

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ
V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2022

Martin Moravanský



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**ORGANOKŘEMIČITÉ PLAZMA ZKOUMANÉ
HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ**

ORGANOSILICON PLASMA INVESTIGATED BY MASS SPECTROMETRY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martin Moravanský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1709/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Martin Moravanský**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Organokřemičité plazma zkoumané hmotnostní spektrometrií

Zadání bakalářské práce:

- Literární rešerše z oblasti plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) a hmotnostní spektrometrie.
- Praktické zvládnutí technologie PECVD a hmotnostní spektrometrie
- Hmotnostní spektra organokřemičitého plazmatu v závislosti na výkonu a návrh jejich interpretace.

Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2022

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

Martin Moravanský
student

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

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

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá plazmochemickou depozicí z plynné fáze (PECVD) a použitím hmotnostní spektrometrie ke sledování procesů v plazmatu během depozice tenké vrstvy. Při procesu tvorby tenké vrstvy nanášené na křemíkovou podložku byl použit elektrický výboj hořící v parách tetravinylsilanu. Bylo charakterizováno pozadí spektrometru, plazmového reaktoru se zbytkovými plyny při základním vakuu a monitorován proces plazmové polymerace. Tento děj byl monitorován za zvyšujícího se efektivního výkonu (2-150 W). Získaná hmotnostní spektra byla interpretována a podrobně popsána.

Klíčová slova

PECVD (plazmochemická depozice z plynné fáze), hmotnostní spektrometrie, tenké vrstvy, argonové plazma, tetravinylsilan.

Abstract

This bachelor thesis deals with plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and the use of mass spectrometry to monitor the processes in plasma during the deposition of thin film. Tetravinylsilane plasma was used in the process of forming a thin film on the silicon wafer. The background of the spectrometer, the residual gases in the plasma reactor at basic pressure were characterized and the plasma polymerization process was monitored. This process was monitored with increasing effective power (2-150 W). The obtained mass spectra were assigned and described in detail.

Keywords

PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition), mass spectrometry, thin films, argon plasma, tetravinylsilane.

Bibliografická citace

MORAVANSKÝ, Martin. *Organokřemičité plazma zkoumané hmotnostní spektrometrií*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/138865>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Vladimír Čech.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování

Chtěl bych velice poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce panu prof. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, cenné rady a trpělivost při zpracování této bakalářské práce.

Obsah

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | ÚVOD..... | 6 |
| 2 | TEORETICKÁ ČÁST | 7 |
| 2.1 | Tenké vrstvy | 7 |
| 2.1.1 | Tenké vrstvy na bázi organokřemičitanů | 8 |
| 2.1.2 | Příprava tenkých vrstev | 9 |
| 2.1.3 | Plazmochemická depozice z plynné fáze | 11 |
| 2.1.4 | Generace a charakterizace plazmatu | 13 |
| 2.2 | Hmotnostní spektrometrie | 13 |
| 2.2.1 | Princip | 14 |
| 2.2.2 | Ionizace | 15 |
| 2.2.3 | Analýza a detekce iontů | 17 |
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 22 |
| 3.1 | Depoziční zařízení | 22 |
| 3.1.1 | Popis aparatury | 22 |
| 3.1.2 | Depoziční podmínky | 23 |
| 3.2 | Hmotnostní spektrometr | 24 |
| 3.2.1 | Postup měření | 27 |
| 4 | VÝSLEDKY A DISKUZE | 29 |
| 5 | ZÁVĚR | 35 |
| 6 | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 36 |
| 7 | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK..... | 37 |

1 ÚVOD

Při přípravě tenkých vrstev se hojně využívá metoda plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD). Metoda umožňuje použití různých depozičních podmínek a monomerů pro jejich přípravu. Takto připravené tenké vrstvy nachází využití v mnoha průmyslových odvětvích díky jejich unikátním vlastnostem. Můžeme mezi ně zařadit pevnost, vodivost, teplotní odolnost, optické a dielektrické vlastnosti. V praxi nachází využití například u kompozitních materiálů, kde díky tenkým vrstvám dochází k lepšímu přenosu napětí mezi maticí a výztuží. Další využití nalezneme u řezných nástrojů, mikroelektroniky, solárních panelů a ochraně povrchů. Vlastnosti tenkých vrstev určují fragmenty, z kterých vznikají. K diagnostice fragmentů se využívá řada přístrojů a metod.

Teoretická část práce se zabývá popisem tenkých vrstev, metody PECVD, která se používá při přípravě tenkých vrstev. Dále je zde popsána hmotnostní spektrometrie, její princip a možnosti ionizace, analýzy a detekce iontů.

V experimentální části bakalářské práce je popsána depoziční aparatura použitá pro přípravu tenkých vrstev a možnosti depozičních podmínek při měření. Dále se text věnuje popisu samotného hmotnostního spektrometru využitého k diagnostice plazmatu a podrobnému postupu měření.

Výsledková část práce obsahuje výsledky měření plazmochemické depozice ve formě hmotnostních spekter, jejich popis a interpretace v závislosti na depozičních podmínkách.

2 TEORETICKÁ ČÁST

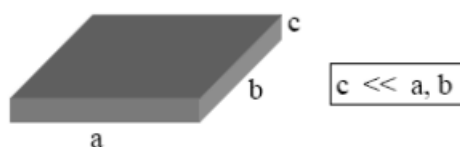
2.1 Tenké vrstvy

Technologie tenkých vrstev patří mezi nejstarší umění, které v současnosti představuje samostatný vědecký obor. Lidstvu je známa již od dob starověku, především od počátku doby bronzové a železné. Jako příklad může posloužit kovotepectví zlata, které bylo rozvíjeno v dobách kovů. Velikou roli zde hrály vlastnosti zlata, převážně jeho kujnost, díky kterým mohlo být zpracováno tepáním do velice tenkých vrstev, dosahujících tloušťky až 0,3 mikronu. Egypťané hojně využívali techniku zlacení, což dokazuje nespočet dochovaných soch, královských korun a sarkofágů. Z Egypta se poté tato technika rozšířila do celého starověku. [1] Ve dvacátém století se aplikace tenkých vrstev soustředí více na vědecký výzkum a technické využití technologie než na využití umělecké a dekorativní. Tenké vrstvy jsou dnes aplikovány na povrch substrátu, protože dokážou cíleně změnit např. optické, elektrické, mechanické, dielektrické a tepelné vlastnosti, viz tabulka 1. [2]

Tabulka 1: Příklady využití tenkých vrstev v praxi [3]

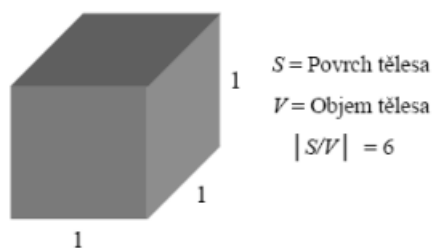
| Vlastnosti | Příklady |
|---------------------------|--|
| Optické | Povrchová úprava kovové fólie zrcadla, antireflexní povrchy brýlových čoček |
| Elektrické a dielektrické | Elektronika, kovové úpravy povrchů konektorů sluchátek, technologie LED a OLED, solární články |
| Mechanické | Povrchové úpravy řezných a brusných nástrojů |

Vrstva je deskovité těleso (obr. 1), jehož jeden rozměr je podstatně menší než ostatní rozměry.



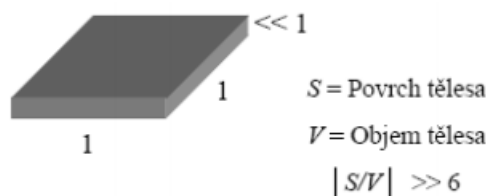
Obrázek 1: Definice vrstvy

Fyzikální vlastnosti kompaktního tělesa (obrázek 2) vztahujeme k jednotce objemu (hustota, koncentrace, ...)



Obrázek 2: Kompaktní těleso

Při snižování tloušťky vrstvy dojde ke změně některých charakteristických vlastností vrstvy. Potom mluvíme o tenké vrstvě. Tyto fyzikální vlastnosti tenké vrstvy se liší od vlastnosti kompaktního materiálu. Tenká vrstva (obrázek 3) má dva povrchy tak blízko, že jejich vliv má rozhodující význam na průběh fyzikálních procesů.



Obrázek 3: Definice tenké vrstvy

Změna struktury materiálu při povrchu má za následek změnu mechanických vlastností povrchové vrstvy, tepelných vlastností (např. teplota tání) atd. Transport elektronů ve vodivých TV závisí na teplotě, elektrickém a magnetickém poli, ale také na tloušťce vrstvy. Tloušťka tenké vrstvy se obecně pohybuje v rozmezí $10^{-10} - 10^{-5}$ m (0,1 nm – 10 μ m) Spodní hranice rozmezí se nazývá monoatomární vrstva [1].

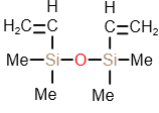
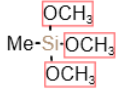
2.1.1 Tenké vrstvy na bázi organokřemičitanů

Organokřemičitaný jsou podle definice molekuly skládající se alespoň z jednoho atomu křemíku a organických skupin, kde lze nalézt atomy uhlíku, kyslíku, dusíku a vodíku. Koncem sedmdesátých a počátkem osmdesátých let prošly plazmové procesy velmi důležitým vývojem motivovaným mikroelektronickými technologiemi. Tyto technologie se týkají hlavně křemíku a materiálů na bázi křemíku (SiO_2 , Si_3N_4 , ...) K ukládání těchto produktů se používají organokřemičité prekurzory, viz tabulka 2.

Vrstvy vyrobené z organokřemičitanů mají pozoruhodné optické, mechanické a elektrické vlastnosti, které vedou k vývoji jejich aplikací v oblasti ochranných povlaků, fólií odolných proti poškrábání, planárních světlovodů, dielektrických fólií pro kondenzátory nebo intermetalické izolace v integrovaných obvodech [4].

Tabulka 2: Příklady organokřemičitých prekurzorů a podmínky použité k tvorbě tenkých vrstev [4]

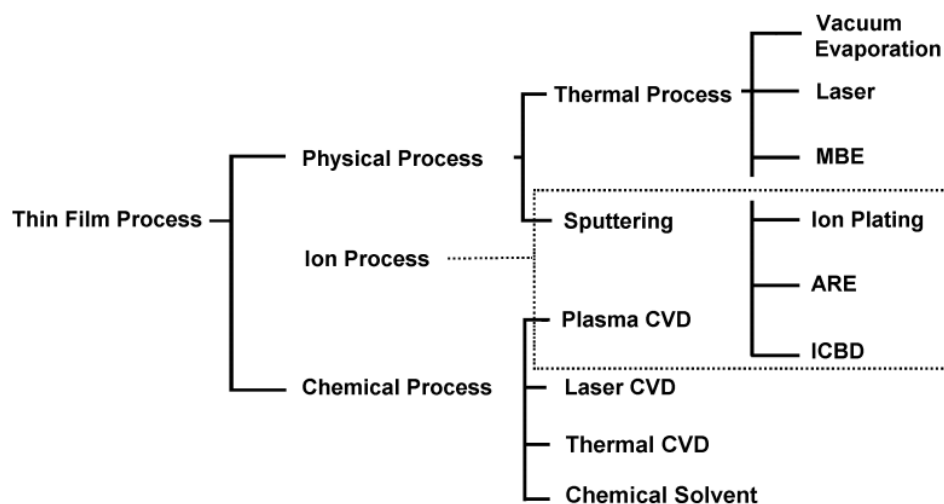
| Prekurzor | zkratka | vzorec | Zdroj plazmatu | rozsah tlaku | rozsah výkonu |
|----------------------|---------|--|------------------------------------|-----------------------|---------------|
| Hexamethyldisiloxan | HMDSO | $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ | RF, μ W, LF | $10^{-3} - 1$ mbar | 3-100 W |
| Tetraethoxisilan | TEOS | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{-O})_4\text{Si}$ | RF, μ W | $10^{-3} - 1$ mbar | 3-100 W |
| Tetramethyldisiloxan | TMDSO | $\text{H-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}(\text{CH}_3)_2\text{Si-H}$ | 13,56 MHz, Indukční vazba | 1,3 Pa | 25 W |

| | | | | | |
|------------------------------|---------|---|---|----------------------------|------------------------|
| Divinyltetramethylsiloxan | DVTMDSO |  | 13,56 MHz, Kapacitní vazba vzdálené plamy | $10^{-1} - 10^{-2}$ mbar | 14-200 W |
| Methyltrimethoxy silan | TMOS |  | 13,56 MHz, Paralelní deska | 0,110 Torr | 300 W |
| Octamethylcyclotetrasiloxan | OMCATS | $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_8$ | id 4 | id 4 | id 4 |
| Bis(Trimethylsilyl)metan | BTMSM | $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | 13,56 MHz, Indukční vazba | 1,3 Pa | 50-150 W |
| Hexamethyldisilan | HMDS | $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | id 7 | id 7 | id 7 |
| Tetramethylsilan | TMS | $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ | id 3 | id 3 | id 3 |
| Hexamethyldisilazan | HMDSN | $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | 13,56 MHz | 0,25 Torr | 7 W |
| Tris(dimethylamino)silan | TDAS | $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{Si}-\text{H}$ | ECR (2,45 GHz) | - | 1000 W |
| Tetrakis(dimethylamino)silan | TDMAS | $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\text{Si}$ | CVD + Ozonátor | 300 cm ³ /mm Pa | T _s = 40 °C |
| Hexamethylcyclotrisilazan | HMCTSN | $\text{Si}_3(\text{NH})_3(\text{CH}_3)_6$ | 20 KHz, Paralelní deska | 0,2 Torr | 2 mA/cm ² |

Má praktická část bakalářské práce je soustředěna na prekurzor Tetravinylsilan – TVS

2.1.2 Příprava tenkých vrstev

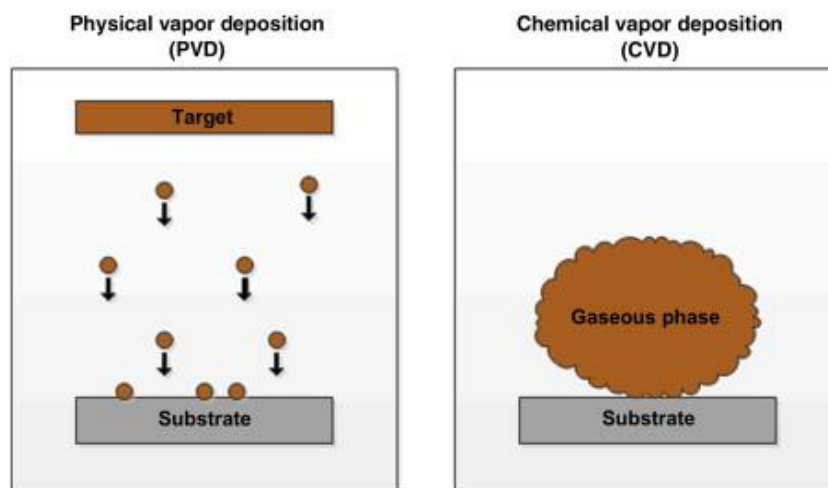
Přípravu tenkých vrstev rozdělujeme na proces fyzikální a chemický (obrázek 4). Fyzikální proces se skládá z fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapor Deposition – PVD) a chemický proces se skládá z chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD) [2].



Obrázek 4: Rozdělení procesů depozice tenkých vrstev [2]

Mezi nejdůležitější metody PVD patří napařování a rozprašování. Cílem těchto procesů je kontrolovaně přenášet atomy ze zdroje na substrát, kde tvorba a růst vrstvy probíhají atomárně (obrázek 5). Při napařování jsou atomy odstraněny ze zdroje tepelnými prostředky. Princip napařování spočívá v zahřátí pevné látky a následném uvolnění atomů nebo molekul. Při dané teplotě se v uzavřeném prostoru ustanoví rovnovážný tlak nasycených par. Pokud v systému není rovnováha, např. do systému vložíme substrát s nižší teplotou, bude zde docházet ke kondenzaci par a tím i přenosu vypařované látky na substrát. Při rozprašování jsou atomy uvolněny z pevných terčovitých povrchů působením plynných iontů. Rozprašovaný materiál se nachází na katodě, kde pomocí doutnavého výboje dodává ionty do systému. Tyto ionty jsou unášeny elektrickým polem směrem ke katodě, kde při bombardování ionty dochází k uvolnění neutrálních atomů či molekul do okolí, a tedy i na podložky umístěné na anodě. [1, 2, 5]

CVD je proces, při kterém těkavá (reaktivní, nestálá) sloučenina prochází chemickou reakcí v plynném stavu (obrázek 5) a poté se nanese (deponuje) na substrát ve formě netěkavé (nereaktivní, stálé) pevné látky. Během tohoto procesu mohou vznikat odpadní plynné produkty, které je třeba z reakční komory odstranit. Díky nízkým požadavkům na kvalitu vakua CVD procesy nevyžadují velké množství energie, a tudíž jsou ekonomicky příznivější než procesy PVD. Procesy CVD se široce uplatňují při tvorbě tenkých vrstev a povlaků kovů, polovodičů je také možné vyrábět sytké materiály a prášky vysoké čistoty. Dále schopnost kontrolovaně vytvářet vrstvy s široce rozdílnou stechiometrií dělá z CVD jedinečnou techniku příprav tenkých vrstev. Na rozdíl od PVD procesů mají CVD procesy významné výhody jako růst tenké vrstvy po celém povrchu substrátu včetně jeho dutin. Bylo prozkoumáno mnoho variant procesů CVD včetně nízkotlaké chemické depozice z plynné fáze (LPCVD), organokovové chemické depozice z plynné fáze (MOCVD) využívající organokovových prekurzorů, plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) které se dále budu věnovat v další kapitole a laserová chemická depozice z plynné fáze (LECVD). [1, 6]



Obrázek č. 5: Schematická ilustrace principu PVD a CVD [7]

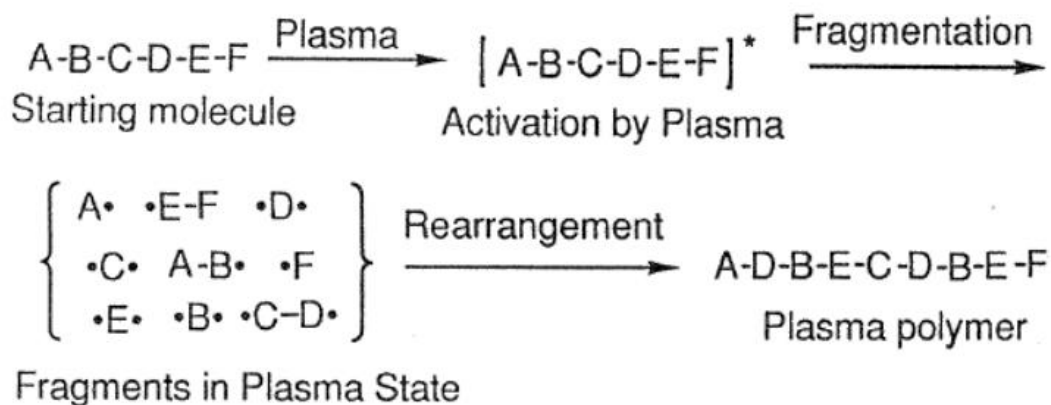
2.1.3 Plazmochemická depozice z plynné fáze

PECVD je technika, při které se využívá elektrická energie ke tvorbě plazmatu v reakční komoře, kde iniciací dochází k homogenním reakcím za vzniku chemicky aktivních iontů a radikálů. Vzniklé částice se poté účastní heterogenních reakcí, které vedou k tvorbě vrstvy na substrátu. Důležitou výhodou PECVD oproti standardní CVD je ta, že k depozici může dojít již při velmi nízkých teplotách, což umožňuje použití substrátů, které jsou citlivé na vysoké teploty. [6]

2.1.3.1 Princip

PECVD probíhá metodou plazmové polymerace. Plazmová polymerace je proces tvorby tenké polymerní vrstvy, kdy se tenké vrstvy přímo deponují (ukládají) přímo na povrch substrátu. V tomto procesu dochází k růstu nízkomolekulárních molekul (monomerů) do vysokomolekulárních molekul (polymerů) pomocí energie plazmatu, které zahrnuje aktivované elektrony, ionty a radikály. V chemickém smyslu se plazmová polymerace liší od konvenčních polymerací, jako je např. polymerace radikálová nebo iontová. Termín radikálová polymerace znamená, že propagační reakce monomerů jsou iniciovány radikály na koncích polymerního řetězce. Iontová polymerace znamená chemické reakce propagované (šířící se) pomocí iontů při tvorbě polymerního řetězce. V mnoha případech polymery vytvořené plazmovou polymerací vykazují odlišné chemické složení a fyzikální vlastnosti než polymery vytvořené konvenční polymerací, pokud je použit pro obě reakce stejný monomer. Tato jedinečnost plazmových polymerů je výsledkem reakčního mechanismu procesu. [8]

Mechanismus plazmové polymerace (obrázek 6) poukazuje na to, že elementárními reakcemi probíhajícími při plazmové polymeraci jsou fragmentace molekul monomeru, tvorba radikálů (aktivních míst) a rekombinace aktivovaných fragmentů. Díky probíhající fragmentaci a rekombinaci v plazmatu můžeme použít jako počáteční molekuly pro plazmovou polymeraci nejen nenasycené sloučeniny, jak tomu je při běžné polymeraci, ale i nasycené sloučeniny, které se při běžné polymeraci nepoužívají. Propagace při plazmové polymeraci není řetězová reakce prostřednictvím dvojitě vazby, ale postupná reakce rekombinace mezi biradikály, které vznikají fragmentací počátečních sloučenin plazmou. [8]



Obrázek č. 6: Schéma plazmové polymerace

2.1.3.2 Plazma

Plazma můžeme charakterizovat jako směs záporně a kladně nabitých částic, elektronů, neutrálních atomů a molekul. Je to stav hmoty, ve kterém tyto částice společně existují ve vysoce aktivovaném (energetickém) stavu v porovnání s ostatními stavy (skupenstvími) hmoty jako je pevná látka, kapalina a plyn. Plazma se často nazývá čtvrté skupenství hmoty. Plazma se běžně dělí podle teploty na vysokoteplotní plazma (HTP – high temperature plasma) a nízkoteplotní plazma (LTP – low temperature plasma). V následujícím obrázku 7 lze vidět detailnější rozdělení plazmy podle energie částic. [8]

| Low-temperature Plasma (LTP) | | High-temperature Plasma (HTP) |
|---|---|--|
| Thermal LTP $T_e \approx T_i \approx T \lesssim 2 \times 10^4 \text{ K}$ e.g., arc plasma at normal pressure | Non-thermal LTP $T_i \approx T \approx 300 \text{ K}$ $T_i \ll T_e \lesssim 10^5 \text{ K}$ e.g., low-pressure glow discharge | $T_i \approx T_e \gtrsim 10^7 \text{ K}$ e.g., fusion plasmas |

Obrázek č. 7: Rozdělení plazmatu podle energie částic [9]

2.1.3.3 Depoziční podmínky

To, jak jsou počáteční molekuly fragmentovány na malé aktivované fragmenty závisí na energetické úrovni plazmatu a povaze výchozích molekul. To je důvod, proč má plazmový polymer odlišné chemické složení, když je plazmová polymerace provozována za různých podmínek, jako je například průtok monomeru, rf výkon a tlak v reakční komoře, i když jsou použity stejné výchozí molekuly. Rozsah použití depozičních podmínek je popsán v tabulce 3. [8]

Tabulka č. 3: Depoziční podmínky běžné pro metodu PECVD

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

2.1.4 Generace a charakterizace plazmatu

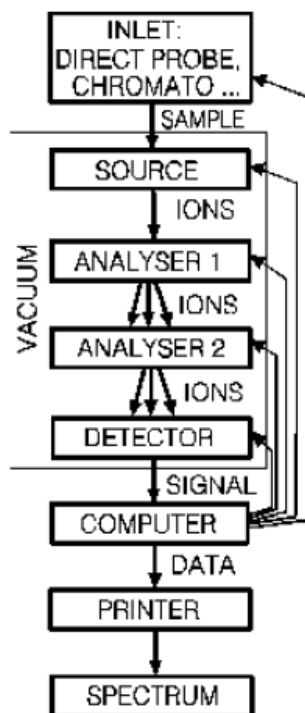
K dosažení plazmatického stavu atomů a molekul musí být energie pro ionizaci dodávána pomocí vnějšího zdroje energie. Obecně se jako zdroj energie pro ionizaci atomů a molekul používá elektrická energie. Nejčastěji se používá stejnosměrný proud (DC – direct current), komerční střídavý proud o frekvenci 50 nebo 60 Hz a střídavý proud (AC – alternating current) s vysokou frekvencí vyšší než 60 Hz jako například 10 nebo 20 KHz (zvuková frekvence), 13,56 MHz (rádiová frekvence) nebo 2,45 GHz (mikrovlnná frekvence). [8]

Plazma můžeme charakterizovat pomocí různých metod. Mezi nejčastěji používané metody se řadí například: Optická emisní spektrometrie (OES), Infračervená absorpční spektrometrie (IRAS), Langmuirova sonda a hmotnostní spektrometrie (MS) kterou se dále zabývá má bakalářská práce. [8]

2.2 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie (mass spectrometry – MS) je analytická metoda založena na separaci a detekci molekulárních iontů podle jejich poměru hmotnosti k náboji (m/z). Charakteristiky hmotnostní spektrometrie ji vyzdvihly na vynikající pozici mezi analytickými metodami. Jsou to například: nepřekonatelná citlivost, detekční limity, rychlost a rozmanitost jejich aplikací. Nejnovější aplikace jsou většinou orientovány na biochemické problémy, jako je proteom, metabolom, vysoká propustnost při objevování a metabolismu léčiv. Mezi další aplikace patří atomová fyzika, reakční fyzika, reakční kinetika, anorganická chemická analýza, reakce iontů a molekul a mnoho dalších. [10]

Obecná struktura hmotnostního spektrometru se skládá ze zdroje iontů a analyzátoru s detektorem (obrázek 8). Vzorek je ionizován v iontovém zdroji, takže nabitě částice pak mohou projít skrz hmotnostní analyzátor ve vysokém vakuu. Na detektoru jsou molekuly detekovány podle jejich poměru m/z a následně je generováno hmotnostní spektrum. [10]

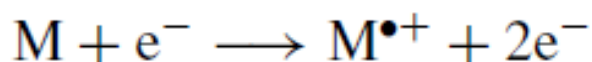


Obrázek č. 8: Schéma hmotnostního spektrometru se dvěma analyzátory [10]

2.2.1 Princip

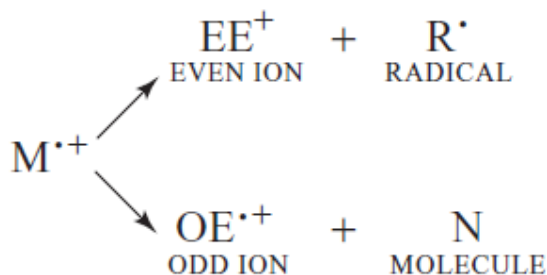
Základní princip hmotnostní spektrometrie je generovat ionty z organických nebo anorganických sloučenin jakoukoliv vhodnou metodou, oddělit tyto ionty podle jejich poměru hmotnosti k náboji (m/z) a kvantitativně a kvalitativně je detekovat pomocí jejich příslušné m/z . Analyt může být ionizován tepelně, elektrickými poli nebo dopadem elektronů, iontů a fotonů. Ionty mohou být jednotlivé ionizované atomy, shluky atomů, molekuly nebo jejich fragmenty. Oddělování iontů je prováděno statickými nebo dynamickými elektrickými nebo magnetickými poli. [11]

Prvním krokem v hmotnostní spektrometrické analýze je produkce iontů sloučeniny v plynné fázi, například elektronovou ionizací (obrázek 9).



Obrázek č. 9: schéma elektronové ionizace [10]

Tento molekulární iont normálně podléhá fragmentacím. Protože se jedná o radikálový kationt s lichým počtem elektronů, může se fragmentovat za vzniku buď radikálu a iontu se sudým počtem elektronů, nebo molekuly a nového radikálového kationtu (obrázek 10). [10]



Obrázek č. 10: Schéma fragmentace molekulárního iontu [10]

Tyto dva typy iontů mají různé chemické vlastnosti. Každý iont primárního produktu odvozený od molekulárního iontu může, jeden po druhém, podléhat fragmentaci a tak dále. Všechny tyto ionty jsou separovány v hmotnostním spektrometru podle jejich poměru hmotnosti k náboji a jsou detekovány v poměru k jejich množství. Vznikne tak hmotnostní spektrum molekuly. Tento výsledek poskytuje jako graf množství iontů proti poměru hmotnosti k náboji. Většina kladných iontů má náboj odpovídající ztrátě pouze jednoho elektronu. Pro velké molekuly lze také získat vícenásobně nabitě ionty. Ionty jsou separovány a detekovány podle poměru hmoty k náboji. Celkový náboj iontů bude reprezentován q , náboj elektronu e a počet nábojů z (obrázek 11). [10]

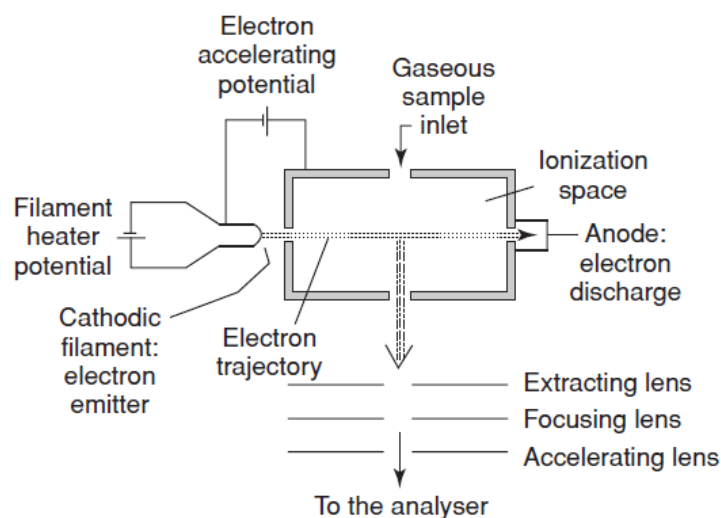
$$q = ze \quad \text{and} \quad e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Obrázek č. 11: Náboj iontu a elektronu [10]

2.2.2 Ionizace

V iontových zdrojích jsou analyzované vzorky před analýzou v hmotnostním spektrometru ionizovány. Pro hmotnostní spektrometrii se používají různé ionizační techniky. Nejdůležitějšími faktory jsou vnitřní energie přenášená během ionizačního procesu a fyzikálně-chemické vlastnosti analytu, který může být ionizován. Některé ionizační techniky jsou velmi energetické a způsobují rozsáhlou fragmentaci. Jiné techniky jsou měkčí a produkují pouze ionty molekulárních druhů. Elektronová ionizace, chemická ionizace a ionizace polem jsou vhodné pouze pro ionizaci v plynné fázi, a proto je jejich použití omezeno na sloučeniny dostatečně těkavé a tepelně stabilní. Velké množství sloučenin je však tepelně labilních nebo nemá dostatečný tlak par. Molekuly těchto sloučenin musí být přímo extrahovány z kondenzované do plynné fáze. [10]

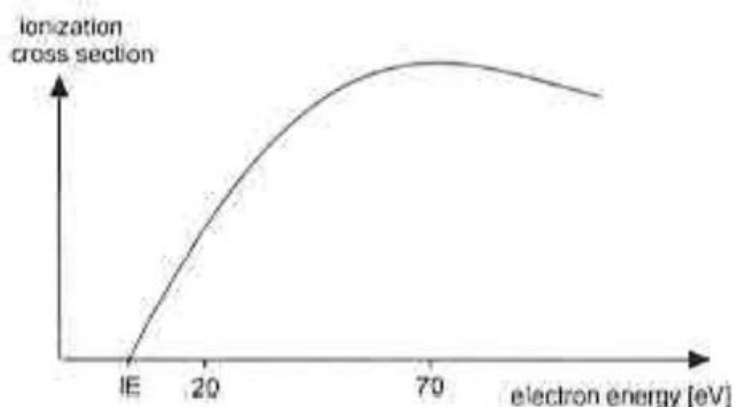
Elektronová ionizace (electron ionization – EI), která se dříve nazývala ionizace nárazem elektronů, nebo jednoduše dopad elektronů (electron impact – EI) je postup, který zahrnuje vystřelování energetických elektronů na neutrální částici. Pro EI musí být neutrální částice předem převedena do vysoce zředěné plynné fáze, což se provádí pomocí jakéhokoli systému přívodu vzorku vhodného pro odpařování příslušné sloučeniny. V praxi může být plynná fáze považována za vysoce zředěnou, když se střední volná dráha pro částice stane dostatečně dlouhou na to, aby během životnosti příslušných částic byly bimolekulární interakce téměř nemožné. Toho lze snadno dosáhnout při tlacích v rozsahu 10^{-4} Pa obvykle realizovaných v iontových zdrojích s elektronovou ionizací (obrázek 12). [11]



Obrázek č. 12: Schéma iontového zdroje EI [10]

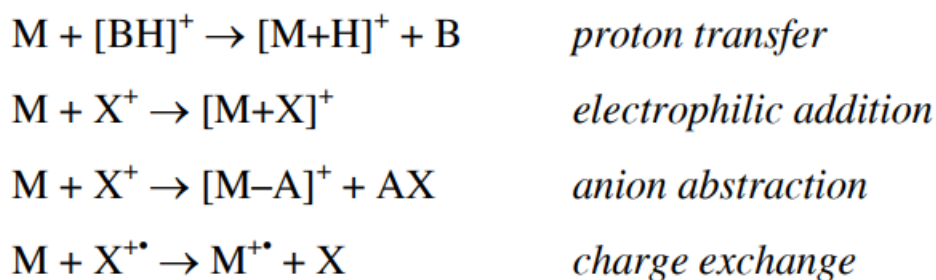
Elektron by také mohl být zachycen neutrálem za vzniku negativního radikálového iontu. K zachycení elektronů (electron capture – EC) však pravděpodobně nedojde u elektronů o 70 eV, EC je rezonanční proces, protože není produkován žádný elektron, který by odnesl přebytečnou energii. EC tedy efektivně postupuje pouze s elektrony o velmi nízké energii, tj. od tepelných elektronů až po několik elektronvoltů. Ionizační energie (IE) definuje minimální energii potřebnou pro ionizaci příslušného neutrálu. Většina molekul má IE v rozsahu 7-15 eV. Pokud by ji dopadající elektron nesoucí jen množství energie rovnající se IE kvantitativně přenesl při srážce s neutrálem, došlo by k ionizaci. Taková událost je málo pravděpodobná, a proto je účinnost ionizace u takových elektronů blízká nule. Celková účinnost EI závisí na vnitřních vlastnostech ionizačního procesu a také na ionizačním průřezu analytu. Naštěstí jsou

křivky ionizačního průřezu versus energie elektronů všechny stejného typu, vykazující maximum při energiích elektronů kolem 70 eV (obrázek 13). To vysvětluje, proč jsou EI spektra téměř výhradně získávána při 70 eV. [11]



Obrázek č. 13: křivka účinnosti elektronové ionizace [11]

Při chemické ionizaci (chemical ionization – CI) vznikají nové ionizované částice, když molekuly plynu interagují s ionty. Chemická ionizace může zahrnovat přenos elektronu, protonu nebo jiné nabitě částice mezi reaktanty. Tyto reaktanty jsou neutrální analyt M a ionty z reakčního plynu. K vytváření iontů analytu se používají bimolekulární procesy. Výskyt bimolekulárních reakcí vyžaduje dostatečně velký počet srážek iontů a molekul během doby setrvání reaktantů v iontovém zdroji. Toho je dosaženo výrazným zvýšením tlaku reagenčního plynu v ústech. Za předpokladu rozumného průřezu kolize a doby setrvání zdroje iontů 1 μ s podstoupí molekula 30-70 srážek při tlaku zdroje iontů asi $2,5 \times 10^2$ Pa. 10^3 - 10^4 násobný přebytek reakčního plynu také chrání molekuly analytu účinně z ionizujících primárních elektronů, což je důležité pro potlačení konkurenčního přímého EI analytu. Existují čtyři obecné cesty k vytvoření iontů z neutrálního analytu M v CI (obrázek 14). [11]



Obrázek č. 14: Schéma tvorby iontů v CI [11]

Při ionizaci elektrickým polem (field ionization – FI) a desorpci elektrickým polem (field desorption – FD) dochází k ionizaci za pomoci silného elektrického pole, které vyžaduje ostré hroty, hrany, nebo tenké dráty. [11] Elektrická pole jsou generována rozdílem potenciálů 8-12 kV, který je mezi emitorem a protielektrodou, která je vzdálená několik milimetrů. U FI se molekuly vzorku v plynné fázi přibližují k povrchu zářiče, je-li elektrické pole dostatečně intenzivní je jeden z elektronů přenesen do emitoru, což má za následek vznik radikálu kationtu, který je odpuzován směrem k záporné protielektrodě, kde přes otvor prochází do prostoru hmotnostního analyzátoru. U FD je vzorek nanesen odpařením roztoku na wolframové nebo rheniové vlákno pokryté uhlíkovými mikrojuhličkami. Vlákno se zahřívá, dokud se vzorek neroztaví. Ionty migrují a hromadí se na špičce jehel, kde jsou desorbovány a

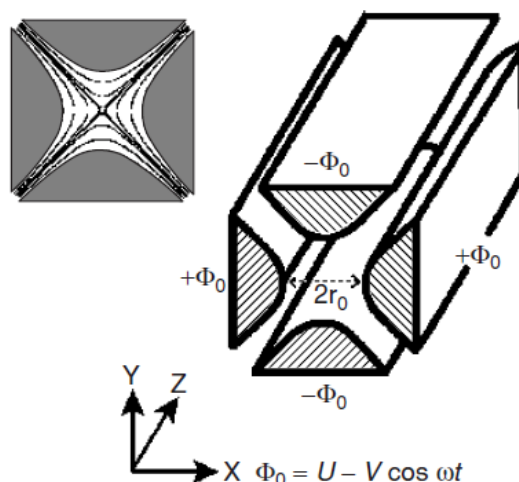
nesou molekuly vzorku. K ionizaci dochází v kondenzované fázi nebo blízko povrchu vlákna interakcí s vysokým elektrickým polem podle stejného mechanismu jako FI. [10]

Mezi další možné způsoby ionizace řadíme Ionizaci bombardováním rychlými částicemi (secondary ion mass spektrometry – SIMS, fast atom bombardment – FAB), desorpci laserem (laser desorption – LD, matrix-assisted laser desorption/ionization – MALDI), ionizaci elektrosprejem (electrospray ionization – ESI). [11]

2.2.3 Analýza a detekce iontů

Jakmile jsou ionty vytvořeny v plynné fázi, je třeba je oddělit podle jejich hmotnosti, kterou je třeba určit. Fyzikální vlastnost iontů, která je měřena hmotnostním analyzátozem, je poměr hmotnosti k náboji (m/z) spíše než samotná hmotnost. Proto je třeba zmínit, že pro více nabitě ionty jsou zdánlivé hodnoty m/z zlomkové části jejich skutečných hmotností. Protože existuje velká rozmanitost zdrojů, bylo vyvinuto několik typů hmotnostních analyzátozů. Všechny hmotnostní analyzátozy používají statická nebo dynamická elektrická a magnetická pole, která mohou být samostatná nebo kombinovaná. Většina základních rozdílů mezi různými běžnými typy hmotnostních analyzátozů spočívá ve způsobu, jakým se tato pole používají k dosažení separace. Každý hmotnostní analyzátoz má své výhody a omezení. [10]

Kvadrupólový analyzátoz je zařízení, které využívá stabilitu trajektorií v oscilujících elektrických polích k separaci iontů podle jejich poměrů m/z . Kvadrupólové analyzátozy jsou tvořeny čtyřmi tyčemi kruhového nebo ideálně hyperbolického průřezu (obrázek 15). Tyče musí být dokonale rovnoběžné. [10]



Obrázek č. 15: schéma kvadrupólu s hyperbolickými tyčemi [10]

Kladný iont vstupující do prostoru mezi tyčemi bude přitahován směrem k negativní tyči. Pokud potenciál změni znaménko předtím, než se vybije na této tyči, iont změni směr. Ionty pohybující se podél osy z jsou vystaveny vlivu celkového elektrického pole tvořeného kvadrupolárním alternativním polem superponovaným na konstantní pole, které je výsledkem aplikace potenciálů na tyče:

$$\Phi_0 = +(U - V \cos \omega t) \text{ a } -\Phi_0 = -(U - V \cos \omega t)$$

V této rovnici Φ_0 představuje potenciál aplikovaný na tyče, ω úhlovou frekvenci (v radiánech za sekundu = $2\pi\nu$, kde ν je frekvence RF pole), U je přímý potenciál a V je „zero-to-peak“ amplituda vysokofrekvenčního napětí. [10]

Iontová past je zařízení, které využívá oscilující elektrické pole k ukládání iontů. Iontová past funguje pomocí RF kvadrupolárního pole, které zachycuje ionty ve dvou nebo třech rozměrech. Proto lze iontové pasti rozdělit do dvou typů: 3D iontové pasti nebo 2D iontové pasti. [10]

Orbitrap je elektrostatická iontová past, která využívá Fourierovu transformaci k získání hmotnostních spekter. Vnější částí je elektroda ve tvaru sudu rozřezaná na dvě stejné části s malým rozestupem. Centrální elektroda má vřetenovitý tvar. Maximální průměr centrální elektrody je 8 mm a vnější 20 mm. Ionty jsou vstříkovány tangenciálně skrz mezeru mezi dvěma částmi vnější elektrody. Na centrální elektrodu je aplikováno elektrostatické napětí několika kilovoltů, záporné pro kladné ionty, zatímco vnější elektroda je na zemním potenciálu. Ionty jsou vstříkovány s kinetickou energií několika kiloelektronvoltů a začnou v pasti oscilovat ve složitých spirálách kolem centrální elektrody pod vlivem elektrostatického pole s kvadro-logaritmickým rozložením potenciálu, které je získáno stejnosměrným napětím a bystrou geometrií pasti. [10]

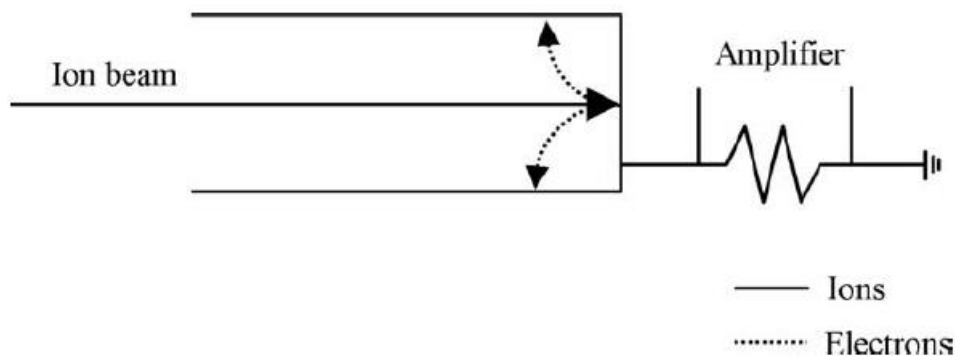
Analyzátor podle doby letu (Time of flight – TOF) odděluje ionty po jejich počátečním urychlení elektrickým polem podle jejich rychlostí, když se pohybují v oblasti volného pole, která se nazývá letová trubice. Ionty jsou vypuzovány ze zdroje ve svazcích, které jsou buď produkovány přerušovaným procesem, jako je plazmová nebo laserová desorpce, nebo jsou vypuzovány přechodnou aplikací požadovaných potenciálů na zdrojové zaostřovací čočky. Tyto ionty jsou pak urychlovány směrem k letové trubici rozdílem potenciálu aplikovaného mezi elektrodou a extrakční mřížkou. Protože všechny ionty získávají stejnou kinetickou energii, ionty charakterizované rozložením jejich hmotností představují rozložení jejich rychlostí. Když opouštějí oblast zrychlení, vstupují do oblasti bez pole, kde jsou odděleny podle svých rychlostí, než dosáhnou detektoru umístěného na druhém konci letové trubice. Poměr hmoty k náboji se určuje měřením času, který iontům trvá, než se pohybují oblastí bez pole mezi zdrojem a detektorem. [10]

Magnetický analyzátor (což je v podstatě analyzátor hybnosti) lze tedy použít jako hmotnostní analyzátor za předpokladu, že je známa kinetická energie iontů nebo alespoň jejich rychlost. Namísto umístění vodicí trubice a postupné detekce iontů při skenování magnetického pole je také možné použít charakteristiku, že ionty se stejnou kinetickou energií, ale různými poměry m/q , mají trajektorie s různými hodnotami r . Takové ionty vystupují z magnetického pole v různých polohách. Výsledkem je, že ionty se stejným nábojem a hmotností jsou rozptylovány magnetickým polem podle jejich kinetické energie. Aby se zabránilo této disperzi, která mění rozlišení hmoty, musí být řízena disperze kinetické energie. Toho je dosaženo pomocí elektrostatického analyzátoru. [10]

Iontová cyklotronová rezonance (ion cyclotron resonance – ICR) využívá trajektorie iontů v magnetickém poli. Pokud je rychlost iontů pomalá a magnetické pole má velkou intenzitu, poloměr trajektorie se zmenší. Iont tak může být uvězněn na kruhové dráze v magnetickém poli. Ozáření elektromagnetickou vlnou, která má stejnou frekvenci jako iont v cyklotronu, umožňuje rezonanční absorpci této vlny. Energie, která je takto přenesena na iont, zvyšuje jeho kinetickou energii, což způsobuje zvětšení poloměru trajektorie. Lze měřit „proud obrazu“, který je indukován ionty cirkulujícími v buněčné stěně kolmo k trajektorii iontů. [10]

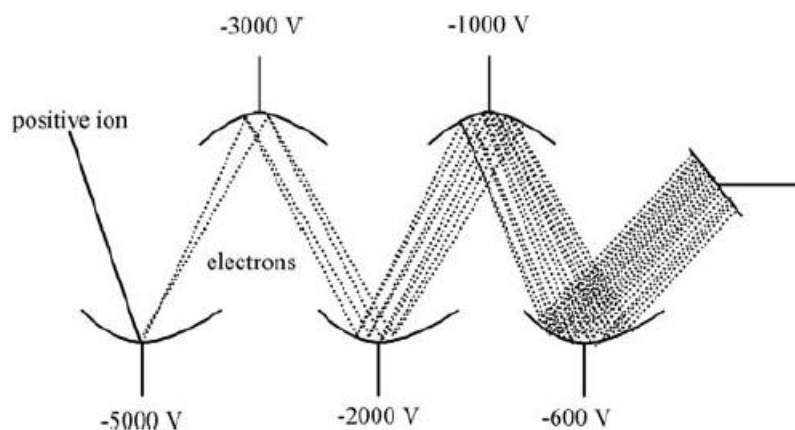
Detektory jsou schopny generovat z dopadajících iontů elektrický proud, který je úměrný jejich množství. V současné době existuje několik typů detektorů. Výběr detektoru závisí na konstrukci přístroje a analytických aplikacích, které budou prováděny. K detekci iontů se používají různé přístupy. Detekce iontů je však vždy založena na jejich náboji, hmotnosti nebo rychlosti. Některé detektory jsou založeny na měření stejnosměrného nabíjecího proudu, který vzniká, když iont dopadne na povrch a je neutralizován. Jiné jsou založeny na přenosu kinetické energie dopadajících iontů srážkou s povrchem, který zase generuje sekundární elektrony, které jsou dále zesilovány na elektronický proud. Protože počet iontů opouštějících hmotnostní analyzátor v konkrétním okamžiku je obecně poměrně malý, je často nutné výrazné zesílení pro získání použitelného signálu. 10 dopadajících iontů za sekundu na detektor skutečně odpovídá elektrickému proudu $1,6 \times 10^{-18}$ A. V důsledku toho je nutné následné zesílení konvenčním elektronickým zesilovačem. [10]

Faradayova klec je vyrobena z kovového pohárku, nebo válečku s malým otvorem (obrázek 16). Ionty jsou při dopadu na plochu stěny neutralizovány přijetím nebo darováním elektronů. To vede k proudu přes rezistor. Vybíjecí proud je poté zesílen a detekován. Protože náboj spojený s elektronem opouštějícím stěnu detektoru je identický s příchodem kladného iontu na tento detektor, sekundární elektrony, které jsou emitovány, když iont narazí na stěnu detektoru, jsou důležitým zdrojem chyb, pokud nejsou potlačeny. V důsledku toho lze přesnost tohoto detektoru zlepšit zabráněním úniku odražených iontů a vyvržených sekundárních elektronů. K účinnému zachycení iontů a minimalizaci ztrát sekundárních elektronů byla použita různá zařízení. Například klec potažená uhlíkem, protože produkuje málo sekundárních iontů. Tvar klece a použití slabého magnetického pole zabraňují také výstupu jakýchkoliv sekundárních elektronů vytvořených uvnitř. [10]



Obrázek č. 16: schéma Faradayovi klece [10]

V násobiči elektronů (obrázek 17) jsou ionty z analyzátoru urychleny na vysokou rychlost, aby se zvýšila účinnost detekce. Toho je dosaženo použitím elektrody nazývané konverzní dynoda na vysokém potenciálu od ± 3 do ± 30 kV, což je opak náboje na detekovaných iontech. Kladný nebo záporný iont narážející na konverzní dynodu způsobí emisi několika sekundárních částic. Tyto sekundární částice mohou zahrnovat kladné ionty, záporné ionty, elektrony a neutrály. Tyto sekundární částice jsou na první dynodě přeměněny na elektrony. Ty jsou pak zesíleny kaskádovým efektem v elektronovém násobiči za vzniku proudu. Elektronové násobiče mohou být také kontinuálního typu (spojitá trubice – channeltron, mikrokanálová deska). [10]

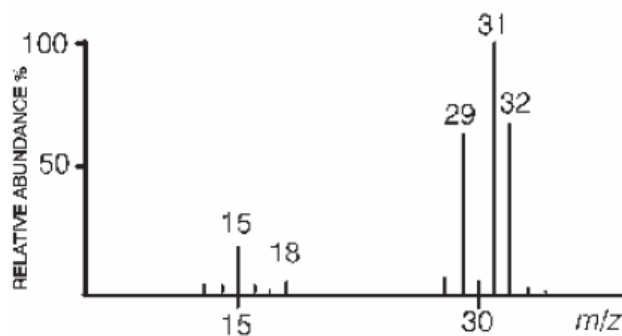


Obrázek č. 17: schéma násobiče elektronů [10]

Elektrooptický iontový detektor (EOID) kombinuje zařízení pro detekci iontů a fotonů. Tento typ detektoru funguje tak, že převádí ionty na elektrony a poté na fotony. Nejběžnější elektrooptický iontový detektor se nazývá Dalyho detektor. Tento typ detektoru se skládá ze dvou konverzních dynod, scintilační nebo fosforescenční clony a fotonásobiče. Toto zařízení umožňuje detekci kladných i záporných iontů. Pokud jde o elektronové multiplikátory, ionty z analyzátoru narazí na dynodu. V pozitivním módu jsou ionty urychlovány směrem k dynodě, která nese negativní potenciál, zatímco v negativním módu jsou ionty urychlovány směrem k pozitivní dynodě. Sekundární elektrony, které se uvolňují, jsou pak urychlovány směrem k fosforeskujícímu stínítku, který v důsledku toho emituje fotony. Tyto fotony jsou detekovány fotonásobičem, který je umístěn za fosforeskujícím stínítkem a jsou přeměněny na elektrický proud, který bude zesílen. Povrch fosforeskující obrazovky je pokryt tenkou vrstvou hliníkového vodiče, aby se zabránilo vytvoření náboje, který by bránil novým elektronům, aby se k němu dostaly. [10]

2.2.3.1 Hmotnostní spektrum

Hmotnostní spektra mohou být prezentována jako sloupcový graf nebo jako tabulka (obrázek 18). V obou případech se nejintenzivnější pík nazývá základní pík a je mu libovolně přiřazena relativní abundance 100 %. Množství všech ostatních píků je dáno jejich poměrnými hodnotami jako procenta základního píku. Poloha píku, odráží m/z iontu, který byl vytvořen z analytu ve zdroji iontů. Intenzita tohoto píku koreluje s množstvím tohoto iontu. Někdy, ale ne nutně, je pík při nejvyšší m/z výsledkem detekce neporušené ionizované molekuly, molekulárního iontu, $M^+\bullet$. Vrchol molekulárního iontu je obvykle doprovázen několika píky při nižších m/z způsobených fragmentací molekulárního iontu za vzniku fragmentových iontů. V důsledku toho mohou být příslušné píky v hmotnostním spektru označovány jako píky fragmentových iontů. [10, 11]



| <i>m/z</i> | Relative abundance (%) | <i>m/z</i> | Relative abundance (%) |
|------------|------------------------|------------|------------------------|
| 12 | 0.33 | 28 | 6.3 |
| 13 | 0.72 | 29 | 64 |
| 14 | 2.4 | 30 | 3.8 |
| 15 | 13 | 31 | 100 |
| 16 | 0.21 | 32 | 66 |
| 17 | 1.0 | 33 | 0.73 |
| 18 | 0.9 | 34 | ~ 0.1 |

Obrázek č. 18: Hmotnostní spektrum methanolu prezentováno jako graf a tabulka [10]

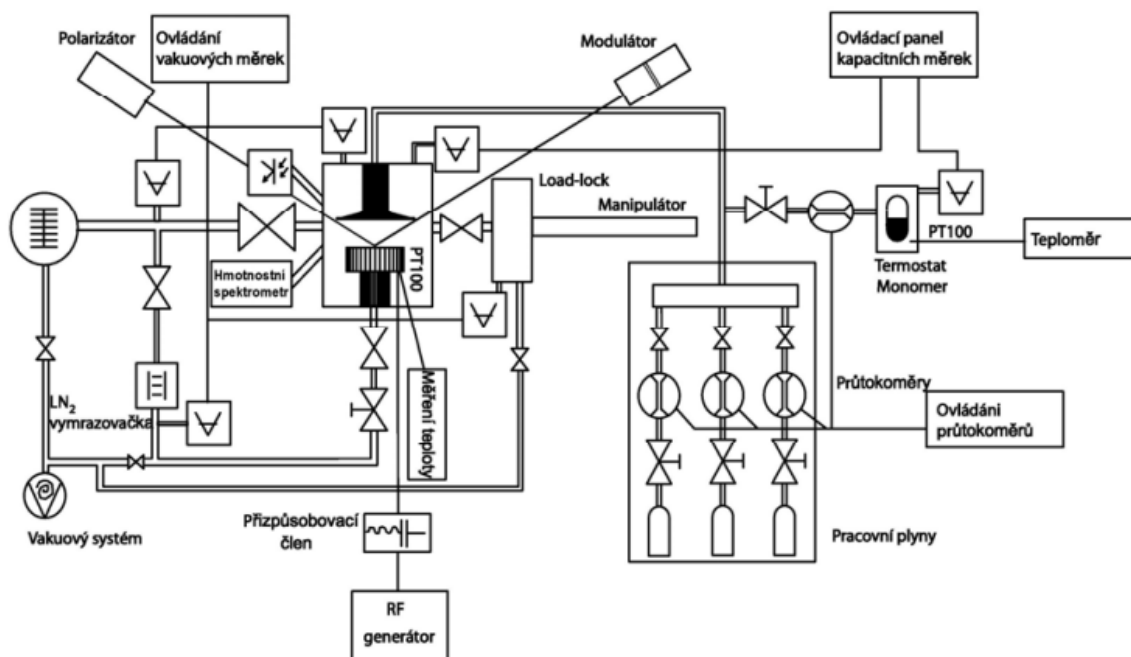
Mnoho existujících publikací označuje osu y hmotnostního spektra jako počet iontů, počty iontů nebo relativní intenzitu. Ale termín relativní abundance se lépe používá k označení počtu iontů v hmotnostních spektrech. Osa x hmotnostního spektra, která představuje poměr hmotnosti k náboji, je běžně označena m/z . Když je m uvedeno jako relativní hmotnost a z jako číslo náboje, přičemž oba jsou bez jednotky, m/z se používá k označení bezrozměrné veličiny. [10]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Depoziční zařízení

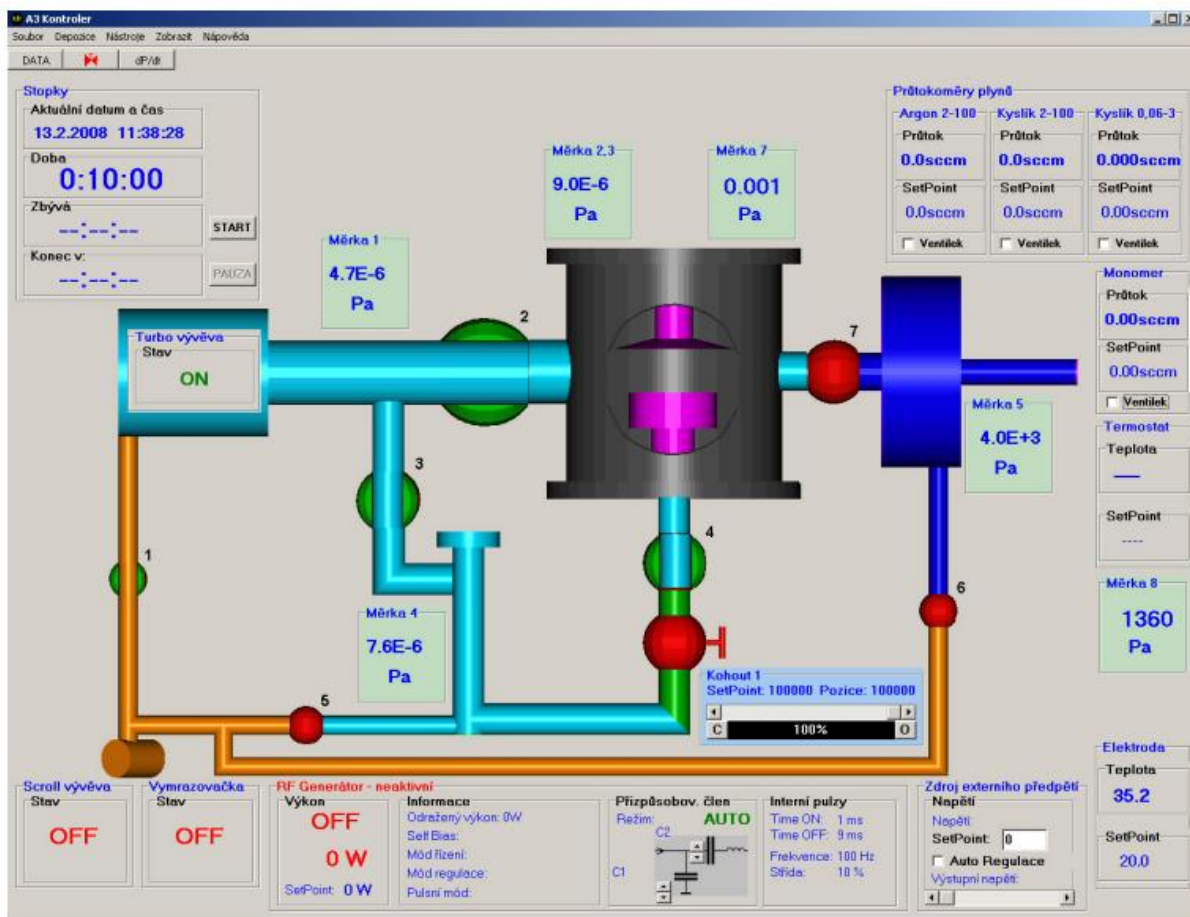
3.1.1 Popis aparatury

Pro plazmochemickou depozici z plynné fáze se používá aparatura A3. Jedná se o vysokovakuový systém operující při tlacích v řádu 10^{-6} Pa. Každá část vakuové aparatury je z nerez oceli (AISI 304, 321) od firmy Vakuum Praha, jsou spojeny měděným těsněním nebo vakuovými „O-kroužky“ z Vitonu. Čerpací systém je složen z několika vakuových pump. Jeden systém vývěv čerpá celý prostor reaktoru a druhý systém se stará o sekci hmotnostního spektrometru. Čerpací systém reaktoru se skládá z rotační pumpy, která čerpá „před“ vakuum v řádu jednotek Pa. Potrubí čerpané rotační vývěvou je dále připojeno na turbomolekulární vývěvu. Ta zajišťuje v prostoru reaktoru vysoké vakuum. Chlazení pumpy zajišťuje vodní okruh. Jedná se o uzavřený vodní okruh se zásobou 1 m^3 vody, která je chlazená ve vedlejší místnosti. Schéma aparatury A3 je na obrázku č. 19. [12]



Obrázek č. 19: Schéma aparatury A3 [12]

Celý depoziční systém se ovládá kombinovaně dvěma způsoby. Jak pomocí ovládacího programu „A3 kontroler“, který je zobrazen na obrázku č. 20, tak i manuálně. [12]



Obrázek č. 20: Ovládací software aparatury A3, A3 Kontroler [12]

Hlavní část aparatury tvoří cylindrická komora reaktoru s rozměry 25 x 25 cm. Vevnitř reaktoru najdeme dvě planoparalelní měděné OFHC (oxygen free high conductivity) elektrody s průměrem 114 mm. Horní elektroda je uzemněná a přivádí se jí plyn do reaktoru. Spodní otočná elektroda je pracovní, přivádí se na ní radiofrekvenční výkon (13,56 MHz) a může na ni být umístěno až šest plošných vzorků. Plošné vzorky jsou upevněny v lodičkách, které jsou opět z OFHC mědi a do elektrody jsou zasunuty magnetickým manipulátorem z oddělovací komory. Většina elektrických komponent aparatury je zálohována pomocí online záložních síťových zdrojů. [12]

3.1.2 Depoziční podmínky

Při přípravě tenkých vrstev v reaktoru ze stejné výchozí molekuly mohou vznikat rozdílné struktury, a to v závislosti na depozičních podmínkách (Proud plynů – monomeru, argonu, tlak a výkon). [12]

Veškeré plyny jsou do reaktoru přiváděny přes společné potrubí. K dávkování se používají digitální průtokoměry, které měří objemový průtok plyn pomocí tepelné kapacity plynu a regulují průtok elektromagnetickým ventilem. Ten se nedokáže dokonale uzavřít, proto je za průtokoměrem umístěn pneumatický ventil, který se automaticky uzavře při nastavení průtoku na hodnotu 0 sccm (standart cubic centimetres per minute – centimetr krychlový za minutu) a zajistí, aby do aparatury neproudil žádný plyn. Ovládní průtoků je řízeno zajištěno programem A3 kontroler. Průtoky se libovolně dokážou měnit v rozsahu 2 – 100 sccm argonu a 0,06 – 100 sccm kyslíku. Průtok monomeru v rozsahu 0,2 – 10 sccm. [12]

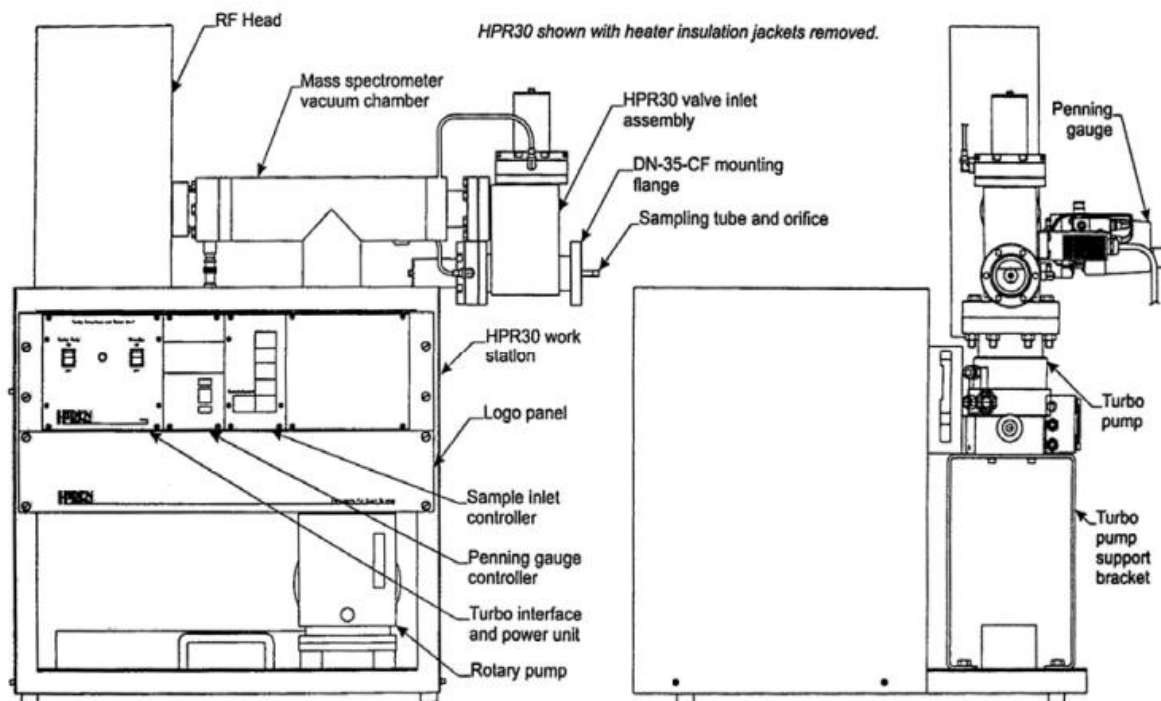
Aparatura obsahuje celkem osm tlakových měrek, jejichž umístění můžeme vidět na ovládacím panelu programu A3 kontroler na obrázku číslo 20. chybí zde vyznačení měrky číslo 6, která měří tlak ve větvi hmotnostního spektrometru a přesné umístění měrky číslo 8, měřící tenzi nasycených par monomeru v jeho zásobníku. Jelikož se v reaktoru pracuje s vysokým vakuem, tak je nutno měřit tlak ve velkém rozsahu. K tomu se využívá měrek různých typů a různých měřících rozsahů. Měrka číslo 2 je kompaktní Pirani měrka s rozsahem měření $5 \times 10^{-2} - 10^5$ Pa pracující na principu tepelné vodivosti plynu. Měrka číslo 6 je kompaktní měrka se studenou katodou (cold cathode gauge – tzv. Penning), která má rozsah měření $2 \times 10^{-7} - 1$ Pa. Koncentrace plynu (tedy i tlak) je zde měřena pomocí ionizace molekul plynu. Měrky číslo 1, 3, 4 a 5 s rozsahem měření $5 \times 10^{-7} - 10^5$ Pa jsou měrky v kompaktním měřítku, které kombinují Pirani i Penning měrku. Měrka tedy měří tlak jak pomocí tepelné vodivosti, tak i pomocí ionizace plynu. Způsob měření je přepínán automaticky v závislosti na tlaku. Všechny tyto měrky neměří tlak absolutně, tzn. každou měrku je třeba kalibrovat pro konkrétní druh plynu. Proto jsou zde nainstalovány měrky číslo 7 a 8, které tlak měří absolutně. Jedná se o kapacitní měrky (baratron), které využívají deformaci membrány tlakem plynu a tím mění dielektrikum a kapacitu kondenzátoru. Kapacita membrány je funkcí tlaku plynu a měrka tedy nepotřebuje kalibraci a může být použita na libovolný plyn. Měří tlak plynu v rozsahu $1 \times 10^{-1} - 10^3$ Pa. [12]

Plazmatický výboj je generován generátorem Caesar (typ VM 1000 A/AW). Tento generátor do systému dodává radiofrekvenční výkon v rozsahu 1 – 1000 W při odporu 50 Ω . Generátor se ovládá pomocí programu A3 kontroler, dokážeme tak měnit plynule výkon dodávaný do systému a přepínat mezi jeho dvěma režimy (kontinuálním a pulzním). [12]

3.2 Hmotnostní spektrometr

Součástí depoziční aparatury je hmotnostní spektrometr HAL 511/3F (fa. Hiden Analytical), umožňující sledování fragmentace molekul monomeru plazmatickým výbojem, čistoty přiváděných médií a detekci nečistot v reaktoru. Schéma hmotnostního spektrometru je zobrazeno na obrázku 21. Zařízení můžeme také použít na kontrolu těsnosti a díky heliu najít potenciální netěsnosti v zařízení. Aby bylo možné plně charakterizovat plazmový proces, je důležité nejdříve rozeznat každý z klíčových kroků při přípravě tenkých vrstev. To zahrnuje stanovení pozadí v reaktoru, stanovení složení reakčního plynu, sledování procesu při změně v plazmatu a kontrolu prostředí po této změně. Zařízení poskytuje v každém z těchto kroků kontrolu. [12, 13]

Vzorky pro analýzu jsou odebírány z depoziční komory generovanou tlakovou ztrátou přes vstupní části spektrometru označenou výrobcem HPR 30. Skládá se celkem ze dvou ručně ovládaných elektropneumatických ventilů a vzorkovací trubice. Tlakovou ztrátu vytváří výměnná clona na konci trubice. V závislosti na povaze měřeného prostředí a jeho tlaku vybere ovládaním ventilu příslušný režim vstupu vzorku v plynné fázi.



Obrázek č. 21: Schéma hmotnostního spektrometru

1. režim STAND BY:

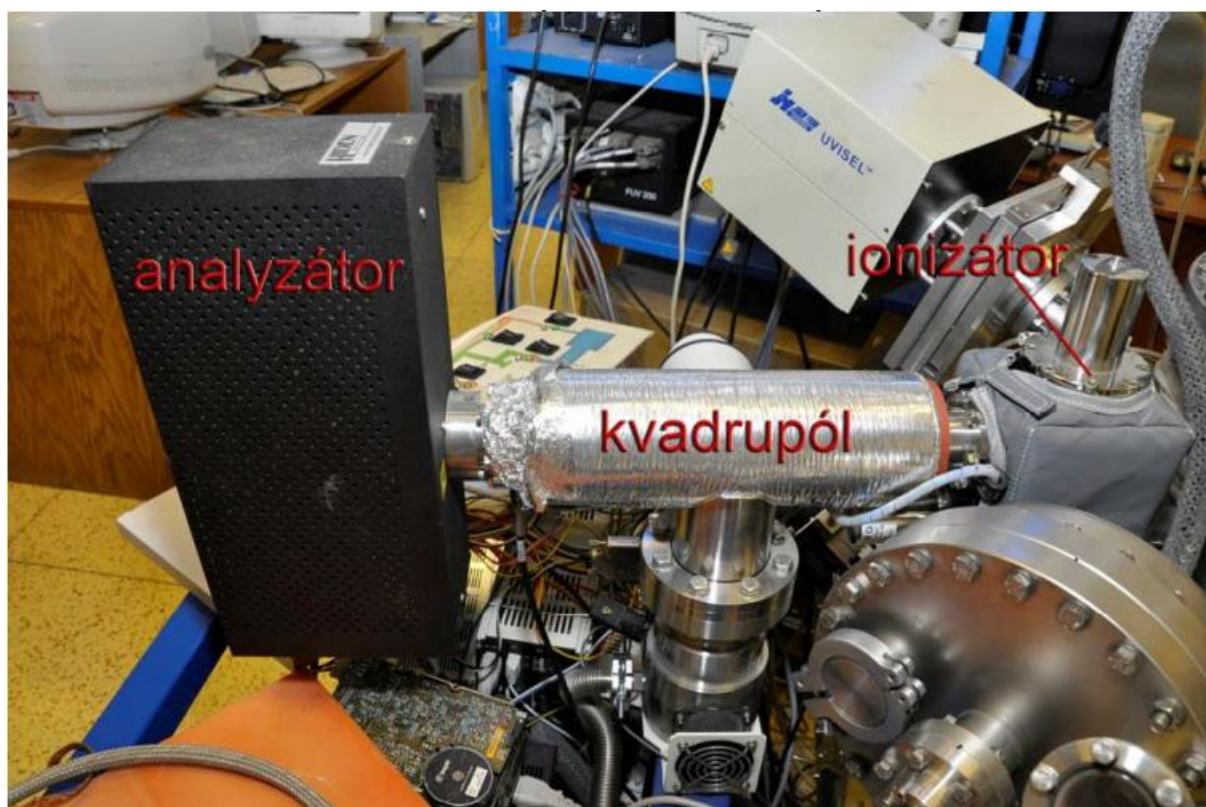
Do hmotnostního spektrometru nelze vložit vzorek, pouze je možnost zkontrolovat čistotu pomocí měření pozadí. Jestliže úroveň pozadí neodpovídá standardu, je třeba provést vypékání. Za tímto účelem je zařízení vybaveno topným pásem. Teplota během vypékání nesmí přesáhnout 250 °C a sonda musí být ve vakuu. K předejití nepřesnostem se doporučuje použít příkaz degas v ovládacím softwaru. Program zapne zahřátí vláken a klece iontového zdroje a dojde k vyčištění nuceným odplyněním.

2. režim RESIDUAL GAS ANALYSIS (RGA):

Používá se k analýze zbytkových plynů od ultra vysokého vakua až po tlak plynů 7×10^{-3} Pa. Pro vyšší tlaky se používá poslední z režimů. Toto měření odhaluje obsah a složení zbytkového plynu v základním vakuu, především vody, dusíku, kyslíku a oxidu uhličitého. Prvotní měření také naznačí, zda je problém s těsností zařízení. Vyšší obsah zbytkových plynů značí nutnost vypékání, nedostatečné vyčerpání komory, nebo čištění reaktoru.

3. režim SAMPLE PROCESS GAS (SPG):

Procesní ventil je otevřen pro monitoring vakuových procesů. Maximální pracovní tlak, ve kterém systém dokáže měřit definuje velikost ústí použité clony, přes kterou vzorek putuje k analýze. Standardně je instalována clona s velikostí ústí 0,2 mm, která odpovídá maximálnímu procesnímu tlaku 6,67 Pa. Clonu je možno vyměnit za jinou a tím změnit i maximální možný procesní tlak. Použití plynové analýzy potvrdí složení pracovního plynu a případnou kontaminaci. Zbytkové plyny a kontaminanty zhoršují kvalitu depozice. Další využití nachází tento režim při analýze složení neutrálního plynu plazmatu. Vyprodukované spektra můžou být srovnávána v závislosti na typu reaktoru či různých pracovních plynů za účelem ustanovit reprodukovatelnost a přesnost. [12, 13]



Obrázek č. 22: Hmotnostní spektrometr

Vstupní část je k depoziční komoře připevněna přes přírubu DN-35CF, na druhém konci je upevněna k vakuové komoře spektrometru. Komora je čerpána turbomolekulární vývěvou TMU 071 P, s předčerpáním rotační olejovou pumpou DUO 2,5. Systém vývěv zajišťuje vakuum, při kterém může hmotnostní spektrometr pracovat. Tlak uvnitř komory spektrometru je měřen měrkou IKR 261, jedná se o ionizační Penningův manometr se studenou katodou. Systém je opatřen elektronickou ochranou, která zabráňuje činnosti při překročení povoleného tlaku. Uvnitř komory spektrometru je nainstalována sonda obsahující iontový zdroj, který je tvořen dvěma oxidem pokrytými iridiovými vlákny. Ionizátor pracuje na principu elektronové ionizace, produkuje ionty z neutrálních částic. Elektronová energie pro ionizaci je nastavitelná v rozsahu 4 – 150 eV, standartně se používá hodnota 70 eV. Na ionizátor navazuje hmotnostní analyzátor typu 3F – trojitý kvadrupól, což je viditelné na obrázku 22. Analyzátor obsahuje dva sekundární filtry řízené polem pouze s RF složkou. Primárnímu filtru předchází úsek tvořený sekundárním filtrem a další sekundární filtr následuje po primárním. Toto seskupení poskytuje výhodu v kontrole kvadrupólového pole na vstupu a výstupu, což umožní zvýšit citlivost pro ionty s vyšší molekulovou hmotností. Systém je schopen analyzovat částice v rozmezí 0,4 – 510 hmotnostních jednotek s minimálním krokem 0,01. [12, 13]

Součástí jsou také 2 detektory k měření signálu. Intenzita analytického signálu je měřena jako parciální tlak příslušné složky v jednotkách torr. K dispozici je Faradayova klec schopná detekovat zastoupení analytu odpovídající minimálnímu parciálnímu tlaku od 2×10^{-10} Pa až do pracovního maxima 1×10^{-2} Pa. Druhým detektorem je násobič sekundárních elektronů orientovaný mimo osu dopadu iontového proudu - SCEM (Single Channel Electron Multiplier). Tento detektor je schopný detekce od minimálního parciálního tlaku 2×10^{-12} Pa do 1×10^{-3} Pa. Sonda je spojena s elektronickou radiofrekvenční jednotkou (RF Head) a celý spektrometr připojen na rozhraní MSIU (Mass Spectrometer Interface Unit) konkrétně HAL

IV RC interface, z něhož je systém propojen s uživatelským počítačem, kde je možné s využitím 65 originálního firemního softwaru MASsoft 4.0 ovládat. [12, 13]

3.2.1 Postup měření

Před samotným měřením hmotnostních spekter je doporučeno odplynit iontový zdroj alespoň na 5 minut (tlačítko Degas). Vybere se příslušný režim měření a na panelu programu MASsoft se může začít měřit. Obvykle se snímá alespoň 7 cyklů. Depozice se skládá z následujících kroků. Nejprve se povrch křemíku aktivuje pomocí argonového plazmatu, tím se na povrchu substrátu vytvoří aktivní radikály, na které se pak snáze naváží fragmenty monomeru. Po aktivaci následuje samotná plazmová polymerace z plazmatu monomeru, poté je nutné ponechat vzorky v reaktoru a nechat vyhasnout veškeré živé radikály, které by mohly na sebe vázat částice z atmosféry a tím modifikovat výsledný plazmový polymer. Tento proces probíhá v reaktoru zapuštěném argonem. Postup při depozici se dá rozdělit do následujících kroků:

1. Po vložení vzorků v měděných lodičkách do otočné elektrody je reaktor čerpán na mezní vakuum $P_{mez} = 3 \times 10^{-5}$ Pa. Ventily číslo 1, 2, 3, 4, 8 jsou otevřené. Elektroda musí být před měřením zcela zaplněna pro maximální homogenitu plazmatu.
2. Kontrola úrovně pozadí v hmotnostním spektrometru = měření na režim STAND BY, následně kontrola čistoty reaktoru při mezním vakuu v režimu RGA hmotnostním spektrometrem.
3. Uzavření ventilu číslo 2 a vpouštění 10 sccm argonu do reaktoru. Pomocí A3 kontroler je manuálně regulován motýlkový ventil číslo 8, aby průtok argonu byl 10 sccm a tlak v reaktoru 5,71 – 5,72 Pa. Čerpací rychlost je tímto omezena, pro čerpání je použita jen procesní větev.
4. Po zregulování je přívod argonu vypnut a reaktor vyčerpán přes procesní větev (otevřením ventilu č. 2). Hmotnostní spektrometrií je provedena analýza pozadí reaktoru v režimu.
5. Zapnutí průtoku 10 sccm argonu (2-ventil zavřen), kontrola složení argonu hmotnostním spektrometrem v režimu SPG.
6. Pomocí programu A3 kontroler nastaven požadovaný výkon generátoru. Zapnutí plazmatického výboje na dobu 10 minut pro aktivaci povrchu křemíku argonovým plazmatem. Reaktor je čerpán přes procesní větev se zregulovaným motýlkovým ventilem dle kroku číslo 3. Proces aktivace je kontrolován hmotnostním spektrometrem v režimu SPG ve zvolených časových intervalech.
7. Po aktivaci je plazma vypnuto a přívod argonu zastaven. Reaktor je čerpán na základní vakuum $P = 3 \times 10^{-5}$ Pa, ventily číslo 1, 2, 3, 4 jsou tedy otevřené. Čerpání probíhá maximálně 10 minut.
8. Kontrola čistoty reaktoru při mezním vakuu v režimu RGA hmotnostním spektrometrem (ventil číslo 2 otevřen, po zavření ventilu číslo 2 i v režimu SPG).
9. Nastavení požadovaného průtoku monomeru do. Kontrola složení monomeru hmotnostním spektrometrem v režimu SPG (před tímto měřením je potřeba rozšířit rozsah měření x-ové osy na 150 amu. pomocí Scan Editoru). Ventil číslo 8 je stále zaškrtnutý v poloze z bodu číslo 3 a reaktor je čerpán přes procesní větev. V A3

kontroleru je nastaven požadovaný výkon generátoru a výboj zapnut na požadovanou dobu úpravy. Proces plazmové polymerace je kontrolován hmotnostním spektrometrem v režimu SPG ve zvolených časových intervalech. Poté pomocí Scan Editoru nastavte hodnotu rozsahu měření na ose x na 50 amu.

10. Po vypnutí plazmatického výboje, průtoku monomeru a krátkému odčerpání (ventil číslo 2 otevřen) na tlak cca. 10^{-4} Pa je reaktor zapouštěn 10 sccm argonu po dobu jedné hodiny (při zapuštění je opět uzavřený ventil číslo 2). Prostředí je opět kontrolováno hmotnostním spektrometrem v režimu SPG.
11. Přívod argonu je nakonec po hodině vypnut a vzorky jsou ponechány v reaktoru do druhého dne (2-ventil je otevřen). [12, 13]

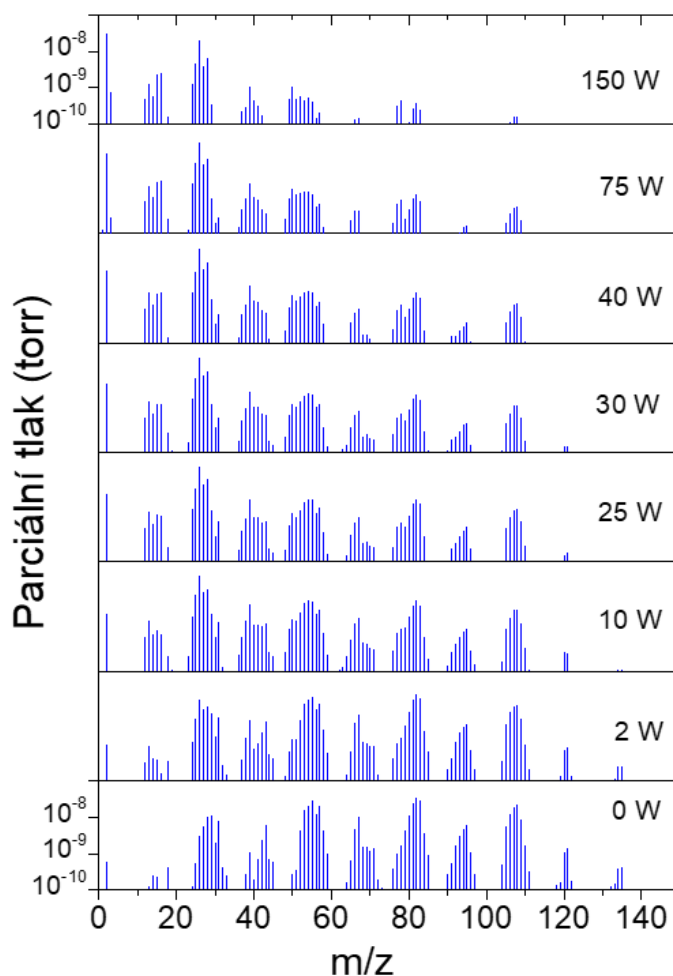
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Při experimentu byl pro depozici použit monomer tetravinylsilan. Průtok monomeru do depoziční komory byl nastaven na 3,8 sccm. Po zapálení výboje se efektivní výkon zvyšoval z 2 na 150 W. Konkrétně se sledoval průběh a fragmentace monomeru nejdříve bez výkonu, poté s výkonem 2 W, 10 W, 25 W, 30 W, 40 W, 75 W a 150 W. Hmotnostní spektrometrie umožnila sledovat a zaznamenat tuto fragmentaci molekul tetravinylsilanu při různých podmínkách. Ze stavové rovnice můžeme odvodit vztah mezi parciálním tlakem a koncentrací:

$$p_i V = n_i R T \rightarrow \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{R T} \rightarrow n_i = \frac{p_i}{k T}$$

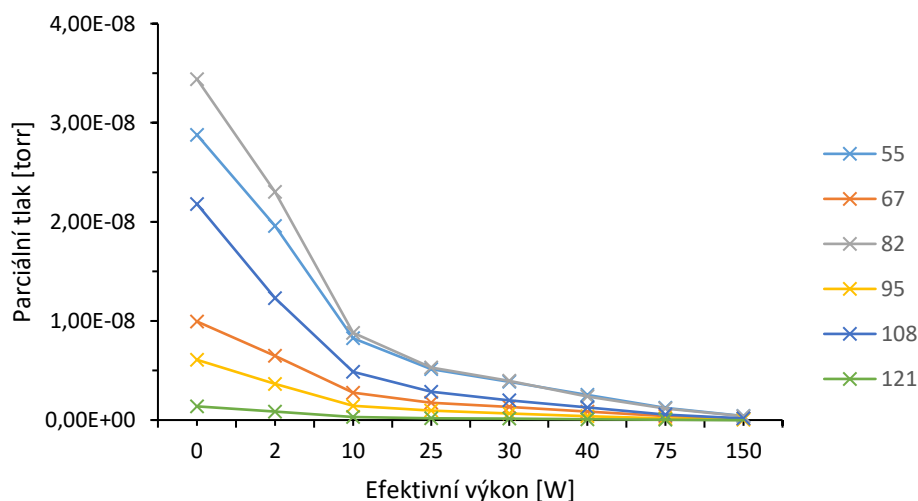
kde p_i je parciální tlak plynu, V je objem plynu, n_i je látkové množství, R je molární plynová konstanta, T je termodynamická teplota, k je Boltzmanova konstanta.

Rozložení parciálních tlaků odpovídající koncentraci fragmentů s daným hmotnostním číslem ku náboji (obr. 23) ukázalo, že molekula TVS byla se zvyšujícím se efektivním výkonem více fragmentována. Postupně se oddělili vinylové skupiny jedna po druhé. Dokonce samotné vinylové skupiny byly disociovány na lehčí reaktivní molekuly (radikály, biradikály). Odštěpení vinylových skupin a vznik radikálů je zobrazeno na obrázcích 28, 29, 30, 31 a 32. Z toho můžeme posoudit, že změna jednoho parametru při depozice, může ovlivnit jaké fragmenty budou z molekuly monomeru vznikat.

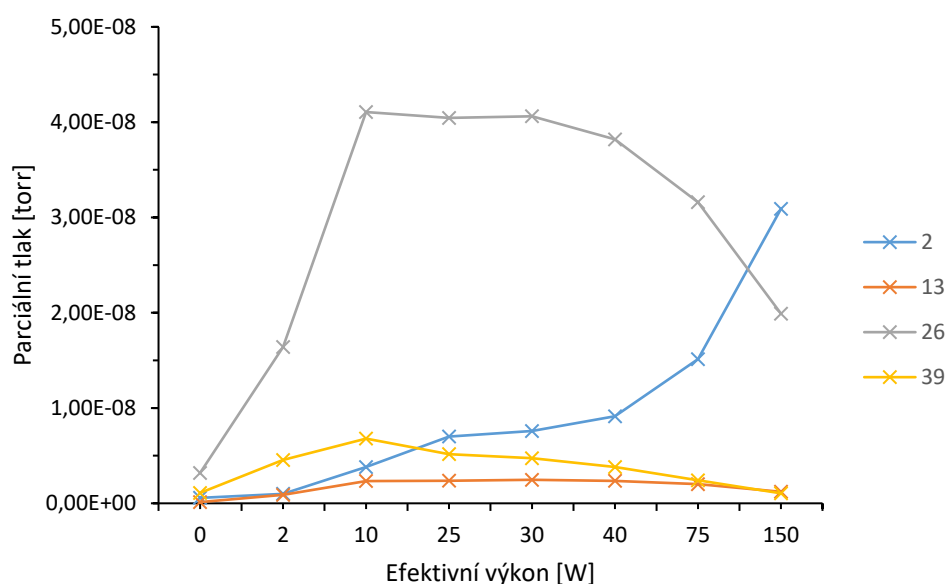


Obrázek č. 23: Hmotnostní spektra plazmatu TVS při různých hodnotách efektivního výkonu

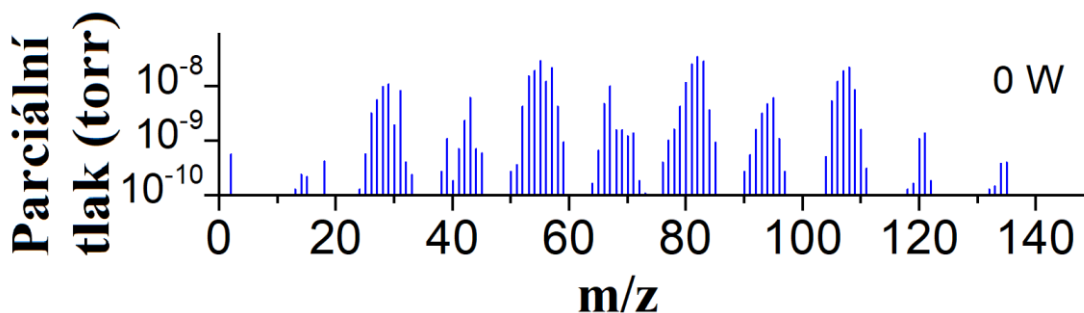
Když se zaměříme na první dvě spektra, které zaznamenávají fragmenty monomeru TVS, když plazma v depoziční komoře nehoří (obrázek 26) a produkty plazmatu při 2 W (obrázek 27) vidíme úbytek hmotnějších fragmentů a nárůst těch méně hmotných, což vyplývá z rovnice uvedené výše. To je způsobeno fragmentací působením plazmy. S rostoucím efektivním výkonem tato fragmentace roste a vidíme přírůstek menších částic. Konkrétně samotná molekula TVS s molekulovou hmotností 136,27 a její přilehlý pík s $m/z = 135$ (molekula TVS s odštěpeným vodíkem) ztrácí vlivem fragmentace na četnosti. Dále na četnosti ztrácí fragmenty s molekulovou hmotností 55, 67, 82, 95, 108, 121 a jejich přilehlé píky. Naopak tomu je u fragmentů s molekulovou hmotností 2, 13, 26 a 39 a jejich přilehlých píků, kde jejich četnost s vyšším efektivním výkonem roste až do hodnoty efektivního výkonu 10 W, poté začne pomalu klesat, s jednou výjimkou, a to u fragmentu s $m/z = 2$. Tento pík s $m/z = 2$ je zajímavý. Jedná se o fragment molekuly vodíku, u které roste se zvyšujícím se efektivním výkonem její koncentrace díky odštěpení atomů vodíku při fragmentaci. Grafy závislosti parciálního tlaku na efektivním výkonu jsou zobrazeny na obrázku 24 a 25.



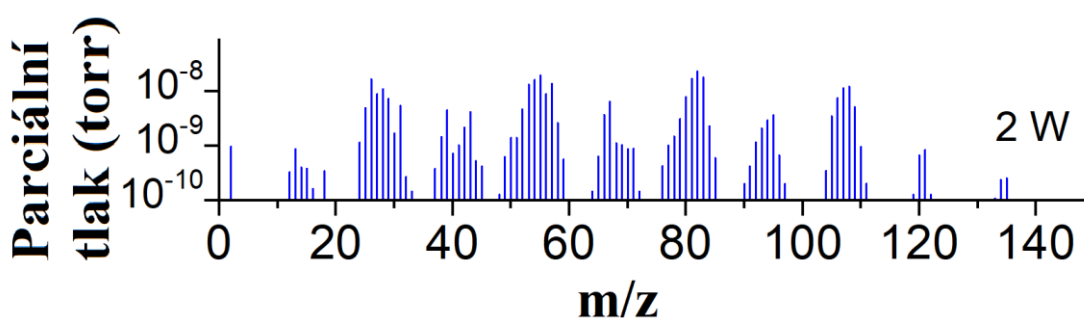
Obrázek č. 24: Závislosti parciálního tlaku fragmentů o m/z 55 – 121 na efektivním výkonu



Obrázek č. 25: Závislosti parciálního tlaku fragmentů o m/z 2 – 39 na efektivním výkonu

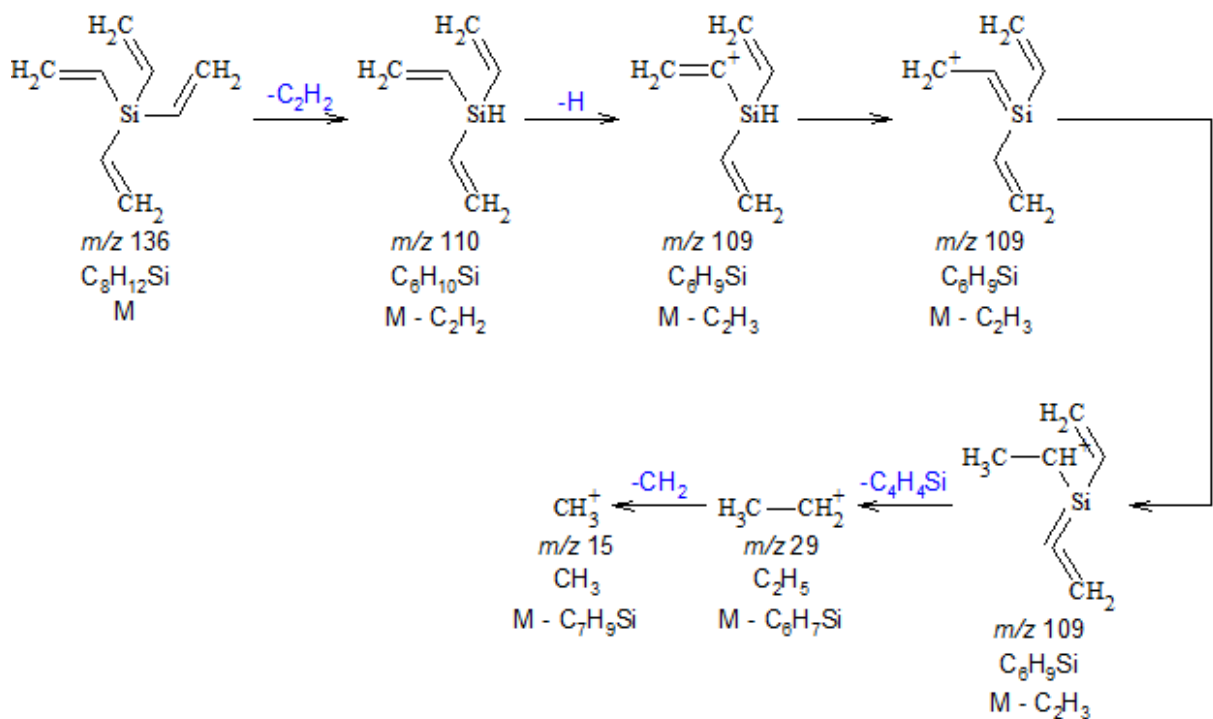


Obrázek č. 26: Hmotnostní spektrum TVS bez výboje

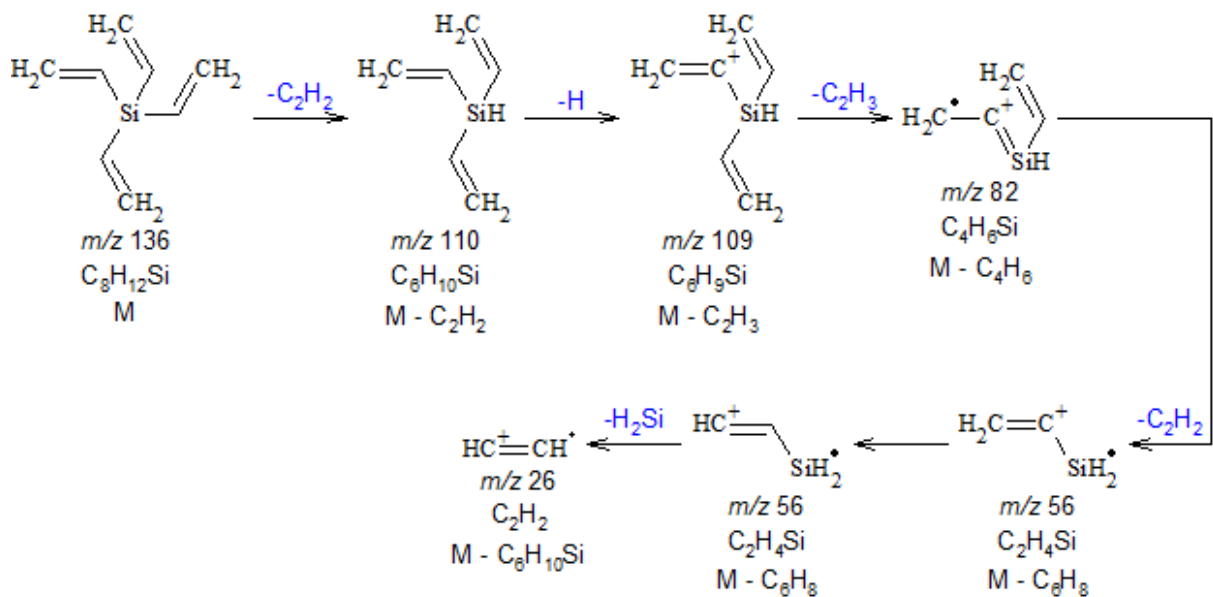


Obrázek č. 27: Hmotnostní spektrum TVS při 2W

Za pomoci programu ACD/MS Fragmenter byly ze struktury TVS navrženy schémata fragmentace molekuly na jednotlivé fragmenty. Na následujících obrázcích 28, 29, 30, 31 a 32 jsou navrženy struktury fragmentů molekuly TVS, které se štěpí v ionizátoru pomocí elektronové ionizace. Interpretace nám může pochopit, jaké děje probíhají při plazmatických procesech. Na obrázku 28 se od primární molekuly TVS s molekulovou hmotností $m/z = 136$ odštěpí skupina C_2H_2 a vznikne fragment s molekulovou hmotností $m/z = 110$. Z nového fragmentu se následně odštěpí vodík za vzniku fragmentu s $m/z = 109$. U tohoto fragmentu dochází k přesmykům a poté odštěpením křemíkového atomu s dvěma vinylovými skupinami vzniká fragment s hmotností $m/z = 29$. V posledním kroku se odštěpí skupina CH_2 a vzniká výsledný fragment CH_3^+ s $m/z = 15$. Koncentrace tohoto fragmentu roste se zvyšujícím se efektivním výkonem, jak je patrné z výše uvedených obrázků.

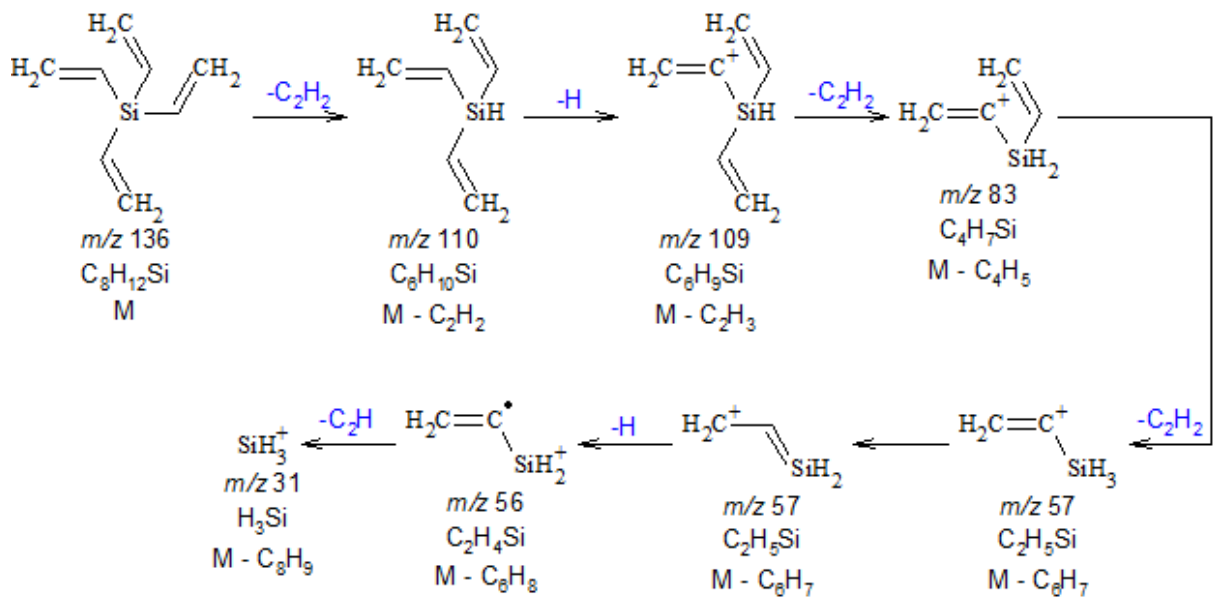


Obrázek č. 28: Interpretace hmotnostního spektra TVS pro fragment o $m/z = 15$

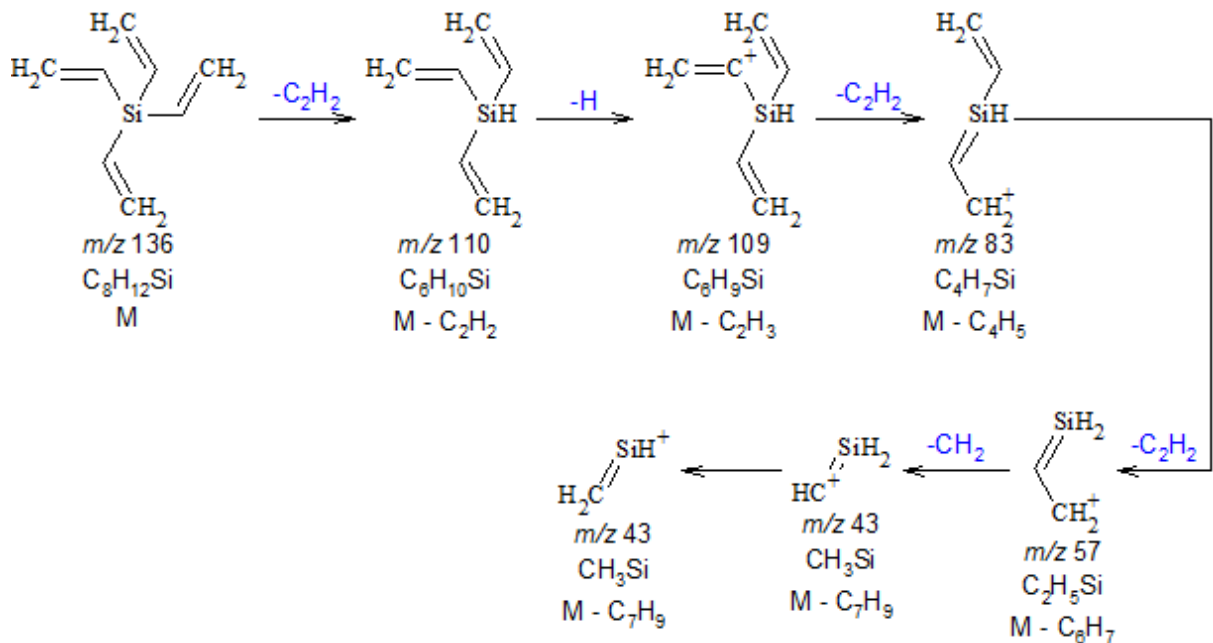


Obrázek č. 29: Interpretace hmotnostního spektra TVS pro fragment o $m/z = 26$

Na výše uvedeném obrázku 29 se od molekuly TVS odštěpí opět skupina C_2H_2 , jako tomu bylo u předchozího obrázku. Také se opět odštěpí vodík a vzniká tak fragment s hmotností $m/z = 109$. Zde ale nedochází k přesmyku a fragment ztrácí skupinu C_2H_3 za vzniku fragmentu s $m/z = 82$. Dále se opět odštěpí skupina C_2H_2 a vzniká nám tak fragment s $m/z = 56$, u kterého dochází k přesmyku a následné ztráty SiH_2 . Výsledný fragment s $m/z = 26$ je v hmotnostním spektru hojně zastoupen i když plazma nehoří a při zvyšujícím se efektivním výkonu jeho koncentrace stoupá.

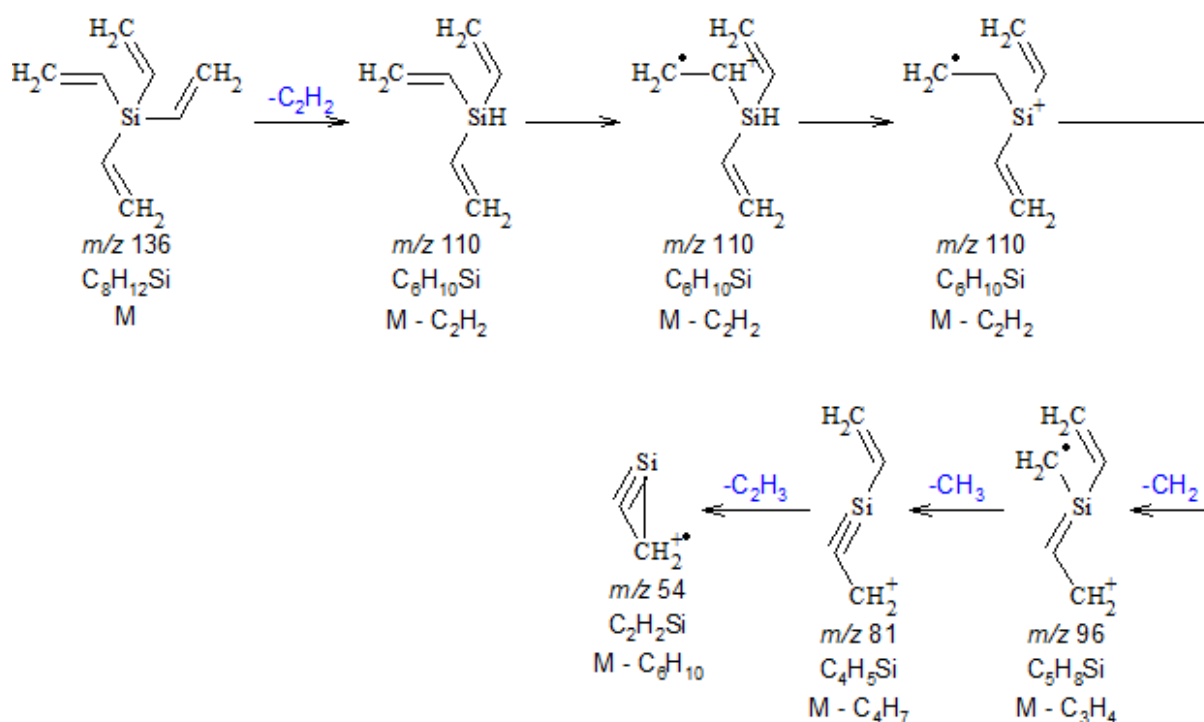


Obrázek č. 30: Interpretace hmotnostního spektra TVS pro fragment o $m/z = 31$



Obrázek č. 31: Interpretace hmotnostního spektra TVS pro fragment o $m/z = 43$

U obrázků 30 a 31 probíhá začátek fragmentace stejně jako u fragmentů s $m/z = 15$ a 26 . Dojde ke ztrátě skupiny C_2H_2 a následnému odštěpení atomu vodíku. Vzniká fragment s hmotností $m/z = 109$. Nově tento fragment ztrácí nejprve jednu skupinu C_2H_2 za vzniku fragmentu o $m/z = 83$ a následně i druhou skupinu C_2H_2 a vzniká fragment s $m/z = 57$. U obrázku 30 dojde u tohoto fragmentu k odštěpení vodíku a následně ze vzniklého fragmentu s $m/z = 56$ dojde k odštěpení poslední vinylové skupiny a vznikne tak fragment SiH_3 s $m/z = 31$. koncentrace tohoto fragmentu s rostoucím efektivním výkonem klesá. Na obrázku 31 se z fragmentu s $m/z = 57$ odštěpí skupina CH_2 a vzniká finální fragment s $m/z = 43$, který podléhá přeuspořádání vodíkovými přesmyky. Tento fragment se při použití nízkého efektivního výkonu (2W) nachází ve větší koncentraci, ale při použití vyššího efektivního výkonu jeho koncentrace klesá.



Obrázek č. 32: Interpretace hmotnostního spektra TVS pro fragment o $m/z = 54$

U posledního obrázku (číslo 32) dochází opět ke vzniku fragmentu S $m/z = 110$ ztrátou C_2H_2 skupiny. Následuje řada přesmyků a odštěpení skupiny CH_2 za vzniku fragmentu s $m/z = 96$. Tento fragment ztrácí skupinu CH_3 za vzniku fragmentu s $m/z = 81$ a ten se následně zacyklí a vznikne zajímavý cyklický fragment s $m/z = 54$. Jelikož všechny vybrané fragmenty a jejich interpretace začínají stejnými kroky, můžeme usoudit, že jedná o hlavní fragmentační větev.

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem bakalářské práce byla literární rešerše z oblasti technologie PECVD (plazmochemická depozice z plynné fáze), hmotnostní spektrometrie a obeznámení se s její použití v praxi. Dále zpracování již naměřených hmotnostních spekter organokřemičitého plazmatu v závislosti na výkonu a návrh jejich interpretace.

V první části práce popisují technologii metody PECVD a přípravy tenkých vrstev a plazmatu. Dále jsem se věnoval principu hmotnostní spektrometrie, druhům ionizace, kterých se využívá při hmotnostní spektrometrii, používaným analyzátorům a detektorů iontů. V druhé, experimentální části práce se věnuji popisu používané depoziční aparatury a jejím součástí. Nechybí popis depozičních podmínek a možnosti jejich rozsahu použití. Dále jsem popsal hmotnostní spektrometr HAL 511/3F, který byl využit na diagnostiku plazmatu. Jsou zde vysvětleny 3 možné režimy měření spektrometru a podrobný postup použitý při měření hmotnostním spektrometrem.

Ke tvorbě plazmatu byla využita technologie PECVD, do depoziční komory proudily páry monomeru tetra vinylsilanu, následně neutrální produkty z depoziční komory byly ionizovány elektronovou ionizací v hmotnostním spektrometru, analyzovány a vyhodnoceny jako hmotnostní spektrum. Dále byly sledovány kladné ionty při změně efektivního výkonu 2 W, 10 W, 25 W, 75 W a 150 W. Tyto ionty ve formě fragmentů byly zaznamenány ve formě hmotnostních spekter. Z měření vyplývá, že změnou depozičních podmínek lze kontrolovat složení fragmentů při depozici, jelikož při zvyšování efektivního výkonu dochází ke snížení koncentrace hmotnějších fragmentů a nárůstu koncentrace fragmentů s nižší hmotností. Pomocí programu ACD/MS fragmenter byly navrženy interpretace hmotnostních spekter pro jednotlivé fragmenty. Zde se hmotnější částice ze začátku podrobovaly stejným fragmentačním cestám. Nejčastěji vznikaly fragmenty s $m/z = 109$ a 83 . Tyto fragmenty můžeme označit za prekurzory menších fragmentů, které narůstají na koncentraci při zvyšování efektivního výkonu.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] OHRING, Milton. *Materials science of thin films: deposition and structure*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2002. ISBN 01-252-4975-6.
- [2] WASA, Kiyotaka. *Thin film materials technology: sputtering of compound materials*. Norwich: Andrew, c2004. ISBN 08-155-1483-2.
- [3] EDITED BY WOLFGANG KNOLL AND RIGOBERTO C. ADVINCULA. *Functional polymer films*. 2 Aufl. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011. ISBN 978-352-7321-902
- [4] SEGUI, Yvan. Plasma deposition from organosilicon monomers. In: D' AGOSTINO, R. (ed.) *Plasma processing of polymers*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1997, 305-319. ISBN 0-7923-4859-1.
- [5] HOFFMAN, Dorothy M., Bawa. SINGH a John H. THOMAS. *Handbook of vacuum science and technology*. San Diego, CA: Academic Press, c1998. ISBN 01-235-2065-7.
- [6] JONES, Anthony C. a Michael L. HITCHMAN. *Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, c2009. ISBN 08-540-4465-5.
- [7] L, Xie, Abliz D a Li D. 7.07 - Thin Film Coating for Polymeric Micro Parts. *Comprehensive Materials Processing*. Amsterdam: Elsevier, [2014], s. 157-170. ISBN 978-0-08-096533-8.
- [8] INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster, Pa.: Technomic Pub. Co., c1996. ISBN 15-667-6337-1.
- [9] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K. H. Schoenbach, *Low Temperature Plasma Physics, Fundamental Aspects and Applications*, Berlin, Wiley-VCH, 2001, 523 s.: ISBN 3-527-28887-2
- [10] DE HOFFMANN, Edmond a Vincent STROOBANT. *Mass spectrometry: principles and applications*. Third edition. Chichester: John Wiley, [2007]. ISBN 978-0-470-03310-4.
- [11] GROSS, Jürgen H. *Mass spectrometry: a textbook*. Berlin: Springer, 2004. ISBN 35-404-0739-1.
- [12] HOFEREK, Lukáš a Soňa KONTÁROVÁ. *Manuál k depoziční aparatuře A3*. Brno, 2010.
- [13] BUREŠ, Michal. *Studium plazmových produktů pomocí hmotnostní spektrometrie* [online]. Brno, 2008 [cit. 2022-05-18]. Dostupné z: https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/2623?zp_id=2623. Diplomová práce. Vysoké Učení Technické v Brně. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

| | |
|-------|---|
| PECVD | Plasma-enhanced chemical vapor deposition |
| PVD | Physical vapor deposition |
| CVD | Chemical vaport deposition |
| DC | Direct current |
| AC | Alternating current |
| MS | Mass spectrometry |
| EI | Electron ionization |
| EC | Electron capture |
| CI | Chemical ionization |
| FI | Field ionization |
| FD | Field desorption |
| TOF | Time of flight |
| ICR | Ion cyclotrone resonance |
| OFHC | Oxygen free high conductivity |
| RF | Radio frequency |
| SCEM | Single Channel Electron Multiplier |
| TVS | Tetravinylsilane |