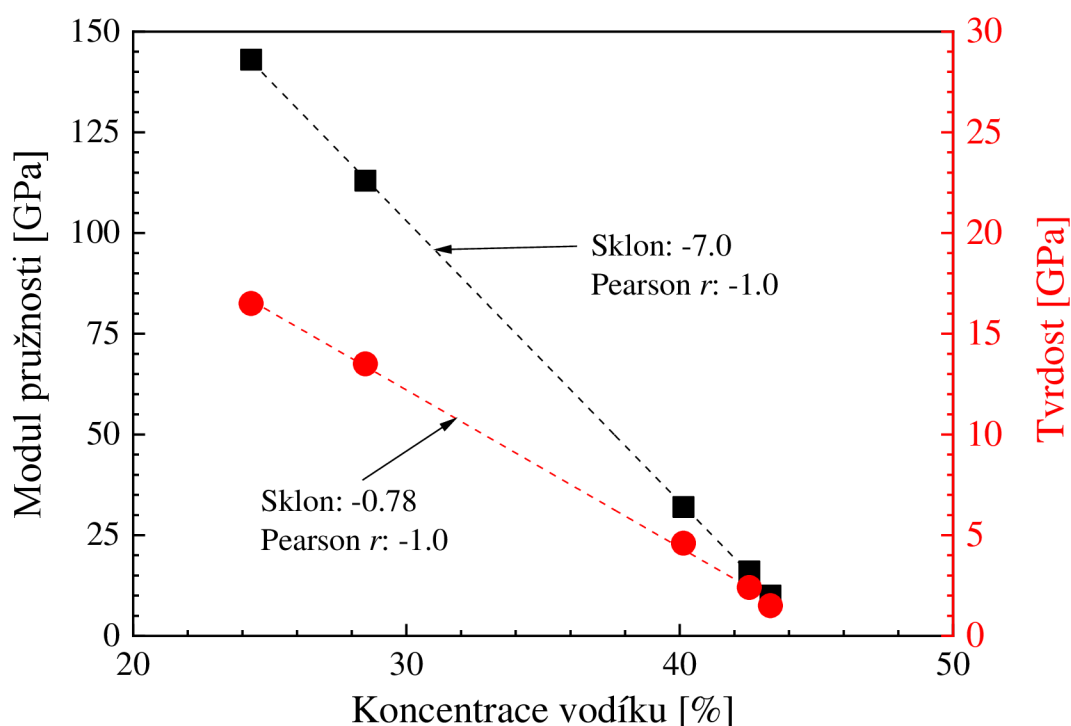
Obr. 2.9: Indentační křivky (graf zatížení-posuv)

3 Výsledky a diskuse

Cílem této práce bylo syntetizovat polymery s nízkou hustotou zesílení z prekurzoru tetra vinylsilanu a charakterizovat připravené vrstvy pomocí cyklické nanoindentace, spektroskopické elipsometrie a infračervené spektroskopie. Tato práce navazuje na disertační práce Martina Bráneckého [36] a Tomáše Plichty [37].

3.1 Mechanické vlastnosti vrstev

Z předchozích studií [32, 36, 37] již víme, že koncentrace atomů vodíku ve vrstvě je řídicím parametrem určujícím mechanické vlastnosti materiálu. Společně s nimi je tedy využita při charakterizaci úrovně zesílení. Vliv koncentrace atomů vodíku na mechanické vlastnosti je vyneseno v grafu na obr. 3.1, kde lze pozorovat negativní korelaci mezi mechanickými vlastnostmi a koncentrací vodíkových atomů.



Obr. 3.1: Grafické znázornění závislosti mechanických vlastností na koncentraci vodíku ve vrstvě [32]

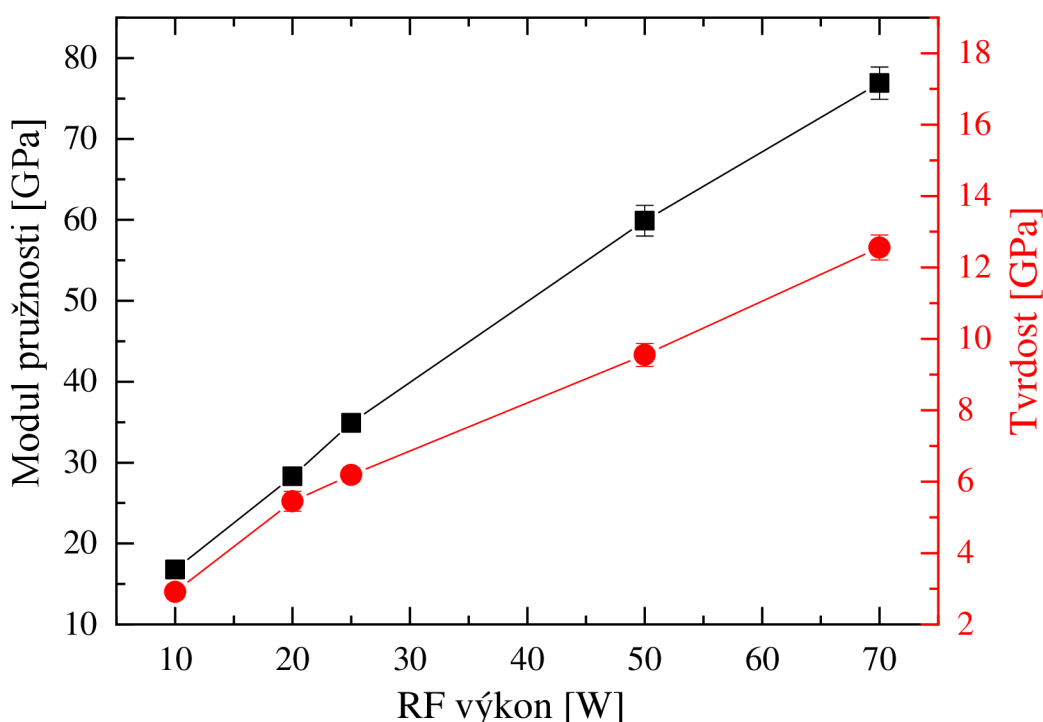
Literatura [37, 38] pojednává o vlivu efektivního výkonu (pulzní plazma) na koncentraci vodíku ve vrstvě, a tedy také na hustotu zesílení. Čím vyšší jsou hodnoty efektivního/RF výkonu, tím rozsáhlejší je fragmentace molekul na reaktivní částice a eliminace atomů vodíku z molekuly prekurzoru. Výsledkem narůstajícího výkonu je hustší síť materiálu tvořená především uhlíkovými atomy. V ní je větší podíl hybridizace sp^2 , jež má vliv na výsledné

vlastnosti sítě tenké vrstvy. Tyto poznatky byly již ověřeny v dřívější studii [32] měřením hustoty sítě metodami rentgenové odrazivosti – při výkonu v rozsahu 2–150 W došlo ke snížení modulu pružnosti z hodnoty 143 GPa na 10 GPa a ke snížení tvrdosti z 16,5 GPa na 1,5 GPa. V tomto případě došlo ke zvýšení hustoty z 1,5 na 1,9 g.cm⁻³.

Za účelem snížení hustoty sítě byly hledány depoziční podmínky, které by umožnily snížit stupeň fragmentace prekurzorové molekuly. Jednou z možností bylo při použití pulzního plazmatu zkracovat periodu pulzů. Při efektivním výkonu 2 W byla snižována perioda pulzů z 2,5 ms na 150 μs a bylo dosaženo modulu pružnosti na 7,6 GPa [38].

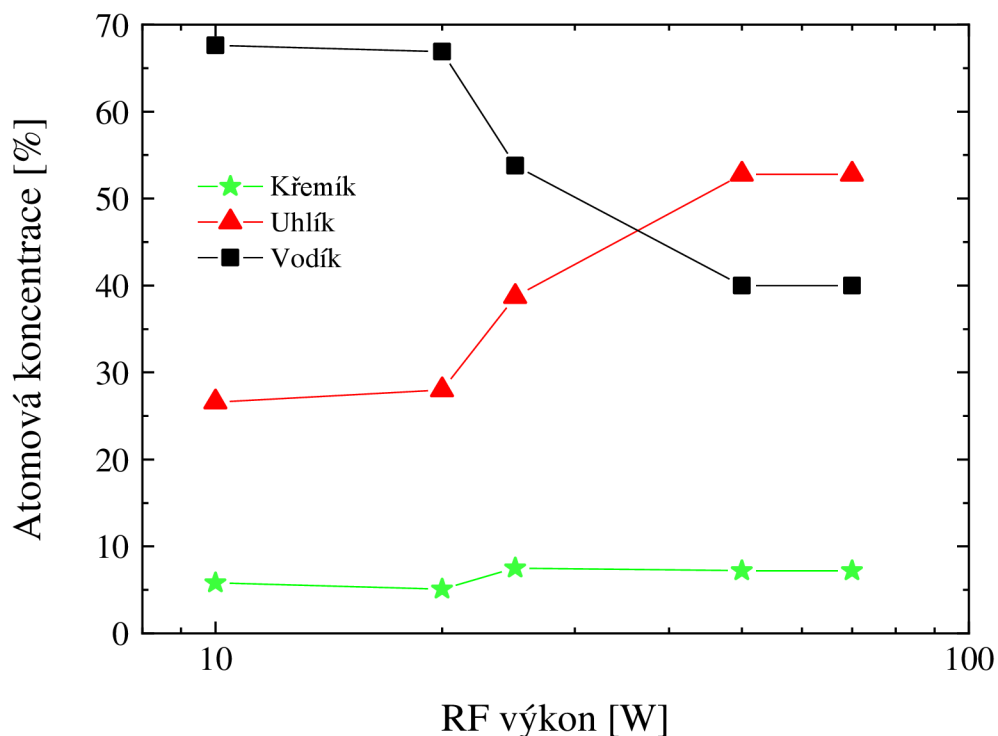
Rovněž byl zkoumán vliv procesního tlaku a průtoku. Zde bylo pozorováno, že vliv průtoku na mechanické vlastnosti není nijak výrazný. Při zvyšování procesního tlaku z hodnoty 2,7 Pa bylo dosahováno nižších hodnot mechanických vlastností – při tlaku 21,6 Pa bylo dosaženo u modulu pružnosti hodnoty 4,1 GPa [38]. Nicméně, při tomto tlaku již nebylo plazma stabilní a tyto podmínky neumožňovaly reprodukovatelnou přípravu tenkých vrstev. Proto byl hledán jiný způsob reprodukovatelné syntézy vrstev se sníženými mechanickými vlastnostmi.

Tentokrát bylo použito kontinuální plazma při výkonu 10 až 70 W. Byla pozorována pozitivní korelace mezi mechanickými vlastnostmi a RF výkonem, což dokumentuje graf na obr.3.2. Modul pružnosti klesl z hodnoty 76,9 GPa na 16,8 GPa a hodnota tvrdosti poklesla z 12,56 GPa na 2,91 GPa při snížení výkonu ze 70 W na 10 W. Další snížení RF výkonu neumožnilo zapálení plazmatu.



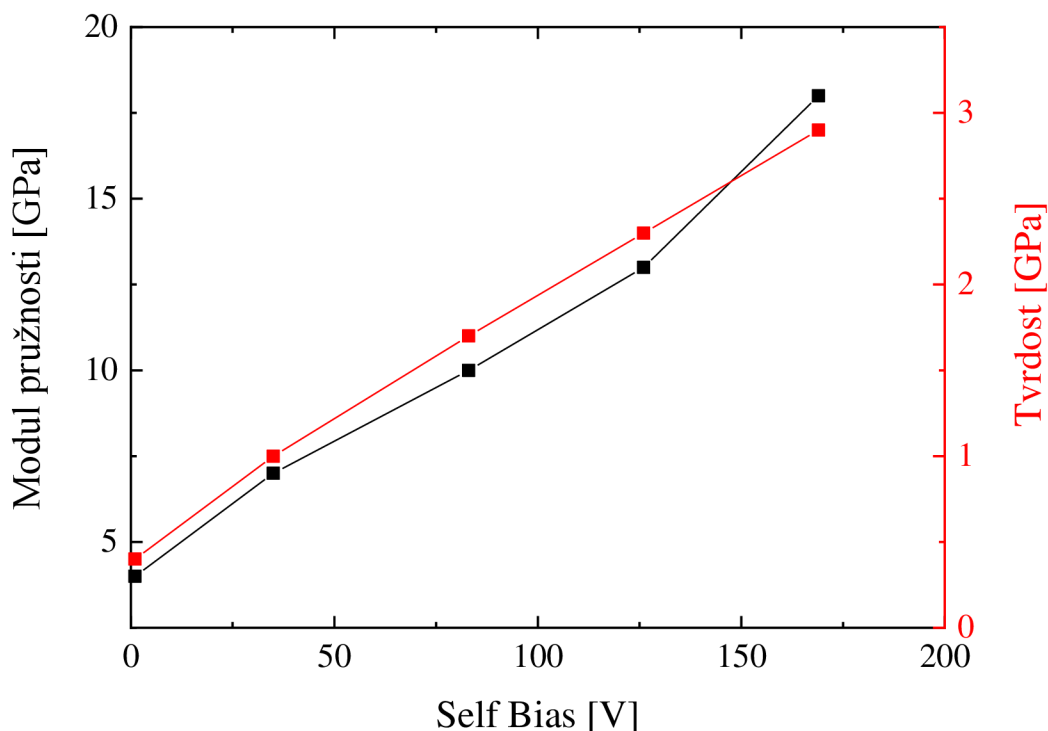
Obr. 3.2: Grafické znázornění vlivu RF výkonu na modul pružnosti a tvrdost vrstev [39]

Dle RBS spekter (Rutherfordův zpětný rozptyl [X]) se koncentrace atomů křemíku ve vzniklé vrstvě příliš nemění s narůstajícím RF výkonem (10–70 W), ale významně narůstá koncentrace atomů uhlíku na úkor koncentrace vodíkových atomů (obr. 3.3), které jsou po fragmentaci odstraněny čerpacím systémem ve formě molekulárního vodíku.



Obr. 3.3: Grafické znázornění závislosti chemického složení vrstev na RF výkonu

Následně byl studován vliv self-biasu na stabilitu plazmatu a mechanické vlastnosti připravených vrstev [32]. Bylo použito kontinuální plazma a počáteční výkon 10 W. Následně byly měněny parametry přizpůsobovacího členu, za účelem zvýšit RF výkon a tedy snížit hodnoty self-biasu. Po ustálení výboje, kdy byl procesní tlak konstantní, bylo možné deponovat vrstvy. V grafu na obr. 3.4 je zobrazena závislost mechanických vlastností na hodnotách self-biasu od 1 do 170 V. Lze pozorovat, že se snižujícím se self-biasem dochází i ke snížení hodnot mechanických vlastností. Snížením self-biasu na 1 V, bylo dosaženo modulu pružnosti 4 GPa a tvrdosti 0,4 GPa. Na základě předchozích analýz lze předpokládat, že snížení hodnot mechanických vlastností naznačuje nižší zesílení materiálu vrstev, což potvrzuje analýza RBS spekter, která stanovila pro materiál s modulem pružnosti 4 GPa hustotu $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$, tedy výrazně nižší hodnotu než výše uvedené rozpětí $1,5\text{--}1,9 \text{ g.cm}^{-3}$ odpovídající vrstvám s modulem pružnosti 10–143 GPa.



Obr. 3.4: Závislost mechanických vlastností vrstev na self-biasu [37]

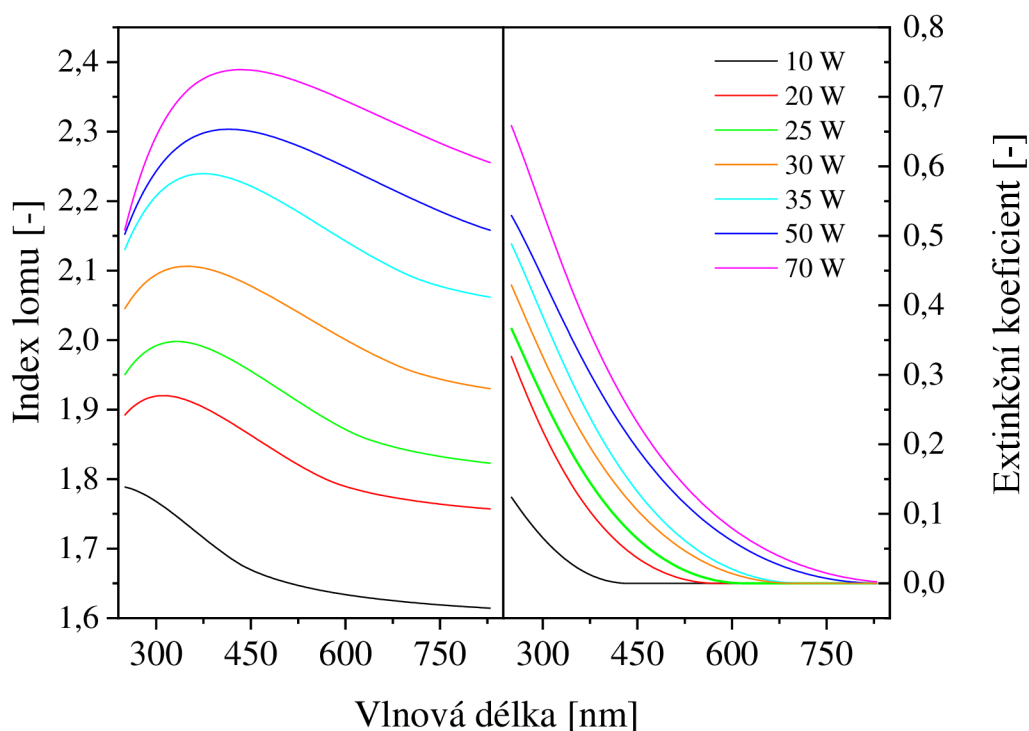
3.2 Optické vlastnosti vrstev

K charakterizaci optických vlastností připravených vrstev byla použita in situ spektroskopická elipsometrie. Měření tedy probíhalo ihned po depozici v reakční komoře ve vakuu, tudíž připravená vrstva nebyla kontaminována vnějším prostředím.

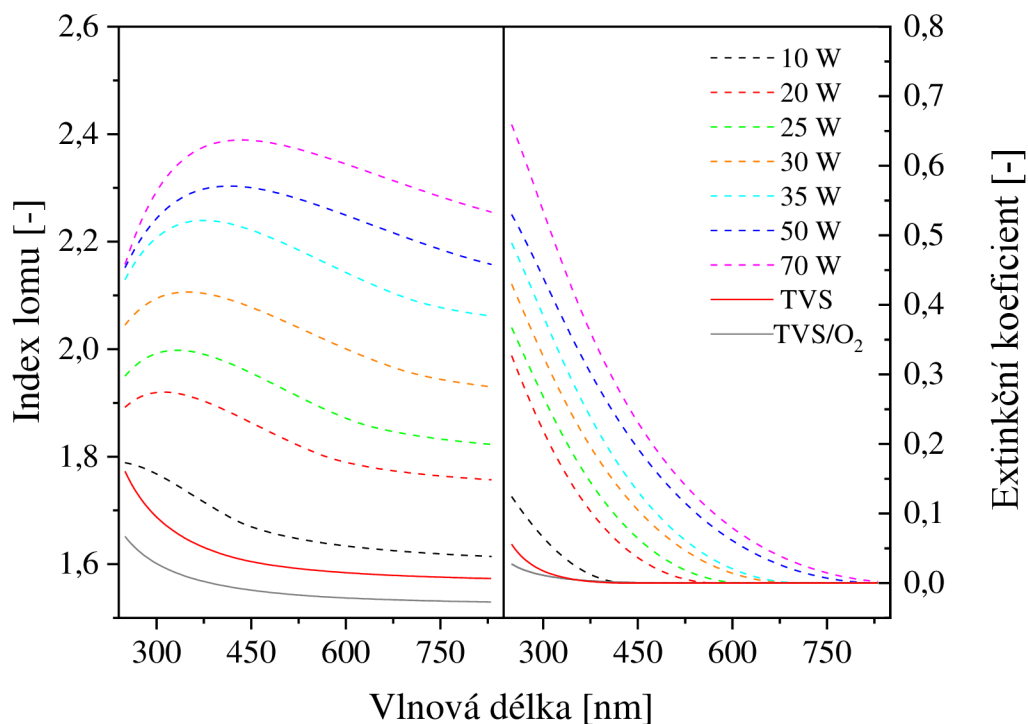
V grafu na obr. 3.5 jsou vyneseny disperzní křivky (250–830 nm) pro index lomu a extinkční koeficient vzorků připravených z čistého TVS při RF výkonu 10–70 W. Z grafu je patrné, že s rostoucím výkonem roste index lomu i extinkční koeficient pro vybranou vlnovou délku. Zvýšený index lomu odpovídá zvýšení optické hustoty v důsledku většího zesíťování materiálu, jak je popsáno v Clausiusově-Mossottiho vztahu [40]. Dále také s rostoucím výkonem dochází k posunu absorpční hrany k vyšším vlnovým délkám. Vrstvy připravené při 10 W jsou transparentní pro viditelné záření. Absorbce vrstev narůstá směrem k nižším vlnovým délkám a v oblasti ultrafialového (UV) záření je nejvyšší. Již dříve bylo prokázáno, že hodnota indexu lomu (633 nm) koreluje s hodnotou modulu pružnosti pro danou vrstvu [32].

Graf na obr. 3.6 je doplněn o disperzní křivky dalších dvou vzorků. Vzorek plazmového polymeru (B3012) byl připraven z čistého TVS za standardních depozičních podmínek, při $U_{SB} \approx 1$ V. Další plazmový polymer (B3085) byl připraven za stejných depozičních podmínek ze směsi TVS/O₂ při obsahu kyslíku 92 % a opět při $U_{SB} \approx 1$ V. Jak je vidět z grafu, tak index lomu dosahuje nižších hodnot, než u vzorků připravených při 10 W, jak lze očekávat pro materiál se sníženým zesíťením. Rovněž hodnoty extinkčního koeficientu pro tyto vzorky

poklesly v UV oblasti. Připravené vrstvy vzorků B3012 a B3085 jsou transparentní pro viditelné světlo.



Obr. 3.5: Grafické znázornění vlivu velikosti efektivního výkonu optické vlastnosti vrstev [32]



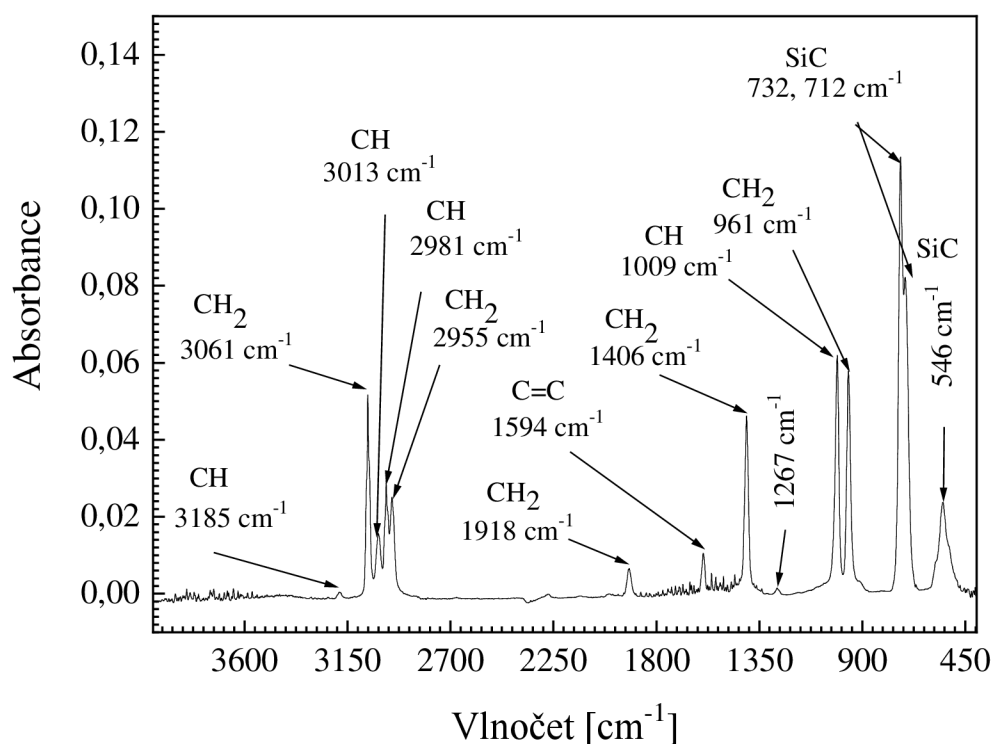
Obr. 3.6: Optické vlastnosti plazmového polymeru s nízkým zesílením

3.3 Chemická struktura vrstev

Za účelem objasnit chemickou strukturu a získat představu o polymerní síti připravených vrstev byla využita IR spektroskopie. K měření byl použit spektrometr Vertex 80v a vyhodnocení bylo provedeno pomocí softwaru IRBAS 2a a Origin (kapitola 3.5.2).

Pro snazší orientaci ve výsledných spektrech vrstev je na obr. 3.7 uvedeno FTIR spektrum čistého prekurzoru TVS, které bylo měřeno technikou KBr tablet. Na základě literatury [42] byla provedena interpretace spektra.

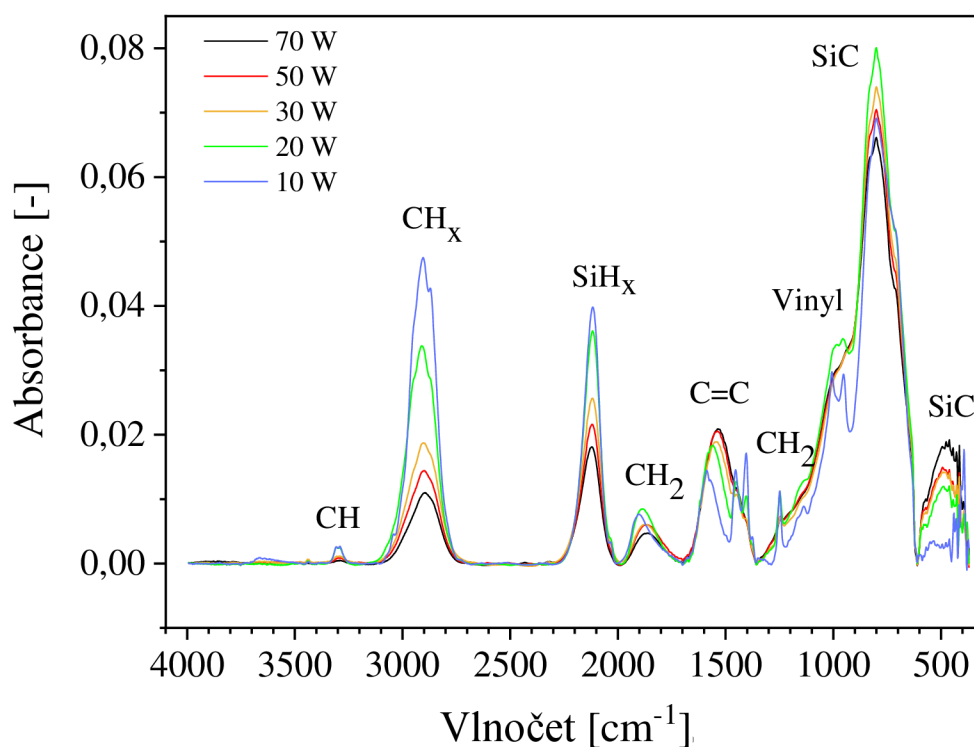
První výrazný pás v rozmezí $3061\text{--}2955\text{ cm}^{-1}$ odpovídá vibracím CH_x . Následují dosti málo výrazné pásy s vlnočty 1918 cm^{-1} a 1594 cm^{-1} , které odpovídají vibracím CH_2 a $\text{C}=\text{C}$. Pásky v rozmezí $1406\text{--}961\text{ cm}^{-1}$ přísluší opět skupinám CH_x . Dominantní pásy 732 a 712 cm^{-1} a dále také pás 546 cm^{-1} jsou důsledkem vibrací skupiny SiC .



Obr. 3.7: Infračervené spektrum monomeru tetravinylsilanu v kapalně fázi [41]

Při studiu vlivu RF výkonu na mechanické vlastnosti bylo rovněž zkoumáno i složení a struktura takto připravených vrstev. V grafu na obr. 3.8 je zobrazena výkonová série $10\text{--}70\text{ W}$ vrstev a-SiC:H , které byla připraveny z čistého TVS při kontinuálním režimu. Jak již bylo zmíněno v kapitole 4.1, tak s rostoucím výkonem dochází k eliminaci atomů vodíku. To se ve spektru projevuje zmenšením plochy absorpčních pásů CH_x a SiH_x skupin, což odpovídá snížení jejich koncentrace. Dále také s rostoucím výkonem klesá koncentrace vinylových skupin (1406 cm^{-1}), které jsou v plazmatu fragmentovány na menší skupiny. Naopak lze s rostoucím výkonem pozorovat nárůst koncentrace skupin $\text{C}=\text{C}$, což odpovídá zvýšení hustoty

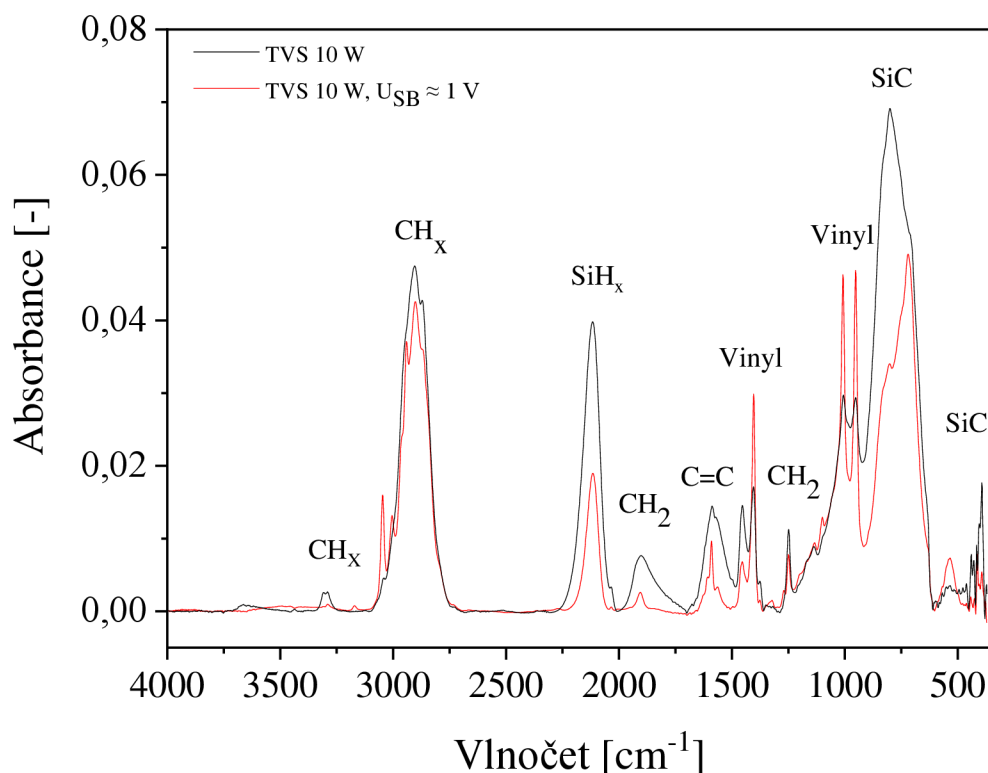
zesítení. Absorpční pásy SiC se téměř překrývají, koncentrace skupin SiC v polymerní síti se tedy s rostoucím výkonem výrazně nemění. Problémy mohou nastávat při nižších vlnočtech, kde je také nižší citlivost detektoru a větší vliv šumu (viz pás okolo 500 cm^{-1}).



Obr. 3.8: FTIR spektrum vrstev a-SiC:H připravených při různém výkonu [37]

V grafu na obr. 3.9 je porovnání IR spekter tenké vrstvy připravené z čistého TVS při 10 W a tenké vrstvy plazmového polymeru připraveného z TVS za sníženého self-biasu, $U_{\text{SB}} \approx 1$ V, což odpovídá přibližně 0,1 W. Zanedbatelný parciální tlak kyslíku v depoziční komoře je monitorován hmotnostní spektrometrií.

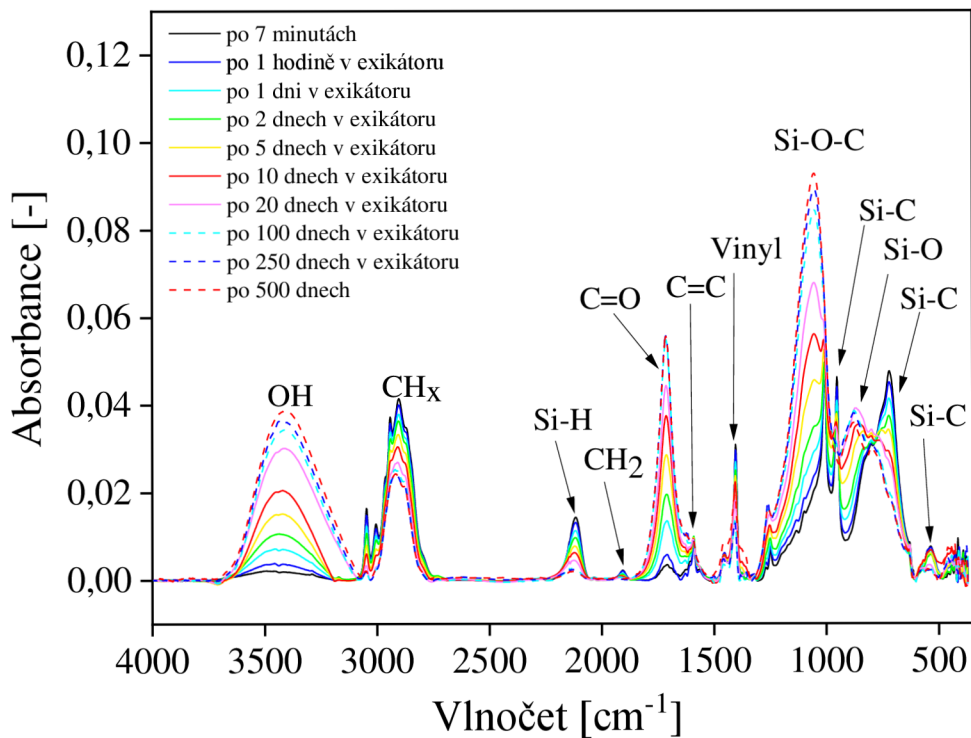
Při porovnání spekter vrstvy připravené při 10 W a spektra vrstvy plazmového polymeru připraveného za sníženého U_{SB} je možné pozorovat u vrstvy plazmového polymeru snížení koncentrace skupin obsahujících uhlík. Jde o skupiny C=C a dále také skupiny CH_x . Plazmový polymer má rovněž nižší koncentraci skupin SiH_x a SiC, což odpovídá nižší hustotě sítě. Naopak je u plazmového polymeru výrazně vyšší koncentrace vinylových skupin než u vrstvy připravené při 10 W. Tento rozdíl v koncentraci vinylových skupin je hlavním důkazem, který vypovídá o nízké hustotě zesítení připraveného plazmového polymeru. Během depozice při takto nízkém self-biasu zajistíme nízký stupeň fragmentace a síť, tak obsahuje vinylové skupiny, a ve srovnání s vrstvami připravených při vyšších výkonech, vysokou koncentraci vodíku a poměrně nízkou koncentraci uhlíku a křemíku.



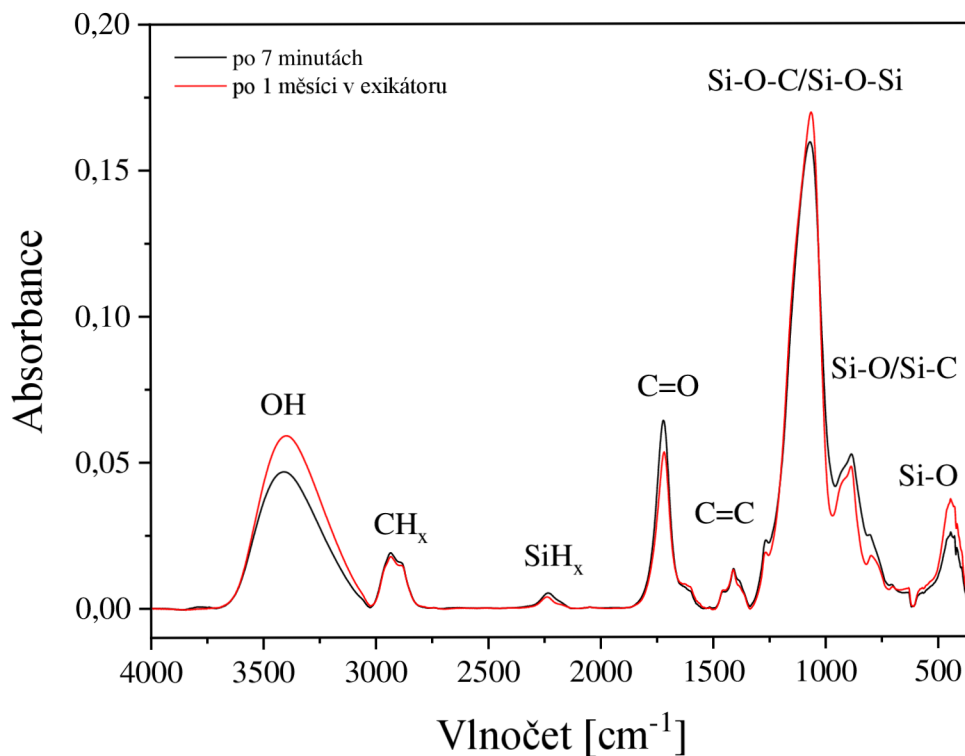
Obr. 3.9: Porovnání FTIR spekter vrstev připravených při 10 W a při sníženém self-biasu

Tenké vrstvy připravené z čistého TVS jsou na vzduchu značně nestabilní a po vyjmutí z vakua dochází k postdepoziční oxidaci díky povrchové kontaminaci vrstvy molekulami ze vzduchu. Kyslík difunduje do vrstvy a dochází ke změně struktury, což lze pozorovat v grafu na obr. 3.10. Vidíme, že s prodlužující se dobou expozice dochází k nárůstu koncentrace skupin OH. Větší zastoupení kyslíku ve struktuře vrstvy vede také k poklesu koncentrace skupin CH_x a SiH_x v důsledku eliminace vodíku ve vrstvě [43]. Tento jev souvisí s větší afinitou kyslíku k atomům křemíku, popř. uhlíku, než k atomům vodíku. Také dochází ke zvýšení koncentrace skupin C=O na úkor C=C. Dále jsou přítomny výrazné absorpční pásy Si-O-C, Si-O a Si-C.

Změna chemického složení byla sledována i u nově připravené a-CSiO:H vrstvy vzorku B3085 připraveného ze směsi TVS/O₂. Měření bylo provedeno ihned po depozici a poté po jednom měsíci. Z grafu na obrázku 3.11 je zřejmé, že s rostoucí dobou expozice opět narůstá koncentrace skupin OH, Si-O-C, Si-O-Si. Byl pozorován malý pokles v koncentraci skupin CH_x a SiH_x, což opět souvisí s rostoucí koncentrací kyslíku ve vrstvě.



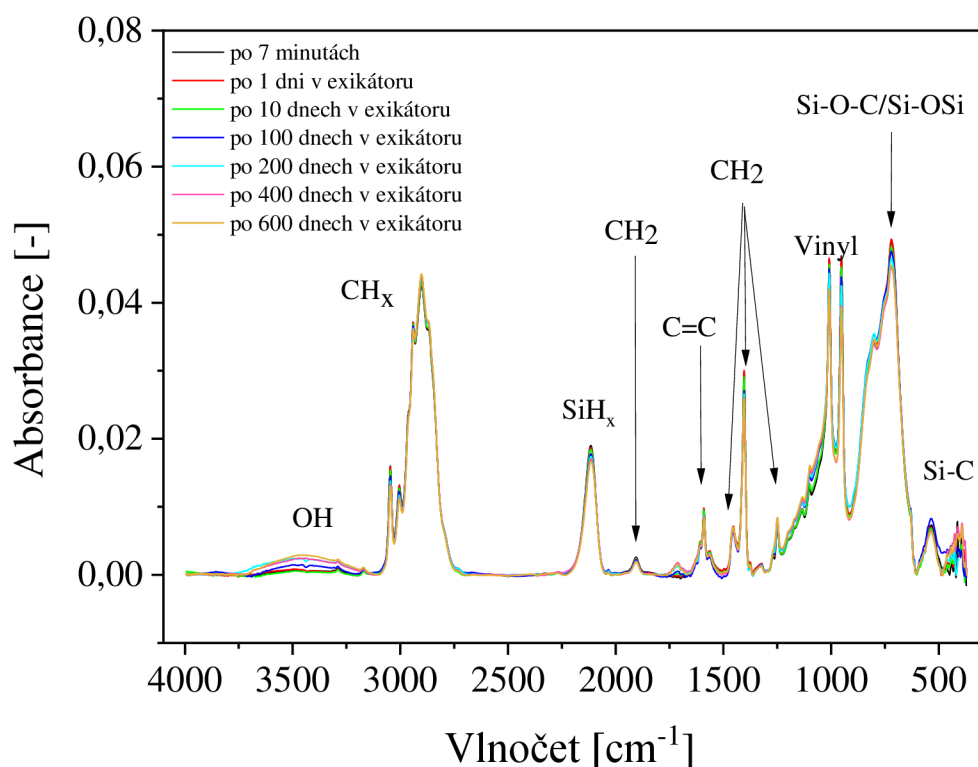
Obr. 3.10: FTIR spektrum znázorňující průběh postdepoziční oxidace vrstvy a-SiC:H



Obr. 3.11: FTIR spektrum znázorňující průběh post-depoziční oxidace vrstvy a-CSiO:H

Postdepoziční oxidace má vliv na chemické a fyzikální vlastnosti vrstev (např. mechanické, optické nebo elektronické vlastnosti), a této skutečnosti je možné využít za účelem úpravy vlastností přesně pro danou aplikaci. Běžně se k modifikaci vlastností vrstev využívá UV záření, pomocí něhož lze řízeně upravovat strukturu vrstvy a tím i její vlastnosti. Tato technika je hojně využívána pro svoji jednoduchost a cenovou dostupnost. Modifikace vrstev pomocí UV záření se využívá především v elektronice, optoelektronice a v tiskařském průmyslu [43].

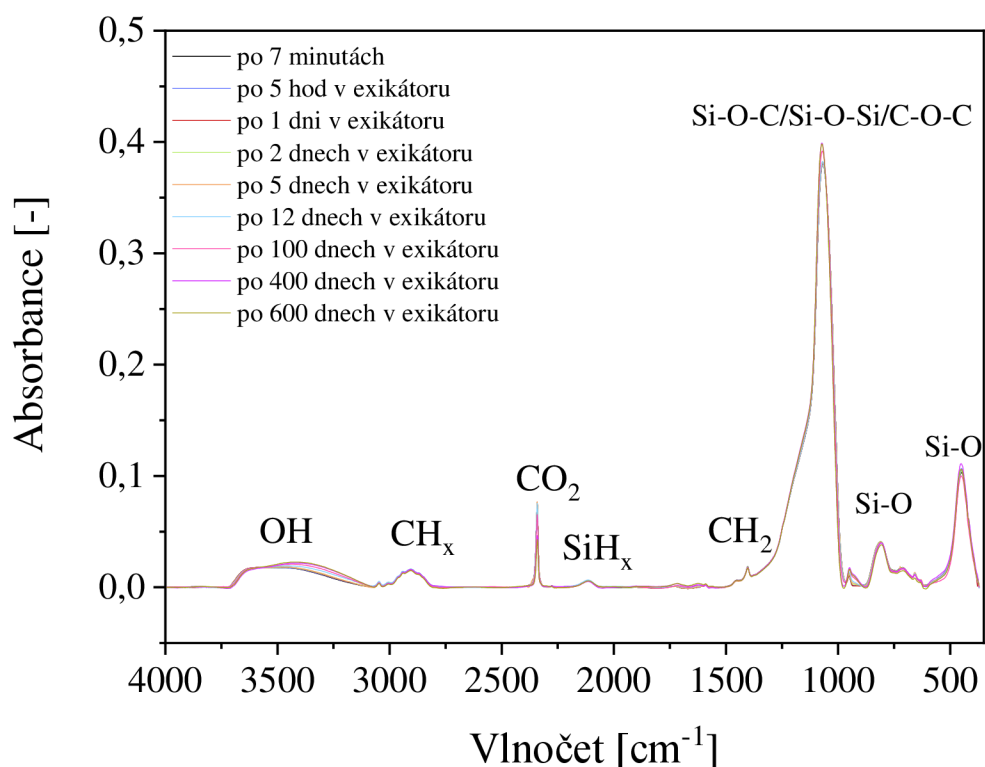
V případě, že je třeba zachovat vlastnosti právě nadeponované vrstvy, je postdepoziční oxidace nežádoucí. K omezení nebo úplnému zabránění změny struktury vlivem oxidace se využívá tzv. multivrstev. Po depozici první vrstvy je komora opět vyčerpána na základní tlak a následuje depozice bariérové vrstvy o tloušťce 7 nm, aniž bychom museli vyjmout vzorek z komory. Z grafu na obr. 3.12 můžeme pozorovat, že bariérová vrstva je vůči postdepoziční oxidaci odolná a ke změně složení téměř vůbec nedochází.



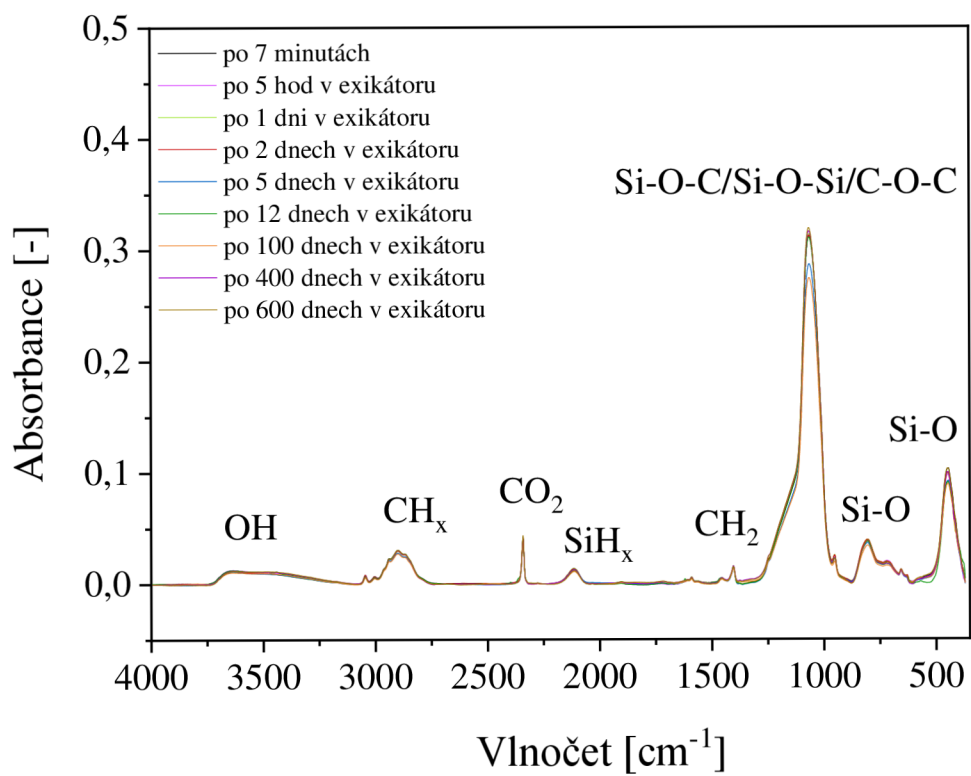
Obr. 3.12: Vývoj FTIR spektra vrstvy a-SiC:H s bariérovou vrstvou

Na obr. 3.13 a 3.14 jsou vynesena spektra trojvrstev. Oba vzorky byly připravovány za stejných depozičních podmínek se stejnou bariérovou vrstvou (třetí vrstva v pořadí od substrátu), ovšem s tím rozdílem, že u vzorku B3037 je první vrstva nízkozesítěného polymeru tvořená z čistého TVS ($U_{SB} \approx 1$ V) a druhá vrstva oxidem křemíku z TVS a jeho směsí s kyslíkem (25 W), zatímco u vzorku B3085 je tomu obráceně. Malé změny plochy absorpčního pásu přiřazeného OH vibracím s narůstajícím časem je možné pozorovat u vzorku B3037. Absorpční pásy CH_x , SiH_x a CH_2 jsou příspěvkem vrstvy polymeru, ostatní pásy náležejí vrstvě

oxidu křemíku. Obě multivrstvy jsou opatřeny horní vrstvou kompaktní bariéry, aby nemohlo docházet k postdepoziční oxidaci níže ležících vrstev. Záměrem přípravy dvojvrstev polymeru a oxidu křemíku překrytých bariérou bylo odhalit potenciální difúzi kyslíku z vrstvy oxidu do vrstvy nízkozesíteného polymeru. Pokud by docházelo k difúzi kyslíku do vrstvy polymeru, očekávali bychom postupné snížení plochy pásů CH_x a SiH_x s časem v důsledku oxidace tak, jak to bylo pozorováno u polymerní vrstvy na Obr. 3.10. Změny těchto pásů však nebyly zaznamenány (Obr. 3.13, 3.14) a tedy usuzujeme, že k difúzi kyslíku do vrstvy polymeru nedochází a že kyslík je ve vrstvě oxidu pevně vázán.



Obrázek 3.13: FTIR spektrum trojvrstvy (bariéra/oxid křemíku/polymer/substrát) vzorku B3037



Obr. 3.14: FTIR spektrum trojvrstvy (bariéra/polymer/oxid křemíku/substrát) vzorku B3038

4 Závěr

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo syntetizovat tenké vrstvy polymeru s nízkou hustotou zesíťení z prekurzoru tetravinylsilanu. Uvedený úkol byl splněn a podařilo se také připravit plazmový polymer s nízkou hustotou zesíťení ze směsi tetravinylsilanu s kyslíkem (vzorek B3085). Míra hustoty sítě připravených vrstev byla ověřena spektroskopickou elipsometrií, nanoindentací a infračervenou spektroskopií. Tento postup byl umožněn díky tomu, že existuje úzká souvislost mezi hustotou polymerní sítě, hustotou materiálu vrstvy a jejími optickými, chemickými a mechanickými vlastnostmi.

Vzorky monovrstev byly připravovány za kontinuálního režimu plazmatu a při RF výkonu 0,1 W odpovídajícím self-biasu $U_{SB} \approx 1$ V. Při přípravě trojvrstev byl použit jak kontinuální režim s výkonem 10 W (pro přípravu vrstvy z TVS), tak i pulzní režim s efektivním výkonem 25 W (na depozici vrstvy ze směsi TVS s kyslíkem a poté na bariérovou vrstvu). Vzorky byly deponovány na předem stanovenou tloušťku (např. u vzorku B3001 byla stanovena tloušťka 700 nm). Za účelem dosáhnout požadované tloušťky bylo nutné stanovit depoziční rychlost. K tomu došlo během samotné depozice, kdy byla změřena tloušťka nadeponované vrstvy za daný čas. Na základě depoziční rychlosti byl poté vypočten čas depozice.

Při depozici vrstev z čistého TVS byl používán průtok 3,8 sccm, depoziční rychlost byla řádově v desetinách nanometrů za sekundu, např. u vzorku B3001 byla depoziční rychlost rovna hodnotě $0,398 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ a výsledná tloušťka vrstvy byla rovna 696 nm. Při depozici ze směsi TVS/O₂ byl používán průtok 0,3 sccm TVS a 3,5 sccm O₂.

Bylo možno pozorovat závislost mechanických vlastností (modul pružnosti, tvrdost) na hodnotě self-biasu. U vrstvy vzorku B3012 se podařilo snížením self-biasu na hodnotu 1 V dosáhnout modulu pružnosti 4 GPa a tvrdosti 0,4 GPa. Hustota těchto materiálů s modulem pružnosti okolo 4 GPa se dle analýzy RBS spekter, pohybuje okolo $1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (hustota vrstev připravovaných za běžných depozičních podmínek bývá v intervalu $1,5\text{--}1,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Výsledné parametry optických vlastností vzorků B3012 a B3085 získané spektroskopickou elipsometrií byly doplněny do grafu na obr. 3.5 a v grafu na obr. 3.6. je u těchto vzorků dobře viditelný pokles hodnot indexu lomu i extinkčního koeficientu, což souvisí se snížením optické hustoty naznačujícím snížení hustoty sítě. Index lomu pro vrstvu připravenou z čistého TVS při 10 W má při vlnové délce 633 nm hodnotu 1,63. Snížením self-biasu bylo dosaženo indexu lomu 1,58 a při použití směsi TVS/O₂ bylo dosaženo dokonce hodnoty 1,54.

Infračervená spektroskopie umožnila sledovat změnu chemické struktury připravených tenkých vrstev v závislosti na self-biasu, popř. výkonu. Pro pochopení změny struktury v závislosti na výkonu bylo využito spektrum na obr. 3.8. Stejný trend ve změně koncentrace jednotlivých vibračních skupin se potvrdil i při snížení self-biasu viz spektrum na obr. 3.9. Pozornost je třeba věnovat především pásu vinylových skupin kolem vlnočtu 1400 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} . Zde je zřejmé, že jejich koncentrace je u vrstvy plazmového polymeru připraveného za sníženého self-biasu výrazně vyšší, a to v důsledku nižší fragmentace vinylu v plazmatu. Zvýšenou koncentrací vinylových skupin, tedy můžeme považovat za ukazatel nízké hustoty zesíťení.

LITERATURA

- [1] ECKERTO VÁ, Ludmila. *Fyzika tenkých vrstev*. Praha: SNTL, 1973.
- [2] OHRING, Milton. *The Materials Science of Thin Films*. San Diego: Academic Press, 1991. ISBN 0-12-524990-X.
- [3] *Chemical Vapor Deposition Explained. Its Benefits and Drawbacks*.
- [4] In: SilcoTek [online]. [cit. 2020-10-27]. Dostupné z: <https://www.silcotek.com/hs-fs/hub/22765/file-13441017.pdf/coating-assembly-maintenance.pdf>
- [5] HUMÁR, A. *Materiály pro řezné nástroje*. 1. vyd. Praha: MM publishing, 2008. ISBN 978-80-254-2250-2.
- [6] DONALD, M., MATTOX, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*, ISBN 978-0-8155-2037-.
- [7] HITCHMAN, M. L., JENSEN, K. F., *Chemical Vapor Deposition*, Reprinted with the permission of Academic Press, Ltd., and Professor K. F. Jensen, MIT.
- [8] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006. ISBN 80-223-1983-X.
- [9] CHEN, Francis F. *Úvod do fyziky plazmatu*. 3. vyd. Praha: Academia, 1984.
- [10] HIPPLER, R. *Low temperature plasma physics: fundamental aspects and applications*. Berlin: Wiley-VCH, 2001. ISBN 35-272-8887-2.
- [11] YASUDA, H. *Plasma polymerization* [online]. 1985. ACADEMIC PRESS, 1985 [cit. 2020-09-10]. ISBN 9780323139485.
- [12] INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996, 265 s. ISBN 1-56676-337-1.
- [13] 1.10 Plasma Membranes. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. Second Edition. Elsevier, 2017, s. 236-269. ISBN 978-0-444-63796-3.
- [14] PFLEGER, Jiří. *Polymerní polovodiče: aneb Elektronika z tiskárny a tkalcovského stavu*. *Vesmír*. 2012, (12), 91. Dostupné z: [doi:https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2012/cislo-12/polymerni-polovodice.html](https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2012/cislo-12/polymerni-polovodice.html)

- [15] ČECH, Vladimír. *Tenké vrstvy na bázi křemíku a jejich aplikace = Thin films on a basis of silicon and their applications: teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru "Aplikovaná fyzika"*. Brno: VUTIUM, 2006, 26 s. ISBN 80-214-3153-9.
- [16] TOMPKINS, H. G., McGAHAN, W. A.: *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide*. Wiley-Interscience, 1999. 248 s
- [17] FUJIWARA, Hiroyuki. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. Chichester: John Wiley, 2007, xviii, 369 s. : il. ISBN 978-0-470-01608-4.
- [18] Jellison Jr., G. E.: Ellipsometry, in Lindon, J. C., Holmes, J. L., Tranter, G. E.: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. New York: Academic Press, Ltd., 2000. ps 402 – 411, tot. p. 2581. ISBN 0-12-226680-3.
- [19] DORYWALSKI, Krzysztof, Igor MACIEJEWSKI a Tomasz KRZYŻYŃSKI. Spectroscopic ellipsometry technique as a materials characterization tool for mechatronic systems—The case of composition and doping concentration monitoring in SBN crystals. *Mechatronics (Oxford)* [online]. Elsevier, 2016, **37**, 33-41 [cit. 2020-11-24]. ISSN 0957-4158. Dostupné z: doi:10.1016/j.mechatronics.2015.11.005
- [20] STUART, Barbara H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2004. ISBN 9780470854273.
- [21] GRIFFITHS, Peter. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. *Journal of the American Chemical Society* [online]. American Chemical Society, 1992, 114(16), 6601 [cit. 2020-11-26]. ISSN 0002-7863.
- [22] *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Thermo Nicolet Corporation, 2001. Dostupné také z: <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/FTIR%20principles.pdf>
- [23] Infračervená spektroskopie. In: *Web o chemii, elektronice a programování: ZÁKLADY CHEMIE A ELEKTRONIKY, CHEMICKÉ PRVKY, FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ METODY* [online]. 2020 [cit. 2020-11-26]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/fyzikalne-chemicke-metody/infracervena-spektroskopie/>
- [24] *Infračervená spektroskopie* [online]. In: . Dostupné z <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>
- [25] Infračervená spektroskopie. In: *Cvičení z vybraných fyzikálně-chemických metod* [online]. Katedra fyzikální chemie, 2004 [cit. 2020-11-26]. Dostupné z: https://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir_teorie.htm

- [26] Sun, Da-Wen. (2009). *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*. Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpISFQAC0I/infrared-spectroscopy/infrared-spectroscopy>
- [27] PREŠEROVÁ, Jana, Mgr. *Infračervená a Ramanova spektroskopie v analýze biologicky aktivních látek v potravinách*. Olomouc, 2014. Disertační práce. UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI; Přírodovědecká fakulta; Katedra analytické chemie. Vedoucí práce Doc. RNDr. Petr Barták, Ph.D.
- [28] OLIVER, W.C. a G.M. PHARR. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* [online]. 1992, **7**(6), 1564-1583 [cit. 2020-12-30]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.1992.1564
- [29] FISCHER-CRIPPS, Anthony C. *The IBIS Handbook of Nanoindentation*. 2nd Edition. Forestville, Australia: Fischer-Cripps Laboratories, 2005. ISBN 0958552541.
- [30] CECH, Vladimír, Jaroslav LUKES, Erik PALESCH a Tomas LASOTA. Elastic Modulus and Hardness of Plasma-Polymerized Organosilicones Evaluated by Nanoindentation Techniques. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2015, **12**(9), 864-881 [cit. 2020-12-30]. ISSN 16128850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.201500036
- [31] BROITMAN, Esteban. Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview. *Tribology Letters* [online]. 2017, **65**(1) [cit. 2020-12-30]. ISSN 1023-8883. Dostupné z: doi:10.1007/s11249-016-0805-5
- [32] BRANECKY, Martin, Naghmeh ABOUALIGALEDARI a Vladimír CECH. Plasma Nanotechnology for Controlling Chemical and Physical Properties of Organosilicon Nanocoatings. *Materials Today Communications* [online]. 2020, **24** [cit. 2020-12-30]. ISSN 23524928. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101234
- [33] Hoferek, L., Kontárová, S. *Manuál k depoziční aparatuře A3*. VUT BRNO, 2010.
- [34] Hysitron TS 75 TriboScope. BRUKER [online]. 2021 [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: www.bruker.com
- [35] VERTEX 80/80v. BRUKER [online]. 2021 [cit. 2021-02-27]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/pl/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-research-spectrometers/vertex-research-ft-ir-spectrometer/vertex-80-80v-ft-ir-spectrometer.html>

- [36] Bránecký, M. *Progresivní slitiny amorfního uhlíku připravené v nízkoteplotním plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2020. 126 p. Vedúci doktorskej dizertačnej práce: prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [37] PLICHTA, Tomáš. Povrchové a mechanické vlastnosti a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/129245>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vladimír Čech.
- [38] PLICHTA, T. Povrchová topografie a mechanické vlastnosti tenkých vrstev na bázi tetra vinylsilanu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 79 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [39] CECH, Vladimír, Tomas LASOTA, Erik PALESCH a Jaroslav LUKES. The critical influence of surface topography on nanoindentation measurements of a-SiC: H films. *Surface & coatings technology* [online]. Elsevier B.V, 2015, **261**, 114-121 [cit. 2021-7-20]. ISSN 0257-8972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2014.11.049
- [40] Talebian, E., Talebian, M. *A general review on the derivation of Clausius–Mossotti relation*, Optik 124 (2013) 2324–2326. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2012.06.090>
- [41] OLIVOVÁ, Lucie. Chemická analýza a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/130162>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [42] DAVIDSON, G. The vibrational spectrum of tetra vinylsilane. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. Department of Chemistry, University of Nottingham, England: Elsevier, 1971, 27(7), 1161-1169. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(71\)80198-8](https://doi.org/10.1016/0584-8539(71)80198-8)
- [43] CECH, V, S LICHOVNIKOVA, R TRIVEDI, V PERINA, J ZEMEK, P MIKULIK a O CAHA. Plasma polymer films of tetra vinylsilane modified by UV irradiation. *Surface & coatings technology* [online]. Elsevier B.V, 2010, **205**(1), S177-S181 [cit. 2021-7-13]. ISSN 0257-8972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2010.07.046

Seznam symbolů a zkratk

CVD	chemická depozice z plynné fáze
FTIR spektroskopie	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
IR spektroskopie	infračervená spektroskopie
LPCVD	nízkotlaká CVD metoda (Low Pressure CVD)
MTCVD	CVD metoda za středních teplot (Middle Temperature CVD)
MWPCVD	mikrovlnná plazmatická CVD metoda (MicroWave Plasma CVD)
OFHC	typ bezkyslíkaté mědi s vysokou vodivostí (Oxygen Free High Conductivity)
PECVD	plazmochemická depozice z plynné fáze
PME	fázově modulovaný elipsometr
PVD	fyzikální depozice z plynné fáze
RAE	elipsometr s rotačním analyzátozem
RCE	elipsometr s rotačním analyzátozem v konfiguraci s kompenzátozem
RF výkon	radiofrekvenční výkon
sccm	standardní centimetr kubický za minutu (standart cubic centimeter per minute)
SNR	poměr signálu k šumu (Signal to Noise Ratio)
TVS	tetravinylsilan

A	absorbance	(–)
A_{proj}	projekční plocha	(m^2)
E	modul pružnosti	(GPa)
E_{ip}, E_{is}	složky intenzity lineárně polarizovaného světla dopadajícího na vzorek	(W/m^2)
E_r	redukovaný modul pružnosti	(GPa)
E_{rp}, E_{rs}	složky intenzity světla odraženého od vzorku	(W/m^2)
F	proud par monomeru	($mol.s^{-1}$)
f_i	stupeň ionizace	(–)
h	celková hloubka průniku indentoru do vrstvy	(nm)
H	tvrdost	(GPa)
h_c	kontaktní hloubka	(nm)
h_r	hloubka plastické deformace po odstranění působící síly	(nm)
h_s	hloubka deformace povrchu vrstvy	(nm)
I	intenzita záření prošlého vzorkem	(W/m^2)
I_0	intenzita záření vycházejícího ze zdroje	(W/m^2)
k	Boltzmanova konstanta	($J.K^{-1}$)
L	rozměr systému	(m)
M	molekulová hmotnost monomeru	($kg.mol^{-1}$)

m_e	hmotnost elektronu	(kg)
n	index lomu	(-)
n	koncentrace částic	(-)
N_D	počet částic v Debeyově sféře	(-)
P_{max}	maximální zatěžovací síla	N
$r_p (r_s)$	koefficient odrazu polarizované složky p (s)	(-)
S	tuhost	(GPa)
s, p	složky elipticky polarizované vlny	(-)
q	náboj	(C)
T	transmitance	(-)
T_e	teplota elektronů	(K)
U_i	ionizační energie atomu	(J)
U_{SB}	self-bias	(V)
ν	Poissonovo číslo materiálu vrstvy	(-)
W	vstupní výkon	(J.s ⁻¹)
W/FM	Yasudův parametr	(J.kg ⁻¹)
l/λ	vlnočet	(cm ⁻¹)
Δ	fázový rozdíl složek s a p	(-)
ΔG	změna volné Gibbsovy energie	(J)
ΔH	změna volné entalpie	(J)
ΔS	změna entropie	(J.K ⁻¹)
ϵ_0	permitivita vakua	(-)
λ	vlnová délka	(nm)
λ_D	Debeyova stínící délka	(nm)
Ψ	poměr amplitudy složek s a p	(-)
ω	kruhová frekvence	(rad.s ⁻¹)