

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MONITOROVÁNÍ PLAZMOCHEMICKÉHO PROCESU S
VYUŽITÍM HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE**

MONITORING OF THE PLASMACHEMICAL PROCESS USING MASS SPECTROMETRY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Zdeněk Ondra

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1343/2018 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Zdeněk Ondra**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Monitorování plazmochemického procesu s využitím hmotnostní spektrometrie

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 tetravinylsilanu v závislosti na výkonu a návrh jejich interpretace.

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2020:

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

Zdeněk Ondra
student(ka)

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

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

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
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. Produkty plazmatu, které vykazovaly největší změnu, byly poté charakterizovány při měření časového průběhu během depozice vrstvy.

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. The plasma species that showed the greatest change were then characterized as a function of time during film deposition.

KLÍČOVÁ SLOVA

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

KEYWORDS

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

ONDRA, Zdeněk. *Monitorování plazmochemického procesu s využitím hmotnostní spektrometrie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2020. 42 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych moc poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce panu prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za velmi trpělivé, odborné vedení a cenné rady. Dále bych poděkoval Ing. Martinu Bráneckému za výpomoc a spolupráci při měření a v řešení problému, které nastaly nebo mohly nastat během měření.

OBSAH

1	Úvod.....	6
2	Teoretická část.....	7
2.1	Plazmochemická depozice z plynné fáze	7
2.1.1	Instrumentace	7
2.1.2	Mechanismus.....	7
2.1.3	Organokřemičité prekursorzy	9
2.2	Diagnostika plazmatu	10
2.2.1	Hmotnostní spektrometrie	10
2.2.2	Optická emisní spektrometrie.....	10
2.2.3	Infračervená absorpční spektrometrie	11
2.2.4	Měření Langmuirovou sondou	11
2.3	Hmotnostní spektrometrie	12
2.3.1	Instrumentace	12
2.3.2	Ionizace	13
2.3.3	Analyzátory	18
2.3.4	Detekce iontů.....	20
3	Experimentální část.....	21
3.1	Depoziční systém	21
3.1.1	Popis aparatury	22
3.1.2	Použitý materiál.....	23
3.2	Hmotnostní spektrometr	24
3.2.1	Instrumentace	24
3.2.2	Programy pro měření.....	25
3.2.3	Postup měření.....	27
4	Výsledky a diskuse	29
4.1	Pozadí hmotnostního spektrometru	29
4.2	Pozadí reaktoru.....	30
4.3	Argonové plazma	30
4.4	Skenování depozice.....	32
5	Závěr.....	39
6	Seznam použitých zdrojů.....	40
7	Seznam použitých zkratk.....	42

1 ÚVOD

Tenké vrstvy, které mohou být připravené z různých materiálů, jsou v současné době velice vyhledávané pro jejich širokou škálu průmyslových aplikací. Kvůli jejich různorodým vlastnostem je možné vytvářet produkty s funkčními vlastnostmi, které byly dříve jen těžko dostupné. Jejich výhodou je odolnost vůči opotřebení, pevnost, vodivost a vysoká teplotní stabilita vytvořených vrstev. Pro jejich přípravu se nejčastěji využívá technika PECVD (plazmochemická depozice z plynné fáze), kde se tenká vrstva na povrchu substrátu vytváří v důsledku chemických procesů probíhajících v objemu plazmatu a přímo na rozhraní mezi plazmatem a povrchem substrátu. Reakční složky jsou přiváděny v plynné fázi, které jsou vlivem elektronové nárazové disociace fragmentovány. Vrstva poté vzniká na povrchu substrátu heterogenní reakcí.

Obsahem této bakalářské práce je popis a charakterizace techniky PECVD, která je využita pro tvorbu tenkých vrstev z organokřemičitého prekurzoru, kde se materiály vytvořené pomocí plazmové polymerace výrazně liší od konvenčních polymerů a zastupují nový druh materiálu. A pomocí hmotnostní spektrometrie lze získat spektrální charakteristiky produktů fragmentace v závislosti na depozičních podmínkách.

V první části se práce věnuje charakteristice plazmové polymerace a metod diagnostiky plazmatu. Zde je popsána charakterizace analytické metody (hmotnostní spektrometrie), která je založena na selekci ionizovaných molekul a atomů podle hmotnosti a výstupem je spektrum.

V další části je podrobně popsána aparatura, se kterou se provádělo samotné měření, a program, který umožňuje ovládat téměř každou součást přístroje pomocí digitální komunikace a vytvářet skeny dějů v samotném spektrometru.

Výsledkem práce jsou informace o plazmochemickém procesu na základě hmotnostních spekter, kde lze pozorovat fragmentaci molekul pomocí výboje, detekovat případné nečistoty a zkontrolovat těsnost aparatury.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazmochemická depozice z plynné fáze

Plazmochemická depozice z plynné fáze (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) je proces pro přípravu materiálu ve formě tenké vrstvy. V případě použití organického nebo organokřemičitého prekurzoru může mít deponovaný materiál charakter polymeru a v tom případě mluvíme o plazmové polymeraci, jako depoziční technice, a o plazmovém polymeru, jako deponovaném materiálu. Plazmová polymerace je nový způsob přípravy materiálu a není nějakým druhem polymerace. Materiály tvořené plazmovou polymerací se značně liší od konvenčních polymerů a představují nový druh materiálu. [1]

Týká se tvorby polymerních materiálů pod vlivem plazmy (částečně ionizovaný plyn). Vzhledem k tomu, že nejpraktičtější způsob provádění plazmové polymerace zahrnuje použití elektrického výboje ve vakuu, termín "polymerace s doutnavým výbojem" se používá v každém praktickém smyslu s polymerací v plazmatu, ačkoli plazmatická polymerace může být provedena jinými způsoby než doutnavý výboj. [1]

2.1.1 Instrumentace

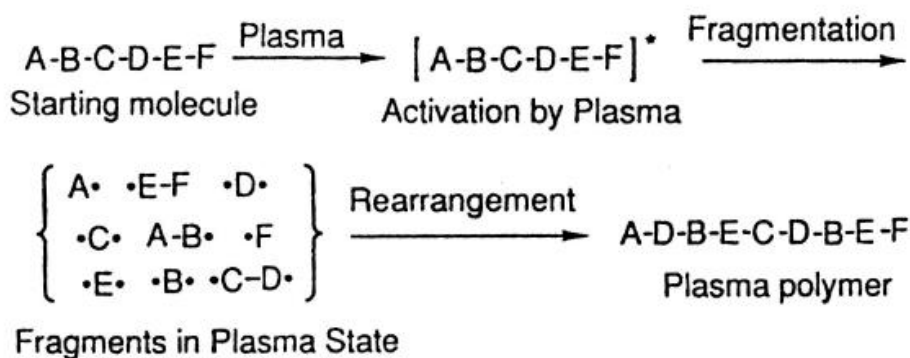
Fyzikální plazma je směs elektronů, negativně a pozitivně nabitých částic a neutrálních atomů a molekul. Je považováno za stav látky a tento stav je aktivnější, než je pevný, kapalný nebo plynný stav. Z tohoto hlediska se plazmový stav často nazývá čtvrtým skupenstvím hmoty. S plazmou se můžeme setkat například v blescích při bouřkách. Ve vesmíru je to 99 % známé vesmírné hmoty. V našem běžném životě se nejčastěji setkáváme se slabě ionizovanou plazmou, zejména ve výbojkách. [2]

Plazmová polymerace je technologií vytváření tenkých vrstev při použití nízkoteplotního studeného plazmatu [1]

V případě tenkých vrstev je depozit přímo na povrchu substrátu. V tomto procesu dochází k růstu molekul s nízkou molekulovou hmotností (monomery) do molekul s vysokou molekulovou hmotností (polymery) za pomoci plazmové energie, která zahrnuje aktivované elektrony, ionty a radikály. V chemickém smyslu se plazmatická polymerace liší od běžných polymerací, jako je polymerace radikálová a iontová. Termín radikálová polymerace znamená, že propagační reakce monomerů jsou iniciovány radikálními druhy na koncích polymerních řetězců, iontová polymerace znamená chemickou reakci propagovanou ionogenními druhy v polymeračních krocích. [3]

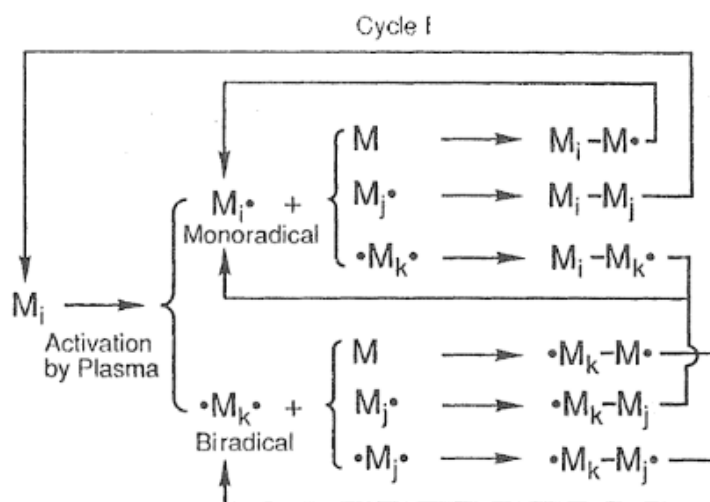
2.1.2 Mechanismus

Koncept atomové polymerace poukazuje na skutečnost, že elementární reakce, k nimž dochází v polymeraci plazmou, jsou fragmentace monomerních molekul, tvorba aktivních míst (radikály) a rekombinace, pokud jsou aktivované fragmenty (obr. 1). [3]



Obrázek 1: Schéma polymerace v plazmatu [3]

Propagační reakcí v plazmatické polymeraci nejsou řetězové reakce prostřednictvím dvojítych vazeb, ale postupná reakce rekombinací mezi biradikály, které jsou tvořeny fragmentací výchozích sloučenin. V extrémním případě jsou počáteční molekuly fragmentovány na atomy a restrukturalizovány do velkých molekul, proto sekvence vzniklých polymerních řetězců není shodná se sekvencí výchozích molekul. Fragmentace molekul v plazmě probíhá štěpením vazeb (C-C) a eliminací vodíku. [3]



Obrázek 2: Celkový mechanismus plazmové polymerace [3]

Atomy vodíku jsou eliminovány z molekul monomeru za vzniku monoradikálů $M_i^{\bullet}$ a biradikálů $M_k^{\bullet}$, přidáním radikálů k monomeru a rekombinací mezi dvěma zbytky probíhá tak, aby vznikly velké molekuly s radikálem nebo bez monoradikálu. $M_i^{\bullet}$ se přidá k monomeru za vzniku nového monoradikálu $M_j-M^{\bullet}$. Monoradikál $M_i^{\bullet}$ také rekombinuje s monoradikálem $M_j^{\bullet}$, aby vytvořil neutrální molekulu M_i-M_j a rekombinuje se s biradikálem $M_k^{\bullet}$ za vytvoření nového monoradikálu $M_i-M_k^{\bullet}$. Biradikál $M_k^{\bullet}$ se přidává k monomeru a tvoří nový biradikál $M_k-M^{\bullet}$. Biradikál $M_k^{\bullet}$ rekombinuje s biradikálem $M_j^{\bullet}$, aby vytvořil nový biradikál $M_k-M_j^{\bullet}$. Molekula M_i-M_j je aktivována plazmou za vzniku monoradikálů nebo biradikálů (obr. 2). Toto je proces cyklu I. Nový monoradikál $M_i-M_k^{\bullet}$ a biradikály $M_k-M_j^{\bullet}$ se dále rekombinují a tvoří větší radikály. Jedná se o proces cyklu II. [3]

2.1.3 Organokřemičité prekurzory

Nově vznikající aplikace představují nové požadavky například: potřeba zpracovat velké plochy a v důsledku toho vzniká problém s rozhraním. Organokřemičné prekurzory poskytují některé příležitosti k vyřešení těchto problémů. To je způsobeno organickou částí prekurzoru. Organokřemičité molekuly jsou obecným názvem pro jakoukoli molekulu, která se skládá alespoň z jednoho atomu křemíku a alespoň jedné organické skupiny, jako je methylová skupina CH_3 . Jedním z hlavních důvodů je to, že filmy vyrobené z organokřemičitanů mají pozoruhodné optické, mechanické a elektrické vlastnosti, které vedly k vývoji jejich aplikací v oblastech ochranných povlaků, odolné proti poškrábání, dielektrické fólie atd. Nejčastěji používané monomery jsou: tetraethoxysilan také nazývaný tetraethylortosilikát (TEOS) a hexamethyldisiloxan (HMDSO). Pro depozici karbidu křemíku se do značné míry používá tetramethylsilan (TMS) a další prekurzory jsou uvedené v tabulce 1. [4]

Tabulka 1: Hlavní prekurzory organokřemičitanů a podmínky používané pro růst plazmových filmů [4].

Name	Plasma source	Pressure range	Power range
Hexamethyldisiloxane	RF, μm , LF	10^{-3} to 1 mbar	3-100 W
Tetraethoxysilane	RF, μW	10^{-3} to 1 mbar	3-100 W
Tetramethyldisiloxane	13,56 MHz Inductive Coupling	1,3 Pa	25 W
Divinyltetramethyldisiloxane	13,56 MHz, Capacitive coupling remote plasma	10^{-2} - 10^{-1} mbar	14-200 W
Methyltrimethoxysilane	13,56 MHz, Capacitive coupling remote plasma	0,110 Torr	300 W
Octamethylcyclotetrasiloxane	13,56 MHz, Capacitive coupling remote plasma	10^{-2} - 10^{-1} mbar	14-200 W
Bis(Trimethylsilyl)methane	13,56 MHz, inductive coupling	1,3 Pa	50-150 W
Hexamethyldisilane	13,56 MHz, inductive coupling	1,3 Pa	50-150 W
Tetramethylsilane	13,56 MHz Inductive Coupling	1,3 Pa	25 W
Hexamethyldisilazane	13,56 MHz Exter. Electr.	0,25 Torr	7 W
Tris(dimethylamino)silane	ECR (2,45 GHz)		1000 W
Hexamethylcyclotrisilazane	20 KHz Parallel Plate	0,2 Torr	2 mA/cm ²

Od 1 do 6 vykazují prekursorzy ve své struktuře alespoň jednu vazbu Si-O a poslední je cyklický. Prekursorzy 1 a 4 jsou velmi podobné. Od 7 do 9 monomer neobsahuje žádný atom kyslíku nebo dusíku, takže pro vytvoření oxidu nebo nitridu je nutné přidat reaktivní plyn (O_2 , CO_2 , N_2 , N_2O) k vytvoření vazby Si-O nebo Si-N v nanosené vrstvě. Od 10 do 13 všechny prekursorzy obsahují v chemické struktuře alespoň jednu vazbu Si-N a poslední je zase cyklický. [4]

2.2 Diagnostika plazmatu

2.2.1 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie (Mass Spectrometry, MS) je analytická technika, která měří poměr hmotností k náboji nabitých částic. Používá se pro stanovení hmotností částic, určení elementárního složení vzorku nebo molekuly a pro objasnění chemických struktur molekul. [5]

Hmotnostní spektrometrická analýza je rutinní měření vakua, které se stává stále více užívaná jako plazmová diagnostická technika pro nízkoteplotní plazmy i vysokoteplotní plazmy. Hmotnostní spektrometrie je primární diagnostická metoda pro optimalizaci a monitorování technologií čištění plazmového výboje, která byla vyvinuta pro úpravu velkých vakuových nádob fúzních zařízení a urychlovačů částic. Relativní jednoduchost hmotnostních spekter plyných složek v plazmovém procesu v porovnání s optickými emisními spektry činí hmotnostní spektrometrii užitečnou pro kvantifikaci plazmové kompozice a koncentrací nečistot ve studii plazmových reakcí v plyné fázi a interakce plazmových povrchů. [6] Podrobnější popis této metody se nachází v kapitole 2.3.

2.2.2 Optická emisní spektrometrie

Optická emisní spektrometrie (OES) je jednou z neinterakčních diagnostických technik k identifikaci některých druhů vytvořených v plazmě. Bohužel, OES se zabývá pouze elektronicky excitovanými druhy, které vedou ke vzniku radiačních rekombinací. Navíc OES neposkytuje žádné informace o těžkých fragmentech. [7]

Optická emise vznikající z výboje plynu se již dlouho používala jako kvalitativní diagnostika plazmatu. Segmentace emise do světlých a tmavých oblastí poskytuje informace o pohybech iontů a elektronů v reakci na prostorově proměnlivém elektrickém poli, zatímco identifikace spektrálně rozlišených charakteristik určuje přítomnost radikálů a iontů tvořených reakcemi ve výboji. [6]

Zařízení vyžadované pro tuto techniku je jedním z nejméně komplikovaných. Základní schéma optické emisní spektrometrie je znázorněno na obrázku 3. Vyžaduje, aby monochromátor rozptýlil plazmové emise, soubor optiky k zobrazení světla z výboje na detektor a fotodetektor pro měření rozptýlené fluorescence. [6]

Monochromatické světlo vystupující z výstupní štěrby monochromátoru lze detekovat fotonásobičovou trubicí používanou v analogovém nebo digitálním režimu. Alternativně může být výstupní štěrbina nahrazena optickým vícekanálovým analyzátozem umístěným v obrazové rovině výstupní štěrby. [6]



Obrázek 3: Základní schéma optické emisní spektrometrie [6]

2.2.3 Infračervená absorpční spektrometrie

Infračervená spektrometrie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce. [8]

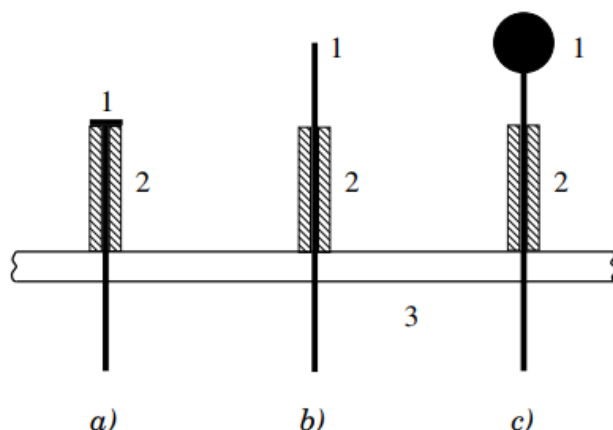
Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance nebo jednotkách absorpance na vlnové délce dopadajícího záření. [9]

2.2.4 Měření Langmuirovou sondou

Langmuirova sonda, často také známá jako elektrická sonda, je jedním z často používaných diagnostických nástrojů pro měření vlastností nízkoteplotní plazmy. Základní parametry plazmatu, jako je hustota elektronů, teplota elektronů, plazmový potenciál a v některých případech funkce distribuce energie elektronů, lze stanovit pomocí Langmuirovy sondy. Teorie toku nosičů náboje do elektrické sondy je extrémně složitá. Zjednodušená teorie může být odvozena s následujícími předpoklady:

- a) Koncentrace elektronů a iontů jsou stejné.
 - b) Teplota elektronu je mnohem větší než teplota iontů.
 - c) Poloměr sondy je mnohem větší než délka plazmy.
 - d) Kinetická energie elektronů a iontů odpovídá distribuci Maxwell-Boltzmannova.
- [10]

Elektrostatická sonda je kovová elektroda, vložena do plazmy, jejíž potenciál lze měnit zapojením do elektrického obvodu. Na obrázku č. 4 jsou znázorněny tři druhy sond: rovinná, válcová (cylindrická) a kulová (sférická). V praxi se nejčastěji setkáváme se sondou válcovou, protože je technicky nejsnáze realizovatelná ve formě wolframového nebo molybdenového (někdy i platinového) drátu o průměru 0,1–1 mm. Malé rozměry sondy umožňují měřit parametry plazmy v místě, kde se sonda nachází. Měření se sondou vyžaduje znát proud I , který teče na ni v závislosti na potenciálu sondy U . Abychom mohli potenciál sondy měnit, musíme ji zapojit do vhodného elektrického obvodu. [2]



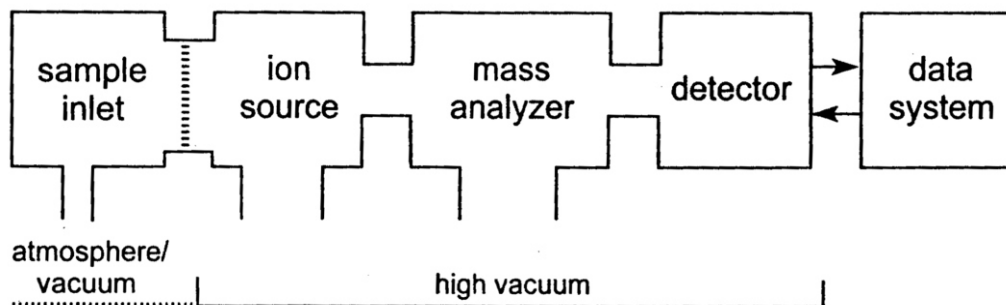
Obrázek 4: Konstrukce elektrostatické sondy: a) rovinná sonda; b) cylindrická sonda; c) kulová sonda. 1 - sonda, 2 - izolátor, 3 - stěna výbojky ze skla [2]

Pro vytvoření uzavřeného obvodu třeba mít v plazmě kromě sondy ještě další tzv. referenční elektrodu. Jako referenční elektroda se obvykle používá anoda nebo katoda výbojky, případně další sonda vložena do plazmy v blízkosti první sondy. [2]

2.3 Hmotnostní spektrometrie

2.3.1 Instrumentace

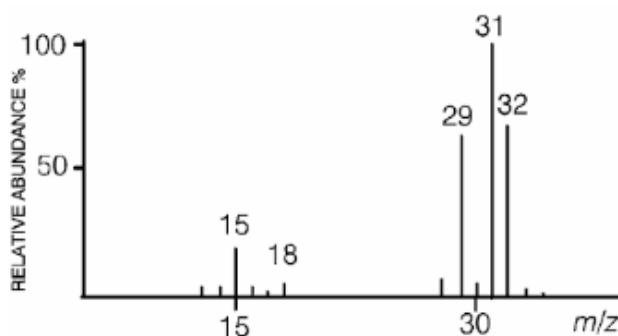
Základním principem hmotnostní spektrometrie je vytváření iontů z anorganických nebo organických sloučenin jakýmkoliv vhodným způsobem, oddělení těchto iontů poměrem hmotnosti k jejich změnám a jejich kvalitativní a kvantitativní detekce jejich příslušnými m/z (poměr hmotnosti iontu ku jeho náboji) a hodnotám. Analyt může být tepelně ionizován elektrickými poli nebo působením energetických elektronů, iontů nebo fotonů. Ionty mohou být ionizované atomy, klastry, molekuly nebo jejich fragmenty. Oddělení iontů se provádí statickým nebo dynamickým elektrickým nebo magnetickým polem. Ve hmotnostní spektrometrii je aplikována technika ionizace, separace a detekce iontů v plynné fázi. [11]



Obrázek 5: Všeobecné schéma hmotnostního spektrometru [11]

Hmotnostní spektrometr obsahuje iontový zdroj, hmotnostní analyzátor a detektor (obr. 5), který je provozován za vysokých podmínek vakua. Jednoduše převádí molekuly ze vzorku na ionty a urychluje je do hmotnostního analyzátoru. Hmotnostní analyzátor rozlišuje ionty podle povahy jejich poměru hmotnosti k náboji, a ne pouze jejich hmotností, jak to může naznačovat název. Většina iontů nese pouze jediný pozitivní náboj, a proto na první aproximaci charakterizuje jednoduché skenování v hmotnostním spektru množství iontů ve vztahu k jejich hmotnosti. [12]

Hmotnostní spektrum je dvojrozměrné zobrazení intenzity signálu versus m/z (obr. 6). Pozice píku, jak se obvykle nazývají signály, odráží m/z iontu, který byl vytvořen z analytu uvnitř zdroje iontů. Intenzita tohoto píku koreluje s množstvím tohoto iontu. Někdy, ale ne nutně vrchol při nejvyšší m/z je výsledkem detekce intaktní ionizované molekuly, molekulárního iontu. Pík molekulárních iontů je zpravidla doprovázen několika píky při nižších m/z , které jsou způsobené fragmentací molekulových iontů na ionty fragmentů. Následně mohou být příslušné píky v hmotnostním spektru označovány jako vrcholy fragmentových iontů. [11]



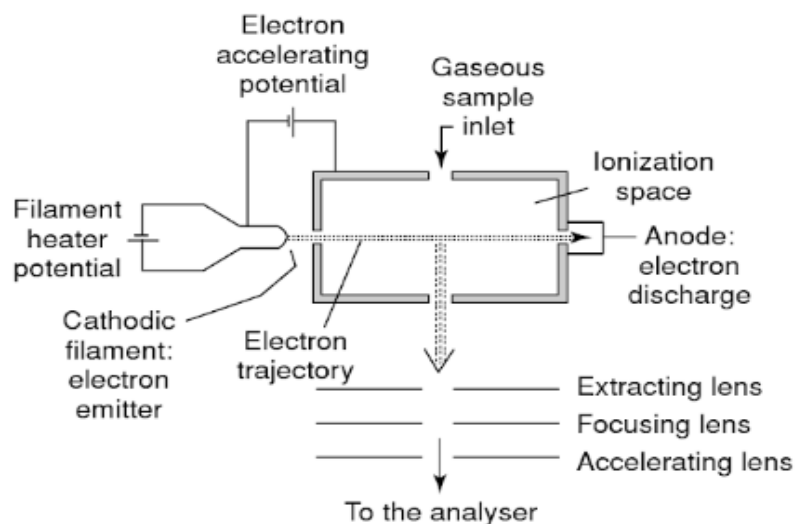
Obrázek 6: Hmotnostní spektrum methanolu [13]

2.3.2 Ionizace

Hmotnostní analyzátor libovolného hmotnostního spektrometru může zpracovávat pouze nabitě druhy např. ionty, které byly vytvořeny z atomů nebo molekul, zřídka z radikálů. Úkolem tohoto iontového zdroje je provedení tohoto rozhodujícího kroku a je tu široká škála metod ionizace, které se používají k archivování tohoto cíle pro širokou škálu analytů. [11]

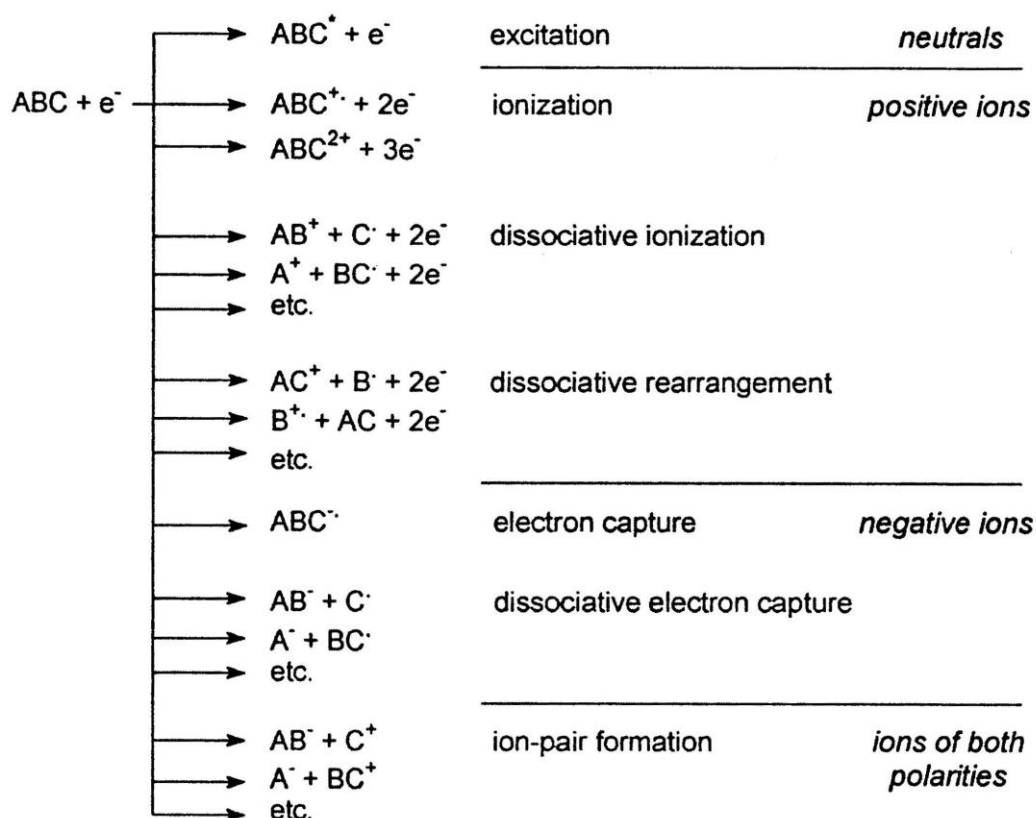
1) Elektronová ionizace

Zdroj elektronové ionizace (EI) je široce používán v organické hmotnostní spektrometrii. Tato ionizační technika funguje dobře pro mnoho molekul plynné fáze, ale vyvolává rozsáhlou fragmentaci, takže molekulové ionty nejsou vždy pozorovány. Tento zdroj se skládá z vyhřívaného vlákna, které emituje elektrony (obr. 7). Ty jsou zrychleny směrem k anodě a srazí se s plynnými molekulami analyzovaného vzorku vstříkovaného do zdroje. [13]



Obrázek 7: Schéma zdroje elektronové ionizace [14]

Každý elektron je spojen s vlnou a tato vlnová délka je 2,7 Å (Ångström) pro kinetickou energii 20 eV a 1,4 Å pro 70 eV. Když je tato vlnová délka blízká délce vazby, vlna je narušena a stává se komplexní. Pokud jedna z frekvencí má energii odpovídající přechodu v molekule, může dojít k přenosu energie, který vede k různým elektronickým excitacím. Když je dostatek energie, může být elektron vyloučen. Elektrony neovlivňují molekuly. Při nízkém potenciálu je energie nižší než ionizační energie molekuly. Při vysokých potenciálech se vlnová délka stává velmi malou a molekuly se pro tyto elektrony stanou "průhlednými". V případě organických molekul se objevuje široké maximum okolo 70 eV. Na této úrovni malé změny v elektronové energii významně neovlivňují vzorec spektra. V průměru se vyrobí jeden ion pro každých 1000 molekul vstupujících do zdroje za obvyklých podmínek spektrometru při 70 eV. Navíc mezi 10 a 20 eV se přenáší na molekuly během ionizačního procesu. Ionizační procesy jsou znázorněny na obrázku 8. Vzhledem k tomu, že přibližně 10 eV je dostatečné k ionizaci většiny organických molekul, nadbytečná energie vede k rozsáhlé fragmentaci. Tato fragmentace je užitečná, protože poskytuje strukturální informace pro objasnění neznámých analytů. [13]

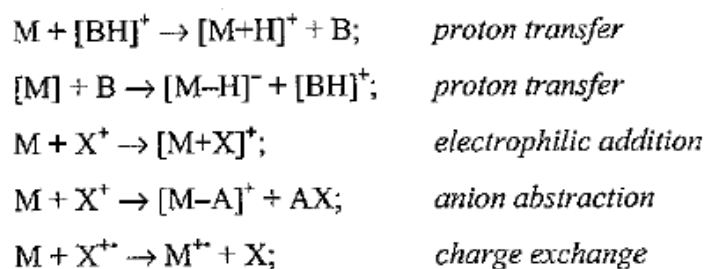


Obrázek 8: Procesy při elektronové ionizaci [11]

2) Chemická ionizace

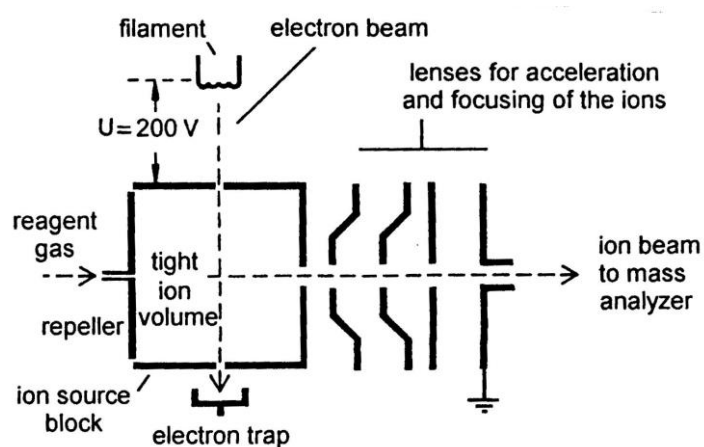
Elektronová ionizace vede k fragmentaci molekulárních iontů, což někdy brání jejich detekci. Chemická ionizace (CI) je technika, která produkuje ionty s malou přebytečnou energií. Takže tato technika představuje výhodu zesilování spektra s menší fragmentací, ve které je molekulární druh snadno rozpoznán. Chemická ionizace je proto komplementární k ionizaci elektronů. [13] Při chemické ionizaci se vytváří nové ionizované druhy, když plynné molekuly interagují s ionty. Chemická ionizace může zahrnovat přenos elektronu, protonu nebo jiného nabitého druhu mezi reaktanty.[11]

CI se liší od toho, co se dosud dosáhlo v hmotnostní spektrometrii, protože biomolekulové procesy se používají k vytváření iontů analytu. Výskyt bimolekulárních reakcí vyžaduje dostatečný počet kolizí iontů a molekul během doby, kdy jsou reaktanty v iontovém zdroji. Toho se dosahuje významným zvýšením parciálního tlaku reakčního plynu. Za předpokladu přiměřených kolizních průřezů a doby zdržení zdroje iontů 1 μs bude molekula podrobena 30-70 kolizím při tlaku iontového zdroje asi 2,5x 10² Pa. 10³-10⁴násobný přebytek reakčního plynu také chrání analyt molekul účinně od ionizujících primárních elektronů, což je důležité pro potlačení konkurenčního přímého EI analytu. Existují čtyři obecné cesty od iontů z neutrálního analytu M v CI (obr. 9). [11]



Obrázek 9: Vytváření iontů z analytu [11]

Zdroje iontů CI vykazují úzkou podobnost se zdrojem iontů EI. Ve skutečnosti mohou být moderní iontové zdroje EI obvykle přepínány do CI během několika sekund, tzn., že jsou konstruovány jako zdroje kombinovaných iontů EI/CI. Taková změna vyvolává zdroj iontů EI, který má být modifikován podle požadavků na udržení poměrně vysokého tlaku reakčního plynu, aniž by bylo umožněno přílišné úniku do skříně iontového zdroje (obr. 10). Reagenční plyn se zavádí přímo do objemu iontů, aby se zajistil maximální vnitřní tlak při minimálních ztrátách na krytu iontového zdroje. Během provozu CI tlak v pouzdře zdroje iontů typicky stoupá faktor 20-50 ve srovnání s tlakem pozadí přístroje na $5 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-3} Pa. Energie primárních elektronů se s výhodou nastaví na přibližně 200 eV, protože elektrony s nižší energií mají potíže při pronikání do reakčního plynu. [11]

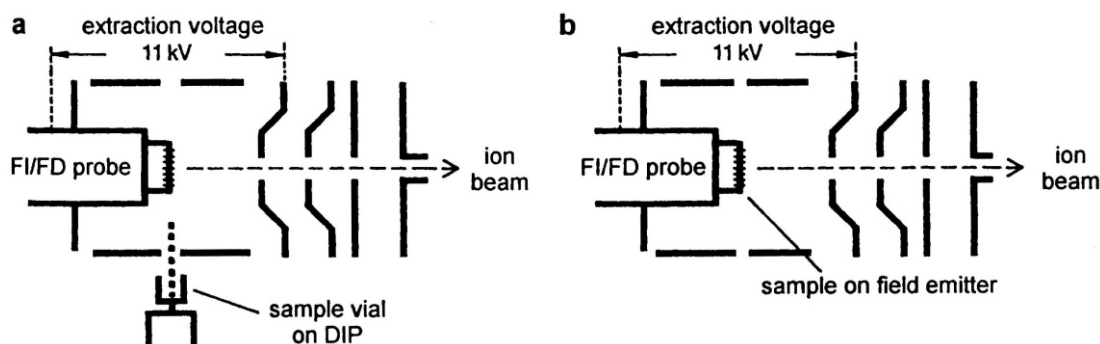


Obrázek 10: Schéma CI iontového zdroje [11]

3) Ionizace elektrickým polem (FI), desorpce elektrickým polem (FD)

Je metoda, která využívá velmi silné elektrické pole k produkci iontů z molekul plynné fáze. Stejně jako EI nebo CI, FI je vhodný pouze pro ionizaci v plynné fázi. Proto je vzorek zaveden do zdroje FI stejnými technikami, které se běžně používají ve zdrojích EI a CI, například pomocí přímé sondy, která může být vyhřívána, nebo eluentu z plynového chromatografu. [14] U FI a FD se obvykle vyskytuje vysoké napětí 8-12 kV mezi emitorem (anodou) a opačnou elektrodou (katodou) obvykle umístěnou 2-3 mm před vysílačem. V důsledku toho se desorpční

ionty zrychlují na kinetickou energii 8-12 keV. To obvykle překračuje toleranci dokonce i u dvojitých zaostřovacích analyzátorů magnetického sektoru. Proto je opačná elektroda nastavena na negativní potenciál pro získání vysokého napětí pro generování iontů. V režimu FI se analyt zavádí prostřednictvím externích vstupních systémů z přímé sondy, vstupního zásobníku nebo plynového chromatografu. V režimu FD je analyt dodáván přímo na povrchu polního emitru (obr. 11). To nejen garantuje efektivnější využití vzorku, ale také kombinuje kroky ionizace a desorpce. [11]



Obrázek 11: Schéma FI/FD iontového zdroje (a) v FI módu, (b) v FD módu [11]

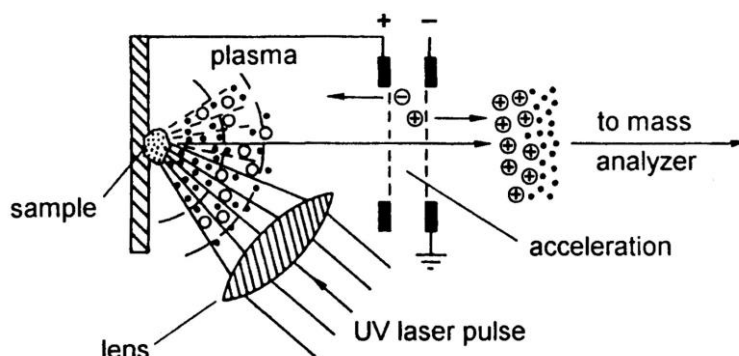
4) Ionizace bombardováním rychlými částicemi

Technika velmi blízká SIMS je bombardování rychlými atomy (FAB), kde kapalný vzorek je bombardován energetickými atomy (typicky Ar nebo Xe atomy) namísto iontů. Existuje vlastně technika nazvaná SIMS, kde je tekutý vzorek bombardován energetickými ionty. V principu není žádný rozdíl v mechanismu rozprašování, zda primární částice jsou ionty nebo atomy. Původním důvodem použití neutrálního paprsku bylo zabránit vlivu poměrně vysokého akceleračního napětí ve zdroji přístroje magnetického sektoru, kde byl zaveden. Zdroj iontů FAB může být kombinován s mnoha různými analyzátory hmotnosti, ale je nejčastěji používán společně s kvadrupólovými a magnetickými nástroji. Nevýhodou FAB je rychlá kontaminace oblasti iontového zdroje, takže je vyžadováno časté čištění. Aby se vzorek udržel v kapalném stavu, když vstupuje do zdroje vysokého vakua, je vzorek obvykle rozpuštěn ve viskózním rozpouštědle s nízkým tlakem par a bodem tuhnutí, jako je glycerol. Matrice také chrání molekuly vzorku před poškozením způsobeným zasahujícími částicemi s vysokou energií. V kontinuálním průtoku se roztok vzorku FAB kontinuálně dodává k cíli, což umožňuje poskytnout FAB online spojení s LC a CE. Hmotnostní spektra FAB dominuje jednotlivě nabitě molekulové ionty, i když jsou občas pozorovány dvojitě nabitě molekulové ionty a dimery. [14]

5) Desorpce laserem

Laser, pracující jak v ultrafialovém (UV), tak v infračerveném (IR) oboru záření, byl používán k desorpci a ionizaci vzorků z pevných povrchů na určité časové plochy ve stejnou dobu (obr. 12). Přenos energie z laserového impulsu vede k elektronické excitaci vzorku. Síla laseru se pohybuje od přibližně 10^6 do $10^{10} \text{ J.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, kde celková energie na puls je řádu několika

milijoulů až do joulu. Kromě oblasti vzorku, na které je laser zaměřen, je obvykle přítomno malé množství přebytečné energie rozptýlené analytem. To znamená, že po laserovém impulsu může dojít k značnému rozkladu některých analytů. [15]



Obrázek 12: Schéma laserové desorpce iontového zdroje [11]

2.3.3 Analyzátoři

Hmotový analyzátor je zařízení, které může oddělit atomy, molekuly nebo klastry, podle jejich hmotnosti. Všechny hmotnostní analyzátoři, které se v současnosti používají, jsou založeny na elektromagnetismu, takže jsou vyžadovány ionty, aby se dosáhlo oddělení. Proto musí být k analyzátoru připojen zdroj iontů. Analyzátor pak oddělí ionty přicházející ze zdroje podle jejich m/z . Při spektrometrickém výzkumu se používá několik typů hmotnostních analyzátorů, které lze rozdělit do dalších kategorií. [14]

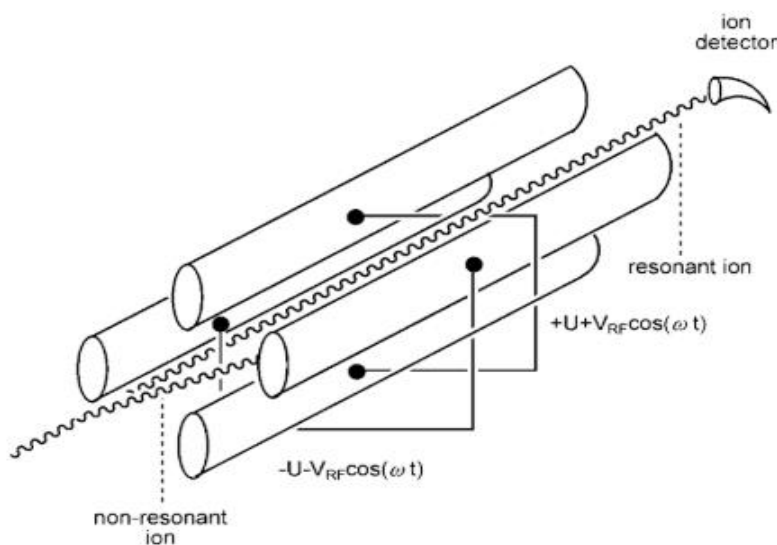
1) Separace podle doby letu

Analyzátoři doby letu (Time of Flight, TOF) oddělují ionty podle časového rozdílu mezi počátečním signálem a pulzem generovaným při vniknutí iontů do detektoru. Analyzátoři TOF jsou velmi vhodné pro pulzní zdroje iontů, jako je MALDI (matrix assisted laser desorption/ionization), kde laserový impuls, který vytváří ionty v plynné fázi, lze použít k zahájení měření času. Obvykle se deska vzorků pohybuje na vysokém kladném nebo záporném potenciálu, typicky 5 až 30 kV, a jak ionty vstupují do plynové fáze, jsou zrychleny vůči zemnímu potenciálu. Při opuštění oblasti zrychlení budou mít všechny neporušené ionty se stejným nábojem v ideálním případě stejnou kinetickou energii, ale různé rychlosti závislé na hmotnosti. Ionty se pak mohou pohybovat v oblasti bez pole vůči detektoru. Časový rozdíl mezi počátečním signálem a impulsem generovaným v okamžiku, kdy iont dopadne na detektor, je čas letu. [14]

2) Kvadrupólový analyzátor

Přístroj obsahuje čtyři paralelní vodiče (obr. 13), na kterých jsou aplikovány stejnosměrné (DC) a radiofrekvenční (RF) napětí, které vytvářejí kvadrupólové pole. Toto pole se generuje, když se mezi jeden pár protilehlých tyčí aplikuje vysokofrekvenční (RF) napětí. Potom

se na druhou dvojici protilehlých tyčí aplikuje DC napětí. Pouze ionty určité m/z budou mít ve výsledném elektrickém poli stabilní dráhu letu kvadrupólem [16] Po akceleraci s nízkým napětím (několik eV), ionty sledují složitou trajektorii čtyřnásobného hmotnostního filtru. Pro danou dvojici stejnosměrných a vysokofrekvenčních napětí ionty oscilují s konečnou a stabilní amplitudou a procházejí kvadrupólem pro dosažení detektoru. Pokud jsou oscilace velké, budou nestabilní a ionty se srazí s tyčemi a nedosáhnou detektoru. Napětí RF a stejnosměrného proudu lze nastavit tak, aby kvadrupól působil jako hromadný filtr nebo detektor specifický pro analyzátor iontů specifického m/z . Alternativně může analytik prohledávat rozsah hodnot m/z kontinuální změnou použitých napětí. [17]



Obrázek 13: Schéma kvadrupólového analyzátoru [15]

3) Magnetický analyzátor

Přístroj, který obsahuje magnet umístěný nad jednou oblastí dráhy letu iontů, je nejstarším typem hmotnostního spektrometru. Zrychlené ionty z ionizačního zdroje vstupují do letové trubice a pohybují se do magnetického pole. Urychlovací napětí ze zdroje určuje kinetickou energii ($KE = qV = zeV$, kde z je náboj, v je rychlost a $e = 1,66 \cdot 10^{-19}$ Coulombů), kterou ionty přenášejí. Po zrychlení jsou ionty zaostřeny šterbinovými čočkami, aby snížily energetické rozložení před vstupem do magnetického pole. Tyto ionty vykazují odstředivou sílu (mv^2/r , přičemž r je poloměr zakřivení magnetického sektoru) v důsledku omezení implikovaného magnetickým polem (B). Z těchto rovnic umožňují výpočet hodnot m/z . [17]

$$zeV = \frac{1}{2}mv^2 \quad Bzev = \frac{mv^2}{r} \quad \frac{m}{z} = \frac{(B^2 R^2 e)}{2V}$$

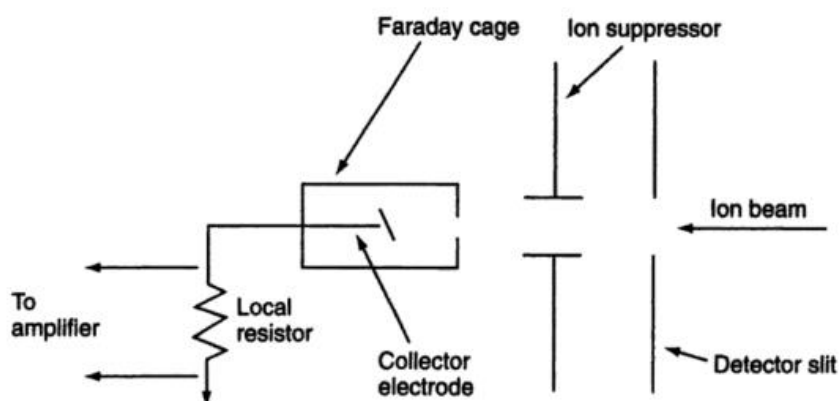
Při konstantní hodnotě magnetického pole (B) a akceleračního potenciálu (V) bude každá hodnota m/z odpovídat určitému poloměru zakřivení. Při skenování je poloměr zakřivení fixován a urychlovací napětí zůstává konstantní, když je magnetické pole naskenováno. Určitá

hodnota magnetického pole přinese ionty v určitém m/z na zaměření na detektor umístěný na výstupu z trubice. Skenování magnetického pole ze snížené na vyšší pevnost umožňuje detekci iontů z nízkých na vysoké hodnoty m/z . [17]

2.3.4 Detekce iontů

a) Faradayova klec

Iony mají pozitivní nebo záporný elektrický náboj a po příchodu na uzemněnou kovovou desku jsou neutralizovány buď přijetím, nebo darováním elektronů. Schéma Faradayovy klece je zobrazen na obrázku 14. Výsledný tok elektronů tvoří malý elektrický proud, který lze zesilovat a použít k řízení záznamového zařízení. Takový jednoduchý deskový sběrač je neúčinný, protože ionty často cestují vysokou rychlostí. Po nárazu na kovový povrch, rychle se pohybující ionty způsobují spršku elektronů, které mají být emitovány. Takže jeden pozitivní ion přicházející na kolektor vyžaduje jeden elektron pro neutralizaci, ale způsobuje, že se vysune několik elektronů; to poskytuje zesílení několik elektronů pro každý ion. [18]

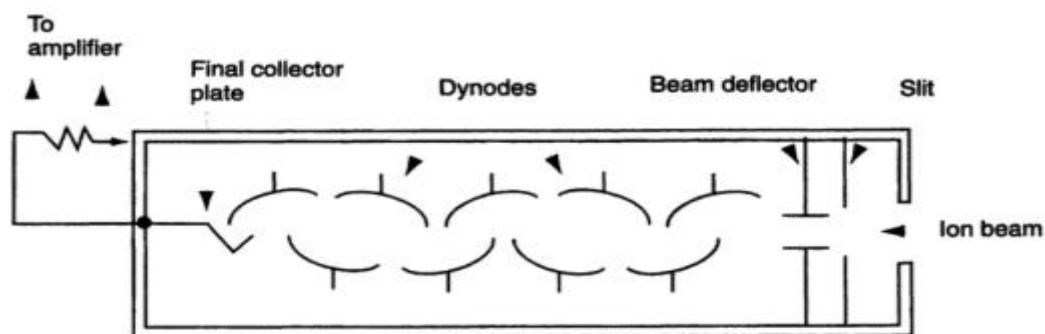


Obrázek 14: Schematické znázornění detektoru Faradayovy klece [12]

b) Elektronový násobič

Nejčastěji používaným detektorem je elektronový násobič, kde ionty narážejí na povrch a vytvářejí několik sekundárních elektronů. Sekundární elektrony první dynody jsou urychleny a soustředěny na druhou dynodu. To se opakuje mnohokrát, čímž se produkuje rostoucí počet elektronů v každé následující fázi. Na konci elektronového násobiče jsou obvykle dosažitelné celkové zisky 10^6 - 10^8 elektronů. Výsledný puls elektronů na výstupu detektoru může být dále zesílen přídatnou elektronikou a zaznamenán systémem sběru dat. Schéma elektronového násobiče je zobrazen na obrázku číslo 15. [16]

Dynodové stupně mohou být spojitě nebo diskrétní. Když se používají jednotlivé dynodové stupně, dělič je známý jako násobič elektronů s diskrétní dynodou, zatímco když je dynoda vytvořena z jediného, nepřetržitého povrchu s emisemi elektronů, charakterizovaného vysokou sekundární emisí, je zařízení známé jako násobič elektronů se spojitou dynodou. [16]

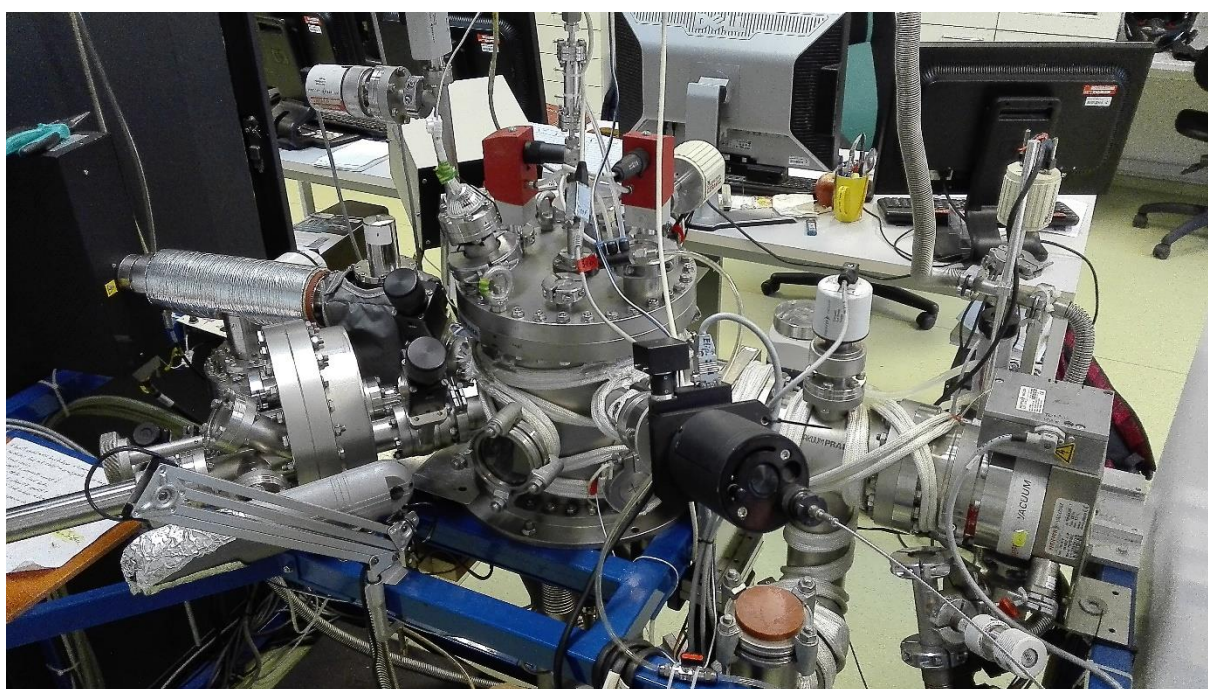


Obrázek 15: Schematický diagram elektronového násobiče [12]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Depoziční systém

Depoziční systém (nazvaný A3) byl navržen pro proces PECVD s kapacitně vázanou plazmou. Celý přístroj (obr.16) byl konstruován jako vysokovakuový (HV) systém s mezním tlakem 10^{-5} Pa složený z komory válcového reaktoru z nerez oceli (DN250), připojené analytické zařízení, čerpací systém a nosné potrubí.

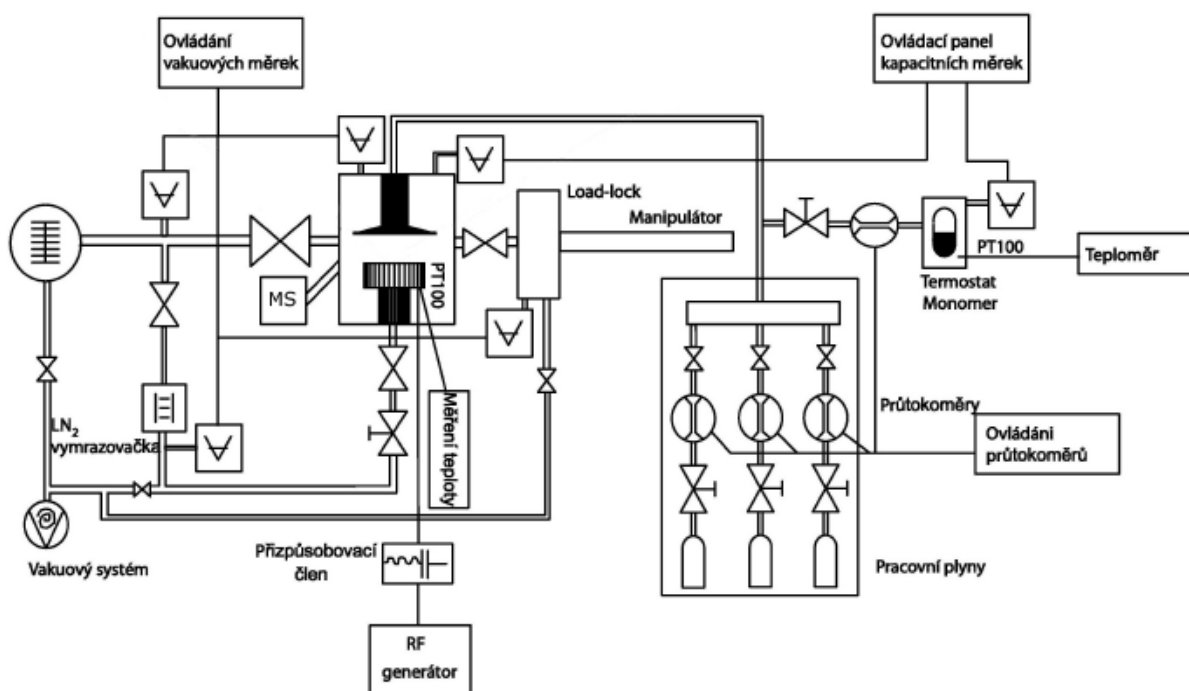


Obrázek 16: Celkový pohled na aparaturu A3

3.1.1 Popis aparatury

Schéma aparatury A3 je zobrazeno na obrázku 17. Největší část aparatury tvoří samotný reaktor. Reaktor je uvnitř vybaven dvěma planparalelními elektrodami. Spodní elektroda, vyrobená z mědi OFHC (Oxygen Free High Conductivity), má průměr 114 mm. Elektroda je vybavena T-drážkami, kam se může vložit až 6 vzorků substrátů. Horní elektroda, konstruována jako plynová sprcha z nerezové oceli, je elektricky uzemněna (připojena k reaktorové komoře). Průměr této elektrody je 135 mm. [19,20]

Odstranění nebo vložení vzorků je realizováno pod vysokým vakuem magnetickým lineárním pohonem manipulátoru z oddělené komůrky. Reaktorová komora je opatřena ohebnými skleněnými izolovanými topnými kabely, které umožňují vyhřívání reaktorové komory až na 120 ° C. [19,20]



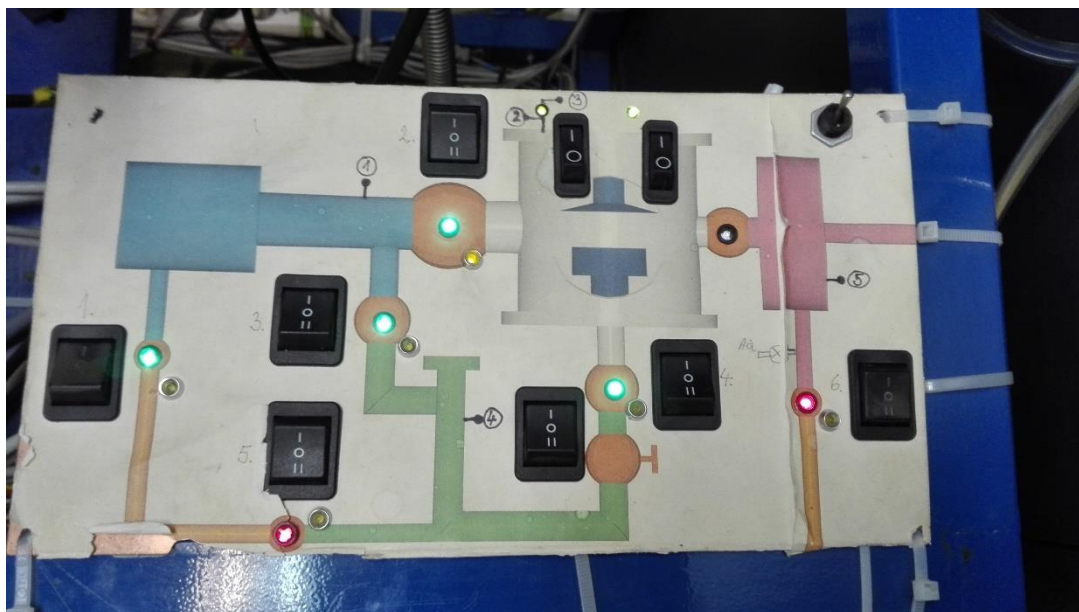
Obrázek 17: Schéma technologické aparatury A3

Horní uzemněnou elektrodou jsou přiváděny pracovní plyny (argon, kyslík, monomer) do reaktoru. Spodní pracovní elektrodou, která je otočná, je přiváděn radiofrekvenční výkon. Substráty se vkládají z oddělovací komory prostřednictvím tzv. magnetického manipulátoru.

Celý systém se ovládá dvěma způsoby. První způsob je pomocí programu A3 kontroler a druhý způsob je ručně prostřednictvím panelu ventilů.

Panel ventilů

Aparatura A3 je osazena devíti převážně pneumatickými ventily. Zobrazení ventilů lze vidět na obrázku č. 18



Obrázek 18: panel ventilů

Funkce ventilů:

1. ventil – když je ventil otevřený, tak se plyny, které již byly v systému čerpány turbomolekulární vývěvou se nyní vyčerpávají už pomocí scroll vývěvy
2. ventil – tento ventil se otevře, když se systém vyčerpává na dané základní vakuum
3. ventil – je ventil, který se otevře v průběhu depozice
4. ventil – ventil, určený k přerušení čerpací cesty na straně reaktoru, a který rozděluje hlavní komoru a čerpací systém
5. ventil – rozděluje čerpací cestu s turbomolekulární vývěvou a pak cestu s využitím scroll vývěvy, ale využívá se pouze při zastavení turbomolekulárního čerpadla
6. ventil – tento ventil se otevře, když se vyčerpává zavzdušněná komora
7. ventil – ventil, který se otevře při vsunutí vzorku nebo při odvětrávání komory
8. ventil – tzv. motýlek, kterým se nastavuje rychlost čerpání a tlak v průběhu depozice
9. ventil – tento ventil, který se používá pro odvětrání komory reaktoru nebo load-lock systému.

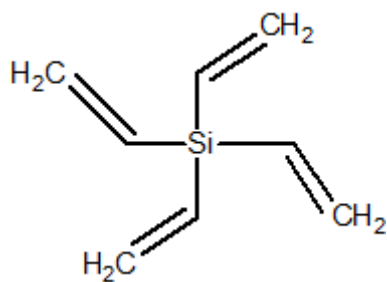
3.1.2 Použitý materiál

Při depozici byl použit jako monomer tetravinylsilan TVS. $C_8H_{12}Si$ s čistotou 97 %, který je umístěn ve skleněné nádrži v kapalném stavu, ale do reaktoru pak vstupují pouze jeho páry.

Tabulka 2: Vlastností monomeru

Název	Tetravinylsilan
Vzorec	$C_8H_{12}Si$
Molekulová hmotnost	$136.27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Hustota	0.8 g/cm při 25°C
Bod varu	$130-131^\circ \text{C}$
Index lomu	1,461

[21]



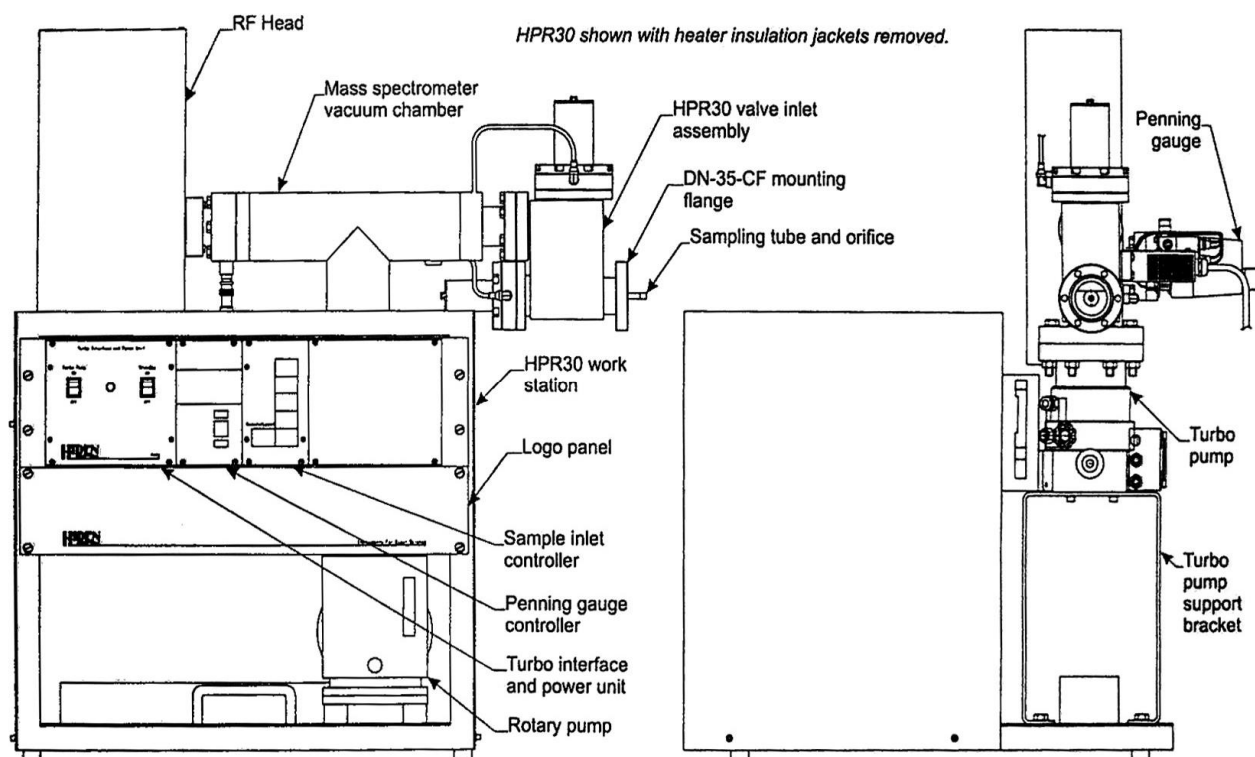
Obrázek 19: Tetravinylsilan (TVS)

Jako pracovní plyny byl použit argon (Ar) s čistotou 99,999 % a molekulovou hmotností $39,944 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a kyslík (O_2) s čistotou 99,995 % a molekulovou hmotností $31,999 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Použitým substrátem byla křemíková leštěná destička o rozměrech $10 \times 10 \times 0,6 \text{ mm}$.

3.2 Hmotnostní spektrometr

3.2.1 Instrumentace

Hmotnostním spektrometrem HAL 511/3F (fa. Hiden Analytical) můžeme pozorovat fragmentaci molekul pomocí výboje a odhalit případné nečistoty. Také se může využít ke kontrole těsnosti, kde se prostřednictvím helia naleznou netěsnosti aparatury.



Obrázek 20: Schéma hmotnostního spektrometru [22]

Na obrázku 20 je schéma hmotnostního spektrometru. Hmotnostní spektrometr má čerpací systém s mezním tlakem 10^{-8} Pa , kde se vytváří tlakový spád, plyný vzorek se poté nasaje

z komory reaktoru do hmotnostního spektrometru k analýze. K čerpání slouží turbomolekulární vývěva typu TMU 071P od firmy Pfeiffer Vacuum, s rychlostí 60 l/s do tlaku 10^{-8} Pa, rychlostí otáčení 90 000 rpm. Turbomolekulární vývěva musí být připojena na fore-vakuum, kde je rotační pumpa typu DUO 2,5 s čerpací rychlostí 2,8 m³/h a to do tlaku $5 \cdot 10^{-1}$ Pa. [19]

Uvnitř komory spektrometru se tlak měří měrkou IKR 261. Nachází se zde i elektronická ochrana zabráňující činnosti při překročení povoleného tlaku, je nutné sledovat tlak v depoziční komoře a podle toho zvolit režim měření. [19,20]

1. režim STAND BY:

Při režimu stand by je hmotnostní spektrometr oddělen od reaktoru a provádí se zde jen měření pozadí spektrometru, kde můžeme zkontrolovat čistotu pozadí.

2. režim SAMPLE RESIDUAL GAS:

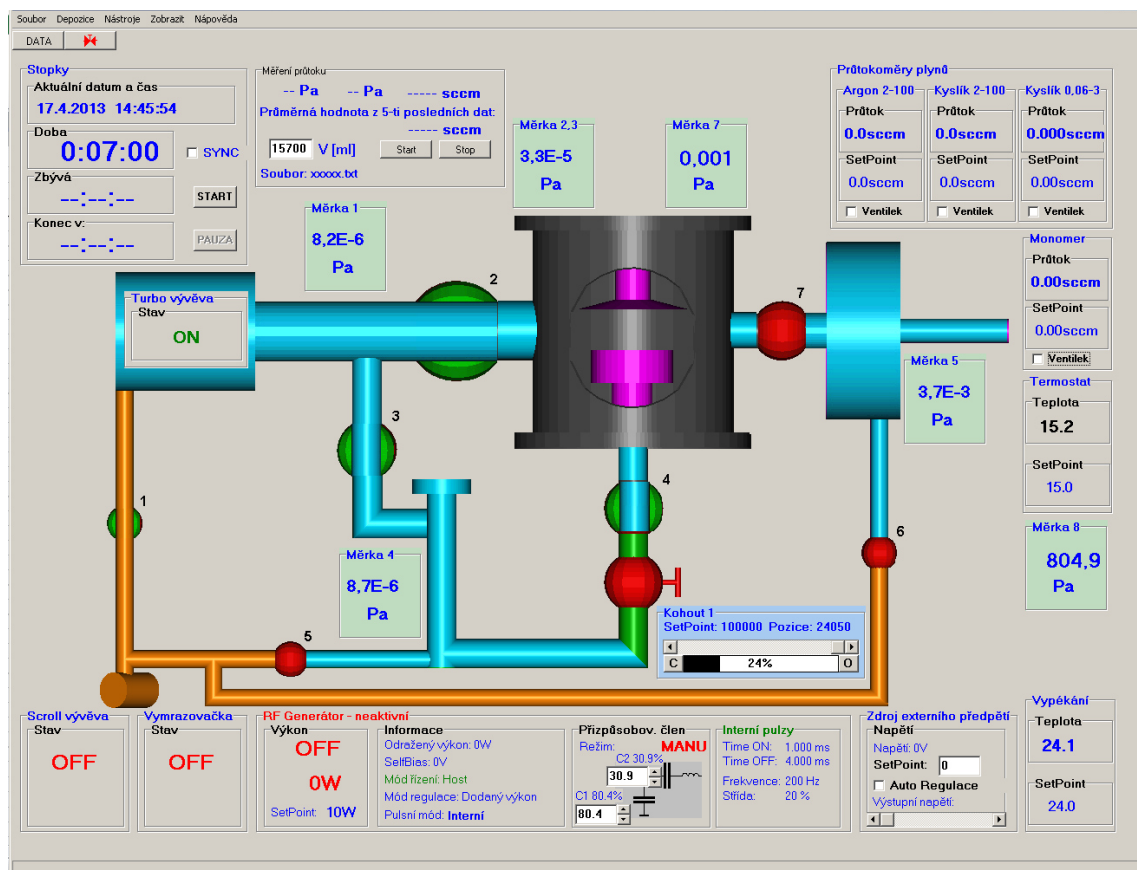
Při režimu residual gas analysis se otevře ventil mezi hmotnostním spektrometru a reaktorem, kde se měří pozadí reaktoru. Zde můžeme pozorovat zbytky plynů a také zkontrolovat těsnost aparatury.

3. režim SAMPLE PROCESS GAS:

Při režimu sample process gas se monitorují už samotné procesy v reaktoru, kde dochází k výboji. Monitorují se procesy s tetravinylsilanem, kde dochází k fragmentaci a tvorbě tenké vrstvy.

3.2.2 Programy pro měření

Software A3 kontroler poskytuje ovládat téměř každou součást přístroje pomocí digitální komunikace přes rozhraní RS 232. Software je také schopen odečítat všechny senzory, které jsou ve skutečnosti vybaveny aparátem, odečte teplotní sondy a nastaví teploty vypalování. Software je také schopen nastavit pracovní tlak v reaktoru vypnutím průtoku do MFC a regulací polohy klapky. Další velmi běžně používaná vlastnost A3 kontroler je záznam dat depozičního tlaku, RF výkonu, odraženého výkonu a plynů, které mohou být později použity pro reverzní analýzu. Ovládací software A3 kontroler je zobrazen na obrázku č. 21. [23]

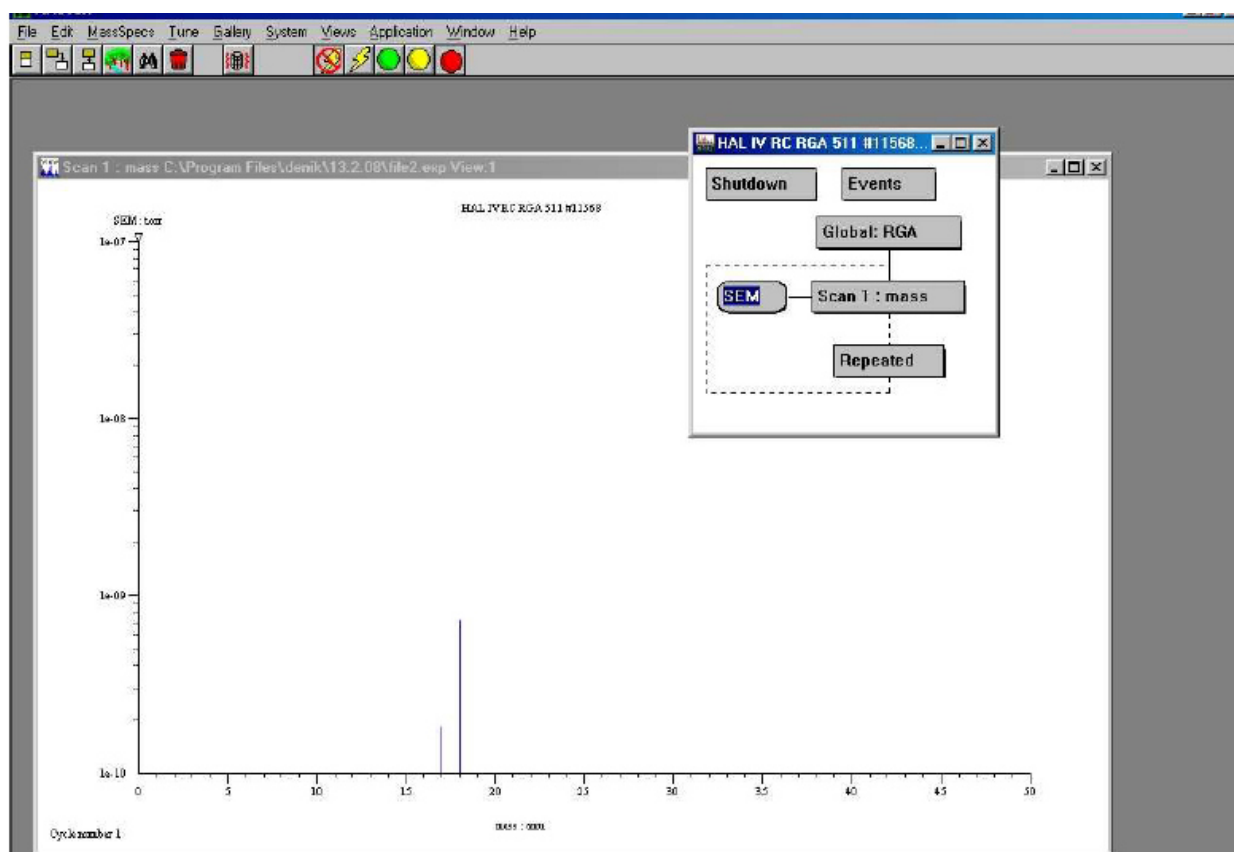


Obrázek 21: Ovládací software aparatury – A3 kontroler

MASsoft hmotnostní spektrometr kontrolní software plně využívá grafické rozhraní pro osobní počítače založené na systému Microsoft Windows, které uživateli poskytne zcela flexibilní řízení hmotnostního spektrometru. [23]

Uživatel může vytvořit sekvenci jakéhokoliv typu skenování pomocí programu MASsoft. Každý sken (měření) může být nakonfigurován tak, aby měřil jednu hmotnost nebo rozsah hmot se specifikovanou velikostí kroku. Tedy skenování může být ekvivalentem jednoho kanálu ve vícenásobné iontové detekci (MID) nebo tabulce výběru vrcholu, pokud má jedinou hmotnost. Nebo může pracovat v režimu Bar nebo Histogram, pokud velikost kroku je jedna, nebo s menší velikostí kroku může pracovat v režimu píku, analogového režimu nebo tvaru píku. [23]

Skenování však není omezeno na skenování hmoty, ale může být skenován jakýkoli digitální analogový převodník (DAC) v systému, takže skenování může být použito pro mapování energie. Skenováním DAC lze snadno najít jeho optimální hodnotu pro konkrétní prostředí. Každý z těchto režimů provozu lze snadno nastavit pomocí Galerie – typ skenování. Tento krok automaticky vytvoří požadovaný strom skenování. [23]



Obrázek 22: Ovládací software MASsoft

Pomocí tohoto programu můžeme data ukládat a poté exportovat například do programů Excel a Origin. Ale jelikož se v programu Excel špatně zpracovávají výsledky, je lepší a pohodlnější použít program Origin. Ovládací software MASsoft můžeme vidět na obrázku č. 22 s měřenými daty. Upravovat osy lze pravým kliknutím, kde můžeme nastavovat lineární nebo logaritmické měřítko osy Y. Pro naše měření volíme logaritmické měřítko.

3.2.3 Postup měření

Nejdříve se provede kontrola vakua a čistota prostředí spektrometru a reaktoru. Poté můžeme pokračovat s depozicí, která začíná spuštěním argonového plazmatu. Plazma aktivuje povrch Si destičky, na kterém díky tomu vzniknou aktivní radikály a na ty se následně navazují fragmenty monomeru.

1. Prvním krokem je zasunutí vzorku do zavzdušněné load-lock komory a poté prostřednictvím magnetického manipulátoru do otočné elektrody.
2. Druhým krokem se reaktor vyčerpá na mezní tlak $1 \cdot 10^{-5}$ Pa a zkontroluje se čistota prostředí pomocí hmotnostního spektrometru v režimu sample residual gas.

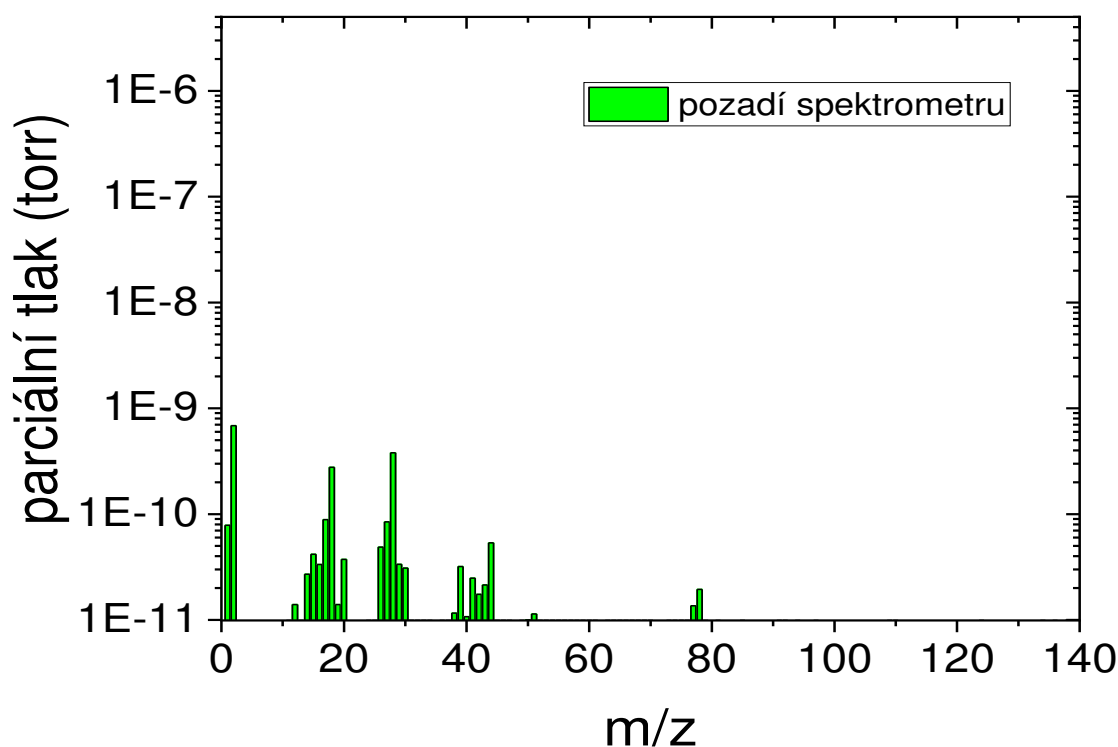
3. V tomto kroku je nastavena rychlost čerpání dávkovaným Ar plynem s průtokem 10 sccm, kde se na požadovaný průtok a tlak nastaví ventil číslo 8. Požadovaný tlak v reaktoru má hodnotu 5,7 Pa.
4. Po plazmovém zpracování se zastaví tok Ar a reaktor se znovu vyčerpá na mezní tlak. Pote se nastaví režim sample process gas pro další měření.
5. V dalším kroku se zapouští 10 sccm argonu při zavedeném výkonu 5 W. Výboj probíhá 10 minut a zde dochází pomocí plazmy k aktivaci povrchu křemíku.
6. Následně se ukončí zapouštění Ar a reaktor se opět vyčerpá na mezní tlak $1 \cdot 10^{-5}$ Pa. V průběhu čerpání se měří hmotnostní spektra pomocí režimu sample process gas, které se zaznamenávají do programu MASsoft.
7. V tomto kroku se nastaví průtok monomeru, který se následně zapouští do reaktoru. Posléze se zadá potřebný výkon, a to přímo do ovládacího softwaru aparatury. Po stabilizaci nastaveného průtoku monomeru se může spustit výboj.
8. Jakmile se ukončí depozice, tak se v průběhu jedné hodiny zapouští 10 sccm Ar. V programu MASsoft se v průběhu měří čistota prostředí, která se zaznamenává.
9. Následně se zapouštění argonu zastaví, ale vzorky zůstávají v reaktoru do příštího dne. Dále se ukončuje měření v programu MASsoft a výsledky jsou extrahovány a následně zpracovány ve vybraném programu.

44 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Pozadí hmotnostního spektrometru

Nejprve byla aparatura po určitou nutnou dobu zahřívána, aby se odstranily přebytečné nečistoty (desorpce plynů), a tlak byl snížen na nejnižší možnou hodnotu. Před každým začátkem měření bylo prostředí očištěno odplyňováním pomocí příkazu Degas po dobu deseti minut. Toto určité měření bylo provedeno v režimu STAND BY. Tlak v hmotnostním spektrometru byl pod rozsahem 10^{-7} Pa, a to přesněji na $2,0 \cdot 10^{-6}$ Pa. Poté byl pomocí programu MASsoft vytvořen „sken“ (přehledové spektrum) pozadí hmotnostního spektrometru.

Na obrázku číslo 23 je znázorněno typické spektrum pozadí hmotnostního spektrometru. Kde si lze všimnout, že ve spektru je nejvíce zastoupen vodík, dusík, oxid uhličitý, voda a také její fragmenty. Tyto složky jsou ve spektru vyznačený pomocí hmotnostních čísel m/z . Dusík má $m/z = 28$, oxid uhličitý s $m/z = 44$, voda s $m/z = 18$ a její fragmenty jako je například vodík s $m/z = 2$ a jeho iont H^+ s $m/z = 1$. Dalšími fragmenty vody, které jsou zde zastoupeny, jsou pak O^+ s $m/z = 16$ a OH^+ s $m/z = 17$. Zvýšené množství vodíku a vody pravděpodobně zapříčinilo krátkodobé zahřívání způsobené technickými a časovými problémy, které vznikly těsně před plánovaným měřením.

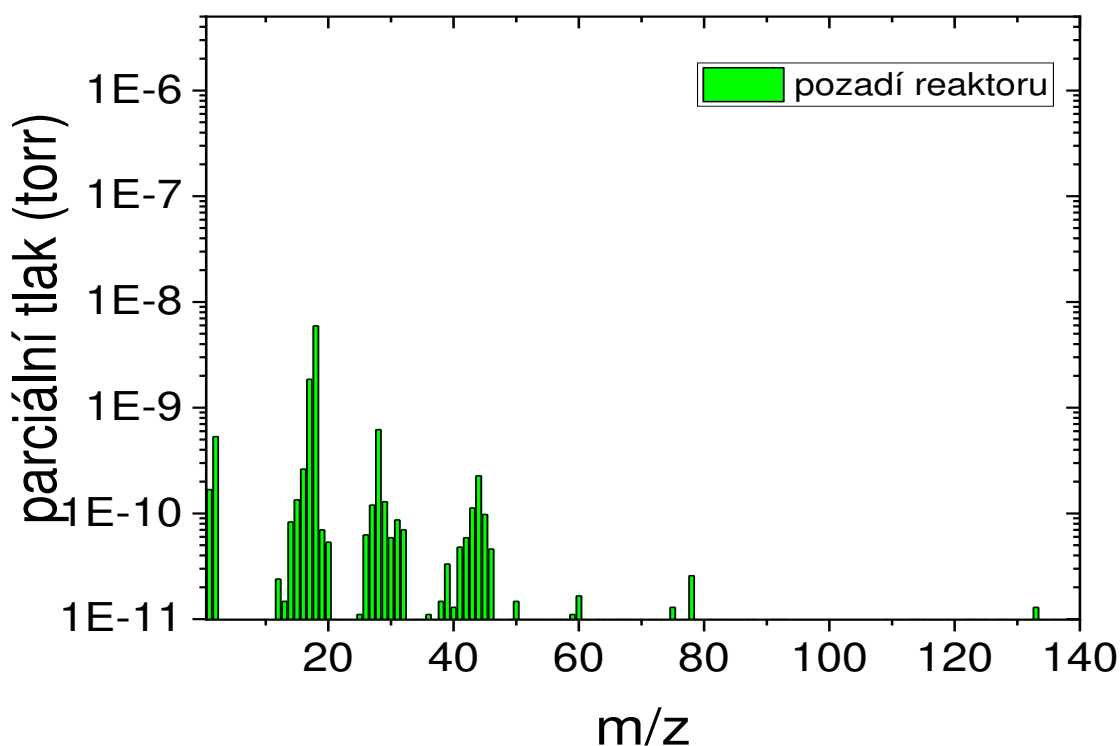


Obrázek 23: Spektrum pozadí hmotnostního spektrometru

4.2 Pozadí reaktoru

Po otevření ventilu mezi hmotnostním spektrometrem a komorou reaktoru bylo pro změření pozadí reaktoru přepnuto z režimu STAND BY do režimu SAMPLE RESIDUAL GAS. Hlavním účelem tohoto měření je zkontrolování pozadí (zbytkové plyny) v plazmovém reaktoru při základním tlaku, kde bude probíhat depozice. Tlak v reaktoru byl v rozmezí pod $1 \cdot 10^{-5}$ Pa. A poté znovu pomocí programu MASsoft udělán sken pozadí reaktoru a zkontrolována tak čistota reaktoru, kde by se jakékoliv nečistoty objevily na pozadí spektra.

Typické pozadí reaktoru je znázorněno na obrázku číslo 24, kde je opět nejvýraznější pík dusíku ($m/z = 28$), oxidu uhličitého ($m/z = 44$), vody ($m/z = 18$) a její fragmenty. Na pozadí se zvýraznily píky patřící hlavně vodě a vodíku. To je způsobeno uvolněním adsorbovaných molekul ze stěn reaktoru.



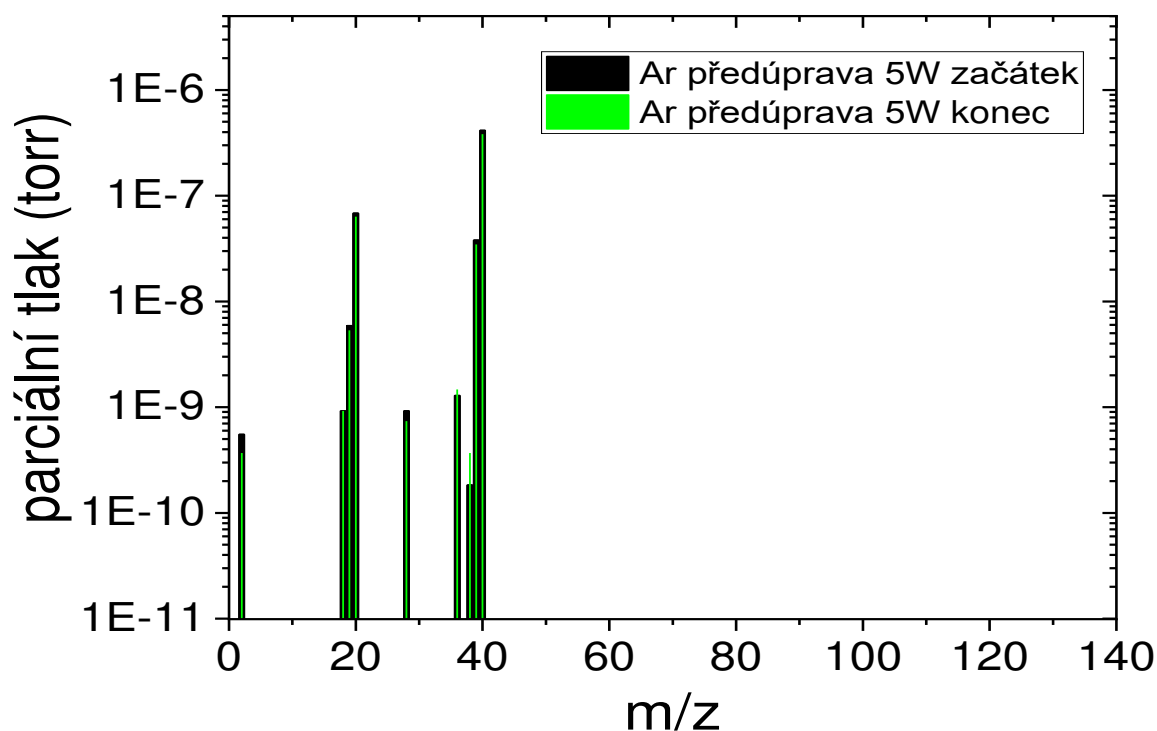
Obrázek 24: Spektrum pozadí reaktoru

4.3 Argonové plazma

Pro aktivaci povrchu Si podložky a štěpení monomeru bylo použito argonové plazma. Na začátku byla uskutečněna argonová předúprava, kdy se nastavil průtok na 10 sccm, tlak na 5,7 Pa a efektivní výkon na 5 W. Toto bylo prováděno v několika minutách, než se zapnul samotný výboj. Pro změření spektra bylo na začátku přepnuto z režimu SAMPLE RESIDUAL GAS na SAMPLE PROCESS GAS, ve kterém probíhala zbývajících měření.

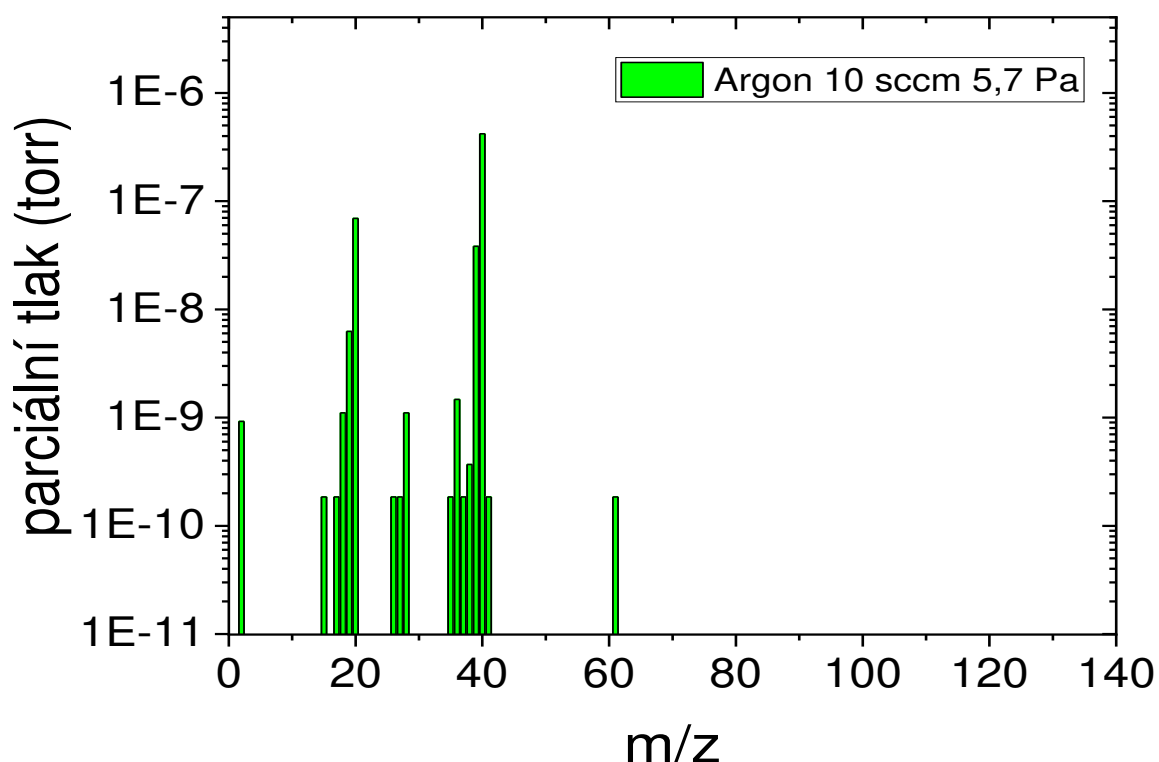
Na obrázku číslo 25 je znázorněno spektrum typické pro argon bez výboje. Bylo zaznamenáno spektrum před výbojem a po ukončení výboje. Poté byla obě spektra znázorněna do jednoho

grafu, kvůli lepšímu přehledu odchylek. Na spektru (obr. 25) si lze všimnout, že dominantní pík je argon s $m/z = 40$ a dvakrát ionizovaný argon s $m/z = 20$. Dále se tu objevil vodík s $m/z = 2$, voda s $m/z = 18$, dusík s $m/z = 28$. Od předešlého spektra se parciální tlak argonu výrazně zvýšil a některé zbytkové plyny již nejsou patrné.



Obrázek 25: Spektrum argonu, bez výboje

Po zaznamenání spektra argonu bez výboje, byl spuštěn výboj. To se projevilo fialovým zářením v komoře. Pro průtok i tlak platily stejné hodnoty jako v předchozím případě. Spektrum argonového výboje je znázorněno na obrázku číslo 26. Opět dominantními píky jsou argon s $m/z = 40$ a ionizovaný argon s $m/z = 20$. Také se tu objevila voda s $m/z = 18$ a vodík s $m/z = 2$. Při argonové předúpravě Si podložky je větší predispozice k výskytu nečistot ve formě uvolnění adsorbovaných molekul ze stěn reaktoru, jelikož toto jsou první vygenerovaná spektra po čištění přístroje. Proto by se na spektru mohly objevit některé příslušné fragmenty tetra vinylsilanu.

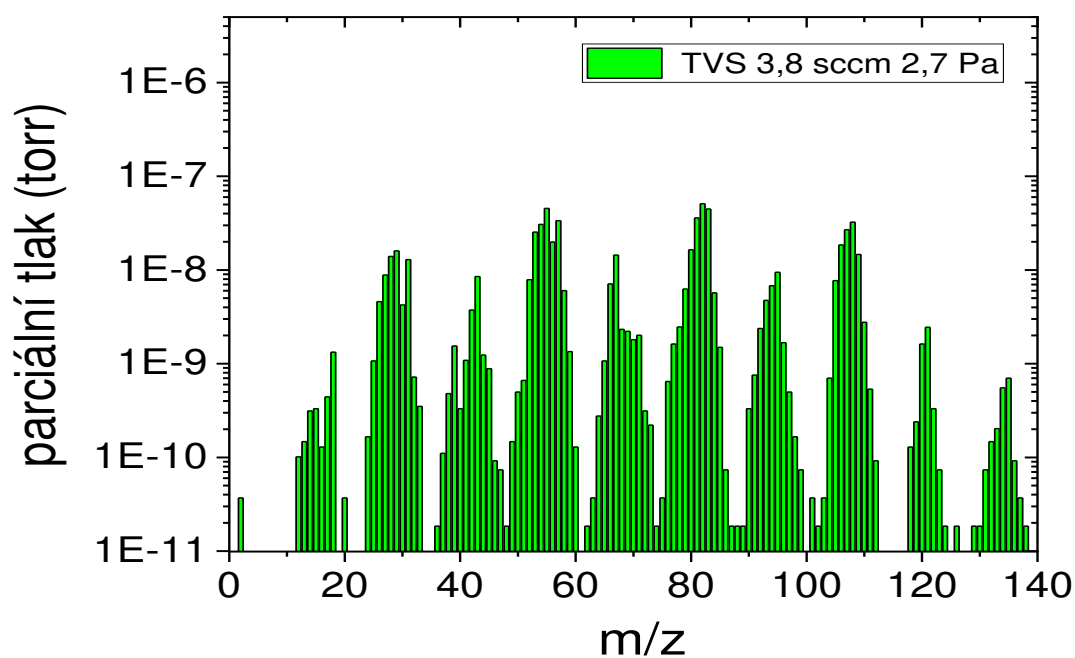


Obrázek 26: Spektrum argonu, s výbojem

4.4 Skenování depozice

Při tvorbě tenké vrstvy při samotné depozici byl použit již dříve zmíněný monomer tetra vinylsilan. Ten je ve výboji fragmentován a vzniklé radikály se přeskupují, slučují na aktivovaném povrchu Si podložky a stěnách reaktoru a vzniká na nich tenká vrstva. Při zapouštění monomeru byl nastaven průtok 3,8 sccm při tlaku 2,7 Pa. Nejprve bylo změřeno samotné spektrum monomeru TVS bez výboje. Poté se sledovaly změny a následně zaznamenávaly spektra při zvyšování efektivního výkonu, a to přesněji při 2 W, 10 W, 25 W, 75 W, 150 W. Všechna spektra byla měřena ve stávajícím režimu SAMPLE PROCESS GAS. U každého typu měření se zaznamenalo schéma na začátku a na konci daného režimu. Následně vloženy do jednoho grafu a porovnány.

Zapouštění monomeru je zobrazeno na obrázku 27. Zde je znázorněna typická fragmentace molekuly monomeru TVS. Na schématu si lze všimnout, že nejvyšší píky odpovídají fragmentům TVS s hmotnostní 28, 43, 55, 67, 83, 95, 108, 121, 135. Tyto fragmenty jsou znázorněny v tabulce číslo 3. Samotná ionizovaná molekula tetra vinylsilanu s hmotností 136,27 se ve spektru objevuje jen s velmi nízkou intenzitou. Ale fragment, který ztratil vodík, se již ve spektru objevuje s vyšší intenzitou $m/z = 135$. Stejně tak fragment, který ztratil skupinu CH_2 s přesmykem vodíku ($m/z = 121$), se ve spektru také vyskytuje s vyšší intenzitou.

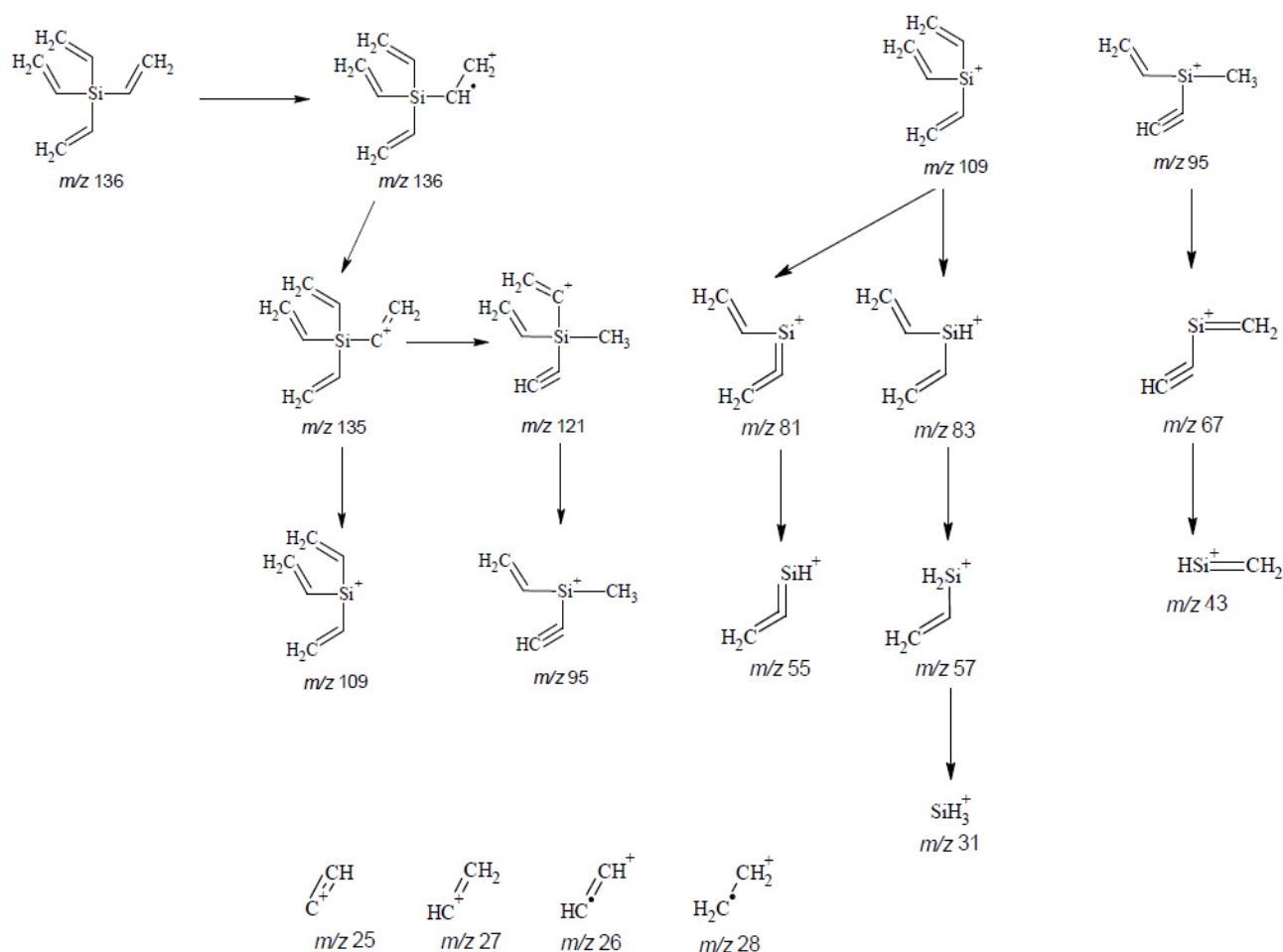


Obrázek 27: Spektrum zapouštění TVS

Tabulka 3: Kladné ionty identifikované v HS

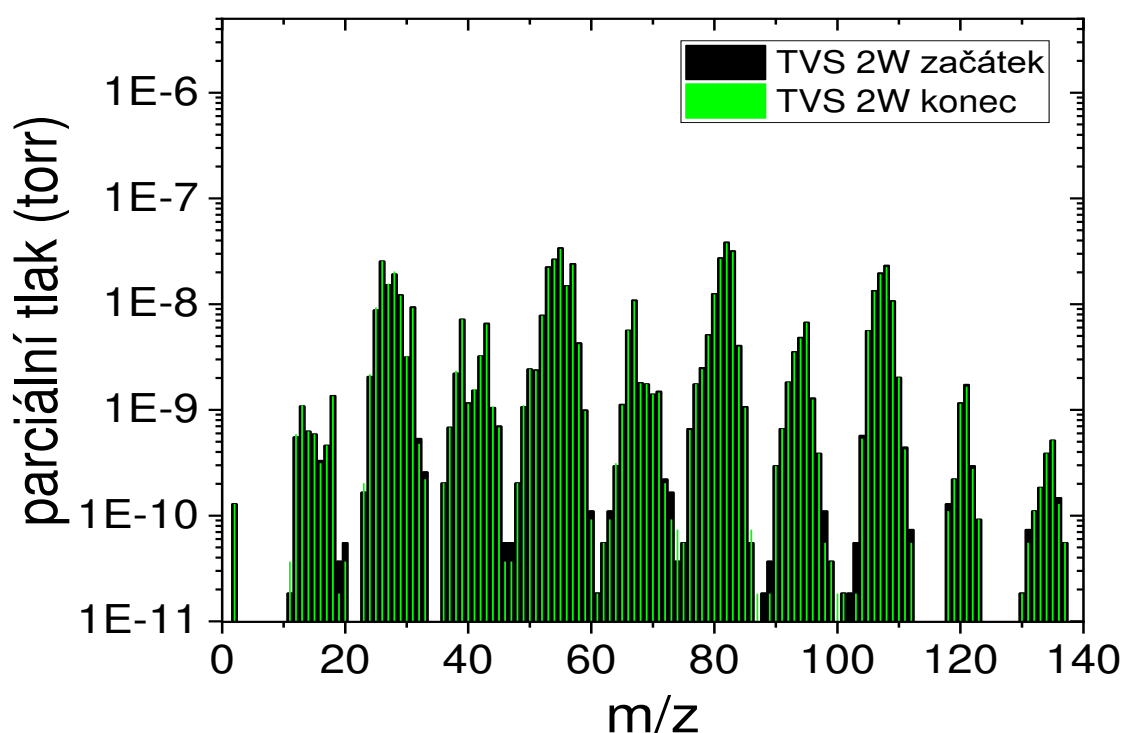
M/Z	IDENTIFIKACE V HS
2	H_2^+
15	CH_3^+
24	$\text{C}\equiv\text{C}^+$
25	$\text{HC}\equiv\text{C}^+$
26	$\text{HC}^+=\text{CH}^+$
27	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^+$
28	$\text{HC}^+=\text{CH}^+$
29	$\text{H}_2\text{C}^+-\text{CH}_2^+$
31	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^+$
39	SiH_3^+
	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}^+$
43	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$
	$\text{HSi}^+=\text{CH}_2$
55	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Si}^+$
57	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}^+$
67	$\text{C}_3\text{H}_3\text{Si}^+$
83	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Si}^+$
95	$\text{C}_5\text{H}_7\text{Si}^+$
109	$\text{C}_6\text{H}_9\text{Si}^+$
121	$\text{C}_5\text{H}_7\text{Si}-\text{C}^+=\text{CH}_2$
135	$\text{C}_6\text{H}_9\text{Si}-\text{C}^+=\text{CH}_2$

Postupná fragmentace molekuly tetravinylsilanu je znázorněna na obrázku číslo 28. Od primární molekuly tetravinylsilanu, která má molekulovou hmotnost $m/z = 136,27$, se odštěpí vodík a vzniká tak fragment s molekulovou hmotností $m/z = 135$. Z tohoto fragmentu se pomocí odštěpování vinylových skupin vytvoří fragmenty s $m/z = 109, 81$ a 55 . Zde se dělí cesty, jestli se od fragmentu $m/z = 135$ odštěpí CH_2 a přesmykem vzniká fragment s $m/z = 121$, kde následně dochází k odštěpování vinylových skupin a vznikají fragmenty s $m/z = 95, 67, 43$. Pokud se od fragmentu s $m/z = 109$ budou opět odštěpovat vinylové skupiny, ale s doprovázenými přesmyky vodíku, poté vznikají fragmenty s $m/z = 83, 57$ a 31 . Další fragmenty vyskytující se ve spektru, především jsou to ty nejmenší, patří strukturám C-C s násobnými vazbami, které jsou při mechanismu odštěpovány na menší fragmenty. Tento děj probíhá po celou depozici. Přílehlé píky, které se objevily během depozice ve spektru, náleží podobným fragmentům, které tu již byly uvedeny. Tyto částice se od těchto hlavních fragmentů odlišují především v množství odštěpeného vodíku.



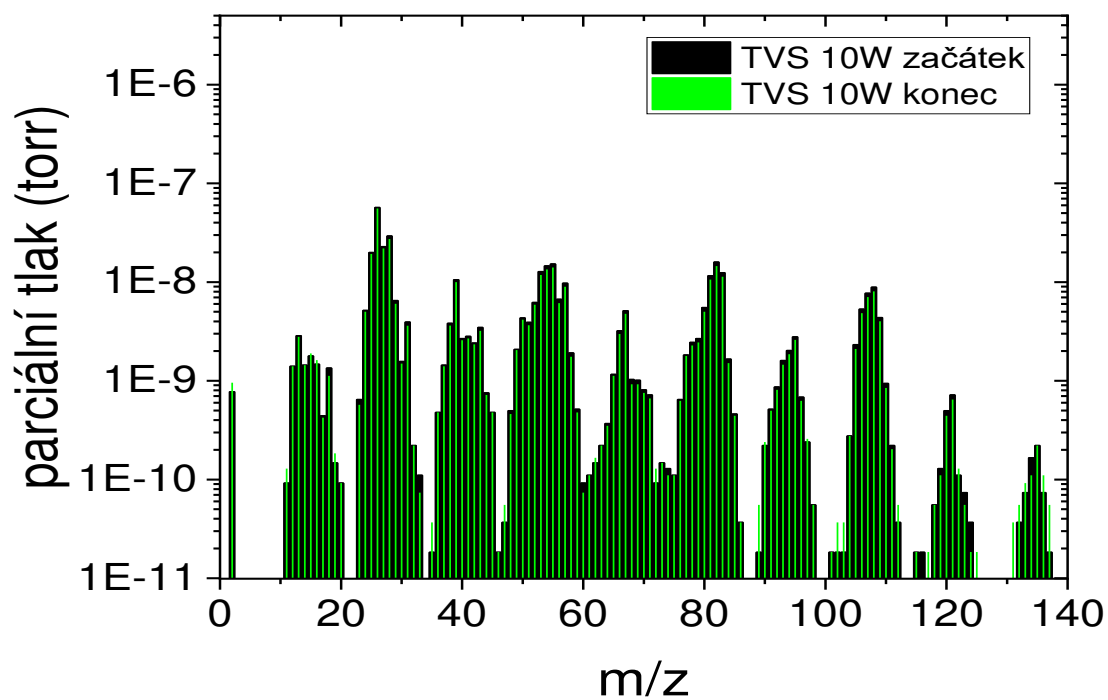
Obrázek 28: Interpretace hmotnostního spektra tetravinylsilanu [24]

Následně se přešlo k začátku měření se zvyšujícím se efektivním výkonem. První dvě spektra zaznamenávají produkty plazmatu (obrázky číslo 29 a 30) při 2 W a 10 W. Uvedená spektra dokazují, že větší molekulární fragmenty jsou následně plazmou fragmentovány na menší částice. Tento děj se výrazně zvyšuje s rostoucím se efektivním výkonem celé depozice. Stejně jako množství molekulárního vodíku, který je tvořen odštěpováním a rekombinací na povrchu rostoucí vrstvy. Ten naopak po dobu zvyšujícího se efektivního výkonu prudce stoupá v průběhu depozice. Zatímco množství fragmentů s vyšší molekulovou hmotností (43, 55, 57, 67, 83, 95, 109 a přilehlých píků) se zvyšujícím se výkonem rapidně klesá, jelikož se postupně fragmentují na menší a menší částice (obr. 28). U fragmentů s menší molekulovou hmotností (15, 25, 26, 27, 28 a přilehlých píků) dochází v prvních 10 W k nárůstu parciálního tlaku. Až při vyšším výkonu (75-150 W) začínají klesat i fragmenty s nízkou molekulovou hmotností. Ze spekter lze pozorovat, že nejvyšším píkem během depozice se stává fragment s $m/z = 26$ a přilehlé píky. Dle naměřených údajů lze říct, že procesní tlak v reaktoru během depozice se zvyšujícím se efektivním výkonem viditelně klesá, viz níže. Vybrané rostoucí fragmenty s nízkou molekulovou hmotností a vodík byly vybrány pro zaznamenání časového průběhu depozice viz obrázek číslo 34. Při měření 2 W efektivního výkonu byly generovány pulsy s poměrem časových konstant 1 ms:4 ms, celkový výkon 10 W, napětí na živé elektrodě selfbias (napětí na živé elektrodě) 0-79 V a tlak klesl na 2,586 Pa z původní hodnoty 2,70 Pa.

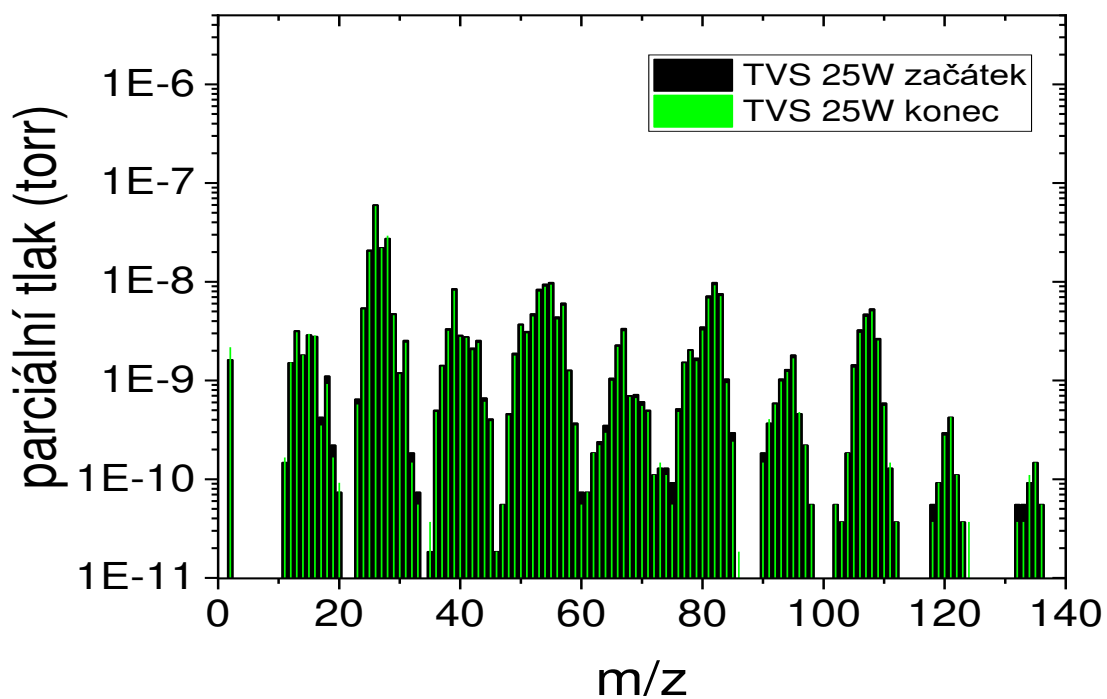


Obrázek 29: Spektrum TVS při 2 W

Zaznamenané podmínky u efektivního výkonu 10 W (obr. 30) byly 1:4 pulsy, celkový výkon 50 W, selfbias 9-243 V, tlak 2,569 Pa a u efektivního výkonu 25 W (obr. číslo 31) pak 0,96:7,04 pulsy, celkový výkon 200 W, selfbias 96-253 a tlak 2,436 Pa.

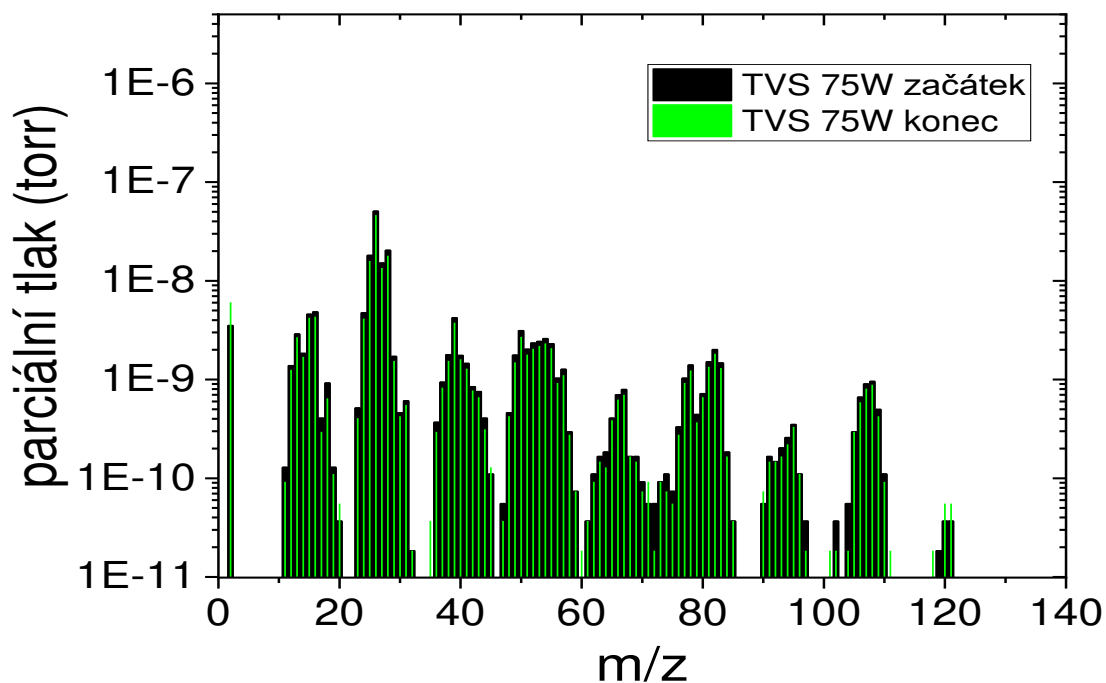


Obrázek 30: Spektrum TWS při 10 W

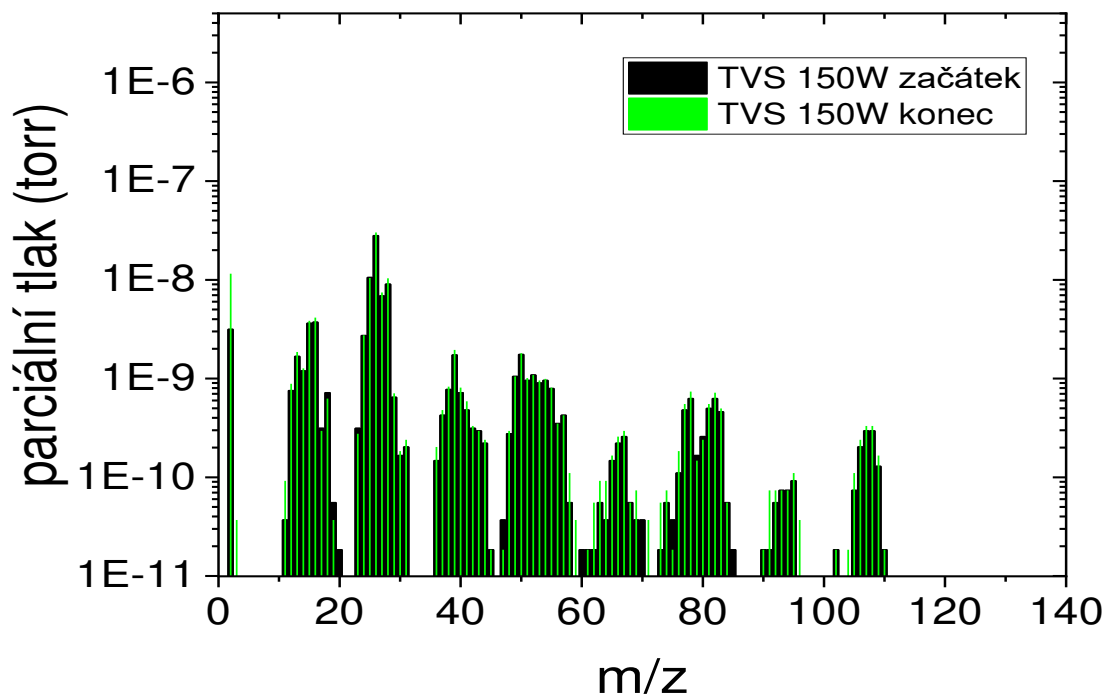


Obrázek 31: Spektrum TVS při 25 W

U předposledního měření (75 W) byly podmínky na 1:3 pulsu, celkový výkon 300 W, selfbias na 378-621 V a tlak 2,16 Pa. Poslední měření (150 W) opět pulsy 1:1, celkový výkon 300 W, selfbias 949-1209 V, tlak 1,812 Pa.

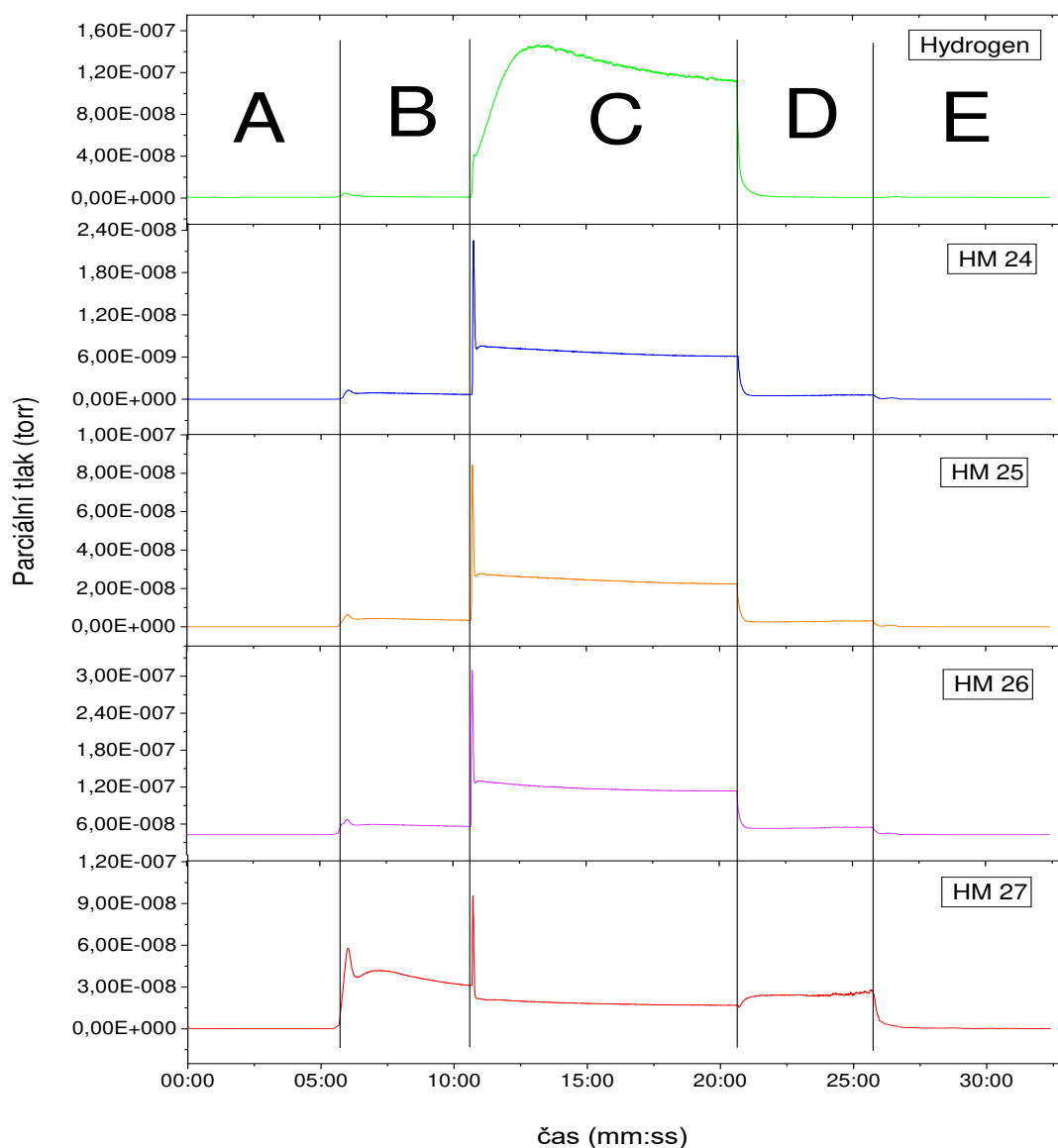


Obrázek 32: Spektrum TVS při 75 W



Obrázek 33: Spektrum TVS při 150 W

Pro zaznamenání časového průběhu depozice (obr. 34) byly vybrány právě tyto fragmenty s nízkou molekulovou hmotností a vodík, které vznikají po celou dobu depozice postupnou fragmentací základní molekuly tetravinylsilanu. Následující podmínky, za kterých depozice probíhala, byly zaznamenány. Průtok monomeru byl 3,8 sccm, tlak na začátku byl opět 2,7 Pa, efektivní výkon 150 W, pulsy 1:1 a celkový výkon 300 W. Tlak v reaktoru klesl při výboji na 1,8 Pa. Jednotlivé části procesu jsou znázorněny pomocí časového okna A, B, C, D, E. Kde část A a E je zobrazený úsek pouze pozadí reaktoru v čase 0-5 (min):20 (s). Okna B a D zobrazují část zapouštění monomeru do reaktoru v čase od 5:20-10:40. A poslední střední okno C zobrazuje část, kde byl spuštěn samotný výboj pro depozici vrstvy, a to přesněji v čase 10:40-20:40. Na časovém průběhu lze pozorovat po zapnutí výboje, že u všech fragmentů došlo k okamžitému velkému nárůstu parciálního tlaku a po zbytek depozice už dochází pouze k postupnému snižování. U vodíku došlo k produkci maximálnímu množství až v době 12:00-13:00, poté došlo opět k postupnému snižování až do vypnutí výboje.



Obrázek 34: Časový vývoj vybraných fragmentů

5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce byla literární rešerše z oblasti plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) a praktické zvládnutí této technologie a hmotnostní spektrometrie. Dále zaznamenat a charakterizovat hmotnostní spektra výboje hořícího v parách tetravinylsilanu v závislosti na výkonu pomocí plazmochemické aparatury pro depozici tenkých vrstev z plynné fáze. Cílem bylo získat spektrální charakteristiky produktů fragmentace v závislosti na depozičních podmínkách a jejich interpretace.

Technologie PECVD byla použita pro přípravu tenké vrstvy z tetravinylsilanu a analytickou metodou hmotnostní spektrometrie sledován proces plazmové polymerace uvnitř reaktoru a kontroly čistoty prostředí. Následně pomocí ovládacího softwaru MASsoft zachyceny hmotnostní spektra procesů uvnitř reaktoru, která byla následně rozebrána a popsána.

V experimentální části je podrobně popsán depoziční vysokovakuový systém (nazvaný A3), který byl navržen pro proces PECVD s kapacitně vázanou plazmou, a hmotnostní spektrometr HAL 511/3F, kterým byla pozorována fragmentace molekul pomocí výboje. Měření probíhalo ve třech režimech STAND BY (pozadí spektrometru), SAMPLE RESIDUAL GAS (pozadí reaktoru) a SAMPLE PROCESS GAS (samotné procesy v reaktoru).

Ve výsledcích poté vyhodnocena hmotnostní spektra získaná v těchto režimech pomocí již zmíněného programu MASsoft. Ve spektrech lze pozorovat postupné štěpení monomeru tetravinylsilanu pomocí studeného plazmatu. V prvních dvou režimech byla zkontrolováno pozadí spektrometru a reaktoru kvůli čistotě prostředí a těsnosti aparatury. Z výsledků lze vypožorovat, že pozadí především tvoří atmosférické plyny, absorbovaná voda a její fragmenty. Zvýšené množství vodíku a vody bylo zapříčiněno nedostatečným výhřevem komory kvůli technickým a časovým problémům, které vznikly těsně před plánovaným měřením. V dalším měření se monitorovaly procesy s tetravinylsilanem za plazmochemické depozice při tvorbě tenké vrstvy. Kde byly sledovány kladné ionty v průběhu depozice a následně identifikovány a zapsány. Poté se následně sledovaly a zaznamenávaly změny spektra při změně efektivního výkonu 2 W, 10 W, 25 W, 75 W, 150 W a byly určeny ionty, u kterých dochází k výrazným změnám v průběhu fragmentace v plazmatu na menší částice. S rostoucím efektivním výkonem se množství fragmentů s menší molekulovou hmotností ($m/z = 15, 25, 26, 27, 28$) výrazně zvyšuje a vodík po celou dobu v průběhu depozice prudce stoupá. Ale množství fragmentů s vyšší molekulovou hmotností ($m/z = 43, 55, 57, 67, 83, 95, 109$) se zvyšujícím se výkonem rapidně klesá, protože se postupně fragmentují na menší částice.

Částice s nízkou molekulovou hmotností, které rostly při zvyšování efektivního výkonu, byly následně vybrány pro zaznamenání časového průběhu depozice (závislost parciálního tlaku na čase). Lze si všimnout, že hned po zapnutí výboje dojde k nárustu koncentrace těchto iontů vzniklých postupnou fragmentací monomeru tetravinylsilanu.

Pomocí metody PECVD a hmotnostní spektrometrie se charakterizovalo hmotnostní spektrum tetravinylsilanu při tvorbě tenké vrstvy a tato metoda se prokázala za velmi vhodnou pro pozorování procesů během depozice, kontrole čistoty prostředí a těsnosti aparatury.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Yasuda, H. K. *PLASMA POLYMERIZATION*. Burlington: Elsevier Science, 1985. 432 s. ISBN 9780323139458.
- [2] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006. 189 s. ISBN 802231983X
- [3] INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster: Technomic publishing, 1996. xi, 265. ISBN 1566763371
- [4] Biederman, H. *Plasma Polymer Films*. Imperial College Press, 2004. 392 s. ISBN 9781783260652
- [5] Sparkman, O. David (2000). *Mass spectrometry desk reference*. Pittsburgh: Global View Pub. ISBN 0-9660813-2-3
- [6] Auciello, Orlando, and Daniel L. Flamm. *Plasma Diagnostics. Discharge Parameters and Chemistry*. Academic Press, 2013. 470 s. ISBN 9781483216249
- [7] D'Agostino, Riccardo, et al. *Plasma Processing of Polymers*. Kluwer Academic, 1998. 346 s. ISBN 9780792348597
- [8] Robinson J. W, M. Skelly Frame E. and M. Frame G. *Undergraduate Instrumental Analysis, Sixth Edition*. Hoboken: Taylor and Francis, 2009. 1080 s. ISBN 978-0824753597
- [9] Stuart B.H. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Chichester, West Sussex: Wiley, 2004. 244 s. ISBN 9780470854280
- [10] Wong C-S, Mongkolnavin. *Elements of plasma technology*. Singapore: Springer 2016. 123 s. ISBN 978-981-10-0117-8
- [11] Gross, Jürgen H.: *Mass spectrometry: a textbook*, Berlin, Springer, 2004, 518 s. il. ISBN 3-540-40739-1
- [12] BARKER, James. *Mass spectrometry: analytical chemistry by open learning*. Edited by David J. Ando. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1998. xxii, 509 s. ISBN 0-471-96764-5
- [13] DE HOFFMANN, Edmond. *Mass spectrometry: principles and applications*. Edited by Vincent Stroobant. 3rd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2007. xii, 489. ISBN 9780470033111

- [14] *Mass spectrometry: instrumentation, interpretation, and applications*. Edited by Rolf Ekman. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2009. xvi, 371. ISBN 9780471713951
- [15] Downard K. *Mass spectrometry: a foundation course*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2004. 226 s. ISBN 9780854046096
- [16] Lebedev A. *Comprehensive environmental mass spektrometry*. Glendale. Ariz.: ILM publ. 2012. 528 s. ISBN 1906799121
- [17] Fay L. B. and Kussmann M. *Mass spectrometry and nutrition research*. Cambridge: RSC Publishing, 2010. 339 s. ISBN 978-1849730365
- [18] Herbert C. G. and Johnstone R. A. W. *Mass spectrometry basics*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2002. 474 s. ISBN 978-0849313547
- [19] Catalog 2002–2004 Vacuum Technology, *Pfeiffer Vacuum*, May 2002
- [20] On-line katalog produktů firmy Pfeiffer Vacuum. *Home Pfeiffer-Vacuum OnlineCatalog*. dostupné z URL <http://onlinecatalog.pfeiffer-vacuum.net>
- [21] *ChemSpider: Search and share chemistry* [online]. Copyright © Royal Society of Chemistry 2020 [cit. 20.6.2020]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/>
- [22] *HPR 30 Automatic Valve System User's Manual*, Issue: A, Warrington, Hiden Analytical, 2003, Document Number: HA-085-081
- [23] *MASsoft Version 4 User Manual*, Issue: B, Warrington, Hiden Analytical, 2002, Document Number: HA-085-067
- [24] BUREŠ, M. *Studium plazmových produktů pomocí hmotnostní spektrometrie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 61 s.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

B	Magnetic field
CI	Chemical ionization
DAC	Digital analog converter
DC	Direct current
EI	Electron ionization
FAB	Fast atom bombardment
FD	Field desorption
FI	Field ionization
HAL	Hidden Analytical
HMDSO	Hexamethyldisiloxane
HV	Hight vakuum
IR	Infra-red
KE	Kinetic energy
MALDI	Matrix-assisted laser desorption/ionization
MFC	Mass flow controller
MID	Multiple ion detection
MS	Mass Spectrometry
OES	Optical emission spectrometry
OFHC	Oxygen Free High Conductivity
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition
RF	Radio frequency
SIMS	Secondary ion mass spectrometry
TEOS	Tetramethyldisiloxane
TMS	Tetramethylsilane
TOF	Time-of-flight analyser
TVS	Tetravinylsilane
UV	Ultra violet
V	Acceleration potential