

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

FYZIKÁLNĚ CHEMICKÁ CHARAKTERIZACE VLASTNOSTÍ
TENKÝCH REFLEXNÍCH VRSTEV NA POLYMERNÍCH PODLOŽKÁCH

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

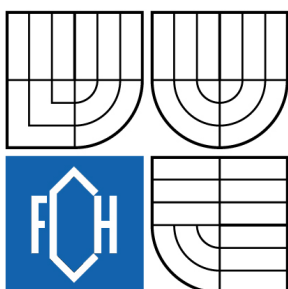
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ONDŘEJ STRUŽÍNSKÝ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

FYZIKÁLNĚ CHEMICKÁ CHARAKTERIZACE VLASTNOSTÍ TENKÝCH REFLEXNÍCH VRSTEV NA POLYMERNÍCH PODLOŽKÁCH

PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTY CHARACTERISATION OF THIN REFLECTIVE LAYERS
ON POLYMER SUBSTRATES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

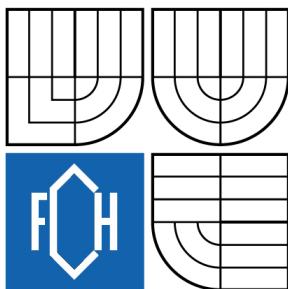
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ONDŘEJ STRUŽÍNSKÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2008



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce

FCH-DIP0145/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav fyzikální a spotřební chemie

Student(ka)

Stružinský Ondřej

Studijní program

Spotřební chemie (M2806)

Studijní obor

Spotřební chemie (2806T002)

Vedoucí diplomové práce

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

Konzultanti diplomové práce

Název diplomové práce:

Fyzikálně chemická charakterizace vlastností
tenkých reflexních vrstev na polymerních podložkách

Zadání diplomové práce:

- seznámení se s technologií přípravy vrstev
- charakterizace smáčivosti vrtev
- studium spektrální odrazivosti vrstev
- studium chemické odolnosti vrstev
- studium vrstev spektrálními metodami (FT-IR, elipsometrie)

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

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

Ondřej Stružinský
student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

STRUŽÍNSKÝ, O. *Fyzikálně chemická charakterizace tenkých reflexních vrstev na polymerních podložkách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 47s. Vedoucí diplomové práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že diplomová práce byla vypracována samostatně a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis diplomanta

Poděkování:

Rád bych poděkoval především vedoucímu diplomové práce doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D., za rady a trpělivý přístup při psaní diplomové práce.

Dále bych chtěl poděkovat své rodině za podporu po celou dobu studia.

ABSTRAKT

Práce se zabývá diagnostikou povrchu a optických vlastností tenkých vrstev vytvořených plazmovou polymerizací hexamethyldisiloxanu (HMDSO). Byl studován vliv depozičních podmínek (průtok monomeru, výkon) a posuzován vliv kyslíku jako příměsi na vlastnosti vrstev. Takto vyráběné vrstvy slouží jako ochranné na reflexní vrstvy v reflektorech automobilů. K tvorbě vrstev byla použita průmyslová depoziční komora AluMet 1800V firmy Leybold optics instalovaná ve firmě Zlín Precision.

Teoretická část práce se zabývá přehledem metod používaných pro depozici tenkých vrstev, zejména fyzikální a chemickou depozicí. Jsou zde diskutovány podmínky ovlivňující polymerizaci v plazmatu, monomery používané pro plazmovou polymerizaci a také stabilita polymerních vrstev. Dále jsou zde zmíněny nejčastěji využívané metody pro diagnostiku procesů probíhajících v plazmatu a také pro diagnostiku vytvořených vrstev, jako například optická emisní spektroskopie nebo infračervená spektroskopie.

Pro zevrubný přehled o procesech probíhajících v plazmatu během depozice byla snímána optické emisní spektra spektrometrem Jobin Yvon Triax 320. Pro vyhodnocení byla použita dvě spektra, kdy depozice probíhala při stejném výkonu 3 kW a průtoku monomeru 100 sccm s tím, že v jedné směsi byl navíc použit kyslík v množství 150 sccm. Porovnáním těchto spekter bylo zjištěno, že přidání kyslíku do depoziční směsi nemá za daných podmínek a rozsahu snímaných vlnových délek žádný podstatný vliv na naměřená spektra.

Z každé série vzorků byla část dále podrobena expozici UV zářením (48 hodin při výkonu $0,68 \text{ W.m}^{-2}$ na vlnové délce 340 nm) a část byla vystavena 4 dny působení roztoku NaCl (koncentrace 50 g.l^{-1}). Účelem tohoto postupu bylo simulovat podmínky, které mohou ovlivňovat vlastnosti vrstvy při použití v praxi. Samotný povrch byl zkoumán pomocí měření kontaktního úhlu a následného výpočtu povrchové energie. Bylo zjištěno, že příměs kyslíku snižuje hodnotu kontaktního úhlu vůči vodě po UV stárnutí. Naopak po chemickém stárnutí vlivem NaCl se ukázalo, že množství přidaného kyslíku nemá vliv na kontaktní úhel vůči vodě.

Další metodou použitou k charakterizaci optických vlastností vrstev bylo měření UV-VIS spekter. Tato spektra byla změřena a vyhodnocena pro vzorky po depozici a pro vzorky, které byly podrobeny expozici UV zářením. Bylo zjištěno, že vrstvy deponované s příměsí kyslíku vykazovaly vyšší hodnoty absorbancí v celém měřeném spektru vlnových délek oproti vrstvám bez příměsi kyslíku při stejném výkonu plazmatu během depozice. Ještě větší nárůst absorbancí nastal po expozici UV zářením, což je s ohledem na využití těchto vrstev jev nežádoucí. Výjimku tvořily pouze vrstvy deponované při výkonu 2 kW, bez příměsi kyslíku a při průtocích monomeru 125 sccm a 150 sccm.

Spojením znalostí o procesech probíhajících v plazmatu při depozici s těmito zjištěnými vlastnostmi již vytvořených vrstev, by se v budoucnu dalo vycházet při dalších studiích vlastností a tenkých vrstev na bázi HMDSO užívaných v dané aplikaci.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hexamethyldisiloxan (HMDSO), plazmová depozice, smáčivost, optická propustnost, absorpance.

ABSTRACT

This work deals generally with surface diagnostic and optical properties of thin layers which are created by plasma polymerization of hexamethyldisiloxane monomer. The influence of oxygen addition on thin layers properties was studied, too. This polymer layers are commercially made to protect reflective layers in the headlights. Thin layers were made in deposition chamber AluMet 1800V at Zlin Precision Company.

Teoretical part of this work deals with methods which are used for deposition of thin layers, mainly physical (PVD) and chemical (PECVD, CVD) depositions. The conditions which influenced plasma polymerization itself are discussed as well as, monomers which are used for plasma polymerization and stability of thin polymer layers. Also there are mentioned the most frequent plasma processes diagnostic methods applicable during the deposition (optical emission spectroscopy) and methods for thin layers diagnostic (wettability, UV-VIS and infrared spectroscopy).

Spectrometer Jobin Yvon Triax 320 was used for emission spectra acquisition during the plasma deposition. There were analyzed only two spectra created at same conditions as power at 3 kW and monomer flow rate at 100 sccm; the first one was in pure monomer, the second was obtained with oxygen addition of 150 sccm into the monomer flow. There was not found any essential differences between these spectra in the range 300 nm to 800 nm.

Besides the thin layers analyzes after their formation, the samples were exposed to common aging conditions with respect to their use. One third of the prepared samples was exposed by ultraviolet radiation for 48 hours (exposure power of 0.68 W.m^{-2} at 340 nm) and the other part of samples was inserted for four days into NaCl solution of 50 g.l^{-1} .

The surface properties of layers were studied by their contact angle with three liquids (water, diiodmethane, and glycerol) that allowed their surface energy calculation. Results of this measuring are as following: Oxygen addition decreased contact angle of water after exposure of UV radiation. If the highest flow rate of monomer was used and oxygen was added, NaCl degradation did not have any significant influence on contact angle to water.

Optical properties of prepared thin films were characterized by UV-VIS spectroscopy. Optical properties were measured only for samples after deposition and samples that were exposed by ultraviolet radiation. Results showed that oxygen addition into the reacting mixture increased the light absorption in UV-VIS (300-800 nm). The absorption was significantly increased after exposure of ultraviolet radiation. With respect to the application of these thin layers is necessary to say that this influence is undesirable. On the other hand, absorption of thin layers deposited at 2 kW, without oxygen addition and flow rate of monomer at 125 sccm a 150 sccm was decreased.

Results of this work can be useful for investigation and study of deposited thin layers. The most useful can be with another work which deals with plasma diagnostics during the deposition even more closely. Then it will be possible to adjust and predict properties of deposited layers..

KEY WORDS

Hexamethyldisiloxane (HMDSO), plasma deposition, wettability, optical transparency, absorbance

OBSAH

1	Úvod.....	8
2	Teoretická část.....	9
2.1	Plazma	9
2.1.1	Plazmová aktivace.....	9
2.1.2	Plazmová polymerizace.....	9
2.1.3	Plazmochemie	10
2.2	Tenké vrstvy.....	10
2.2.1	Chemická depozice (CVD)	10
2.2.2	Fyzikální depozice (PVD).....	12
2.3	Monomery používané pro tvorbu tenkých vrstev	14
2.4	Podmínky ovlivňující polymerizaci	14
2.5	Plazmaticky polymerizované hexametyldisiloxanové filmy	15
2.5.1	Mechanismus růstu.....	16
2.5.2	Degradace a stabilita polymerů	16
2.5.2.1	Tepelná degradace.....	17
2.5.2.2	Oxidační degradace.....	17
2.5.2.3	Fotodegradace	18
2.6	Charakterizace smáčivosti povrchu tenkých vrstev	19
2.6.1	Rozestírání.....	19
2.6.2	Smáčení	20
2.6.3	Měření kontaktního úhlu	20
2.6.4	Faktory ovlivňující měření kontaktního úhlu.....	22
2.7	Využití infračervené spektroskopie	22
2.7.1	Infračervený spektrometr	23
2.8	Optická emisní spektroskopie (OES).....	23
2.9	Absorpční spektra	24
3	Experimentální Část	26
3.1	Čištění vzorků.....	26
3.2	Příprava vzorků.....	26
3.2.1	Depoziční podmínky	27
3.2.2	Vliv UV záření na polymerní vrstvy	28
3.2.3	Vliv roztoku NaCl na polymerní vrstvy	28
3.3	Měření povrchové energie	28
3.3.1	Instrumentace	28
3.3.2	Pomůcky	29
3.3.3	Použité chemikálie	29
3.4	Měření optické propustnosti	29
4	Výsledky a diskuse	31
4.1	Smáčivost tenkých vrstev.....	31
4.1.1	Smáčivost vrstev po depozici.....	31
4.1.1.1	Smáčivost vrstev bez příměsi kyslíku.....	31
4.1.1.2	Smáčivost vrstev s příměsí kyslíku.....	31
4.1.2	Smáčivost vrstev po UV stárnutí.....	32
4.1.2.1	Smáčivost vrstev bez příměsi kyslíku.....	32

4.1.2.2	Smáčivost vrstev s příměsí kyslíku	32
4.1.3	Smáčivost vrstev po působení roztoku NaCl	34
4.1.3.1	Smáčivost vrstev bez příměsí kyslíku	34
4.1.3.2	Smáčivost vrstev s příměsí kyslíku	34
4.2	Měření optické propustnosti	36
4.2.1	Absorpční spektra vrstev po depozici	36
4.2.1.1	Absorpční spektra po depozici bez kyslíku.....	36
4.2.1.2	Absorpční spektra po depozici s kyslíkem.....	37
4.2.2	Absorpční spektra vrstev po expozici UV zářením.....	39
4.2.2.1	Absorpční spektra bez příměsí kyslíku po expozici UV zářením	39
4.2.2.2	Absorpční spektra s příměsí kyslíku po expozici UV zářením	40
4.3	Porovnání optických emisních spekter při depozici tenkých vrstev.....	41
5	Závěr.....	44
6	Literatura.....	46

1 ÚVOD

Využití nízkoteplotního plazmatu se od druhé poloviny minulého století výrazně zvýšilo v mnoha průmyslových odvětvích. Plazma a jeho vlastnosti se dnes využívá v celé řadě aplikací od úpravy povrchů materiálů, výrobu tenkých vrstev, v medicíně, likvidaci odpadů až po studium procesů při termojaderné fúzi, která je do budoucna slibným a prakticky nevyčerpatelným zdrojem energie.

Narozdíl od termojaderné fúze, která probíhá při velmi vysokých teplotách (řádově více než 10^5 K), se u prvně zmíněných aplikací využívá plazma nízkoteplotní. Je třeba zmínit, že teplota plazmatu nesouvisí s teplotní energií systému. Například v zářivkách se teplota elektronů pohybuje řádově okolo 10^4 K, avšak díky nízkému tlaku a tím i nízké hustotě částic je teplo předávané trubici dostatečně účinně odváděno okolím.

Tohoto se využívá například při doutnavém výboji za sníženého tlaku při rozprašování materiálu a depozicích tenkých vrstev na substrát. Pokud je ve vakuové komoře na katodu s dostatečně vysokým potenciálem připevněn terč s rozprašovaným materiálem, pak na něj dopadají kladné ionty, které bombardují povrch terče a vyrážejí z něj jednotlivé atomy. Ty jsou rozprášeny do okolí. Je-li substrát vhodně umístěn, ulpívají na něm tyto atomy a vytvářejí vrstvu. Další možností je rozklad organických látek ve vysokofrekvenčním nízkotlakém výboji a jejich následná polymerizace na povrchu substrátu. Fragmenty těchto látek ulpívají na povrchu substrátu a vytvářejí polymerní vrstvu. Takto vytvořené vrstvy se používají například jako ochranné vrstvy reflexních ploch ve světlech automobilů. V případě vysoké koncentrace monomeru pak dochází k objemové polymeraci a tím k syntéze nových materiálů.

Výhodou takto vytvářených vrstev oproti klasické polymerizaci je, že regulací například výkonu při depozici, průtoku monomeru, času depozice a také přidávkou příměsí ve vhodném poměru k monomeru lze velmi dobře regulovat a ovlivňovat složení a tím i výsledné fyzikálně chemické vlastnosti těchto vrstev. Tímto se dá zajistit co nejehospodárnější využití všech prostředků (materiál, energie) a zlepšit tak ekonomiku výroby.

Velkou roli ve zjišťování optimálních parametrů během plazmatické depozice, hraje znalost procesů probíhajících při depozici. K tomuto slouží například data získaná měřením emisních spekter spolu s hmotnostní spektroskopií při depozici. Z nich lze zjistit jak kinetiku procesů tak fragmenty, které při depozici vznikají a tím i předpovídat strukturu vzniklého polymeru. Pro určení struktury již vytvořených vrstev se využívá infračervená spektroskopie nebo také rentgenová spektroskopie. Pro analýzu vlastností vrstev se využívá měření kontaktního úhlu, respektive povrchové energie, dále měření UV-VIS spekter pro zjištění optických vlastností.

Cílem této práce je charakterizace vlastností plazmaticky vytvořených tenkých vrstev pomocí měření kontaktního úhlu a optické propustnosti vrstev. Bude diskutován vliv průtoku monomeru, vliv výkonu a příměsí kyslíku na povrchovou energii vrstev, hodnotu kontaktního úhlu vůči vodě a také na optickou propustnost vrstev. Vzhledem k tomu, že připravované vrstvy slouží jako ochranné v reflektorech automobilů, bude pozornost věnována i jejich stárnutí vlivem ultrafialového záření. V závěru práce jsou také uvedeny emisní spektra pro zjištění vlivu kyslíku jako příměsí na tyto spektra.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazma

Za plazma se považuje ionizovaný plyn složený z iontů, elektronů (popř. neutrálních atomů a molekul), který vzniká odtržením elektronů z elektronového obalu atomů nebo molekul plynu. V exaktní definici plazmatu jsou na ionizovaný plyn kladeny jisté doplňující požadavky. Aby byl ionizovaný plyn považován za plazma, musí vykazovat *kolektivní chování a kvazineutralitu*.

Kvazineutralita znamená, že ač se jedná o směs nabitých částic, tak v makroskopickém měřítku je tato směs elektricky neutrální. Navenek se plazma tedy jeví jako nenabitá tekutina.

Kolektivním chováním se rozumí, že plazma je schopné jako celek svými projevy generovat globální elektrická a magnetická pole a na takováto globální pole reagovat¹.

Plazmatické skupenství můžeme dále rozdělit na:

1. **Běžné plazma:** elektronové obaly atomů jsou částečně poškozené (vysokou teplotou nebo tlakem). Volné elektrony jsou zodpovědné za plazmatické vlastnosti látky.
2. **Termonukleární plazma:** atomární obaly neexistují, látka je směsicí holých jader a volných elektronů. V tomto stavu je plazma v jádrech hvězd, kde probíhá termojaderná syntéza.
3. **Nukleonové plazma:** vysokou teplotou nebo tlakem jsou rozrušena sama jádra atomů. Látka je směsicí elektronů, protonů a neutronů. Nukleonové plazma se ve vesmíru objevilo v časech 10^{-5} s po vzniku, kdy se z kvarků tvořily první protony a neutrony. Nalezneme ho také ve vnějších obalech explodující supernovy, kde jeho vznik vyvolá stlačení plynů rázovou vlnou. V obálce krátkodobě probíhají překotné termonukleární reakce vedoucí ke vzniku těžkých prvků.
4. **Kvark-gluonové plazma:** při vysokých energiích jsou roztaveny samotné nukleony na své konstituenty – kvarky a gluony. V tomto stavu byla látka asi do deseti mikrosekund po vzniku vesmíru a uměle se podařilo tento stav látky vytvořit v CERNu v roce 2000.²

Zejména v posledních letech je běžné plazma široce využíváno v nejrůznějších aplikacích. Aplikace v oblasti materiálové lze rozdělit do následujících oblastí.

2.1.1 Plazmová aktivace

Provádí se za účelem úpravy nebo zlepšení adhezních vlastností povrchu materiálu, na který se poté nanáší ochranná vrstva nebo barva. Nejčastěji se používá slabě ionizované kyslíkové plasma pro úpravu povrchů polymerních materiálů.

2.1.2 Plazmová polymerizace

Výbojem v plynu můžeme generovat celou řadu vysoce aktivních částic, které následně poskytují energii vedoucí k aktivaci nebo až fragmentaci plyných nebo kapalných monomerů, které iniciují polymerizační reakci. Plazmovou polymerizací se připravují především tenké vrstvy. Výhodou tohoto procesu je, že výběrem druhu monomeru, jeho poměru v reakční směsi, tlakem a hustoty energie se dá řídit struktura a chemické složení vznikající tenké vrstvy.

2.1.3 Plazmochemie

Reakcí v plazmatu se využívá v případě endotermických reakcí, které pro svůj průběh vyžadují neustálý přísun energie ze zdroje tepla. Zapálení elektrického oblouku v reakční směsi je takovýmto zdrojem. Výhodou vysokých teplot u endotermických reakcí je i vysoká reakční rychlost.

Pokud se reakce dostane do termodynamické rovnováhy, je maximální koncentrace produktů funkcí teploty. Termodynamická rovnováha reakce se dá narušit jednak odebráním produktů nebo přidáváním reaktantů. Zpětnému rozkladu produktů, v případě jejich nadbytku, na reaktanty se dá zamezit v rychle proudícím plazmatu s vysokou teplotou z plazmatronu tak, že vytvořené produkty rychle ochladíme. Tím se reakční rovnováha posune ve prospěch reaktantů a zvýší se tak výtěžnost.¹ Reakce tedy probíhá při narušení rovnováhy, proto se tento proces nazývá *nerovnovážný*.

Obecnější podmínkou pro zahájení reakce a její zdárný průběh, než kterou je dosažení určité teploty reakční směsi, je vznik *reaktivní částice*. Takovouto částicí může být *volný radikál*. Ten je schopen vyvolat řetězovou reakci. Volné radikály vznikají disociací molekul.

Vznik volných radikálů v plazmatu může být realizován dvěma základními mechanismy:

- Termickou disociací
- Disociací v doutnavém výboji (energii pro disociaci dodá volný elektron):



2.2 Tenké vrstvy

O tenké vrstvě můžeme mluvit, pokud jde o materiál o tloušťce od několika desítek nanometrů až po několik mikrometrů, který je vytvořený na základním materiálu, tzv. substrátu. Tenké vrstvy se již řadu let používají k povrchovým úpravám různých materiálů. Podle požadovaných vlastností a druhu materiálu se používá několik způsobů. Standardně se využívá vakuové napařování, katodové napařování a reaktivní napařování.

Některé vrstvy se však těmito metodami nedají nanášet v požadované kvalitě. K jejich depozici byly postupně vyvinuty různé technologie, které se dají velmi zhruba rozdělit do dvou velkých skupin, a to na metody *CVD* (chemical vapour deposition) a *PVD* (physical vapour deposition). Další skupinou jsou dnes jejich smíšené metody, označované jako *PECVD* (plasma enhanced CVD) a *PACVD* (plasma assisted CVD). Teplotní podmínky jednotlivých procesů jsou uvedeny na (Obr. 5).¹

Velmi rychle se rozvíjející je metoda tvorby velmi tvrdých amorfních vrstev označovaných jako *DLC*-povlakování. Tyto vrstvy se využívají například k povlakování řezných hran. Produkce a vlastnosti těchto vrstev jsou předmětem intenzivního výzkumu.³

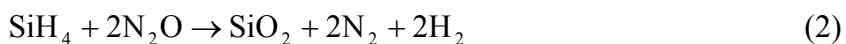
2.2.1 Chemická depozice (CVD)

Jedná se o metodu využívající tepelného rozkladu při vysokých teplotách. Je to proces tvorby tenkého filmu na povrchu pevné fáze, kdy probíhá heterogenní reakce mezi plynem jako reaktantem a zahřátým povrchem.⁴

Pokud se při tomto procesu dostatečně sníží tlak (na úroveň stovek Pa), můžeme v tomto prostředí zapálit doutnavý výboj (nejčastěji vysokofrekvenční). Působením energetických elektronů v plazmatu nastává disociace molekul plynu. Tím vznikají chemicky aktivní

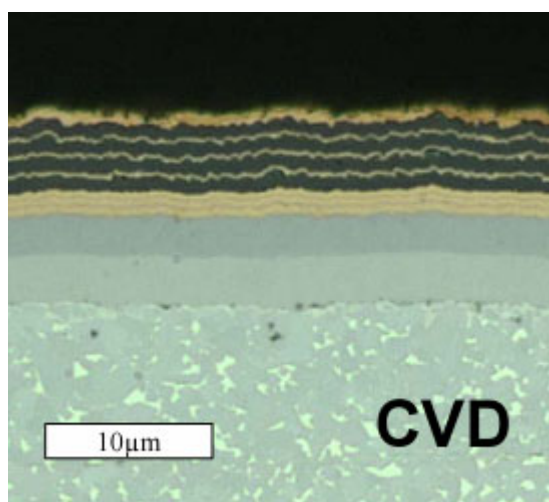
radikály v dostatečné koncentraci. Díky tomu je depozice možná při nižší teplotě a je tak možné deponovat i materiály, které nejsou teplotně odolné. Díky použití doutnavého výboje se tyto metody označují jako PECVD (plasma enhanced CVD) a PACVD (plasma assisted CVD).

Například při depozici SiO₂ vrstev se používá plynná směs N₂O a SiH₄ ve směsi a argonem podle reakce:



Teplota depozice je při tomto průběhu reakce podstatně menší: 300 až 380°C. Díky nerovnovážnému průběhu reakcí v plazmatu mají vzniklé oxidy nestechiometrické složení. Vzniklá vrstva obsahuje několik procent dusíku a vodíku, jejichž obsah klesá s rostoucí teplotou procesu.¹

Tenká vrstva se na povrchu vytváří v důsledku chemických procesů probíhajících v objemu plazmatu přímo na rozhraní mezi plazmatem a povrchem substrátu. Reakční složky jsou přiváděny v plynné fázi, za vysokých teplot se rozkládají a vrstva vzniká na povrchu substrátu heterogenní reakcí. Multivrstva vytvořená metodou CVD je na obrázku 1 (Obr. 1).



Obr. 1: Multivrstva vytvořená metodou CVD.⁸

Převážně chemický depoziční proces má řadu výhod i nevýhod.

Výhody chemické depozice:

1. Vysoká teplotní stabilita vrstev.
2. Možnost vytvářet složité vrstvy, a to i v těžko přístupných místech.
3. Vysoká adheze a odolnost proti opotřebení.
4. Relativně nízké náklady na zařízení a řízení procesu.

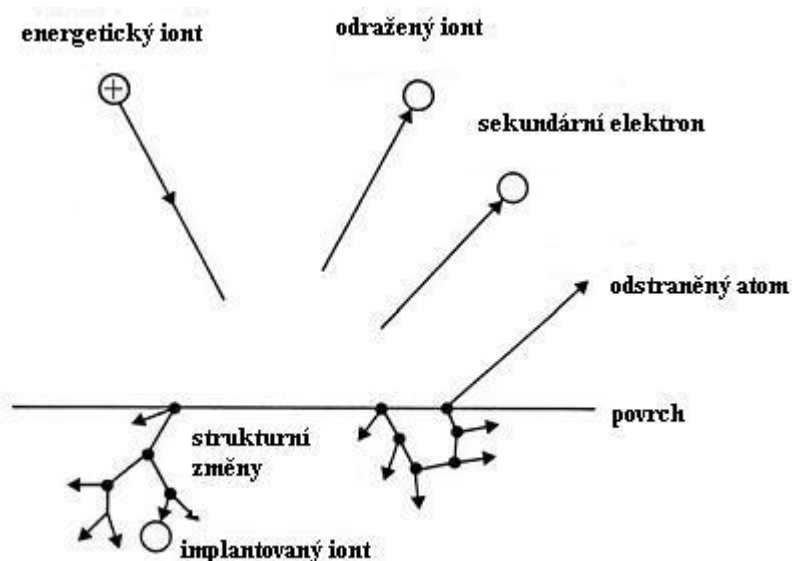
Nevýhody chemické depozice:

1. Dlouhý pracovní cyklus (řádově hodiny).
2. Vysoká energetická náročnost.
3. Ekologicky nevyhovující pracovní směsi.
4. Tahová pnutí ve vrstvě.

2.2.2 Fyzikální depozice (PVD)

Podstatou fyzikální depozice tenkých vrstev je *vypařování* materiálu vytvářejícího vrstvu ve vakuu nebo *napařování* ve výboji udržovaném za nízkých tlaků. Vrstva vytvořená metodou PVD je na (Obr. 4). Fyzikální depozice může být provedena *přímo* nebo *reaktivně*. Podmínkou přímé depozice je, že terčík musí mít stejné složení jako film. Reaktivní znamená, že materiál je napařován v přítomnosti reaktivního plynu.

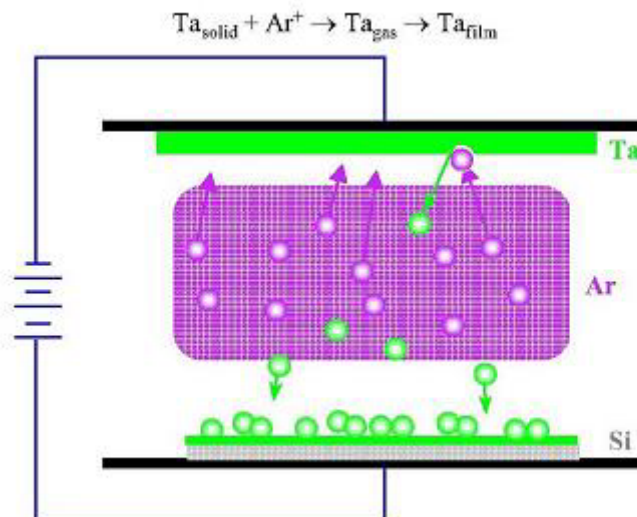
Důležitou součástí procesu ve fázi přípravy je důkladné očištění povrchu substrátu. K odmaštění se používají mírně alkalické vodné roztoky tenzidů, ultrazvukové lázně, a vodné oplachy. Suší se proudem teplého vzduchu nebo v sušičkách. Další část přípravy povrchu probíhá ve vakuové komoře, kde se odčerpají povrchově vázané plyny a poté se proudem iontů plynu nebo kovu odstraní několik nanometrů povrchové vrstvy (Obr. 2).⁵



Obr. 2: Schéma čištění povrchu před depozicí.⁶

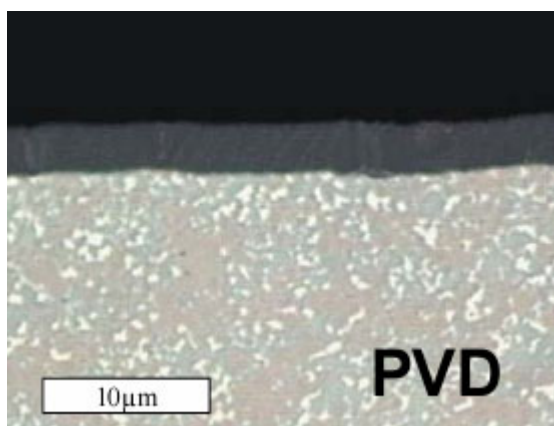
Odpařování využívá toho, že se snižováním tlaku se snižuje bod varu, respektive roste tlak nasycených par. Proto je za sníženého tlaku potřebná nižší teplota než za atmosférického tlaku.⁷ Nanášení odpařením z pevné fáze je technologie přípravy zhruba 2 mm silných vrstev vynikajících fyzikálními i chemickými vlastnostmi. Tyto vrstvy vynikají nízkým třením, vysokou tvrdostí, odolností vůči otěru, vysoké teplotě (standardně 550°C, ale i 750°C a více), korozi i kyselinám. Jedná se o ekologicky nejšetrnější metodu, protože se nepoužívá toxický ani jinak nebezpečný materiál.

Naprašování, tzv. magnetronové naprašování, je založeno na sekundární emisi iontů. Ionty pracovního plynu jsou urychlovány elektrickým polem a dopadají na povrch naprašovaného materiálu ve formě plochého nebo válcového terče. Jejich účinkem jsou z povrchu vytrhávány atomy terče, které se často průchodem oblasti ionizovaného pracovního plynu samy ionizují a dopadají na povrch deponovaných součástí (Obr. 3). Rozsah deponovatelných pevných látek je veliký, vyloučeny jsou jen látky s nízkou tenzí nasycených par za pokojové teploty. Je třeba však rozlišovat látky elektricky vodivé a elektricky nevodivé. V druhém případě musí být zabráněno nabíjení terče použitím střídavého elektrického pole.⁸



Obr. 3: Schématické znázornění procesu naprašování tantalu.⁶

Tato technika je vhodná pro povrchovou úpravu všech druhů materiálu včetně polymerů, pro zlepšení mechanických a optoelektronických charakteristik nebo biokompatibility. Původně nesmáčivý povrch lze takto upravit na smáčivý (hydrofilní), například za účely barvení, tisku, zvýšení adheze nebo naopak smáčivý povrch upravit na nesmáčivý.⁹



Obr. 4: Vrstva vytvořená metodou PVD.⁸

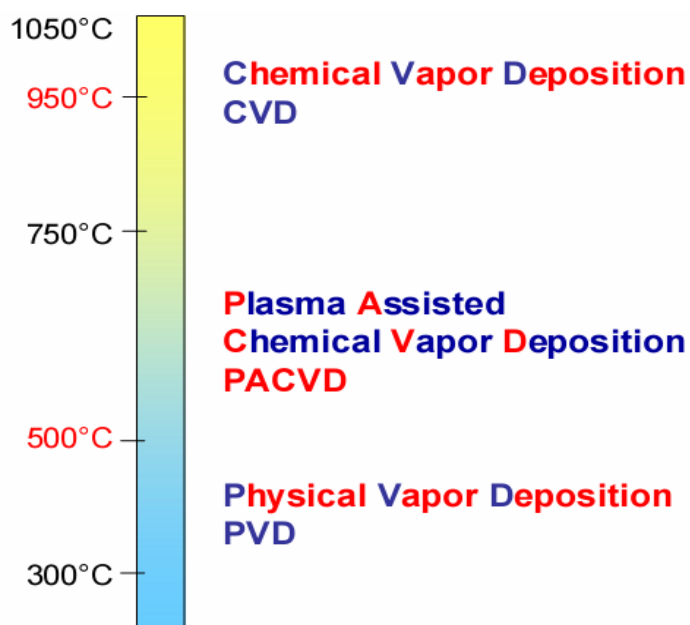
Rovněž fyzikální depoziční procesy mají řadu výhod a nevýhod.

Výhody fyzikální depozice:

1. Ekologicky šetrná.
2. Mechanická odolnost.
3. Možnost tvorby přesných tloušťek vrstev.

Nevýhody fyzikální depozice:

1. Povrch deponované vrstvy může být pokryt kuličkami materiálu.
2. Omezená schopnost pokrýt větší plochu homogenní vrstvou.



Obr. 5: Rozsah pracovních teplot jednotlivých procesů.⁸

2.3 Monomery používané pro tvorbu tenkých vrstev

- *Uhlovodíky*: plazmovou polymerizací je možné polymerizovat i látky, které neobsahují skupiny nutné pro běžnou polymerizaci (dvojné nebo trojné vazby). Těmito monomery jsou například methan, ethan, cyklohexan.
- *Uhlovodíky s polární skupinou*: Dovolují vytvořit více polární polymery než ty, které jsou tvořeny samotnými uhlovodíky (například pyridin, vinylpyridin). Pokud se při polymerizaci uhlovodíků jako komonomer použije N_2 nebo H_2O , můžeme vytvořit hydrofilní polymer.
- *Fluorované uhlovodíky*: Jsou nejvíce rozšířenou a studovanou skupinou. Využívají se k plazmovému leptání v mikroelektronice. Vysoká elektronegativita fluoru usnadňuje interpretaci ESCA spekter.
- *Monomery obsahující křemík*: Zahrnují různé lineární i cyklické siloxany, silizany a také silany.
- *Monomery obsahující kov*: Plazmové polymery mohou obsahovat také kovy, které jsou součástí organokovových sloučenin nebo mohou být použity čisté kovy ve směsi s konvenčními monomery.¹⁰

2.4 Podmínky ovlivňující polymerizaci

Množství, fyzikální a chemická povaha plazmového polymeru je ovlivněna provozními podmínkami během depozice. Těmito podmínkami jsou například výkon, průtok monomeru, tlak, umístění reaktoru a vliv magnetického pole.

- *Vliv výkonu*: Zvyšování výkonu má za následek růst hustoty náboje na elektrodách. Tento efekt způsobí vzrůst hustoty energetických elektronů a růst množství

energetických iontů, které bombardují elektrodu.¹⁰ Proto se zvyšujícím se výkonem, až do určité hodnoty výkonu, roste depoziční rychlost. Při použití nízkofrekvenčního buzení je růst depoziční rychlosti lineární.¹¹

- *Vliv průtoku:* Vzrůst průtoku monomeru má za následek pokles času jeho styku s plazmatem, pokud ostatní parametry zůstanou zachovány. Vzrůst průtoku může být kompenzován současným zvýšením výkonu. Vyšší průtok monomeru také zpravidla zvýší depoziční rychlost, při příliš velkém průtoku monomeru ale může dojít i k zpravidla nežádoucí polymerizaci v objemu.¹⁰ Zvýšení průtoku *inertního* plynu při nízkofrekvenčním buzení má negativní vliv na růst depoziční rychlosti. Při vysokofrekvenčním buzení nemá průtok inertu zpravidla zásadní vliv na depoziční rychlost.¹¹
- *Vliv tlaku:* Tlak v plazmatu ovlivňuje polymerizaci z několika důvodů. Čas potřebný k polymerizaci je přímo úměrný tlaku. Pro radiofrekvenční plazma je střední energie elektronů úměrná podílu elektrického pole působícím na plazma a tlaku v plazmatu. Vliv tlaku na volnou dráhu λ molekul, která je dána vztahem

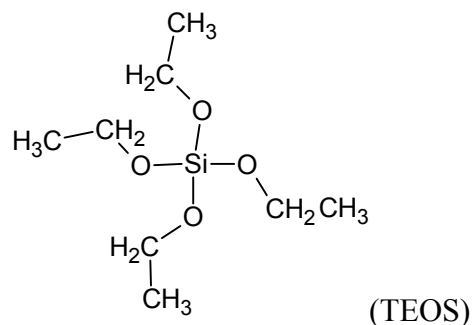
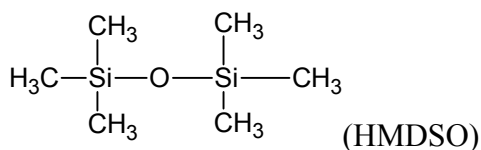
$$\lambda = \frac{1}{4} \pi r^2 N, \quad (3)$$

kde r je poloměr molekuly a N je hustota plynu, plyne z uvedeného vztahu. Protože hustota plynu je úměrná tlaku, bude i volná dráha molekul záviset na tlaku.¹⁰

- *Vliv uspořádání reaktoru:* Uspořádání mající největší vliv je pozorováno v úzkém trubkovém reaktoru, ve kterém proud plynu prochází skrz prostředí se širokým rozsahem energií elektronů.¹⁰ Tento efekt byl zjišťován v práci¹².
- *Vliv magnetického pole:* Kapacitně vázané reaktory využívající paralelní rovinné elektrody v kontaktu s doutnavým výbojem, mají několik výhod. Například růst depoziční rychlosti při nižším tlaku, vlastnosti depozice směřující k vyšší efektivitě hustoty výkonu a lepší udržení plazmatu v elektrodovém prostoru za nižšího tlaku.¹⁰

2.5 Plazmaticky polymerizované hexametyldisiloxanové filmy

Jednou z nejrozšířenějších skupin tenkých vrstev jsou organosilikony. Organosilikony jsou látky netoxické nebo pouze mírně toxické, nehořlavé nebo jen málo hořlavé, relativně levné a snadno dostupné z komerčních zdrojů. Siloxanové polymery jsou široce užívány v mnoha průmyslových technologiích díky svým jedinečným vlastnostem zahrnujícím viskózně-teplotní charakteristiku, vysoko a nízkoteplotní stabilitu a stlačitelnost.¹³ V současných technologiích je využíváno k depozicím těchto vrstev především hexametyldisiloxanu (HMDSO) a tetraetoxysilanu (TEOS). Využití dalších organosilikonů je převážně ve fázi výzkumu.

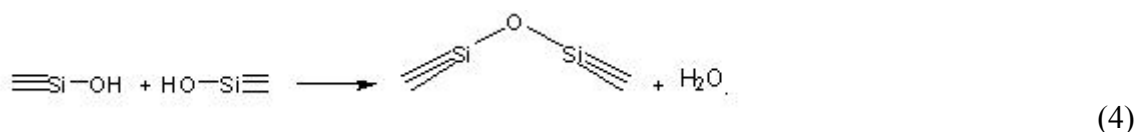


Tyto látky byly testovány ve velkém množství aplikací v mnoha rozdílných oborech jako například ochranné nátěry, hydrofobní vrstvy, optické nátěry, biokompatibilní filmy, vlhkostní senzory, bariéry v mikroelektronice a mnoho dalších.

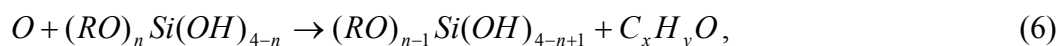
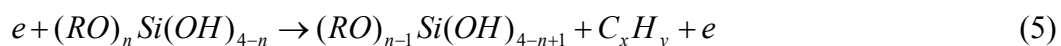
2.5.1 Mechanismus růstu

Plynné fragmenty vzniklé při výboji dopadají na povrch substrátu s danou energií a průtokem. Po dopadnutí na povrch mohou být desorbovány okamžitě nebo až po nějakém čase, během kterého se pohybují po povrchu substrátu. Tento náhodný pohyb může někdy vést k reakci mezi pohybující se částicí a povrchem substrátu nebo mezi dvěma pohybujícími se částicemi. Tyto procesy jsou někdy zjednodušeně zahrnuty pod pojmem *koeficient ulpění na povrchu*.

Dosti často uváděné schéma mechanismu depozice je reakce mezi dvěma molekulami silanolu na povrchu substrátu:



Reakce produkce silanolu po dopadu elektronu (1) nebo oxidací (2) může být zapsána jako:



kde $n = \langle 1; 4 \rangle$.

Tato polykondenzační reakce dovoluje vytvořit model rychlosti tvorby tenké vrstvy. V tomto modelu je ovšem zanedbán vliv iontů. V literatuře je vliv iontů vysvětlen jednoduše. Tok kladných kyslíkových iontů Φ_+ je vypočten z modelu procesů ve vrstvě při povrchu substrátu a vliv iontů na růst tenké vrstvy je předpokládán jako součin $\sigma_+ \cdot \Phi_+$, kde σ_+ je koeficient ulpění kyslíkových iontů na povrchu. Protože je vliv iontů více komplikovaný, jsou častěji využívány modely založené pouze na neutrálních částicích. Tyto modely jsou schopny poměrně dobře vysvětlit rychlost růstu vrstev, stupeň pokrytí a tepelnou aktivační energii, a proto bývá vliv iontů často zanedbáván.¹⁴

2.5.2 Degradace a stabilita polymerů

Degradaci nebo-li korozi je možné definovat jako **samovolně probíhající nevratný proces** postupného narušování a znehodnocování libovolného materiálu chemickými a

fyzikálněchemickými vlivy prostředí. Poškození materiálu může být rozdílné. Od změny vzhledu (ztráta lesku) až po úplný rozpad. Samovolný průběh degradace materiálu je způsoben tím, že materiál se ve vztahu ke svému okolí snaží dostat do energeticky nejvýhodnějšího stavu, tzn. do stavu s **vyšší entropií a nižší volnou entalpií**.¹⁵

Polymery jako organické materiály podléhají především degradaci vlivem vysoké teploty, UV záření nebo působením agresivních chemických látek. Polymerní struktury velmi často obsahují nežádoucí skupiny nebo struktury vznikající při polymerizaci na bočním řetězci, při terminaci nebo při přenosu řetězce při polymerizaci. Vazby v těchto strukturách jsou slabší než ve zbytku polymeru, proto jsou tato místa mnohem náchylnější k degradaci. Degradace má v důsledku za následek zhoršení užitných vlastností polymeru až po jeho destrukci.

Důležitou roli hraje také elektronová hustota na atomech účastnících se vazby. Ta je ovlivněna okolními skupinami, výskytem násobných vazeb a jejich konjugací. Například disociační energie vazby C-H může být ovlivněna z více než 30 % substituenty na uhlíkovém atomu. Přítomnost π elektronů dvojné vazby nebo aromatického systému sníží disociační energii vazby C-C o 67 kJ.mol⁻¹.¹⁶

V závislosti na způsobu, jakým je do systému dodaná energie, rozlišujeme několik druhů degradací. Jedná se o tepelnou degradaci, oxidaci, fotodegradaci a hydrolýzu. Mechanismus prvních tří je nejčastěji radikálový, který probíhá ve třech krocích:

1. Inicie: Vznik radikálů homolytickým štěpením, nejčastěji v defektním místě (viz výše).
2. Propagace: Reakce vzniklých radikálů s ostatními strukturami a tím podpoření degradace.
3. Terminace: Zánik radikálů (např. rekombinací).

2.5.2.1 Tepelná degradace

Organické materiály se ze zvyšující se teplotou rozkládají. Rychlost, s jakou rozklad probíhá, a také teplota, při které rozklad začne, závisí na složení a struktuře polymeru.

Polymery obsahující kyslík jsou obecně méně stabilní než polymery obsahující pouze vazby C-H právě kvůli nižší disociační energii vazby C-O.¹⁶

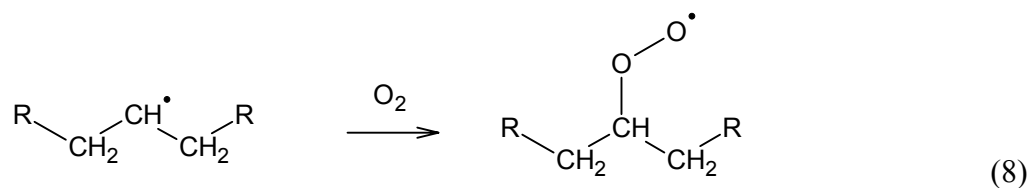
Mechanické vlastnosti (zejména tvrdost) plazmových polymerů na bázi HMDSO/O₂ se zlepšují žíháním. Při zvyšování teploty se postupně uvolňuje voda při 210 °C, metan při 440 °C, CO nebo CO₂ při 210 °C resp. 375 °C. To má za následek změnu složení, chemické struktury a větší zesíťování. Vrstvy dosahují dobré odolnosti vůči lámání až do teploty 400 °C. Degradace vrstvy nastává po dosažení teploty 500 °C, kdy dochází k delaminaci vrstvy.¹⁷

2.5.2.2 Oxidační degradace

Oxidace polymerů probíhá taktéž radikálovým mechanismem ve třech základních krocích. Inicie je způsobena buďto fyzikálními (teplota, absorpce záření) nebo chemickými vlivy. Schématické znázornění tohoto procesu je na Obr. 6.

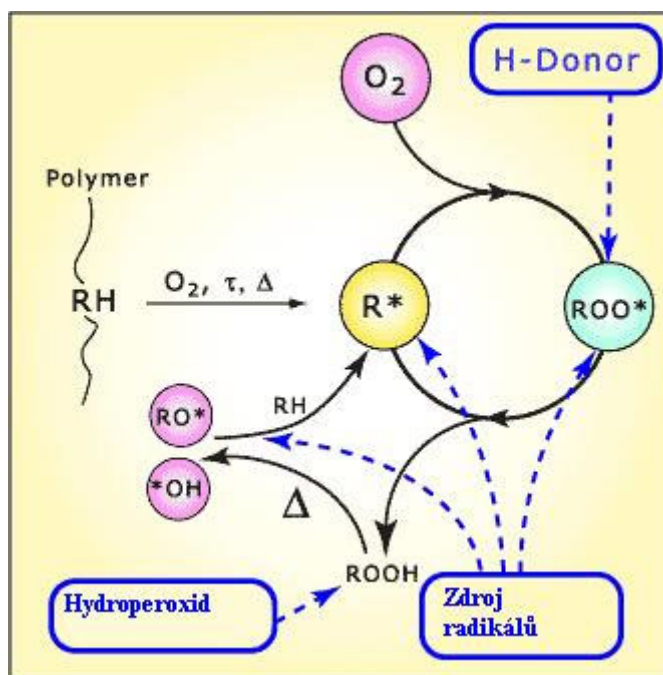


Velmi důležitou vlastností kyslíku v jeho základním stavu je, že je paramagnetický. Proto jeho strukturu považujeme za biradikální. Kyslík proto velmi rychle reaguje s radikály za tvorby peroxidradikálů, jak je znázorněno níže.



Peroxy radikál odtrhne vodíkový atom ze sousedního uhlíkového atomu stejného řetězce nebo řetězce sousedního a vytvoří hydroperoxidovou skupinu. Tento vodík je odtržen z terciálního uhlíku. Pokud se v řetězci nachází více terciálních uhlíků, může tvorba peroxyradikálů a hydroperoxidů proběhnout vícenásobně.¹⁶

Hydroperoxidy se rozkládají vlivem tepla, UV záření nebo vlivem chemických činidel. Ze vzniklých hydroperoxidů a alkoxy radikálů vzniká velké množství nízkomolekulárních látek s různými funkčními skupinami.¹⁶ Například z alkoxy radikálů vznikají po rozštěpení polymerního řetězce aldehydy nebo ketony, stejně jako z hydroperoxidů, kde ovšem ke štěpení nedochází.

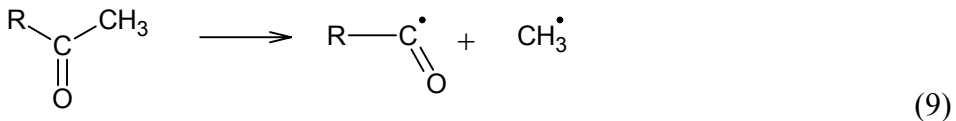


Obr. 6: Schématické znázornění oxidační degradace.¹⁸

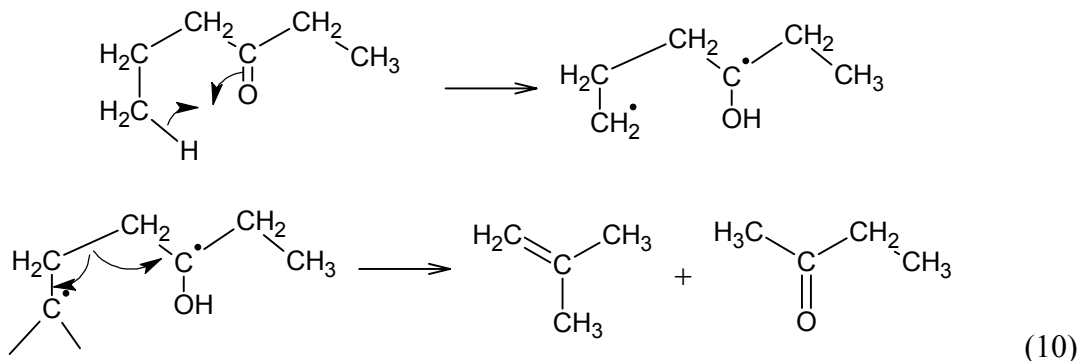
2.5.2.3 Fotodegradace

Fotochemické procesy probíhají po absorpci záření a následné excitaci molekuly. Excitace molekuly má za následek buďto **přímý** rozklad molekuly (primární proces) nebo **nepřímý** (sekundární proces po přechodu molekuly přes excitovaný, zpravidla metastabilní, stav). Nasycené uhlovodíky a fluorované uhlovodíky absorbují záření až v daleké UV oblasti. Proto jsou z fotochemického hlediska nejdůležitější polymery, v nichž se vyskytují karbonylové skupiny, která absorbují v blízké UV a viditelné oblasti spektra.

V roce 1956 byly objeveny dvě základní reakce štěpení karbonylů pojmenované po svém objeviteli Norrish I



a Norrish II, pro níž je nezbytná přítomnost vodíku na γ uhlíku.



2.6 Charakterizace smáčivosti povrchu tenkých vrstev

Umístíme-li kapku kapaliny (A) na rozhraní mezi dvě fázemi, tuhou látkou (B) a plynem (C) (viz Obr. 7), může nastat několik možností. Každá z nich je dána adhezními a kohezními vlastnostmi všech tří fází.

2.6.1 Rozestírání

Je-li mezifázová energie γ_{BC} větší než součet $\gamma_{AB} + \gamma_{AC}$,

$$\gamma_{BC} \geq \gamma_{AB} + \gamma_{AC}, \quad (11)$$

pak dochází k rozestírání. Nastane takové uspořádání, při němž se kapalina (A) rozetře ve fázovém rozhraní (BC), viz Obr. 7. To znamená, že mezi fázemi (B) a (C) vytvoří film, který je energeticky výhodnější. Fázové rozhraní (BC) je tak nahrazeno dvěma rozhraními, (AC) a (AB), kdy každé z nich má stejnou plochu jako původní rozhraní, avšak celková energie systému je nižší.¹⁹



Obr. 7: Znázornění roztírání kapaliny ve fázovém rozhraní pevná látka–vzduch.

2.6.2 Smáčení

Je-li naopak mezifázová energie γ_{BC} menší než součet $\gamma_{AB} + \gamma_{AC}$,

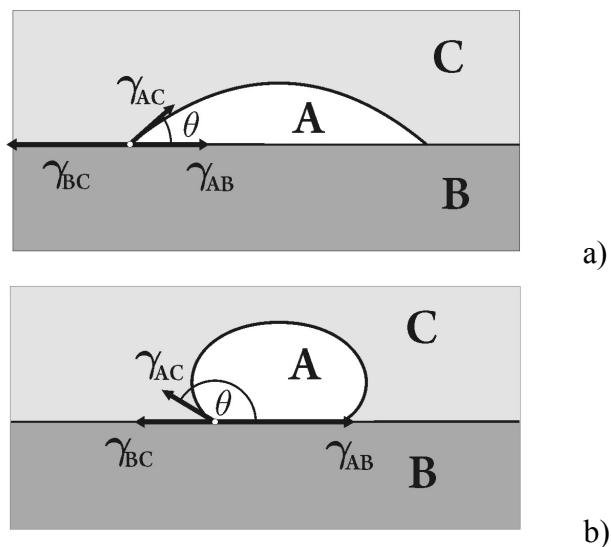
$$\gamma_{BC} \geq \gamma_{AB} + \gamma_{AC}, \quad (12)$$

pak k rozestírání nedojde a kapka kapaliny (A) zaujme ve fázovém rozhraní rovnovážný tvar, charakterizovaný *úhlem smáčení*, který závisí na velikosti energií γ_{BC} a γ_{AC} . Podle toho nastává dobré nebo špatné smáčení. Fáze (A), (B) a (C) se stýkají na křivce, označované jako *linie smáčení*.

Rovnovážný tvar kapky je charakterizován úhlem smáčení, tzv. *kontaktním úhlem* θ , mezi nímž a jednotlivými mezifázovými energiemi platí *Youngova rovnice*:

$$\gamma_{BC} - \gamma_{AB} = \gamma_{AC} \cos \theta, \quad (13)$$

- Pokud $\gamma_{BC} > \gamma_{AB}$, je úhel smáčení ostrý. Hovoříme o dobré smáčivosti povrchu tuhé látky kapalinou. Povrchy takovýchto látek jsou obecně označovány jako lyofilní. Je-li kapalinou voda, pak hydrofilní (viz. Obr. 8a).
- Pokud $\gamma_{BC} < \gamma_{AB}$, je úhel smáčení tupý. V takovémto případě kapalina povrch tuhé látky nesmáčí. Povrchy těchto látek obecně označujeme jako lyofobní. Je-li kapalinou voda, pak hydrofobní (viz. Obr. 8b).

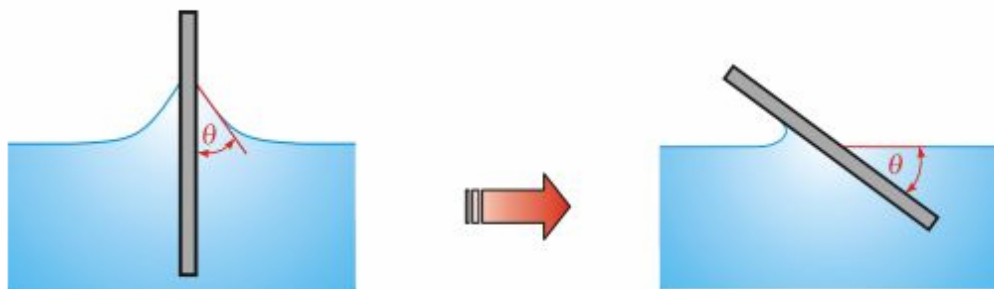


Obr. 8: Schéma smáčení povrchu a) smáčivý povrch, b) nesmáčivý povrch.

2.6.3 Měření kontaktního úhlu

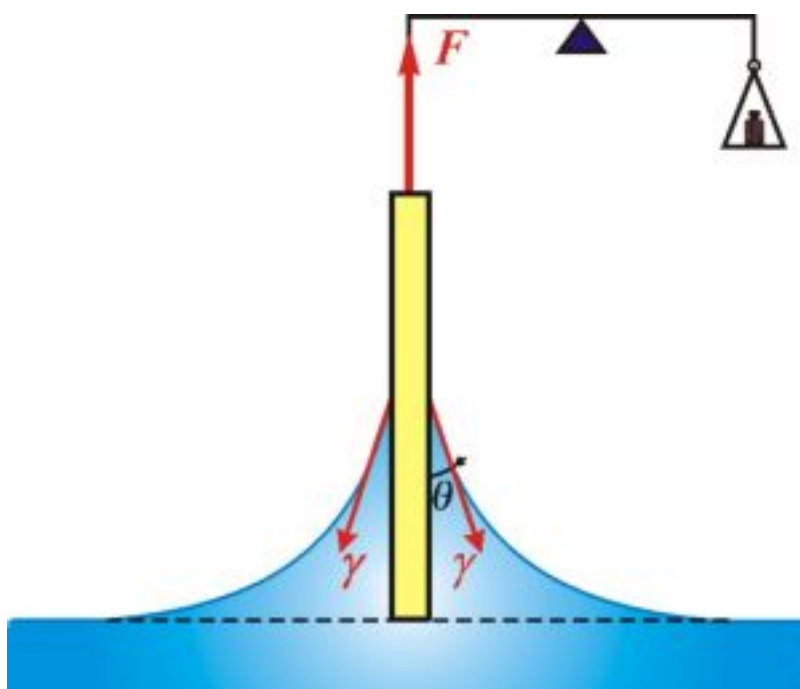
Úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázových rozhraní. Pro jeho měření byla vypracována řada technik:

1. Měření kontaktního úhlu mezi nakloněnou deskou z měřeného materiálu a vodorovným povrchem. Destička se ponoří do kapaliny a naklání tak dlouho, až je povrch kapaliny rovný až k čáře styku mezi deskou a kapalinou (Obr. 9).



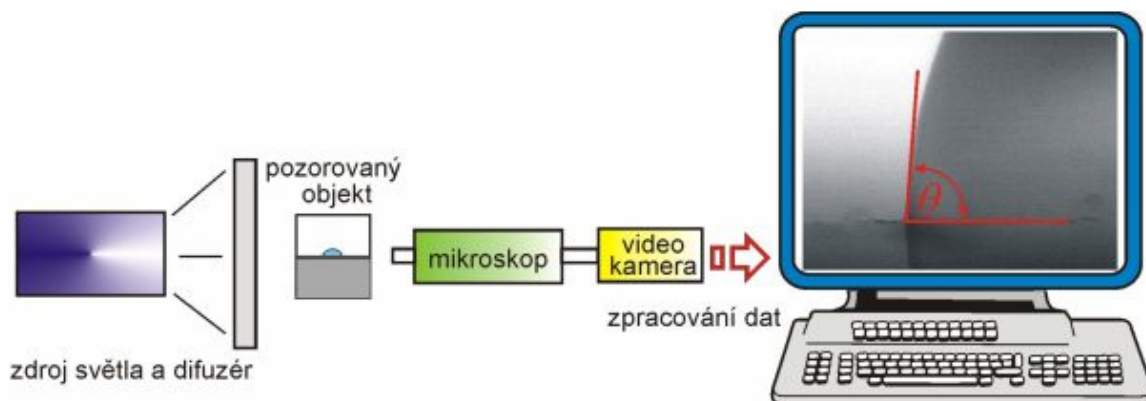
Obr. 9: Měření kontaktního úhlu na nakloněné desce.²⁰

2. Metoda vyvažování destičky. Měří se síla, potřebná k vyvážení destičky nebo výška, do níž vzlíná kapalina na vertikální destičce vnořené do kapaliny (Obr. 10).



Obr. 10: Měření kontaktního úhlu metodou vyvažování destičky.²⁰

3. Dalším způsobem je přímé měření kontaktního úhlu na kapky kapaliny umístěné na rovinném povrchu tuhé látky, osvětlené svazkem paprsků rovnoběžných s povrchem. Profil kapky je zaznamenána digitálním fotoaparátem a kontaktní úhel je pak měřen pomocí vhodného programu v počítači (Obr. 11).



Obr. 11: Schéma aparatury pro přímé měření kontaktního úhlu.²⁰

2.6.4 Faktory ovlivňující měření kontaktního úhlu

Naměřené hodnoty kontaktního úhlu mohou být ovlivňovány například nečistotami, přítomností naadsorbovaných plynů a par a nerovnostmi tuhého povrchu. Kontaktní úhel bude také ovlivňován případnou interakcí tuhé látky s kapalinou (chemickou reakcí, rozpouštěním nebo botnáním). Rovněž je potřeba pamatovat na *hysterezi*. Úhel smáčení kapaliny, která postupuje po tuhém povrchu (při vnořování předmětu do kapaliny) je větší než úhel na ustupujícím rozhraní (při vynořování).¹⁹

Při přímém měření kontaktního úhlu (ad. 3) dále ovlivňuje měření teplota. Kapka se vypařuje, zmenšuje tak svůj objem a tím ovlivňuje hodnotu kontaktního úhlu. Dalším parametrem je tíha a tedy velikost kapky. Vlivem gravitace se větší a těžší kapka více rozpije a hodnota kontaktního úhlu je nižší. Aby byly výsledky jednotlivých měření porovnatelné, je nutné nanášet kapky stejně velké a kontaktní úhel měřit při stejné teplotě a ve stejných časových intervalech.

2.7 Využití infračervené spektroskopie

Infračervená spektroskopie je metodou zkoumání vibračních stavů molekul. Vzhledem k tomu, že vibrační hladiny jsou kvantovány, není spektrum spojité, ale skládá se ze souboru diskrétních pásů. Počet vibračních stupňů volnosti molekuly skládající se z n atomů je $(3n-6)$ v případě nelineární a $(3n-5)$ v případě lineární molekuly.²¹

Oblast energií týkajících se infračervené spektroskopie odpovídá vlnovým délkám zhruba 2,5–16 μm . Obvykle se vyjadřuje závislost intenzity absorpce na převrácené hodnotě vlnové délky, tzv. *vlnočtu* (cm^{-1}).

Reálně může být počet pásů vyšší díky:

- Přechodům ze základního stavu přímo do vyšších excitovaných stavů. Naměřené frekvence jsou pak násobky frekvence základní, tj. $\nu_0 - \nu_1$. Hovoříme o tzv. *overtónech*.
- Kombinačním přechodům, jejichž frekvence je rovna součtu nebo rozdílu frekvencí dvou vibračních hladin.
- Fermiho rezonanci, ta zapříčiňuje zdvojení základního pásu vlivem sousedního overtónu.

Infračervené spektrum může naopak obsahovat i menší počet přechodů než je teoretický díky tomu, že některé z nich mohou být zakázané.

Infračervené spektrum vděčí za svůj vznik interakci oscilujícího elektrického vektoru infračerveného paprsku s vibračně oscilujícím dipólovým momentem.²¹ Z toho plyne, že v infračerveném spektru se projeví pouze ty vibrační pohyby, u kterých se mění dipólový moment.

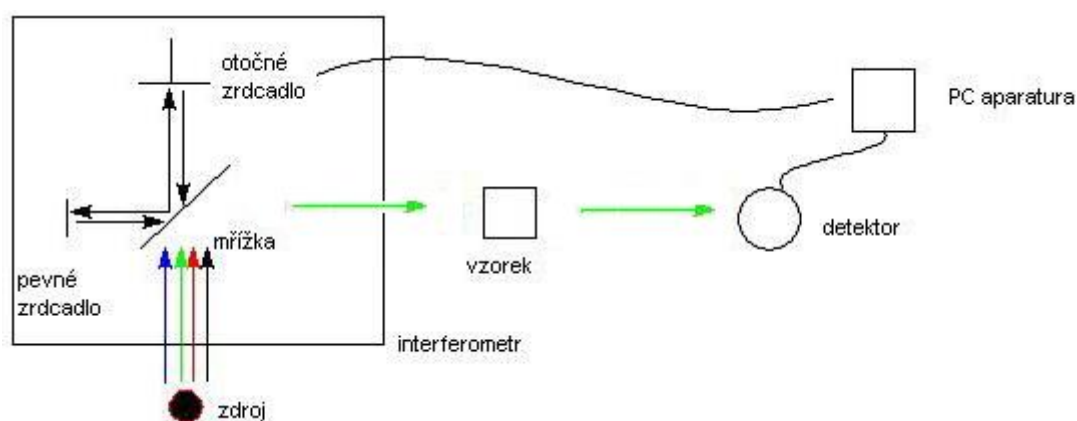
2.7.1 Infračervený spektrometr

Infračervený spektrometr (Obr. 12) je přístroj umožňující měřit závislost absorpčních vlastností vzorku na vlnočtu v oblasti IČ záření. Zdrojem záření je keramická tyčinka, která při zahřátí na 1000 °C emituje spojité záření v infračervené oblasti. Výsledkem je infračervené spektrum látky, tj. závislost procentické propustnosti (tj. transmitance) nebo absorbance na vlnočtu nebo vlnové délce. Oblasti spektru označujeme jako absorpční pásy. Obvykle je charakterizujeme polohou maxima a relativní intenzitou.

Spektrometry pracující na principu rozkladu světla (disperzní spektrometry) neumožňovaly analýzu silně absorbujících matic. Až rozvoj výpočetní techniky v 80. letech 20. století umožnil praktické rozšíření infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací. Jedná se o přístroje pracující na principu interference záření, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Tyto přístroje vyžadují aplikaci matematické metody Fourierovy (kosinové) transformace, aby výsledkem byl klasický spektrální záznam.²²

$$I(d) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi d \tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (14)$$

kde I je intenzita záření, d je dráhový rozdíl skládaných paprsků a $\tilde{\nu}$ je vlnočet.



Obr. 12: Schéma FTIR spektrometru.²³

2.8 Optická emisní spektroskopie (OES)

Optická emisní spektroskopie je jednou ze základních metod diagnostiky plazmatu. Její předností je široký rozsah použití pro různé druhy plazmatu (nízko i vysokotlaké, bez ohledu na teplotu), navíc nijak neovlivňuje samotné plazma. Spektroskopicky lze určit jednak částečné složení plazmatu, navíc lze získat informace o jeho teplotě a rozdělení energií.

Stanovení složení plazmatu z molekulárních spekter je poměrně složité. Jednotlivé molekulární pásy se rozkládají v širokém rozmezí vlnových délek, překrývají se vzájemně i s jednotlivými atomovými spektry a v literatuře jsou běžně uváděna pouze spektra dvouatomových molekul. Proto je při studiu složení plazmatu nutné využít i jiných metod (například hmotnostní spektroskopie a plynové chromatografie).²⁴

2.9 Absorpční spektra

Při průchodu elektromagnetického záření látkou může být jeho část absorbována. Zákon absorpce světla formuloval Bonguer v roce 1729. Vychází z toho, že zeslabení intenzity záření musí být úměrné tloušťce absorbující vrstvy a intenzitě dopadajícího záření

$$dI = -bI dx, \quad (15)$$

kde I je intenzita záření ve vzdálenosti x od místa, kde záření vstupuje do prostředí, a b je koeficient úměrnosti, který se nazývá *absorpční koeficient*.

Po integraci s okrajovou podmínkou $I = I_0$ pro $x = x_0$, získáme takzvaný *Lambert-Beerův zákon* ve tvaru

$$dI = -bI dx, \quad (16)$$

a po úpravě

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -bx = \ln T, \quad (17)$$

kde T je vnitřní transmitance. V praxi se častěji užívá vyjádření přes dekadický logaritmus

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log T = \frac{-bx}{2,3026} = -ax = A, \quad (18)$$

kde a se nazývá lineární absorpční koeficient a A je takzvaná absorbance.

Pro homogenní roztoky je absorpční koeficient a přímo závislý na koncentraci c rozpuštěné látky. V tomto případě lze psát *Lambert-Beerův zákon* ve tvaru

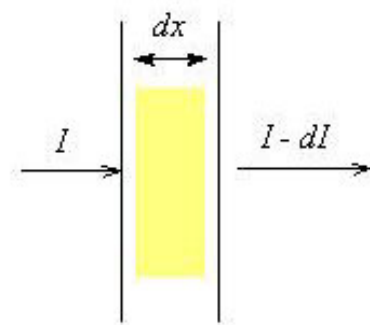
$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\varepsilon cx, \quad (19)$$

kde c je molární koncentrace rozpuštěné látky a ε je její molární absorpční koeficient.

Molární absorpční koeficient je významnou charakteristikou dané látky. Závisí na frekvenci dopadajícího záření. Pokud se v roztoku nachází více absorbujících látek o různých koncentracích c_i , pak je výsledná absorbance roztoku daná součtem absorbancí jednotlivých látek

$$A = \sum_i A_i = -x \sum_i c_i \varepsilon_i. \quad (20)$$

Uvedené zákony však platí přesně jen pro monochromatické světlo.²⁵ Při použití v praxi se ovšem maximální hodnota absorpce pohybuje kolem čísla 6. Je to z toho důvodu, že pokud by roztok absorboval příliš, může nastat situace kdy vzorkem žádné světlo neprojde.



Obr. 13: Schéma pro odvození Lambert-Beerova zákona pro absorpci elektromagnetického zářiva.²⁵

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Čistění vzorků

Odstranění nečistot ze substrátu proběhlo pomocí ultrazvuku ve vodní lázni, kde byly vzorky ponechány po dobu 15 min. Poté byly vzorky oplachovány 10 min v etanolu (kromě polymerních) a poté 10 min v destilované vodě.

3.2 Příprava vzorků

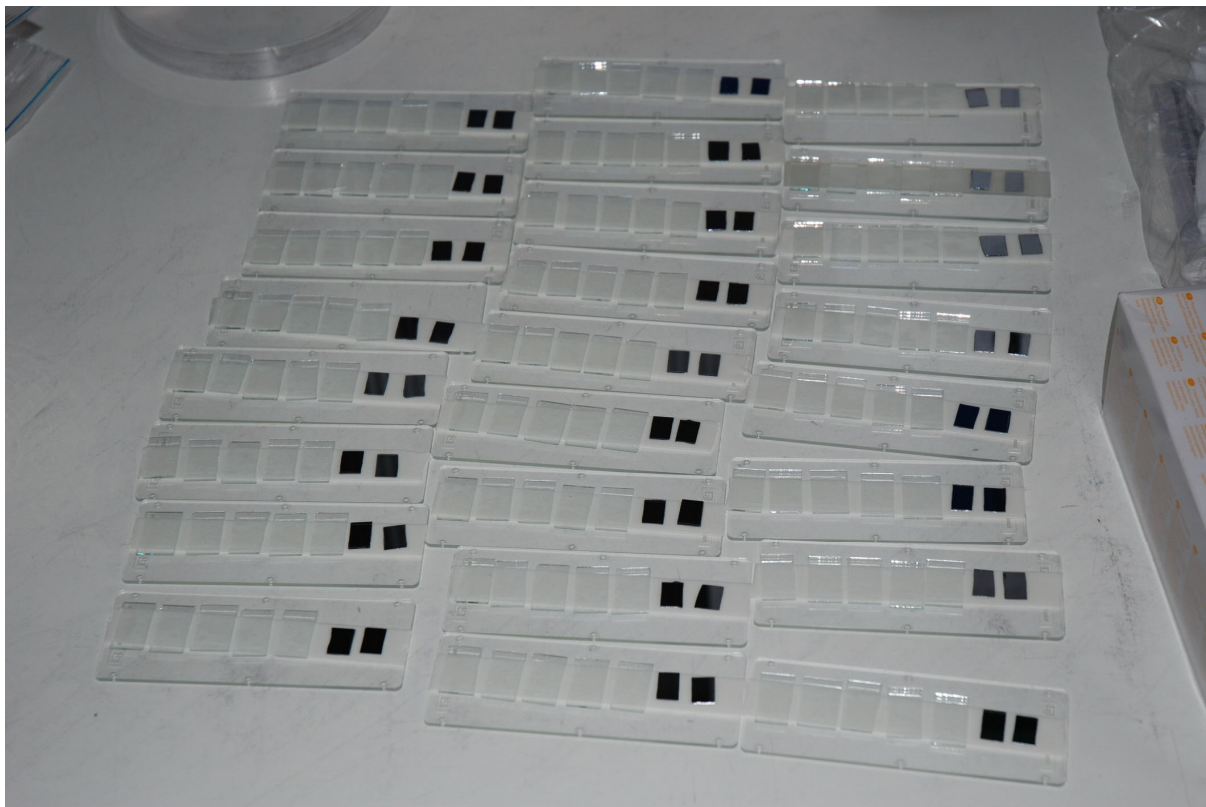
Vzorky byly připraveny ve firmě Zlín Precission v depoziční komoře Amulet 1800V firmy Leybold optics (Obr. 15). Vrstva HMDSO byla nanášena na plastové destičky zhruba velikosti 2×2 cm spolu se skleněnými a křemíkovými substráty pro paralelně měřenou diplomovou práci (Obr. 14).

Byla vytvořena sada vzorů, přičemž se měnily podmínky depozice a sice výkon, průtok HMDSO a poměr HMDSO/O₂.

Pro jednu sadu vzorků byl použit standardní výkon 3000W, který se používá při průmyslové výrobě. Další použité výkony byly 2000W a 5000W. U každého z těchto výkonů byl postupně měněn průtok monomeru HMDSO v rozmezí 50 až 150 sccm (standardní kubický centimetr – 1 sccm = 1 atm cm³ min⁻¹ ≈ 1,69·10⁻³ Pa m³ s⁻¹)²⁶ vždy po 25 sccm.

U další sady vzorků byl použit opět výkon 3000 W, ale polymerizace probíhala ve směsi HMDSO/O₂. Pro první sadu vzorků byl použit konstantní průtok O₂ 75 sccm a měnil se průtok monomeru HMDSO a to 50, 100 a 150 sccm. Ve druhé sadě byl použit konstantní průtok O₂ 150 sccm a průtok monomeru HMDSO byl měněn stejně jako v předešlém případě.

Při každé depozici byla zaznamenávána emisní spektra pomocí spektrometru Jobin Yvon Triax 320 se CCD detektorem a hustotou mřížky 1200 vrypů/mm.



Obr. 14: Polymerní, skleněné a křemíkové vzorky připravené k depozici tenké vrstvy.

3.2.1 Depoziční podmínky

Depoziční proces probíhal ve třech krocích, přičemž celková doba cyklu činila zhruba 11min.

- Po vložení vzorků, uzavření depoziční komory, nastavení průtoku vzduchu na 1500 sccm a snížením tlaku na $6 \cdot 10^{-2}$ mbar se v prvním kroku očistil povrch vzorku výbojem, tzv. **iontové bombardování**. Tento proces trval 1 min.
- V dalším kroku byl po dobu 5 min dále snižován tlak až na hodnotu $8 \cdot 10^{-5}$ mbar.
- Samotná depozice probíhala po dobu 5 min.



Obr. 15: *Depoziční komora.*

3.2.2 Vliv UV záření na polymerní vrstvy

Část vzorků byla vystavena působení UV záření. Osvit proběhl na přístroji Q-sun xenon test chamber, model xe1-b. Přístroj byl nastaven na hustotu výkonu $0,68 \text{ W.m}^{-2}$. Osvit probíhal v cyklech celkem 3 dny s tím, že vždy po 18-ti hodinách osvitů následovala 6-ti hodinová fáze bez osvitů. Celkový expoziční čas byl tedy 48 h. Chlazení komory bylo nastaveno na 55°C .

Tímto se měla alespoň přibližně simulovat situace, která nastane při použití těchto polymerních tenkých vrstev v praxi.

3.2.3 Vliv roztoku NaCl na polymerní vrstvy

Další část vzorků byla vystavena působení roztoku NaCl o koncentraci 50 g.l^{-1} po dobu 4 dní při laboratorní teplotě. Toto mělo simulovat nejběžnější chemikálie, která může při použití v reflektorech automobilů přijít do styku s polymerní tenkou vrstvou.

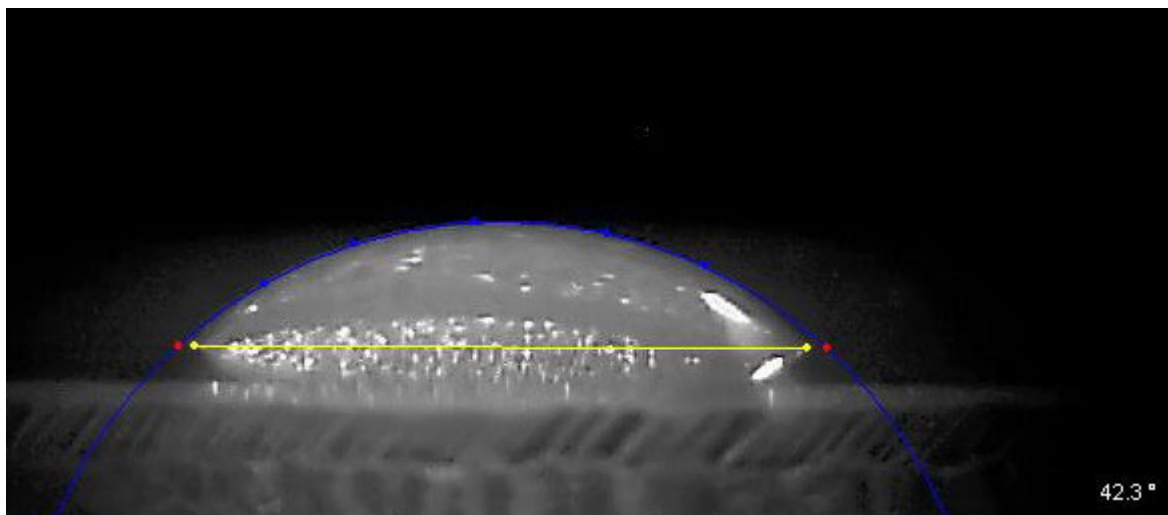
3.3 Měření povrchové energie

3.3.1 Instrumentace

Měření probíhalo po vložení vzorku na podložku a nanesení kapiček kapaliny. Po označení dvou bodů na rozhraní kapalina-pevná látka a několika bodů po obvodu kapky, vypočetl program příslušnou hodnotu kontaktního úhlu (Obr. 16). Kapalina byla nanášena pomocí

mikropipety. Objem kapek byl 10 μl . Na takto připravený vzorek byl namířena kamera se CCD senzorem, která zobrazovala profil kapky do počítače.

Pomocí programu See software byl po zaostření obrazu zaznamenán, uložen a poté vyhodnocen profil kapky, resp. kontaktní úhel. Pro vyhodnocení a zjištění povrchové energie byl použit acidobazický model (nevím jestli je to správný termín), který vyžaduje nanesení tří kapalin s různými acidobazickými vlastnostmi.



Obr. 16: Měření povrchové energie (vzorek s kapkou vody).

Pro dosažení co nejspolehlivějších výsledků byla hodnota kontaktního úhlu pro každou kapalinu vypočtena jako průměrná hodnota ze čtyř měření. Pro lepší zvýraznění bylo použito černé pozadí a nasvícení vzorku.

3.3.2 Pomůcky

- Kamera se CCD senzorem.
- Počítač s příslušným programovým vybavením
- Mikropipeta

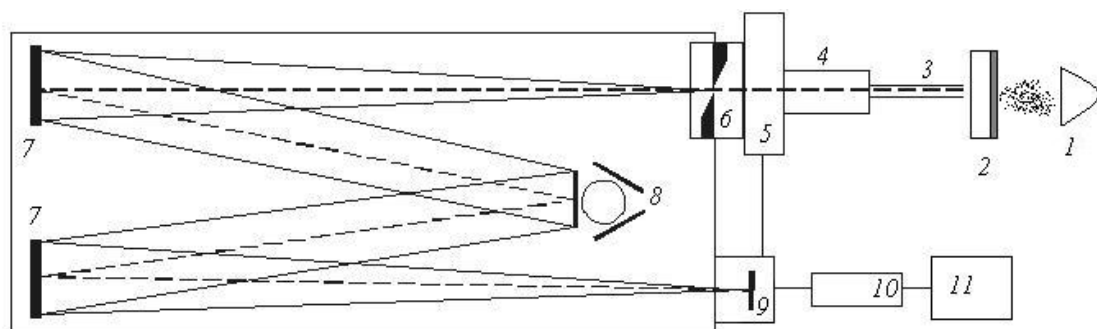
3.3.3 Použité chemikálie

Pro měření povrchové energie pomocí acidobazického modelu byly použity tyto kapaliny:

- Glycerol bezvodý, čistota $\geq 99,5\%$.
- Destilovaná voda.
- Dijodmethan, čistota $\geq 98\%$.

3.4 Měření optické propustnosti

Optická propustnost byla měřena na spektrometru Jobin Yvon Triax 550 (Obr. 17) se CCD detektorem a konstantou mřížky 1200 vrypů/mm. Jako zdroj záření byla použita halogenová žárovka. Proměřované spektrum vlnových délek bylo v intervalu od 285 nm do 750 nm.



Obr. 17: Schéma spektrometru Jobin Yvon Triax 550 (pohled shora): 1 – zdroj světla, 2 – vzorek, 3 – optický kabel, 4 – adaptér, 5 – závěrka, 6 – vstupní štěrba, 7 – parabolická zrcadla, 8 – kruhový držák s mřížkami, 9 – CCD detektor, 10 – kontroler, 11 – počítač.²⁶

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Smáčivost tenkých vrstev

V následujících grafech je znázorněna smáčivost (respektive povrchové energie), v závislosti na průtoku monomeru, výkonu a průtoku kyslíku, tenkých vrstev vytvořených plazmatickou polymerizací HMDSO. Z jednotlivých závislostí je možné hodnotit vlastnosti takto vytvořených vrstev.

4.1.1 Smáčivost vrstev po depozici

4.1.1.1 Smáčivost vrstev bez příměsi kyslíku

K zásadním změnám povrchové energie při konstantním výkonu reaktoru v závislosti na průtoku monomeru nedocházelo. Pouze při nejnižším použitém výkonu 2000 W je patrný výkyv u nejnižší a nejvyšší hodnoty průtoku monomeru (Obr. 18).

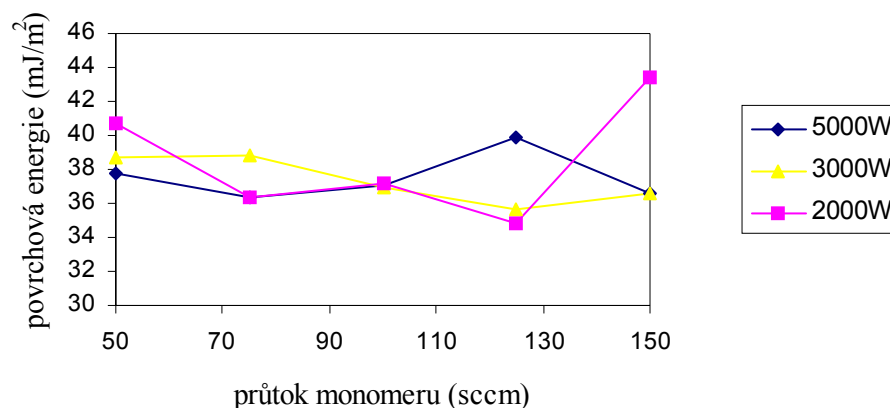
To může být způsobeno kombinací nízkého výkonu s vysokou i nízkou hodnotou průtoku monomeru, kdy při nízkém výkonu a vysokém průtoku monomeru velké množství monomeru nevyužito a nevytváří se souvislá a zároveň homogenní vrstva. Nízký průtok může mít za následek vytvoření sice homogenní, ale nesouvislé vrstvy.

4.1.1.2 Smáčivost vrstev s příměsí kyslíku

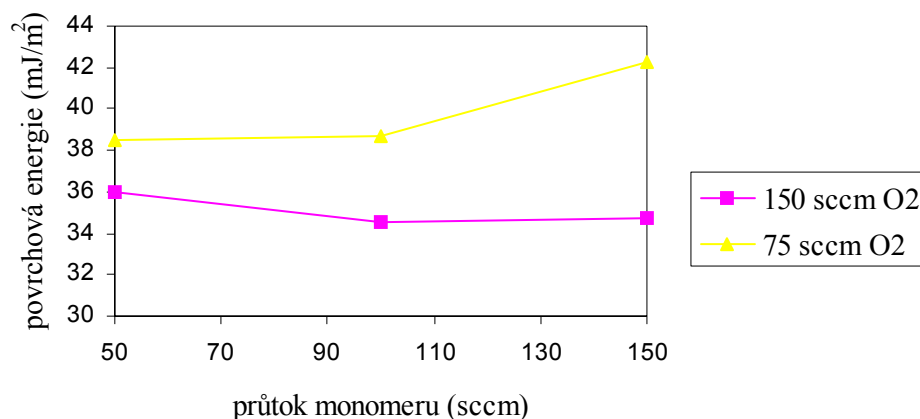
Výraznější změny povrchové energii nastaly při hodnotě průtoku kyslíku 75 sccm a průtoku monomeru 150 sccm. Při průtoku kyslíku 150 sccm byly hodnoty povrchové energie v závislosti na průtoku monomeru téměř nezměněny (Obr. 19).

Vyšší hodnota povrchové energie při hodnotě průtoku kyslíku 75 sccm a průtoku monomeru 150 sccm může být způsobena tvorbou vrstvy s větším podílem anorganické části na bázi křemík – kyslík, která má vyšší hodnoty povrchové energie než vrstvy s vyšším podílem organické části.

Oproti směsi bez příměsi kyslíku při stejném výkonu nejsou patrné výrazné rozdíly v povrchové energii vrstev. Hodnota kontaktního úhlu s vodou je také přibližně stejná pro oba použité průtoky kyslíku.



Obr. 18: Závislost povrchové energie na průtoku monomeru bez příměsi kyslíku.



Obr. 19: Závislost povrchové energie na průtoku monomeru s příměsí kyslíku.

4.1.2 Smáčivost vrstev po UV stárnutí

Měření povrchové energie má za cíl posoudit vliv UV záření a rozhodnout tak o možných změnách ve struktuře tenké vrstvy.

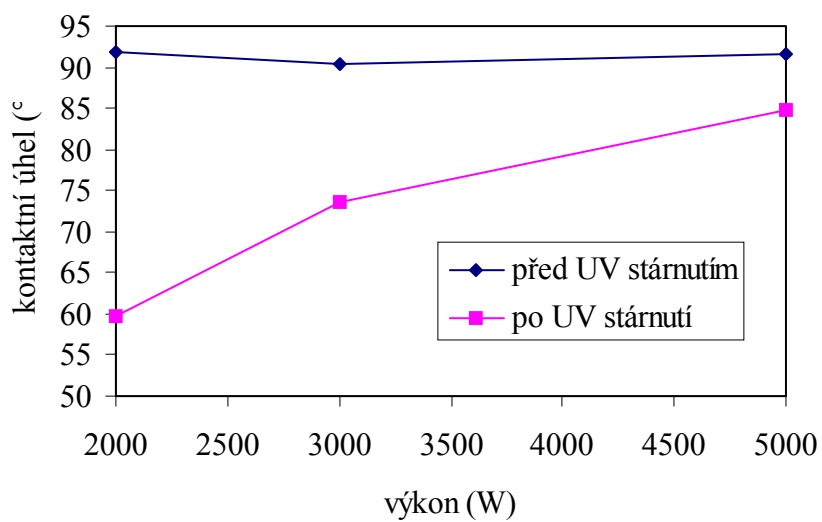
4.1.2.1 Smáčivost vrstev bez příměsí kyslíku

Při vyšších výkonech 3000 W a 5000 W se po UV stárnutí zvýšila povrchová energie o 3 mJ.m^{-2} respektive o 4 mJ.m^{-2} oproti průměrným hodnotám před UV stárnutím, naopak s klesajícím průtokem monomeru dosti strmě klesá kontaktní úhel vody vůči vrstvě. (Obr. 20). Toto může být způsobeno například zabudováváním vzdušné vlhkosti nebo jiných nečistot ze vzduchu do struktury nebo k přesíťování. Pokud by mělo docházet přímo k degradaci a polymerní vrstva by se rozpadala, pak by mělo dojít naopak spíše ke snížení povrchové energie.

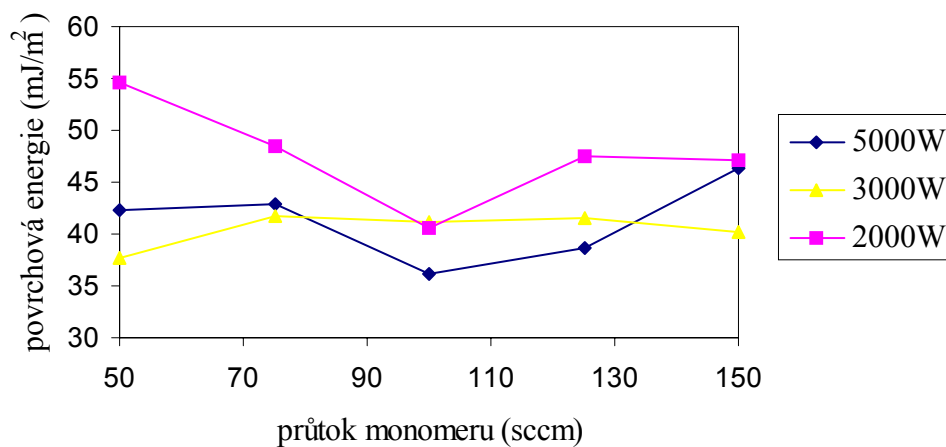
U nejnižšího výkonu 2000 W se nejvíce projeví změny, a sice výrazné zvýšení povrchové energie, oproti nezestárnutému vzorku při nejnižších průtocích monomeru 50 sccm a 75 sccm. Toto může být způsobeno nesouvisle vytvořenou vrstvou v důsledku nízkého průtoku monomeru, kdy se po expozici projeví i změny ve struktuře substrátu (Obr. 21).

4.1.2.2 Smáčivost vrstev s příměsí kyslíku

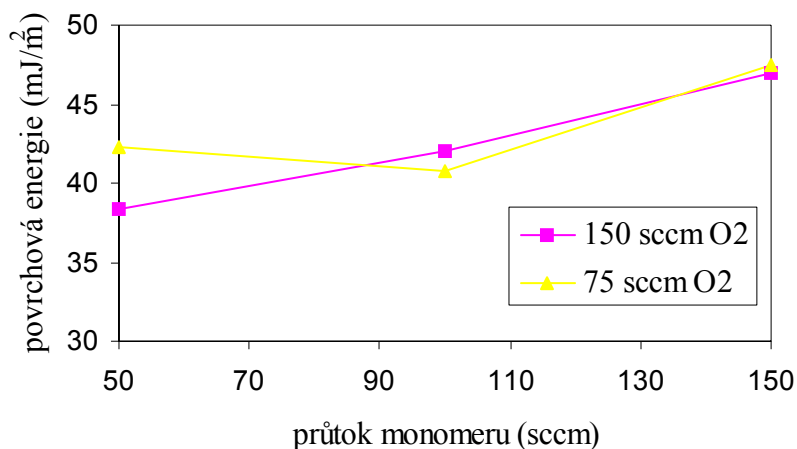
Z grafu na (Obr. 22) je vidět, že povrchová energie s rostoucím průtokem monomeru roste. Jistou vypovídající hodnotu o růst povrchové energie by měla mít IČ spektroskopie, která je součástí měření paralelní diplomové práce. Pokles kontaktního úhlu s klesajícím průtokem monomeru může způsobit fotooxidace, která za dobu expozice způsobila větší přeměnu organické vrstvy na anorganickou ve směru poklesu průtoku monomeru. Toto ale na základě dosud provedených měření nelze jednoznačně určit.



Obr. 20: Pokles kontaktního úhlu s výkonem po UV stárnutí.



Obr. 21: Závislost povrchové energie na průtoku monomeru bez příměsi kyslíku po ultrafialovém stárnutí.



Obr. 22: Závislost povrchové energie na průtoku monomeru s příměsí kyslíku po ultrafialovém stárnutí.

4.1.3 Smáčivost vrstev po působení roztoku NaCl

Cílem tohoto pokusu je simulovat působení chemické látky, která s vrstvou může v praxi přijít do kontaktu.

4.1.3.1 Smáčivost vrstev bez příměsí kyslíku

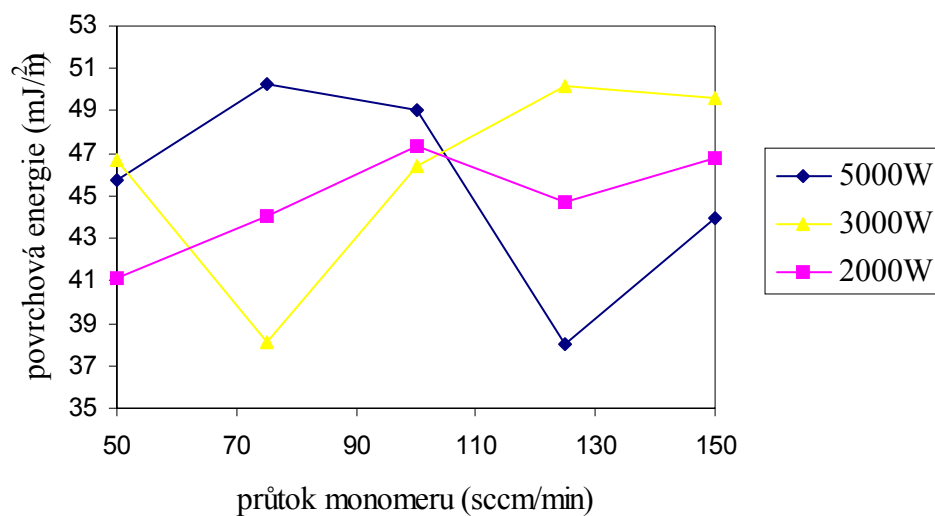
Z grafu na Obr. 23 je vidět, že data nevykazují žádnou závislost. To je pravděpodobně způsobeno velkou chybou měření, která se pohybuje pro jednotlivé výkony až kolem 20 %. Pro přesnější měření bude potřeba zajistit větší množství průtoků, aby bylo možno lépe popsat závislost průtoků na výkonu. Vhodné by bylo toto měření podložit i výsledky ze strukturní analýzy.

4.1.3.2 Smáčivost vrstev s příměsí kyslíku

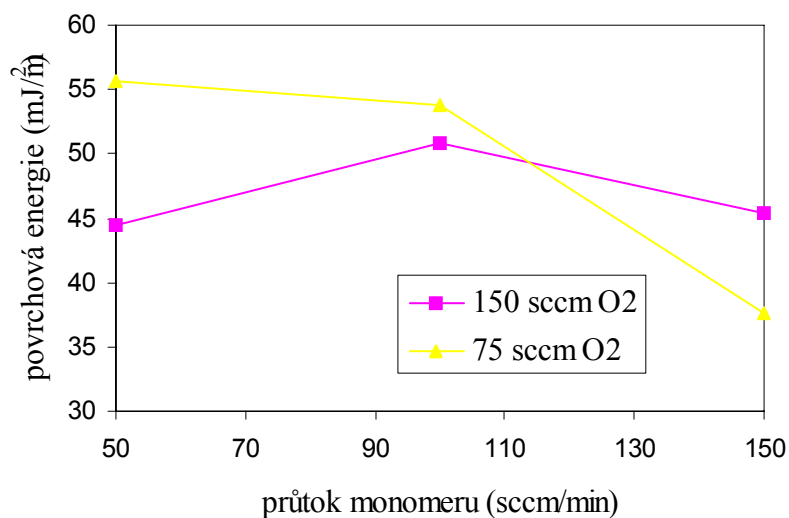
V tomto případě povrchová energie při použitém průtoku kyslíku 75 sccm prudce klesla, zatímco při použitém průtoku kyslíku 150 sccm mírně stoupla a pak opět klesla (Obr. 24).

Naopak velice zajímavá je závislost kontaktního úhlu na průtoku monomeru. Zatímco pro použitý průtok kyslíku 75 sccm kontaktní úhel klesá, naopak pro průtok kyslíku 150 sccm stoupá. Obě křivky se protnou v nejvyšší hodnotě průtoku monomeru, kde je hodnota kontaktního úhlu téměř stejná (Obr. 25). Z toho se dá usuzovat, že po působení roztoku NaCl na vrstvu připravenou při vysokém průtoku monomeru a výkonu 3000 W nemá přidavek kyslíku do reakční směsi vliv na smáčivost povrchu vodou.

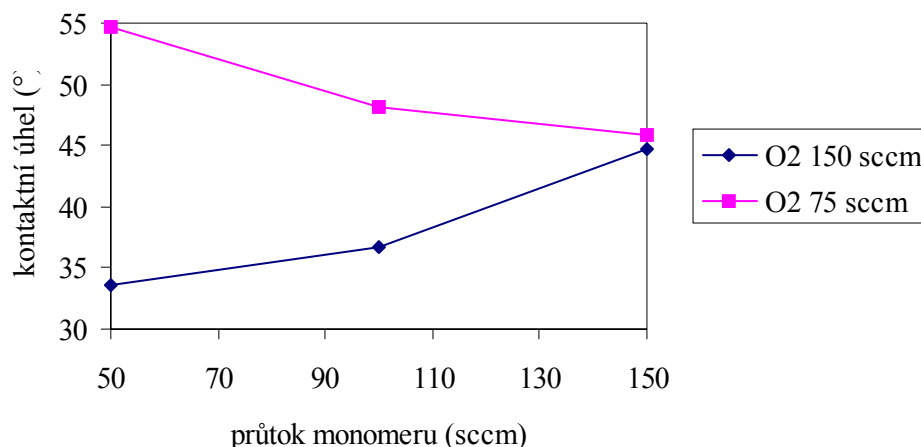
Celkově však kontaktní úhel s vodou oproti původní vrstvě značně klesl a to nezávisle na použitém výkonu i na množství přidaného kyslíku.



Obr. 23: Závislost povrchové energie na průtoku monomeru bez příměsí kyslíku po působení roztoku NaCl.



Obr. 24: Závislost povrchové energie na průtoku monomeru s příměsí kyslíku po působení roztoku NaCl.



Obr. 25: Závislost kontaktního úhlu na průtoku monomeru po působení NaCl.

4.2 Měření optické propustnosti

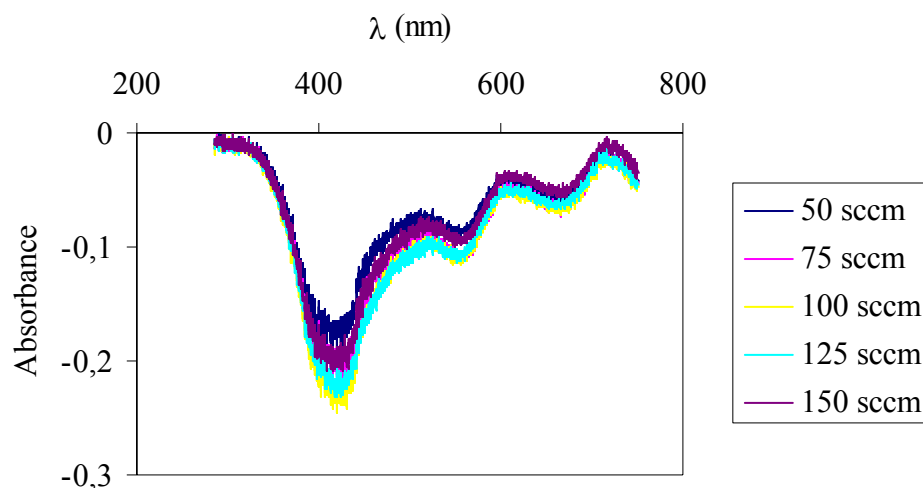
V této části je diskutován opět vliv výkonu, průtoku monomeru a přídavek kyslíku do reakční směsi na UV-VIS absorpční spektra tenkých vrstev vytvořených plazmatickou polymerizací. Z hlediska degradace vrstev byl posuzován pouze vliv UV záření.

4.2.1 Absorpční spektra vrstev po depozici

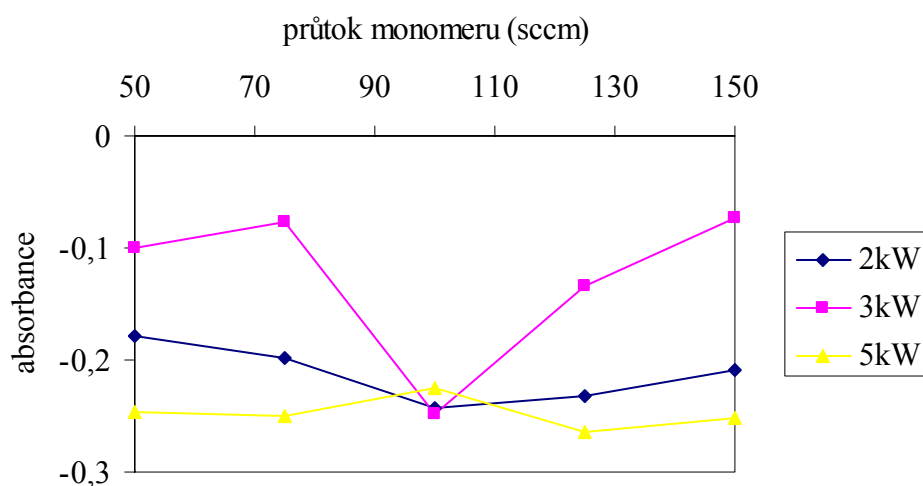
Průběhy absorpčních spekter vypadají velmi podobně (Obr. 26). Ve spektrech lze pozorovat tři píky s minimy absorbancí u vlnových délek 430 nm, 560 nm a 670 nm. Hodnoty absorbancí zřejmě souvisejí s hodnotami průtoku monomerů a tím i tloušťkami vytvořených vrstev. Částečně také může jít o důsledek interference záření procházejícího tenkou vrstvou.

4.2.1.1 Absorpční spektra po depozici bez kyslíku

Jak je vidět z následujícího grafu, průběhy absorbancí jsou pro různé výkony velmi podobné (Obr. 27). Pouze u výkonu 3000 W, s výjimkou průtoku monomeru 100 sccm, jsou všechny hodnoty absorbancí zvýšené. Z toho se dá usoudit, že za těchto depozičních podmínek vznikla nejsilnější vrstva, která absorbovala více světla. Na tomto grafu je vidět, že nejvyšších hodnot absorbací se dosáhlo při výkonu 3 kW.



Obr. 26: Průběh absorpčních spekter pro výkon 2 kW a různé průtoky monomeru.



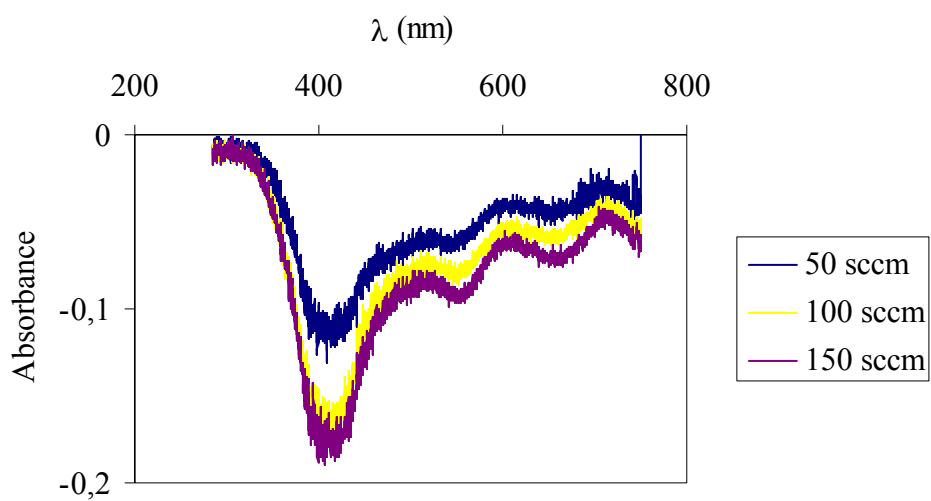
Obr. 27: Závislost minim absorbancí při 430 nm na průtoku monomeru pro jednotlivé výkony.

4.2.1.2 Absorpční spektra po depozici s kyslíkem

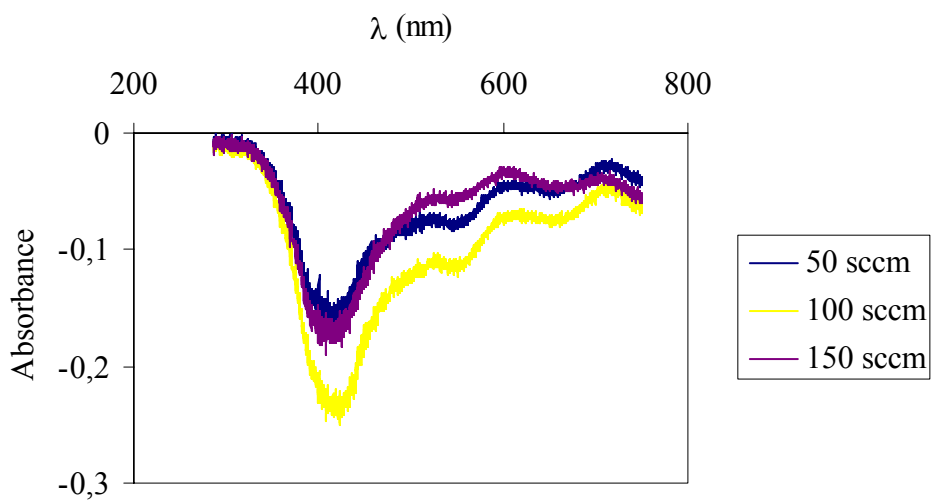
Vrstva vytvořená s příměsí kyslíku v množství 75 sccm (Obr. 28) vykazuje vyšší hodnoty absorbancí než vrstva s kyslíkem v množství 150 sccm (Obr. 29). Také došlo k posunu hlavního minima absorbance k nižším vlnovým délkám u množství kyslíku 75 sccm oproti množství 150 sccm.

V obou případech je ovšem nejvyšší hodnoty absorbance dosaženo při průtoku monomeru 50 sccm (Obr. 30). Podle Lambert – Beerova zákona má tedy vrstva vytvořená monomerem v množství 50 sccm s příměsí kyslíku, při dané vlnové délce, nejvyšší molární absorpční koeficient nebo tato směs vytvořila nejsilnější vrstvu anebo nastala kombinace obou

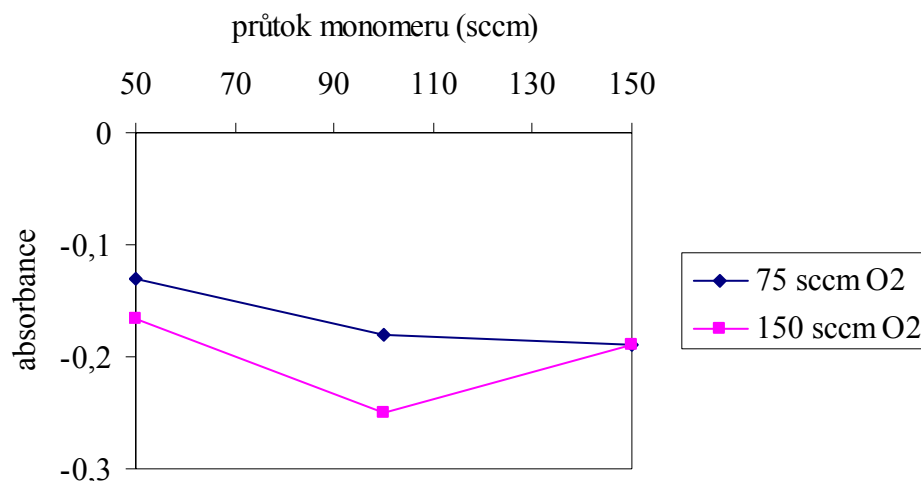
možností. Nejvyšší koncentrace látky vzhledem k množství monomeru se zřejmě uvažovat nedá.



Obr. 28: Závislost absorbance na vlnové délce při průtoku kyslíku 75 sccm.



Obr. 29: Závislost absorbance na vlnové délce při průtoku kyslíku 150 sccm.



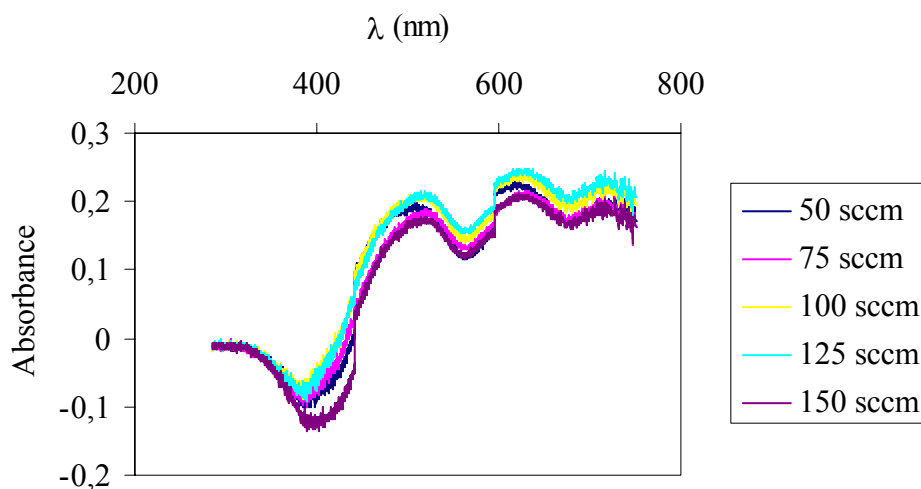
Obr. 30: Závislost minim absorbancí při 410 nm na průtoku monomeru pro vrstvy vytvořené ve směsi s kyslíkem.

4.2.2 Absorpční spektra vrstev po expozici UV zářením

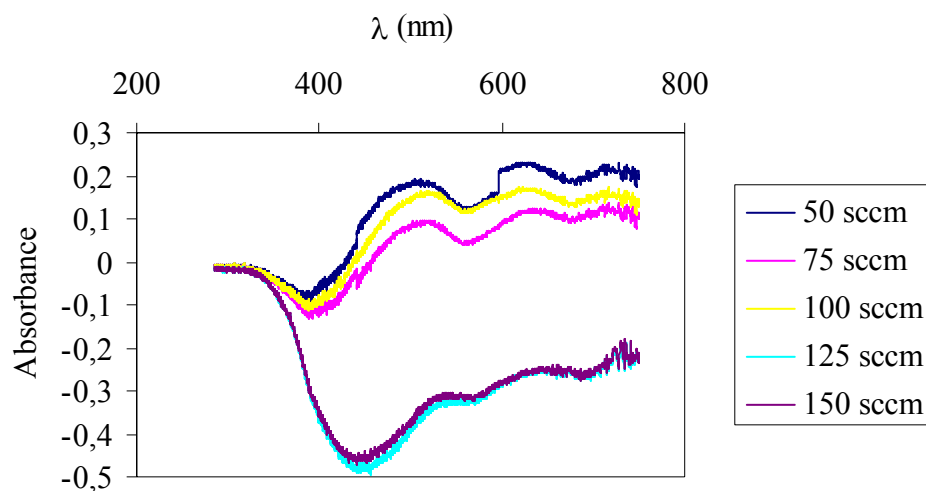
Po expozici UV zářením se hodnoty absorbancí u všech připravených vzorků zvýšily. K nejvyšší hodnotě absorbance došlo u série při použitém výkonu 3000 W (Obr. 31) a taktéž u obou sérií s příměsí kyslíku.

4.2.2.1 Absorpční spektra bez příměsí kyslíku po expozici UV zářením

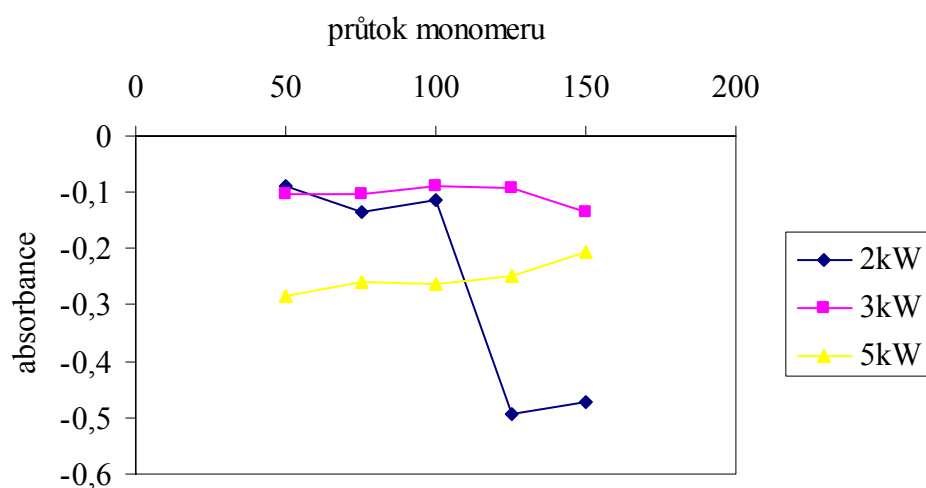
Nejvýraznější změny se projevily při použitém výkonu 2000 W. Oproti spektru před expozicí již nejsou tak výrazná tři hlavní minima absorbancí. Dále je zde patrný výrazný rozdíl mezi absorbancí při vysokých průtocích monomeru 125 sccm a 150 sccm, jejichž absorbance se oproti měření před expozicí UV zářením snížila. Naopak při nízkých průtocích monomeru nastalo zvýšení absorbance (Obr. 32) a (Obr. 33).



Obr. 31: Závislost absorbance na vlnové délce při výkonu 3 kW.



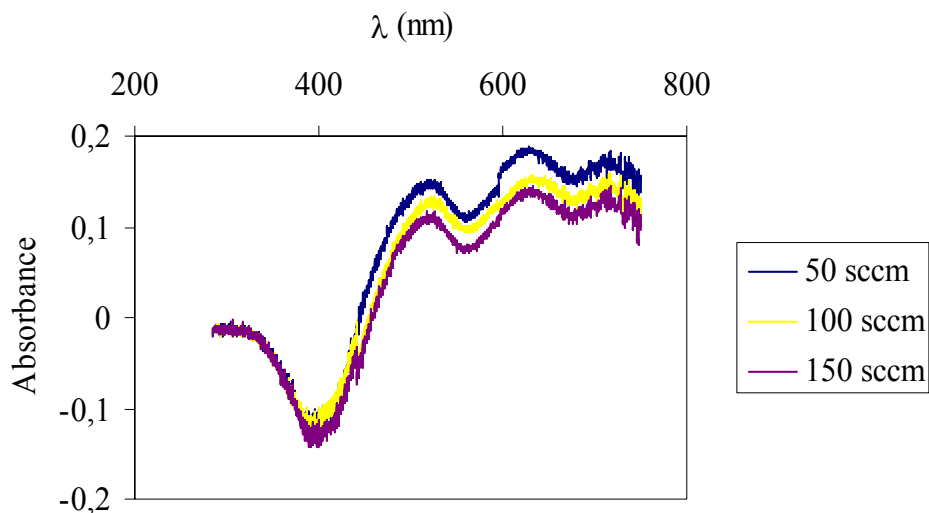
Obr. 32: Závislost absorbance na vlnové délce při výkonu 2 kW.



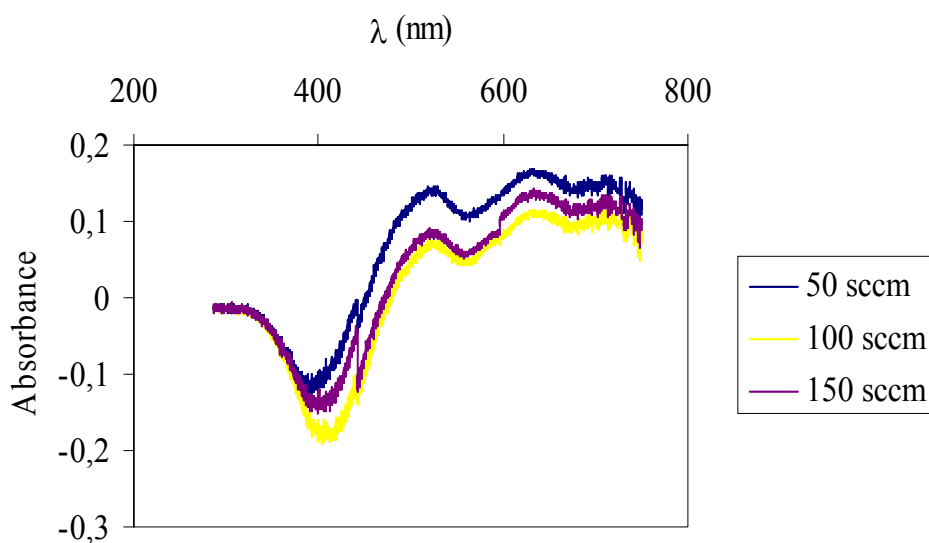
Obr. 33: Závislost minim absorbancí na průtoku monomeru při různých výkonech.

4.2.2.2 Absorpční spektra s příměsí kyslíku po expozici UV zářením

Obě série vykazují téměř stejný průběh, včetně dosažených maxim i minim absorbancí. Porovnáním grafů (Obr. 34) a (Obr. 29) je zřejmé, že po expozici UV zářením došlo k nárůstu absorbancí při vyšších vlnových délkách. Stejně jako u série před expozicí UV zářením, je i zde dosaženo nejvyšších hodnot absorbancí pro průtok monomeru 50 sccm.



Obr. 34: Závislost absorbance na vlnové délce pro různé průtoky monomeru. Průtok kyslíku při depozici 75 sccm.



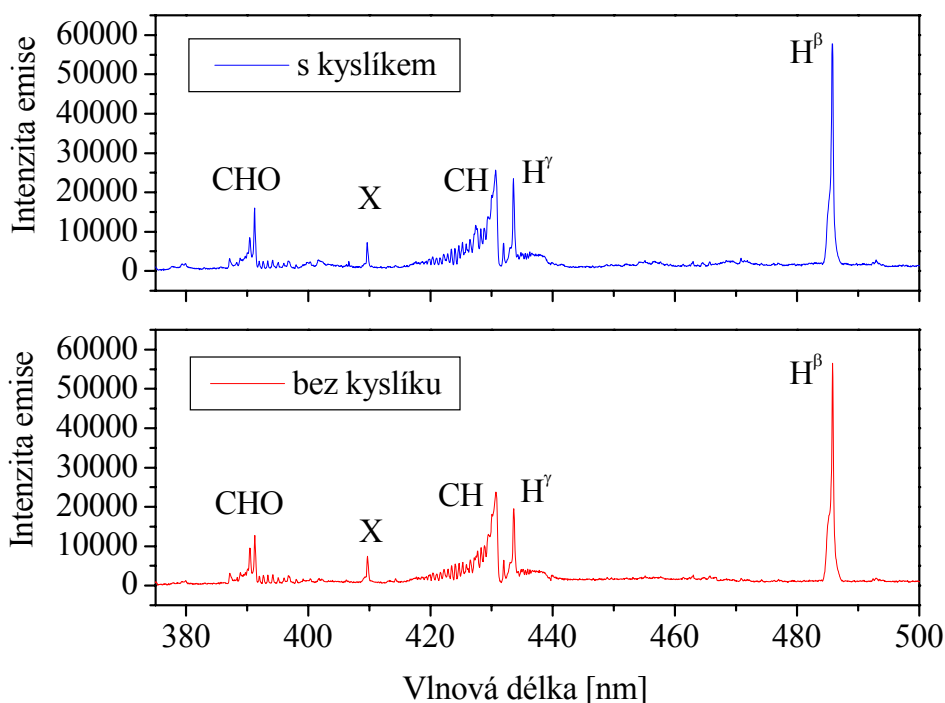
Obr. 35: Závislost absorbance na vlnové délce pro různé průtoky monomeru. Průtok kyslíku při depozici 150 sccm.

4.3 Porovnání optických emisních spekter při depozici tenkých vrstev

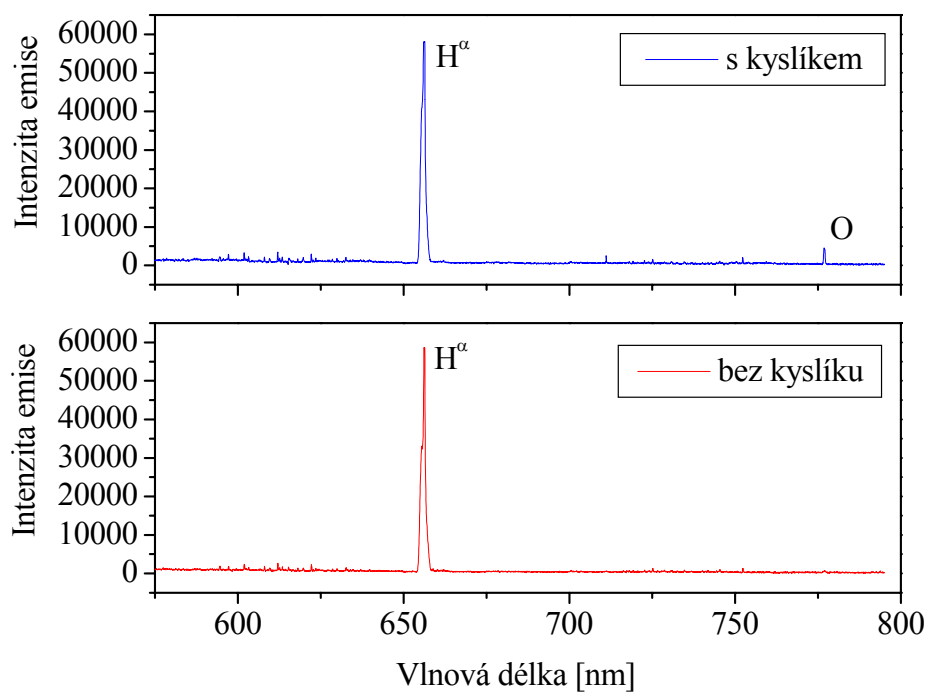
Zde jsou uvedena a porovnána emisní spektra získaná při depozici. Pro toto srovnání byla vybrána spektra, získána při stejných depozičních podmínkách, jaké jsou používány ve výrobním procesu (Obr. 36 a Obr. 37). Snahou bylo posoudit vliv kyslíku jako příměsi při depozici.

V těchto spektrech jsou patrné především velmi intenzivní píky Balmerovy série vodíku H^α , H^β a H^γ . Dále je vidět, že se ve spektrech vyskytují přechody radikálů CH a molekuly CHO, což je v souladu s očekáváním vzhledem k použitému monomeru. Pík na vlnové délce 409 nm odpovídá buď atomární čáře H^δ nebo molekule SiH. Obě částice jsou pravděpodobné, ale použité rozlišení spektrometru bohužel nedovoluje jednoznačnou identifikaci. Emisní spektrum jiných částic vyskytujících se v plazmatu během depozice pozorováno nebylo.

Porovnání spekter při depozici v čistém monomeru a s příměsí kyslíku ukazuje, že k dramatickým změnám nedošlo. Intenzity čar atomárního vodíku jsou přibližně stejné, a i spektrum CH dosahuje v obou případech v podstatě stejné intenzity. U pásu CHO lze ale vidět nárůst intenzity v případě, kdy byl přidán kyslík, což je celkem očekávaný výsledek. Ve spektru během depozice s příměsí kyslíku se navíc objevuje triplet atomárního kyslíku na vlnové délce 777 nm, což se ale také dalo předpokládat.



Obr. 36: Optické emisní spektrum získané při depozici. Výkon 3 kW, průtok monomeru 100 sccm.



Obr. 37: Optické emisní spektrum získané při depozici. Výkon 3 kW, průtok monomeru 100 sccm.

5 ZÁVĚR

Tato práce měla za cíl fyzikálně chemickou charakterizaci povrchů tenkých polymerních vrstev vytvořených plazmatickou polymerizací hexamethydisiloxanu (HMDSO). Za tímto účelem byly využity metody pro stanovení povrchové energie vzorků, která byla spočítána z naměřených hodnot kontaktních úhlů. Další metodou bylo proměření optických absorpčních spekter pomocí UV-VIS spektroskopie. Poslední diagnostickou metodou bylo použití emisní spektroskopie za účelem zjištění, jaké fragmenty vznikají při depozici tenkých vrstev, jaká je jejich intenzita a zjištění vlivu kyslíku jako příměsi. Mimo vlivu příměsi kyslíku, byl dále studován vliv UV záření a vliv roztoku NaCl na vlastnosti vytvořených vrstev v závislosti na dodávaném výkonu, průtoku monomeru.

Z měření hodnot povrchové energie respektive kontaktního úhlu vůči vodě plynou následující závěry. Pokud byl pro polymerizaci použit pouze čistý monomer, pak se hodnoty povrchové energie v závislosti na průtoku monomeru pro různé výkony nijak dramaticky neměnily. Nejstabilnější hodnoty povrchových energií bylo dosaženo pro dva nejvyšší výkony 3 kW a 5 kW. Pouze pro nejnižší výkon 2 kW a nejvyšší průtok monomeru nastal znatelný nárůst povrchové energie. Toto může být způsobeno právě nízkým výkonem, který nestačí na fragmentaci takového množství monomeru. Proto nedojde k pokrytí celého povrchu rovnoměrnou a dosti silnou vrstvou polymeru. Při použití kyslíku jako příměsi nastaly pouze mírné změny v povrchových energiích oproti vrstvám deponovaným bez kyslíku jako příměsi při stejném výkonu. Při použití nejvyššího průtoku kyslíku se průměrná hodnota povrchové energie mírně snížila. Při použití nižšího průtoku kyslíku byla situace opačná. Tyto výsledky tedy hovoří o v podstatě náhodných změnách povrchové energie v závislosti na množství přidaného kyslíku. Je ale možné, že se jedná o zákonitý jev, který bude třeba v budoucnu prostudovat s jemnější škálou použitých výkonů a průtoků. Průměrné hodnoty povrchových energií po UV stárnutí pro vrstvy bez příměsi kyslíku se mírně zvýšily, naopak hodnoty kontaktního úhlu vody s klesajícím výkonem klesaly. Největší vliv UV záření na hodnotu povrchové energie nastal při nejnižším výkonu 2 kW a nejnižším průtoku monomeru 50 sccm. Na toto může mít opět vliv nedostatečně silná vrstva monomeru, kdy UV zářením nastaly změny i v polymerním substrátu. U vrstev s příměsí kyslíku vzrostla povrchová energie po expozici UV zářením v závislosti na průtoku monomeru oproti měření před expozicí. Měření povrchových energií po působení roztoku NaCl nevykazuje žádnou závislost. To je pravděpodobně způsobeno velkou chybou měření. Pro spolehlivější závěr by bylo vhodné použít různé metody strukturní analýzy. Zajímavý závěr plyne z měření kontaktních úhlů při depozici s příměsí kyslíku při nejvyšším průtoku monomeru. V tomto případě nemá množství přidaného kyslíku vliv na hodnotu kontaktního úhlu. Obecným závěrem vyplývajícím ze všech měření je, že s rostoucí hodnotou povrchové energie klesá hodnota kontaktního úhlu vůči vodě a naopak.

Absorpční spektra tenkých vrstev před expozicí UV zářením vykazují stejné průběhy s třemi minimy absorpce při vlnových délkách 430 nm, 560 nm a 670 nm. Hodnoty absorpce souvisejí s tloušťkami vytvořených vrstev a také s jejich molárním absorpčním koeficientem. Nejvyšší hodnoty absorpce vůbec, bylo dosaženo při výkonu 3 kW bez přidaného kyslíku. Tato vrstva tedy svými vlastnostmi není příliš vhodná pro použití v reflektorech z důvodu největšího zeslabení světelného paprsku, který jí prochází. Při použití kyslíku jako příměsi bylo nejvyšších hodnot absorpce dosaženo při nejnižším průtoku monomeru. Tedy, tato vrstva byla buďto nejsilnější nebo měla nejvyšší molární absorpci

koeficient. Po expozici vrstev UV zářením nastal nárůst absorbancí u téměř všech výkonů a průtoků. Nejvyšších hodnot absorbancí bylo dosaženo, a tedy zřejmě došlo k vytvoření nejsilnější vrstvy, při nejnižším průtoku monomeru. Toto je vzhledem k množství monomeru dosti překvapivý závěr. Výjimkou bylo pouze snížení hodnoty absorpce při průtoku monomeru 125 sccm a 150 sccm při výkonu 2 kW bez přidaného kyslíku, což tyto podmínky předurčuje k použití při výrobě těchto vrstev.

Porovnáním emisních spekter s příměsí a bez příměsí kyslíku při stejném výkonu a průtoku monomeru bylo zjištěno, že příměs kyslíku zásadním způsobem emisní spektra neovlivňuje. Po přidání kyslíku došlo ke zvýšení intenzit molekul obsahujících kyslík, ostatní detekované částice ve spektru však svoje intenzity nezměnily. Toto měření ovšem bylo limitováno rozlišovacími schopnostmi spektrometru a i použitou optickou trasou, která propouštěla záření od 360 nm.

Z těchto výsledků tedy plyne, že ideální depoziční podmínky jsou z hlediska optické propustnosti použití výkonu 2 kW a vysoký průtok monomeru. Z měření povrchové energie ovšem plyne, že za těchto podmínek není jisté, zda je tento výkon při tomto průtoku monomeru dostatečný k tvorbě homogenní a souvislé vrstvy. Při těchto podmínkách se totiž nejčastěji projeví výkyvy v naměřených hodnotách. Z hlediska ekonomiky výroby by tyto podmínky znamenaly snížení potřebného výkonu o třetinu ze současných 3 kW na 2 kW, ale zvýšení průtoku monomeru ze současných 100 sccm na 125 sccm až 150 sccm.

Pro další podrobné studium vlastností těchto tenkých vrstev je vhodné tyto naměřené výsledky podpořit strukturní analýzou (například IČ spektroskopii a rentgenovou spektroskopii). Dále také, například elipsometricky, zjistit tloušťku těchto vrstev, aby bylo možné porovnat výsledky o tloušťce vrstev s měřením absorpčních spekter. V této práci měly být využity výsledky měření IČ spekter. Tato měření byla náplní jiné diplomové práce. Bohužel deponované vrstvy byly příliš tenké a absorpce křemíkových substrátů byla poměrně vysoká (10-50%), a proto nebylo ze spekter možné získat relevantní výsledky. Do budoucna tedy bude vhodné prodloužit depoziční časy a také bude nezbytné použít jemnější škálu parametrů (výkon, průtok monomeru).

6 LITERATURA

- ¹ MARTIŠOVIČ, V.: *Základy fyziky plazmy*. 1. vyd. Bratislava: UK, 2006. 192 s. ISBN 80-223-1983-X.
- ² *Wikipedie: Otevřená encyklopedie* [online]. 2008- [cit. 2008-01-28]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Kvark-gluonov%C3%A9_plazma>
- ³ MEIER, S., KÖNIG, M., HORMANN, Ch. Deposition of in situ surface structured DLC-coatings. *Surface & coatings technology*, 2007, vol. 202, p. 1267-1271. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- ⁴ SHERMAN, A. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. In BUNSHAH, R. F. *Handbook of deposition technologies for films and coatings : Science, Technology and Applications*. 2nd edition. USA, Mill road, Park Ridge, New Jersey : Noyes Publications, 1994. p. 460-482. ISBN 0-8155-1337-2.
- ⁵ VODIČKA, M. Současnost a trendy povlakování technologií PVD. *MM průmyslové spektrum* [online]. 2003, roč. 3 [cit. 2008-04-27], s. 52. Dostupný z WWW: <<http://www.mmspektrum.com/clanek/soucasnost-a-trendy-povlakovani-technologie-pvd>>.
- ⁶ ZAJÍČKOVÁ, L., BURŠÍKOVÁ, V. PECVD a opracování povrchu materiálu v nízkotlakých výbojích. [online] 2003, [cit. 2008-05-06]. Dostupný z WWW: <www.vakspol.cz/lsvt05/Zajickova.pdf>.
- ⁷ ŠIŇOR, M., *Plazma a nové materiály* [online]. 1997- [cit. 2008-04-27]. Dostupný z WWW: <<http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/plazma/plazma.htm>>.
- ⁸ Tenké vrstvy [online]. ZČU v Plzni, *Fakulta strojní*. [cit. 2008-01-30]. Dostupný v WWW: <http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf>.
- ⁹ ČECH, V., PŘIKRYL, R. Vakuové a plazmochemické techniky povrchových úprav. *MM průmyslové spektrum* [online]. 2005, roč. 4 [cit. 2008-04-27], s. 84. Dostupný z WWW: <<http://www.mmspektrum.com/clanek/vakuove-a-plazmochemicke-techniky-povrchovych-uprav>>.
- ¹⁰ MOROSOFF, N. An introduction to plasma polymerization. In d'AGOSTINO, R. *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers*. 2nd edition. USA, San Diego, Academic press, INC, 1990. p.1-94. ISBN 0-12-200430-2.
- ¹¹ ONG, Y. Y., CHEN, B. T., TAY, F. E. H., ILIESCU, C. Process analysis and optimization on PECVD amorphous silicon on glass substrate. *Journal of Physics*, 2006, vol. 34, p. 812-817. Dostupný z WWW: <http://www.iop.org>
- ¹² YASUDA, H., MOROSOFF, N., BRANDT, E. S., REILLEY, C. N.. *J.Appl. Polym. Sci.*, 1979, p.23, 1003, John Wiley and sons, Inc., New York.
- ¹³ KUROSAWA, S. et al. Synthesis and characterization of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane films. *Thin solid films*, 2006, vol. 506-507, p. 176-179. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- ¹⁴ SEGUI, Y., RAYNAUD, P. Deposition of silicon containing films and FTIR diagnostics. In BIEDERMAN, H. *Plasma polymer films*. 1st edition. Imperial college press, London, 2004. p. 77-79. ISBN 1-86094-467-1.
- ¹⁵ KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy* [online]. [cit. 2008-04-23]. Dostupný z WWW: <<http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>>

-
- ¹⁶ HOLLÄNDER, A., THOME, J. Degradation and stability of plasma polymers. In BIEDERMAN, H. *Plasma polymer films*. 1st edition. Imperial college press, London, 2004. p. 247-272. ISBN 1-86094-467-1.
- ¹⁷ ZAJÍČKOVÁ, L. et. al. Organosilicon thin films deposited by plasma enhanced CVD: Thermal changes of chemical structure and chemical properties. *Journal of physics and chemistry of solids*, 2007, vol. 68, p. 1255-1259. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- ¹⁸ BAUDUIN, F. [online]. 2008- [cit. 2008-04-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.specialchem4adhesives.com/tc/uv-light-stabilizers/index.aspx?id=degradation>>.
- ¹⁹ BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 4. vyd. Praha: VŠCHT, 2002. 192s. ISBN 80-7080-475-0.
- ²⁰ Přehled obrázků. [online]. *VŠCHT Praha*. [cit. 2008-01-30]. Dostupný v WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/motor/index.obrazky.html.
- ²¹ BÖHM, S., VOLTROVÁ, S.: *Strukturní analýza organických sloučenin*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1995. 152 s. ISBN 80-7080-235-9.
- ²² HORÁK, M., PAPOUŠEK, D.: *Infračervená spektra a struktura molekul : Použití vibrační spektroskopie při určování struktury molekul*. Emil Svátek. Praha : Academia, 1976. 836 s.
- ²³ Provozní hmoty [online]. *Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická*. [cit. 2008-01-31]. Dostupný v WWW: webak.upce.cz/~machjar/FTIR_pro_PH.
- ²⁴ KRČMA, F., STARÁ, Z. Optická emisní spektroskopie plazmatu [online]. *VUT Brno, Fakulta chemická*. [cit. 2008-03-18]. <https://www.vutbr.cz/elearning/>.
- ²⁵ PELIKÁN, P., LAPČÍK, L., ZMEŠKAL, O., KRČMA, F. *Fyzikální chemie: Struktura hmoty*. 1. vyd. Brno, VUT, 2000. 238 s. ISBN 80-214-1583-5.
- ²⁶ BRANDEJS, K., *Diagnostika plazmatu užívaného pro depozici tenkých vrstev*. Diplomová práce. Brno, 2004. 65s. VUT v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.