

Univerzita Jana Evangelisty Purkyně
Pedagogická fakulta
Katedra fyziky

Diplomová práce

Studium procesů ve strukturách polymer/kov modifikovaných plasmatickým výbojem s využitím jaderných analytických metod

Petr Malinský

Učitelství pro základní školy
Učitelství fyziky pro 2. stupeň základních škol
Matematika pro 2. stupeň základních škol

Vedoucí diplomové práce:
RNDr. Anna Macková, Ph.D.

2007

Velmi rád bych poděkoval a vyslovil uznání všem, kteří se podíleli na vzniku této práce. Především RNDr. Anně Mackové, Ph.D., vedoucí této diplomové práce za trpělivost a pevné nervy při vedení a množství praktických rad, bez jejíž pomoci by nemohlo vzniknout toto dílo. Dále těm, kteří mi vždy ochotně pomohli cennými informacemi a korekturami, Doc. RNDr. J. Pavlíkovi, CSc., Doc. Ing. V. Hnatowiczovi, DrSc, Mgr. Z. Strýhalovi, V. Semianovi a J. Bočanovi.

Prohlášení: Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval samostatně a použil pouze literaturu uvedenou v seznamu na poslední straně této práce.

V Ústí nad Labem dne: podpis:

UNIVERZITA JANA EVANGELISTY PURKYNĚ V ÚSTÍ NAD LABEM
Přírodovědecká fakulta
Katedra fyziky
Akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Petr MALINSKÝ**
Studijní program: **M7503 Učitelství pro základní školy**
Studijní obory: **Učitelství fyziky pro 2. stupeň základních škol**
Matematika pro 2. stupeň základních škol

Název tématu: **Studium procesů ve strukturách polymer/kov
modifikovaných plasmatickým výbojem s využitím
jaderných analytických metod**
**The Study of Processes in Metal/Polymer structures
Modified by Plasma Discharge using Nuclear Analytical
Methods**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Charakterizace a studium progresivních materiálů na bázi polymer-kov je prováděna na elektrostatickém urychlovači v Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži s využitím iontových svazků metodami Rutherfordovského zpětného rozptylu (RBS) a dopředného elastického rozptylu (ERDA). Studium metalizovaných polymerů modifikovaných plasmatickým výbojem je velmi atraktivní z hlediska vývoje nových materiálů, které jsou výlučné svými mechanickými, elektrickými a optickými vlastnostmi. Existuje mnoho technologií, kterými lze upravovat syntetické polymery (iontová degradace, plasmaticky upravené polymerní vrstvy, UV ozáření atd.). Diplomant se seznámí se základy jaderných analytických metod RBS, ERDA (ÚJF), atomové mikroskopie AFM a principy plasmatické modifikace (PřF, UJEP). Součástí práce bude studium procesů probíhajících ve strukturách polymer-kov modifikovaných plasmatickým výbojem. Vzorky budou připravovány na pracovištích PřF, UJEP Ústí nad Labem a dále analyzovány na pracovištích ÚJF AV ČR, VŠCHT (metoda XPS), ÚACH AV ČR (elektronová mikroskopie TEM). Hlavním cílem této práce bude výzkum připravených vzorků a vyhodnocení vlivu depozičních podmínek a podmínek plasmatické modifikace na procesy probíhající na rozhraní polymerního substrátu a kovové vrstvy. Diplomová práce bude obsahovat rešerši tématiky difúze kovů v polymerních materiálech a dále experimentální část zahrnující popis plasmatické modifikace struktur polymer-kov, analýzu připravených struktur jadernými analytickými metodami, XPS, AFM a TEM. Práce bude obsahovat rovněž články publikované v recenzovaných časopisech, které prezentují výsledky práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

- [1] Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, Eds.: J. R. Tesmer, M. Nastasi, Material Research Society, Pitsburg, Pennsylvania 1995
- [2] L. Calcagno, G. Compagnini and G. Foti, Nucl. Instr. And Meth. , B65 (1992) 413-422.
- [3] N. Marin, Y. Serruys, Nucl. Instr. And Meth., B131 (1997) 109-120.
- [4] Muraviev D.N., Inter-matrix synthesis of polymer stabiled metal nanoparticles for sensor applications, Contruibutions to Science,3(1) 19 - 32 (2005)
- [5] F. Faupel, R. Willecke, A. Thran, M. Kiene, C.V. Bechtolsheim, T. Strunskus, Metal Diffusion in Polymers, Defect and Diffusion Forum Vols.143-147 (1997) 887-902

Vedoucí diplomové práce:

RNDr. Anna Macková, Ph.D.
Katedra fyziky

Datum zadání diplomové práce:

30. listopadu 2005

Termín odevzdání diplomové práce:

22. března 2007

doc. RNDr. Stanislav Novák, CSc.
děkan

L.S.



RNDr. Zdeněk Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Ústí nad Labem dne 22. února 2007

Obsah

Abstrakt	10
1 Úvod	11
1.1 Aplikace struktur polymer/kov	11
1.2 Cíl práce	14
2 Difúze kovů do polymerů - přehled problematiky	15
2.1 Difúzní mechanismy	15
2.2 Difúze kovů	16
3 Příprava a modifikace struktur kov/polymer	20
3.1 Použité materiály	20
3.1.1 Vlastnosti polymerů	20
3.1.2 Použité polymerní substráty	22
3.1.3 Vlastnosti kovů	23
3.2 Depozice - naprašování kovů	24
3.3 Plasmatická modifikace	26
4 Analytické metody	29
4.1 RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)	29
4.2 AFM (Atomic Force Microscopy)	33
4.2.1 Parametry povrchové drsnosti získané pomocí AFM	35
4.3 Kombinace RBS a AFM	37
4.4 XPS (X-Ray induced Photoelectron Spectroscopy)	42
4.4.1 Kvantitativní analýza	42
4.5 TEM (Transmission Electron Microscopy)	43
5 Výsledky a diskuze	45
5.1 Ag/PET výsledky	45
5.2 Ag/PET diskuze	50
5.3 Au/PET výsledky	51
5.4 Au/PET diskuze	54
5.5 Ag/LDPE výsledky	55
5.6 Ag/LDPE diskuze	60
5.7 Ag/HDPE výsledky	61

5.8 Ag/HDPE diskuze	63
6 Závěr	65
Literatura	68

Seznam obrázků

1.1	Využití PSMNP kompozitů v biosenzorech	12
2.1	Příklady difúzních mechanismů	15
2.2	Fázový diagram a hloubkový profil dvou různých materiálů	17
2.3	Difúze mědi na polyimidu PMDA-ODA zobrazená pomocí TEM.	18
2.4	Závislost logaritmu koncentrace na kvadrátu hloubky	19
3.1	Stavba polymeru	21
3.2	Struktura metanu a etanu	21
3.3	Stavba PE	22
3.4	Stavba PET	23
3.5	Schéma naprašovací komory	25
4.1	Schéma pružného rozptylu částice o hmotnosti M_1 (projektil) na částici o hmotnosti $M_2 > M_1$ (rozptylové jádro)	30
4.2	Rozptyl projektilu na částici v hloubce x	30
4.3	Schéma rozptylu RBS	32
4.4	Schéma uspořádání ERDA	32
4.5	Princip měření výchylky raménka AFM	34
4.6	Střední aritmetická úchylka profilu, R_a	35
4.7	Příklady vzorků s různými povrchy a shodným R_a	36
4.8	Rozdělení povrchů z hlediska asymetrie kolem nulové hodnoty	37
4.9	Vliv hodnot R_{sk} a R_{ku} na tvar rozdělení četnosti drsnosti povrchu	37
4.10	Vliv drsnosti povrchu vzorku na měření RBS	38
4.11	Změny energetického spektra měřeného metodou RBS v závislosti na úhlu dopadajícího iontového svazku.	39
4.12	Porovnání vrstvy s drsným povrchem na hladkém substrátu s hladkou vrstvou na drsném substrátu z pohledu měření RBS.	39
4.13	Srovnání RBS spektra vzorku s hrubým a jemným povrchem	40
4.14	Vypočtená RBS spektra pro 2 MeV He ionty ze vzorku s hrubým a jemným povrchem	41
4.15	Schéma XPS	43
5.1	RBS spektra vzorku Ag/PET	46
5.2	Hloubkový profil Ag v PET	47

5.3	XPS spektra vzorků Ag/PET	48
5.4	AFM obrázky vzorků Ag/PET	49
5.5	Fotografie z transmisního elektronového mikroskopu: Ag/PET	50
5.6	Hloubková koncentrace Au v PET	51
5.7	Arrheniův graf difúzních koeficientů Au v PET	52
5.8	XPS spektra vzorků Au/PET	53
5.9	AFM obrázky vzorků Au/PET	54
5.10	Fotografie z transmisního elektronového mikroskopu: Au/PET	55
5.11	Hloubkový profil Ag v LDPE	56
5.12	Arrheniův graf difúzních koeficientů Ag v LDPE	57
5.13	XPS spektra vzorků Ag/LDPE	58
5.14	Fitace RBS spektra programem SIMNRA	59
5.15	AFM obrázky vzorků Ag/LDPE	60
5.16	Hloubkový profil Ag v HDPE	61
5.17	Arrheniův graf pro Ag/LDPE	62
5.18	XPS spektra Ag/HDPE	63

Seznam tabulek

3.1	Přehled deponovaných vrstev a jejich postdepozičních úprav	28
5.1	Přehled deponovaných vrstev Ag a Au na PET	46
5.2	Difúzní koeficient Ag v PET, integrální množství Ag stanovené metodou RBS a povrchová koncentrace prvků na PET z XPS	47
5.3	Přehled parametrů povrchové drsnosti vzorků Ag/PET	48
5.4	Difúzní koeficient Au v PET, integrální množství Au stanovené metodou RBS a povrchová koncentrace prvků na PET z XPS	52
5.5	Přehled parametrů povrchové drsnosti vzorků Au/PET	54
5.6	Přehled deponovaných vrstev Ag na LDPE a HDPE	56
5.7	Difúzní koeficienty Ag v LDPE, integrální množství Ag stanovené metodou RBS a povrchová koncentrace prvků na povrchu LDPE z XPS	57
5.8	Přehled parametrů povrchové drsnosti vzorků Ag/LDPE	58
5.9	Srovnání parametrů povrchové drsnosti, vzorků Ag/LDPE, získané metodou AFM a pomocí metody RBS	59
5.10	Difúzní koeficienty Ag v HDPE, integrální množství Ag stanovené pomocí RBS a povrchové koncentrace prvků na povrchu HDPE z XPS	62

Název práce: Studium procesů ve strukturách polymer/kov modifikovaných plasmatickým výbojem s využitím jaderných analytických metod.

Autor: Petr Malinský

Katedra: Katedra fyziky, UJEP Ústí nad Labem

Vedoucí: RNDr. Anna Macková, Ph.D., Ústav jaderné fyziky AV ČR, v. v. i.,
Řež u Prahy

Cílem diplomové práce je výzkum difúze kovů (Ag, Au) v polymerních substrátech (PET, LDPE, HDPE). Tenké kovové vrstvy (10–12 nm) byly deponovány metodou diodového naprašování při pokojové teplotě. Naprašované vzorky byly plasmaticky modifikovány v Ar a Ar + O₂ plasmatu při různých teplotách substrátu a různých výkonech plasmatu. Hloubková koncentrace kovů v polymerech byla analyzována metodou RBS. Na základě změřených hloubkových profilů byly určovány parametry mobility kovů v polymeru (difúzní koeficienty a aktivační energie difúze). Výsledky získané metodou RBS byly dále srovnávány s morfologií povrchu vzorků získanou pomocí AFM, chemickými vazbami měřenými XPS. Informace o velikosti a distribuci kovových částic na rozhraní kov/polymer byly určeny pomocí TEM. Difúzní koeficienty v PET se pohybují v rozmezí řádů 10^{-19} – 10^{-17} cm²s⁻¹ a jsou nižší než difúzní koeficienty pro PE (řádově 10^{-14} cm²s⁻¹). Koncentrace a integrální množství kovů na povrchu polymerních substrátů klesá spolu s rostoucí teplotou substrátu a délkou plasmatické modifikace. V Ar + O₂ plasmatu se dramaticky mění morfologie povrchu. Po modifikaci v Ar plasmatu se na rozhraní Ag/PET objevují kovové částice, jejichž velikost roste s rostoucí teplotou.

Klíčová slova: difúze kovů do polymerů, RBS, AFM, metalizované polymery

Title: The study of processes in metal/polymer structures modified by plasma discharge using nuclear analytical methods.

Author: Petr Malinský

Department: Department of physics, UJEP Ústí nad Labem

Supervisor: RNDr. Anna Macková, Ph.D., Nuclear physics institute of ASCR,
Řež near Prague

The aim of this work is the study of metal diffusion (Ag, Au) into the polymer foils (PET, LDPE, HDPE). Thin metal films (10–12 nm) were deposited by the diode sputtering at room temperature. The prepared samples were modified by plasma discharge using various substrate temperatures and various properties of plasma discharge. The depth profiles were analysed using the RBS. The diffusion parameters (diffusion coefficient and activation energies) were determined from concentration depth profiles of metals in polymers. The RBS results were compared to the morphology determined AFM, to the chemical bonds on the metal surface determined XPS. TEM gives us information about the size and numbers of metal particles at metal/polymer interface. The determined values of the diffusion coefficients of metals for PET are in order 10^{-19} – 10^{-17} cm²s⁻¹ and are lower comparing to the diffusion coefficients for PE (in order 10^{-14} cm²s⁻¹). The surface fraction and integral amount of metals on the polymers substrate was decreasing with the increasing substrate temperature and longer time of plasma modification. The morphology is dramatically changed after Ar + O₂ plasma modification. Plasma caused the creation of Ag particles at the Ag/PET interface. The size of Ag particles increases with the enhanced polymer temperature.

Keywords: metal diffusion in polymers, RBS, AFM, metallized polymer foil

Kapitola 1

Úvod

Tato diplomová práce byla vypracována v Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži u Prahy ve skupině jaderných analytických metod pod vedením RNDr. A. Mackové, Ph.D. Jaderné analytické metody využívající iontových svazků s energiemi řádově jednotek MeV jsou využívány pro zkoumání pevných látek. Diplomová práce se zabývá studiem difúze kovových částic (Ag, Au) do povrchových vrstev polymerů (PET – PolyEthylen Terephthalate, LDPE – Low Density PolyEthylen, HDPE – High Density PolyEthylen) po různých postdepozicičních úpravách. Byly sledovány procesy probíhající na rozhraní polymer/kov v závislosti na teplotě a parametrech plasmatu.

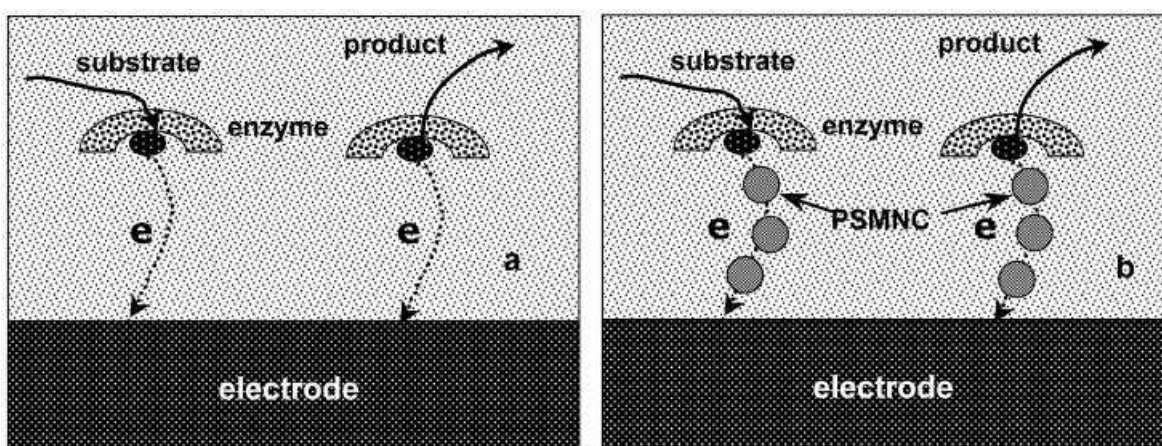
1.1 Aplikace struktur polymer/kov

Polymery jsou dielektrikem s nízkou permitivitou [1]. Metalizované plasty mají již dlouhou dobu široké spektrum použití (obaly na potraviny, světelné reflektory, CD, elektronika). Výzkum kompozitních materiálů, kdy jsou částice kovu rozptýleny v objemu polymeru, se začal výrazněji vyvíjet až s počátkem používání polymerů v mikroelektronice. Miniaturizace součástek a zvyšování rychlosti signálu způsobily potřebu nahradit dosud používaný hliník kovy jako měď a zlato, neboť mají nižší měrný odpor a vyšší elektrickou a tepelnou vodivost [1].

Tradiční polovodičový průmysl je založen na křemíku a jemu podobných materiálech (GaAs, InP). Znalosti o těchto materiálech a jejich elektrické vlastnosti jsou už z velké části objasněné. Použití křemíku má však své nevýhody. Stejně jako použití GaAs a InP. Křemík nemůže být používán v optoelektrických zařízeních kvůli svému širokému zakázanému pásu [2]. Zpracování pro využití v elektronice vystavuje elektrické součástky nejen zvýšeným teplotám, ale i výrazným teplotním změnám. To může vést k tvorbě trhlin a k postupné destrukci součástky mechanickým namáháním následkem rozdílných koeficientů roztažnosti. Některé polymery (zejména polyimidy) jsou perspektivní z hlediska své teplotní stability a odolnosti proti chemikáliím, mechanické deformaci i záření a některé dokonce i proti

vysokým teplotám.

Významným faktorem pro výběr dané problematiky je využití kompozitních sloučenin kovů a polymerů v nanotechnologiích. Kovové nanočástice¹ (MNP – Metal NanoParticles) jsou velice zajímavé pro moderní chemický průmysl díky svým unikátním elektrickým, magnetickým a optickým vlastnostem. Problém MNP je jejich velice citlivý a nestabilní povrch. Vývoj v polymeru stabilizovaných kovových nanočástic (PSMNP – Polymer Stabilized MNP) je jedním ze slibných řešení stability MNP systémů [3]. Některá předběžná měření volt-ampérových charakteristik těchto nanokompozitních materiálů složených z kovu a polymeru je předurčují k využití v elektrochemických senzorech a biosenzorech (obr. 1.1). MNP nacházejí uplatnění i v dalších zajímavých odvětvích, jako jsou fotochemie, elektrochemie, katalýza, optika, medicína a další [3].



Obrázek 1.1: Využití PSMNP (v polymeru stabilizované Kovové nanočástice) kompozitů v biosenzorech - elektronový přenos v biosenzorech založených na měření elektrického proudu: a) přímý elektronový přenos (tunelový jev) z aktivní strany enzymu na povrch elektrody, b) zlepšený přenos elektronu z aktivní strany enzymu na povrch elektrody v matici obsahující PSMNP [3].

Tenké kovové filmy jsou velmi perspektivní pro výrobu různých elektronických, optických a mechanických zařízení. Mnohovrstvé struktury kovu a polymeru tvoří husté a rychlé spojení ve vícečipových součástkách. Elektrické vlastnosti tenkých sendvičových struktur kov-izolant-kov (MIM – Metal-Insulator-Metal), jako emise fotonů a záporný diferenciální odpor², se průmyslově využívají k výrobě diod se záporným diferenciálním odporem, světlo emitujících diod (LED) [4]. Jako izolátory v těchto MIM strukturách se používají anorganické nevodice (SiO_2 , BaO) a polymery (např. polyetylén nebo polypropylén) [5].

Atraktivita struktur studovaných v této práci také spočívá v kombinaci tak rozdílných materiálů, jakými bezesporu kovy a polymery jsou. Zatímco kovy tvoří uzavřenou krystalickou strukturu velké hustoty s vysokou kohezí, polymery jsou makromolekulární

¹nanočástice jsou takové, které mají nejméně jeden rozměr v řádu nanometru

²jev, kdy s rostoucím napětím dochází k poklesu protékajícího proudu, u MIM struktur nastává vlivem teplotního narušení vodivostních vláken

látky s otevřenou strukturou, které drží pohromadě díky slabým van der Waallsovým silám [6]. Vazebná energie kovů je o dva řády vyšší než vazebná energie polymerů. Krom toho interakce kovů s polymery je podstatně slabší v porovnání se silnými interakcemi mezi kovy.

Z hlediska aplikace struktur kov/polymer jsou významné otázky adheze kovových vrstev k polymeru, procesy tvorby kovových nanočástic a procesy probíhající na rozhraní kov/polymer včetně difúze, které ovlivňují vlastnosti těchto struktur a jejich dlouhodobou stabilitu.

Struktury kov/polymer jsme charakterizovali několika analytickými metodami. Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) je jedna z metod, která umožňuje stanovit hloubkové profily prvků ve zkoumaných materiálech a sledovat změny těchto profilů při modifikaci materiálu. Pro těžké prvky v lehké matici (např. kov v polymeru) má vysokou citlivost i hloubkové rozlišení. RBS spektrum však může být do značné míry ovlivněno povrchovou morfologií. Z toho důvodu je rozvoj metod pro určování vlivu povrchových vlastností na RBS spektra velice důležitý. Existuje možná kombinace měření RBS spolu s metodou Atomic Force Microscopy (AFM). Metoda AFM je schopna zobrazit morfologii povrchu a určit základní parametry, které povrchovou morfologii popisují. Započtením korekce na drsnost povrchu do vyhodnocení spektra RBS lze korigovat evaluaci hloubkových profilů v povrchové vrstvě [2]. Zahrnout však složitou funkci popisující povrchovou morfologii do vyhodnocení spektra RBS je značně komplikované a sahá za rámec této diplomové práce. V této diplomové práci jsme se zaměřili pouze na porovnání základních parametrů rozdělení drsnosti určených metodou AFM a parametrů drsnosti vyhodnocených softwarem SIMNRA 6.0 [7] ze spekter RBS.

Další možností studia charakteristiky rozhraní kov-polymer je metoda X-Ray induced Photoelectron Spectroscopy (XPS) a Transmission Electron Microscopy (TEM). XPS dodá informaci o změnách chemických vazeb v povrchové vrstvě vlivem postdepozičních úprav. TEM umožňuje vizualizovat kovové částice v polymeru. Plasmatická úprava polymerních substrátů s následnou deposicí kovové vrstvy může výrazně zvýšit přilnavost kovové vrstvy [8].

Tenké kovové vrstvy byly nanášeny v Ústavu inženýrství pevných látek VŠChT v Praze diodovým naprašováním na polymerní folii při pokojové teplotě. Již dříve bylo použito postdepoziční žíhání pro docílení difúze kovových částic do polymeru [9]. Nyní bylo postdepoziční žíhání doprovázené plasmatickou úpravou na Katedře fyziky Přírodovědecké fakulty UJEP v Ústí nad Labem. Pomocí metody RBS byly určeny koncentrační profily a z nich následně difúzní koeficienty kovů v polymerech. Vliv plasmatu na povrchovou morfologii a změny drsnosti byly zkoumány pomocí AFM (KF PřF UJEP). Změny chemických vazeb po plasmatické modifikaci v povrchových vrstvách metalizovaného polymeru byly zkoumány pomocí metody XPS (VŠChT). Struktura rozhraní kov/polymer byla sledována pomocí TEM.

1.2 Cíl práce

1. Studium difúze atomů stříbra a zlata do polyethylentereftalátu (PET), polyetylenů s vysokou hustotou (HDPE) a polyetylenů s nízkou hustotou (LDPE) pomocí analytických metod RBS, AFM, XPS a TEM
2. Studium vlivu drsnosti povrchu na analýzu metodou RBS – srovnání AFM a RBS
3. Studium vlivu plasmatické modifikace na změnu drsnosti povrchu vzorku a na rozhraní kov/polymer

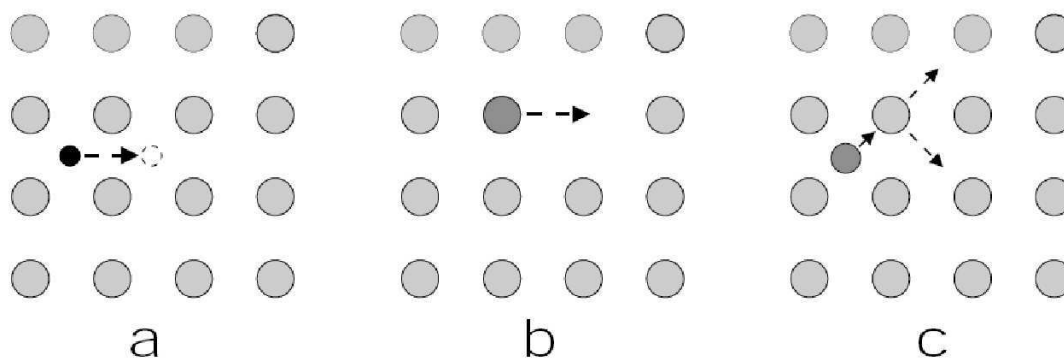
Diplomová práce je rozdělena do 6 kapitol. První kapitolou je tento úvod, v druhé kapitole je stručný přehled problematiky týkající se difúze kovů do polymerů, ve třetí kapitole je souhrn informací o depozici kovů na polymerní substráty a o plasmatické modifikaci. Kapitola 4 je popisem analytických metod. Ve 5. kapitole jsou popsány získané výsledky. Kapitola 6 obsahuje shrnutí výsledků diplomové práce.

Kapitola 2

Difúze kovů do polymerů - přehled problematiky

2.1 Difúzní mechanismy

Difúze částic často zahrnuje několik rozdílných difúzních mechanismů, které závisí na chemických vlastnostech obou látek. Velikost difundujícího atomu, koncentrace defektů v matici, pozice Fermiho hladiny energie (nejvyšší energetická hladina v dovoleném pásu, ve které se ještě vyskytují právě dva elektrony) a krystalická struktura matrice jsou faktory ovlivňující difúzi [2]. Některé difúzní mechanismy jsou zobrazeny na obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Příklad difúzních mechanismů: a) posuvná difúze, b) difúze na volné místo, c) difúze substitucí nebo vyražením [2].

Posuvná difúze (obr. 2.1a), při níž difundující atomy přeskakují z jedné mezery do druhé, probíhá při malé velikosti difundujících atomů. Předpokládá se, že pohybující se atomy narušují okolní matici. Difúze na volné místo (obr. 2.1b) závisí na koncentraci volných míst [2]. Difúze substitucí nebo vyražením (obr. 2.1c) probíhá tehdy, když difundující atom a atom usazený v matici mají přibližně stejnou velikost. Obvyklý tok částic je z vyšší koncentrace do koncentrace nižší, opačný případ nastává pouze v případech, kdy je

do systému přidána nějaká řídicí síla, např. elektrické pole [2].

Difúzi popisujeme 1. Fickovým zákonem [2]

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (2.1)$$

který vyjadřuje vztah mezi tokem F difundující substance na jednotkovou plochu a koncentrací substance C . Konstanta úměrnosti D [cm^2/s] se nazývá difúzní koeficient a x je hloubka difúze.

Závislost difúze na čase a hloubce je zahrnuta v difúzní rovnici [2]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (2.2)$$

pro D nezávislé na koncentraci a hloubce substance se rovnice zjednoduší na vztah [10]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (2.3)$$

Analytické řešení difúzní rovnice můžeme získat pro případ, kdy D nezávisí na koncentraci a čase. Z rovnice (2.3) dostaneme pro případ jednorozměrné difúze z tenké vrstvy s hustotou atomů na jednotkovou plochu M do jednorozměrně nekonečného vzorku rovnici [10]

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right). \quad (2.4)$$

Tato rovnice se nazývá druhým Fickovým zákonem difúze a je základní difúzní rovnicí s konstantním D . V našem případě předpokládáme, že D není funkcí času a koncentrace. Difúze probíhá ze zdroje, kterým je kov na rozhraní substrátu a vrstvy. V případech, kdy je difúzní koeficient funkcí času nebo koncentrace, musíme difúzní rovnici řešit numericky [2].

2.2 Difúze kovů

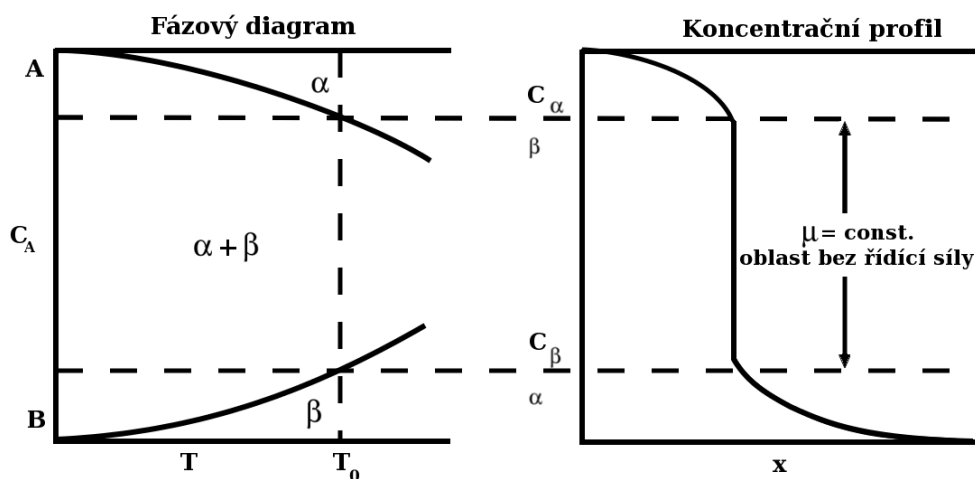
Difúze kovů do polymerů zůstává zatím málo prostudovanou jak experimentálně, tak teoreticky. Proto se věnuje mnoho úsilí pochopení struktury a stability rozhraní kov/polymer, zvláště s cílem zlepšit přilnavost kovové vrstvy a předejít degradaci polymeru. Cílené vytváření granulárních kovových vrstev, popř. nanočástic v dielektriku vede k významné lokální změně dielektrických vlastností, které se mohou uplatnit například v nelineární optice a elektronice [6].

Bylo zjištěno, že struktura a tím i mechanické, chemické a dielektrické vlastnosti rozhraní jsou závislé na stupni vzájemného promísení [6]. A proto je třeba pochopit difúzi kovů do polymerů. První výzkumy ukazují, že difúze silně závisí na chemických reakcích na rozhraní kov-polymer. Chemické procesy na rozhraní určují jeho morfologii. Existuje závislost mezi reaktivitou kovu a difúzní aktivitou [1]. Silně reaktivní kovy (Ti, Cr, Al) vytváří spojitou vrstvu a relativně ostré rozhraní, kdežto středně nebo slabě reaktivní kovy

(Ni, Ag, Cu) difundují do objemu polymeru, a i při vyšších teplotách mají silnou tendenci utvářet shluky (klastry) uvnitř polymeru [1]. Difúzi kovu do polymeru také silně ovlivňuje rychlost nanášení. Malá rychlost, kdy se rozptýlí velká část jednotlivých atomů po povrchu výrazně zvyšuje difúzi do objemu polymeru. Velká depoziční rychlost, kdy se kov shlukuje na povrchu zanechává v objemu polymeru jen stopové množství kovu [1].

Vazebná energie kovů je rámcově o dva řády vyšší než vazebná energie polymerů. Interakce kovů s polymery je podstatně slabší, v porovnání se silnými reakcemi mezi atomy kovů. Odtud plyne silná tendence kovů shlukovat se a jejich, za běžných podmínek, nízká rozpustnost v polymerech. Navzdory tomu, byly zjištěny kovové klastry i v objemu polymeru. Zřejmě existuje nějaká hnací síla difúze kovových klastrů, např. Gibbsova energie¹ kovu je uvnitř polymeru menší než na povrchu [1]. Velmi výrazný rozdíl mezi kovy a polymery se odráží při vzájemné difúzi, která probíhá jinak nežli interdifúze mezi dvěma materiály, které jsou si podobné a vzájemně se rozpouštějí.

Na obrázku 2.2 je materiál A nanesený na materiál B při teplotě T_0 , která umožňuje difúzi. Materiál A se rozpouští v materiálu B a koncentrace A (C_A) roste na hodnotu C_α . C_α je maximální koncentrace A v B. Zároveň se uvolněné částice materiálu B rozpouští v materiálu A, a koncentrace B (C_B) roste na C_β . C_β je maximální koncentrace B v A. K tomuto růstu dochází v důsledku konstantního chemického potenciálu ve směsi $\alpha + \beta$ a proto řídicí síla k vytváření dvoufázového skupenství mizí. V případě, že materiál A je kov a materiál B je polymer [6], bude rozdíl vazebných energií více než dva řády, navíc kovy drží pohromadě silná kovová vazba. Proto je vzájemné promísení kovu a polymeru na rozhraní velmi malé.



Obrázek 2.2: Fázový diagram a hloubkový profil dvou různých materiálů [6].

Je zřejmé, že vytváření klastrů v objemu polymeru je oproti obyčejné difúzi, např. difúzi molekul plynu v polymeru, naprosto rozdílný proces. Průnik kovové částice do poly-

¹energie termodynamického stavu vyjadřující práci potřebnou k dosažení tohoto stavu

meru je energeticky výhodný jen tehdy, když je povrchové napětí γ_M na povrchu polymeru větší než součet mezifázového napětí γ_{MP} při přechodu z povrchu do objemu a podpovrchového napětí γ_P

$$\gamma_M > \gamma_{MP} + \gamma_P \quad (2.5)$$

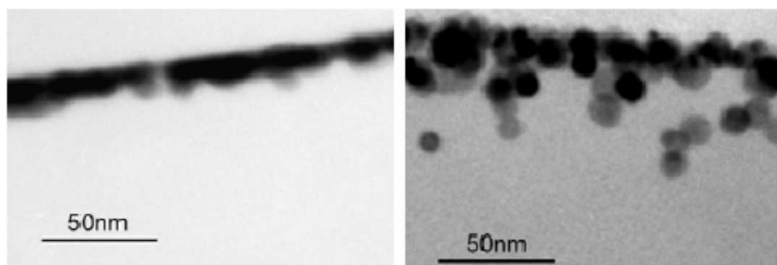
γ_P je obvykle podstatně menší nežli γ_M [1]. Když izolované kovové atomy narážejí na povrch polymeru mohou buď náhodně cestovat po povrchu a nebo difundovat dovnitř. Při setkání kovových atomů se tyto spolu spojí [1]. Nad teplotou skelného přechodu² mohou být klastry usazeny do polymeru. Navíc mohou být i redeponovány zpět do vakua. Čím je vyšší vrstva naneseného kovu, tím častěji naráží atom kovu na kovové klastry, kam se s velkou pravděpodobností naváže. Kondenzační koeficient (poměr dopadajících a usazených částic) se potom blíží k jedné jako u typického nanášení kovu na kov při normální teplotě [1].

K depozici kovu dochází dvěma způsoby. Jedním způsobem je preferované usazování, kdy jsou atomy zachytávány na tzv. preferovaných místech (povrchové defekty). Druhým způsobem je náhodné usazování, kdy se částice formují pomocí nárazů [1]. Oba tyto procesy se vyskytují při pokovování polymerů. Preferované se usazuje např. stříbro [1]. U preferovaného usazování nezávisí kondenzační koeficient na rychlosti nanášení, ale na hustotě povrchových defektů. Jestliže dosáhne hustota klastrů maximální hodnoty, pak se jednotlivé klastry začnou slévat dohromady. Závislost maximální hustoty klastrů na depoziční rychlosti můžeme přibližně popsat vztahem [1]:

$$N_{max} \approx (R/D_S)^{\frac{i}{i+2,5}},$$

kde R je depoziční rychlost, D_S je povrchová difuzivita a i je kritická velikost klastru. Autoři článku [1] užili tohoto vztahu k výpočtům difuzivity Ag a Au v polyimidu a dostaly poměr $D_{SAg}/D_{SAu} = 50$. Velký rozdíl D_S pro tyto kovy je ve srovnání s jejich reaktivitou dost neočekávaný. Pomalejší difúze atomů zlata je přisuzována jejich větší velikosti.

Difúzi kovu do polymeru lze prokázat také např. zobrazením příčných průřezů pomocí metody TEM (obr. 2.3). Jako v případě mědi na polyimidu PMDA-ODA (pyro-

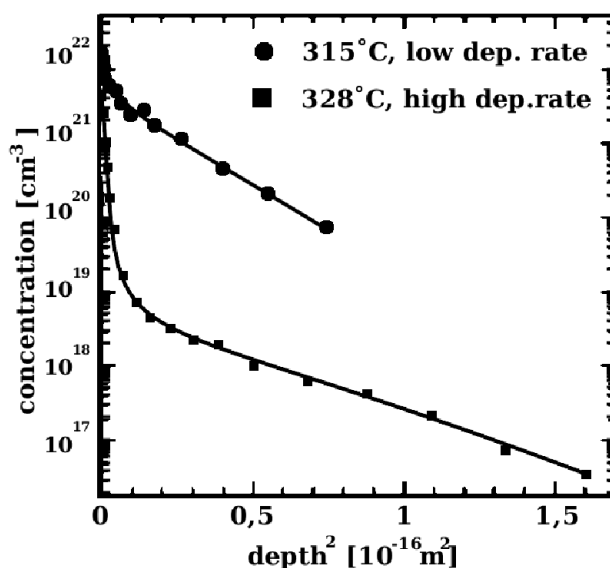


Obrázek 2.3: Difúze mědi na polyimidu PMDA-ODA zobrazená pomocí TEM. Vlevo: měď nanesená při pokojové teplotě a následně žíhaná při 350 °C. Vpravo: měď deponovaná při 350 °C [1].

²teplota, při které se amorfnní polymer stává měkkým a amorfnní část se stává pohyblivou

mellitic dianhydride-oxydianiline) [1]. V této studii pozoroval LeGous shlukování klastrů mědi ve značné hloubce pod povrchem polymeru po depozici kovu při vyšších teplotách a nízkých depozičních rychlostech. Difúze nebyla pozorována ani při vyšších depozičních rychlostech ani nižších teplotách. Po depozici při pokojové teplotě a pozdějším žíhání byl obsah kovu v objemu malý.

Druhý Fickův zákon difúze (rov. 2.4) umožňuje určit difúzní koeficient (D). Vyneseme-li logaritmus koncentrace $\ln c(x)$ v závislosti na kvadrátu hloubky x^2 (obr.2.4). Směrnice přímky v grafu je $1/4Dt$, kde t je difúzní čas.



Obrázek 2.4: Závislost logaritmus koncentrace na kvadrátu hloubky pro určování difúzního koeficientu. Lineární část profilu odpovídá difúzi [1].

Vysoká depoziční rychlost podstatně snižuje difúzi (obr. 2.4) [1]. Pro vyšší depoziční rychlosti než 10 *monovrstev/min* difunduje do objemu polymeru velmi málo kovových částic i za zvýšené teploty [6]. Pro reaktivní kovy jako Cr a Ti se, po depozici a vytvoření silných vazeb na polymerních řetězcích, zdá být difúze zcela zablokovaná. Rozhraní mezi reaktivními kovy a polymery je ostré, tepelně stabilní a bez jakýchkoli známek vzájemného promísení. Tyto kovy vytvářejí bariéru pro další difúzi [1]. Ušlechtilé kovy navzdory své nízké rozpustnosti difundují do polymeru během nanášení při nízké depoziční rychlosti a zvýšené teplotě. Nevýrazná difúze byla pozorována ze spojitých tenkých vrstev nebo velkých klastrů při následném žíhání [6].

Kapitola 3

Příprava a modifikace struktur kov/polymer

3.1 Použité polymerní substráty

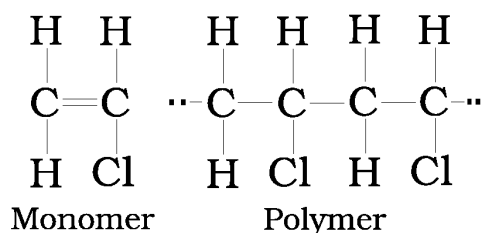
3.1.1 Vlastnosti polymerů

Slovo polymer pochází z řečtiny. „Poly“ znamená mnoho a „mer“ je zkráceno z merous, značící část. Polymery jsou organické materiály charakterizované dlouhými molekulami, které jsou složeny z mnoha jednotek zvaných monomery. Všechny atomy v molekule jsou vázány kovalentní vazbou jeden k druhému, zatímco Van der Waallsova vazba váže jednotlivé polymerní řetězce [11]. Škrob, celulóza a proteiny jsou přírodní polymery. Nylon a polyethylen jsou syntetické polymery. V organické chemii jsou polymery definované jako velké molekuly tvořené více než pěti identickými monomery. Plasty jsou charakteristické nízkou hustotou, dobrou tvárností, schopností chránit před korozi [11].

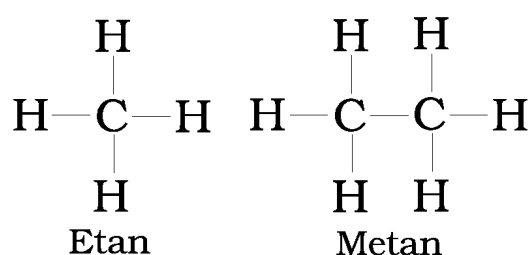
Polymery jsou vyráběny pomocí polymerizace¹ (obr. 3.1). Satureované polymery jsou takové, kdy do molekuly již nemůžeme přidat další atomy. Jestliže molekula nemá maximální množství atomů pak ji nazýváme nesatureovanou [11]. Nesatureované molekuly jsou zajímavé právě polymerizací, kdy se monomery formují do molekul, jako na obrázku 3.1. Velké molekuly jsou tvořeny opakováním jednotek monomerů. Často se používají aktivátory nebo katalyzátory k řízení polymerizaci. Velikost průmyslově vyráběných polymerních řetězců bývá od 75 do 750 jednotek [11]. Molekulární struktura polymerů bývá často založena na parafínové uhlovodíkové skupině, kde uhlík a vodík jsou zastoupeny v relativním poměru C_nH_{2n+2} jako na obrázku 3.2. Vodík může být nahrazen chlorem, fluorem, popř. benzeny. Uhlík může být nahrazen kyslíkem, křemíkem, sírou nebo dusíkem [11].

Většina polymerů je semikrystalická, tj. směs malých krystalků a amorfní matrice. Krystalické materiály obsahují větší množství uspořádaných řetězců, zatímco amorfní polymery se skládají z nedlouhých spletitých řetězců. Existuje několik polymerů úplně amorfních,

¹proces tvorby makromolekul z molekul menších



Obrázek 3.1: Stavba polymeru. Vlevo monomer, stavební jednotka polymeru. Vpravo polymer složený ze dvou monomerů [11].



Obrázek 3.2: Struktura metanu a etanu [11].

ale většina polymerů je složena z části krystalické i amorfní [11].

Při teplotě nižší než je teplota skelného přechodu (T_g) je polymer tvrdší a křehčí. Skelný přechod je jev nastávající u amorfních polymerů, kdy se polymer stává měkkým a amorfní část polymeru se stává pohyblivou. Při teplotě tání (T_m) se rozpadají krystalové řetězce a vzniká neuspořádaná tekutina. Také krystalické polymery obsahují menší část, která je amorfní a tvoří 40 – 70 % objemu podle typu polymeru. Většina polymerů prochází jak skelným přechodem, tak táním a většina jejich vlastností se odvíjí od teploty prostředí [11].

Plasty

Plasty jsou velkou skupinou polymerů s vlastnostmi mezi elastomery² a vlákny s plastickými vlastnostmi. Plasty jsou materiály, které jsou při daných podmínkách dobře tvárné, oproti elastomerům mají větší tuhost a postrádají návratovou elasticitu. Některé plasty, jako nylon nebo celulosové acetáty, se formují do vláken. Jiné se již při pokojové teplotě chovají jako kapaliny. V některých plastech se mezi dlouhými molekulami vytváří kovalentní vazba. Tyto plasty nazýváme teplem tvrditelné, protože jejich tvrdost roste s teplotou. Tyto plasty jsou velice mechanicky a chemicky odolné, jsou velmi pevné a tužší než termoplasty³, ale jsou méně poddajné a křehčí. Typické příklady jsou polyestery, alkydy, epoxidy, fenoly a uretany [11].

² makromolekulová látka vykazující při normální teplotě velkou pružnost, např. kaučuk

³ plast, který účinkem tepla opakovaně přechází do plastického tvaru a ochlazením tuhne

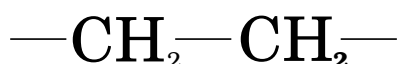
Termoplasty jsou tvrdší při nižších teplotách a měknou při teplotách vyšších. Změkčování a ztvrdnutí může být dosaženo bez změny chemické struktury. Termoplasty mají slabou vazbu mezi molekulami, která dále slábne se zvyšující se teplotou a zpevňuje se s teplotou klesající [11]. Nemají definovanou teplotu tání, ale rozsah teplot, kdy tají. Jestliže plasty ochladíme pod teplotu skelného přechodu, stávají se opět tvrdšími a křehčími. Termoplasty jsou například polyamidy, polyetylen a polystyreny.

Vlastnosti plastů jsou nízká hmotnost, odolnost proti korozi, velký elektrický odpor, špatná tepelná vodivost, různorodé optické vlastnosti, tvárnost, možnost povrchových úprav a nízká výrobní cena [11].

3.1.2 Použité polymerní substráty

LDPE - polyetylén s nízkou hustotou, HDPE - polyetylén s vysokou hustotou

Polyetyleny jsou semikrystalické materiály s vysokou tvárností a ohebností a nízkou pevností. LDPE je měkčí, tvárnější a pevnější než HDPE [11].



Obrázek 3.3: Stavba PE

Základní vlastnosti LDPE [12]

- teplota tání $\approx 105 - 118^\circ\text{C}$
- teplota skelného přechodu $\approx -40^\circ\text{C}$
- hustota $\approx 0,915 - 0,92\text{ g/cm}^3$
- krystalinita $\approx 60\%$
- měrný odpor $> 10^{15}\ \Omega\text{ m}$
- dielektrická pevnost $\approx 30 - 40\text{ kV/mm}$
- relativní elektrická permitivita $\approx 2,3$

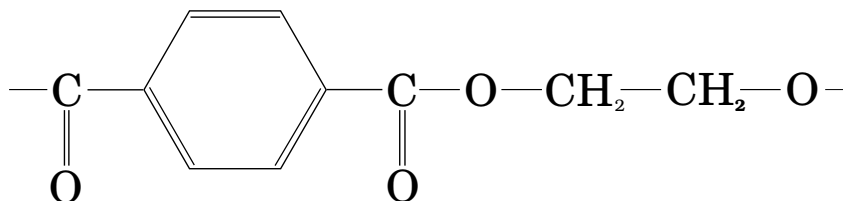
Základní vlastnosti HDPE [12]

- teplota tání $\approx 126 - 135^\circ\text{C}$
- teplota skelného přechodu $\approx -110^\circ\text{C}$
- hustota $\approx 0,94 - 0,97\text{ g/cm}^3$
- krystalinita $\approx 95\%$
- měrný odpor $> 10^{15}\ \Omega\text{ m}$
- dielektrická pevnost $\approx 30 - 40\text{ kV/mm}$
- relativní elektrická permitivita $\approx 2,4$

PET - Polyetylén tereftalát

PET má dobré bariérové vlastnosti proti kyslíku a CO_2 . Má dobrou odolnost vůči minerálním olejům, rozpouštědlům a kyselinám. Používá se na lahve na minerální vody, v elektronice

a optoelektronice (viz úvod). Dále na potravinové obaly, kazety nebo termooblečení (fleece⁴). PET existuje jak v semikrystalické tak v amorfnní formě. Semikrystalický PET je pevný a tvrdý. Amorfnní má lepší zpracovatelnost [12].



Obrázek 3.4: Stavba PET

Základní vlastnosti PET [12]

- teplota tání $\approx 250 - 260 \text{ }^\circ\text{C}$
- teplota skelného přechodu $\approx 98 \text{ }^\circ\text{C}$
- hustota $\approx 1,33 - 1,35 \text{ g/cm}^3$
- měrný odpor $> 10^{13} \text{ } \Omega \text{ m}$
- dielektrická pevnost $\approx 42 \text{ kV/mm}$
- relativní elektrická permitivita $\approx 3,4 - 3,6$

3.1.3 Vlastnosti kovů

Ag - stříbro

Stříbro je lesklý slabě reaktivní kov s velkou tepelnou a elektrickou vodivostí. Nerozpouští se v neoxidujících kyselinách a zředěné kyselině sírové. Odolává působení roztoků alkalických hydroxidů. Je rozpustný v kyselině dusičné a v roztocích kyanidu za přítomnosti kyslíku [13]. Používá se na elektrické kontakty, spoje v polovodičových zařízeních, baterie, optická a tepelná zrcadla, jako příměs do fotografických emulzí a nebo jako anti-bakteriální činidlo v lékařství [12].

- protonové číslo ≈ 47
- relativní atomová hmotnost $\approx 107,87u$
- hustota $\approx 10,5 \text{ g cm}^{-3}$

⁴jemná, hebká, měkká tkanina užívaná na svrchní teplé ošacení

- teplota tání $\approx 962\text{ }^{\circ}\text{C}$
- teplota varu $\approx 2162\text{ }^{\circ}\text{C}$
- měrný odpor $\approx 0,152\text{ }\mu\Omega\text{ m}$

Au - zlato

Zlato je měkký málo reaktivní kov, odolný vůči hydroxidům i kyselinám. Rozpouští se pouze v lučavce královské (směs kyseliny chlorovodíkové a dusičné v poměru 3:1) a v roztocích kyanidů za přítomnosti kyslíku. Nejčastější slitina zlata je se stříbrem [13]. Využívá se na elektrické kontakty, vodivé cesty v polovodičových zařízeních, chemicky odolné materiály, tenkovrstvá optická a tepelná zrcadla. Zlaté nanočástice implantované do polymeru se používají v mikroelektronice a optoelektronice [12].

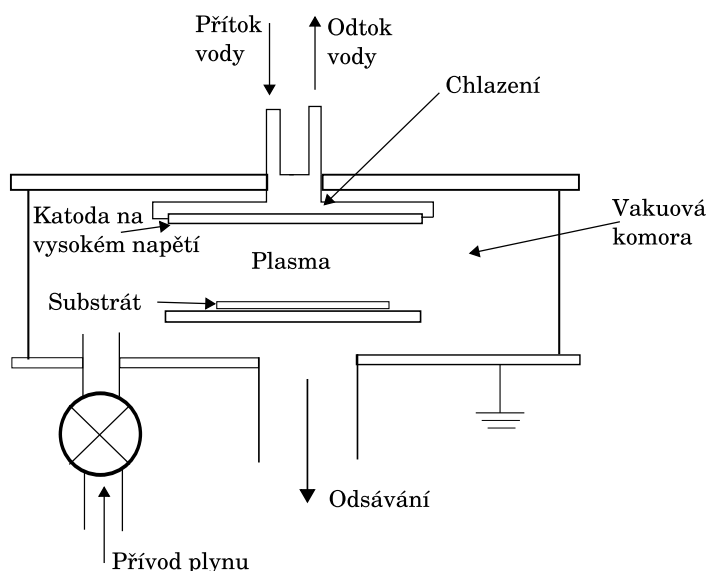
- protonové číslo ≈ 79
- relativní atomová hmotnost $\approx 196,97u$
- hustota $\approx 19,3\text{ g cm}^{-3}$
- teplota tání $\approx 1063\text{ }^{\circ}\text{C}$
- teplota varu $\approx 2856\text{ }^{\circ}\text{C}$
- měrný odpor $\approx 0,022\text{ }\mu\Omega\text{ m}$

3.2 Depozice - naprašování kovů

Bombardujeme-li materiál ionty, atomy nebo molekulami, dochází k mnoha jevům v závislosti na energii dopadajících částic. Pokud bude kinetická energie dopadající částice převyšovat vazebnou energii atomů v materiálu, bude tato vyrážet atomy z atomové mřížky. Takto uvolněné atomy interagují s elektrony a vzniká plasma unášené od terče k substrátu elektrostatickým polem [14].

Při diodovém naprašování bývá rozprašovaný terč situován jako katoda a substrát pro růst vrstvy jako anoda (obr. 3.5). Blízko u katody se generuje plasma které z ní rozprašuje atomy materiálu. Rozprašené atomy jsou ionizovány (sekundárními elektrony, plasmatem, iontovým nebo elektronovým svazkem) a urychlovány směrem k anodě (substrátu). Diodové naprašování se používá k nanášení elektricky vodivých materiálů [15]. Výhodou diodového naprašování je rovnoměrnost rozložení plasmatu kolem katody a z toho plynoucí příprava homogenní vrstvy. Povrch substrátu nemusí být nutně dokonale hladký, ale může obsahovat nerovnosti a mechanické vady. Problém může nastat pouze v případě velikých nerovností,

kde je kolem hrotů větší intenzita elektrického pole a do tohoto místa budou ionty urychlovány s větší pravděpodobností. Tento neduh můžeme částečně eliminovat větší plochou terče katody [15].



Obrázek 3.5: Schéma naprašovací komory [16]

Naprašovací systém má mnoho variant závislých na aplikaci. Nejjednodušší jsou dvě paralelní ploché elektrody (obr. 3.5). Tento systém hraje velkou roli ve vývoji naprašovacích technologií už více než dvacet let. Substrát v planárním diodovém systému je v kontaktu s plasmatem. Pracovní tlak se pohybuje mezi 2 - 10 Pa a příslušná hustota iontového proudu je okolo 1 mA/cm² [16].

Nejvýznamnější průmyslové aplikace naprašování jsou:

1. mikroelektronika (vodivé, polovodivé i nevodivé prvky)
2. magnetická i optická záznamová média
3. LCD⁵ - vodivé i nevodivé vrstvy, reflexní plocha
4. optické přístroje, stavební sklo, sluneční články (reflexní vrstvy, filtry)
5. povlakované nástroje, kluzné díly
6. implantáty, chirurgické nástroje

Naše vzorky byly připraveny nanesením tenké vrstvy stříbra a zlata na PET, HDPE a LDPE pomocí diodového naprašování v zařízení BAL-TEC SCD 050. Nanášení bylo provedeno při pokojové teplotě za tlaku 4 Pa. Elektrodová vzdálenost byla 50 mm a iontový proud

⁵Liquid Crystal Display, displej z tekutých krystalů

20 mA. Depoziční čas⁶ byl asi 65 s. Tloušťka vrstvy byla určena z času depozice a depoziční rychlosti na 14 nm u zlata a 10 nm u stříbra. Tloušťku vrstvy by bylo možné určit i metodou RBS, ale za předpokladu, že bychom znali přesnou hustotu nanesené vrstvy⁷. Hustota námi nanesených vrstev se však liší od hustoty čistého kovu v důsledku procesů jako oxidace a redepozice polymeru.

3.3 Plasmatická modifikace

Plasmatický výboj se používá k aktivaci povrchu⁸. Plasma může za určitých podmínek degradovat povrch vzorku (zvláště existuje-li potenciálový rozdíl mezi vzorkem a použitým plasmatem a vedoucí k iontovému bombardu). Polymery s nestabilním povrchem, jako třeba polypropylen, který má skelný přechod při pokojové teplotě, degradují podstatně rychleji.

Povrch je chemicky aktivován jen po určitý omezený čas po modifikaci. Jednou z povrchových úprav je plasmatická modifikace inertním nebo reaktivním plynem. Jako hlavní plyny jsou používány kyslík, argon a dusík. V základním experimentálním nastavení se používá substrát jako jedna elektroda a mezi ní a paralelní elektrodou je vybuzen rf výboj [15].

Povrchová modifikace plasmatem má široké průmyslové uplatnění. Je rychlou a efektivní metodou pro zvyšování přilnavosti a pro aktivaci povrchu polymeru. Tato kombinace žádaných vlastností předurčuje plasmatickou modifikaci ke komerčnímu užití v biotechnologickém, automobilovém, leteckém, potravinářském a elektronickém průmyslu [18].

Ozařování obecně, např. laserem, ionty a elektrony z plasmatu, UV γ a rentgenovým zářením, vede k degradaci polymerních řetězců, štěpení chemických vazeb, tvorbě volných radikálů a uvolňování plynů z upravovaných produktů. Následují chemické reakce a vznikají stabilní lehčí produkty, velké, zasítované eventuálně oxidované struktury [19]. Ozařování nepolárních polymerů vede k tvorbě polárních skupin na povrchu polymeru a zvyšuje tak smáčivost a přilnavost pro anorganické materiály (např. kovy) nebo biologicky aktivní komponenty. Plasmatická modifikace je výhodná z několika následujících důvodů [19]:

1. je ovlivněna jen tenká povrchová vrstva polymeru a zbytek polymeru si zachovává své mechanické vlastnosti
2. vlastnosti modifikované vrstvy mohou být ovlivněny změnou okolních parametrů plasmatu
3. může být dosaženo velké příčné homogenity modifikovaného povrchu

Plasmatickou modifikaci může ovlivnit široké spektrum parametrů experimentu jako tok a tlak plynu, teplota substrátu, reakční geometrie nebo výkon výboje [19].

⁶čas pro nanesení cca 10 nm [17]

⁷RBS umí určit tloušťku vrstvy v at/cm^2 , pro přepočet na nm je třeba znát hustotu zkoumaného materiálu

⁸zvýšení chemické reaktivity povrchu

Plasmatická modifikace námi připravených struktur (metalizovaných polymerů) byla prováděna v systému pro plasmatickou oxidaci povrchů tenkých vrstev. Systém se skládá ze dvou nerezových komor, které jsou oddělené ventilem. Pracovní plyn je kontinuálně dopravován do systému výbojovou trubicí v průtokovém režimu. Plasma se vytváří v křemenné trubicí a je unášeno prouděním plynu do objemu komory, kde dochází k interakci s povrchem vzorku. Na trubicí je instalována prstencová elektroda a kapacitní vazbou proti konstrukci komory, která je na zemním potenciálu, je v křemenné trubicí generován RF⁹ (13,86 MHz) výboj [20].

Plasmatická modifikace probíhala za zvýšené teploty substrátu ve vakuové komoře. K plasmatické modifikaci bylo použito vysokofrekvenční plasma buzené v Ar a ve směsi Ar + O₂ (13,56 MHz, směs 53 % Ar + 47 % O₂). Tok plynu odpovídal tlaku v komoře v rozmezí 50 - 100 Pa, ve kterém hoří plasmatický výboj při výkonu 35 W. Vzorek byl při plasmatické modifikaci na plovoucím potenciálu. Čas modifikace byl 10 a 20 min. V komoře byl používán in-situ ohřev substrátu fólie na teplotu v rozmezí 35 °C až 160 °C pomocí 20 W křemenné lampy umístěné v nerezovém reflektoru. Teploty byly určovány kontaktně pomocí termočlánku Pt100 a pomocí teploměrné pásky. Přehled použitých post-depozičních podmínek modifikace je uveden v tabulce 3.1. V prvním sloupci je materiál polymerního substrátu (fólie). V druhém sloupci je typ naprášeného kovu. V dalších sloupcích jsou uvedeny: použitý pracovní plyn pro výboj v plasmatu, doba modifikace, teplota substrátu a výkon plasmatu.

⁹Radio Frequency, část elektromagnetického spektra, které může být generováno střídavým elektrickým polem za pomoci antény

Polymer	Kov	Typ pracovního plynu	Čas [min]	Teplota substrátu [°C]	Výkon plasmatu [W]
PET	Ag	Referenční	vzorek	bez úpravy	
PET	Ag	Ar + O ₂	10	90	35
PET	Ag	Ar + O ₂	20	90	35
PET	Ag	Ar	20	90	35
PET	Ag	Ar	20	120	35
PET	Ag	Ar	20	160	35
PET	Au	Referenční	vzorek	bez úpravy	
PET	Au	Ar + O ₂	20	90	35
PET	Au	Ar	20	90	35
PET	Au	Ar	20	120	35
PET	Au	Ar	20	160	35
LDPE	Ag	Referenční	vzorek	bez úpravy	
LDPE	Ag	Ar	20	55	10
LDPE	Ag	Ar	20	65	20
LDPE	Ag	Ar	20	95	10
HDPE	Ag	Referenční	vzorek	bez úpravy	
HDPE	Ag	Ar	20	55	10
HDPE	Ag	Ar	20	65	20
HDPE	Ag	Ar	20	95	10

Tabulka 3.1: Přehled deponovaných vrstev a jejich postdepozíčních úprav

Kapitola 4

Analytické metody

4.1 RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)

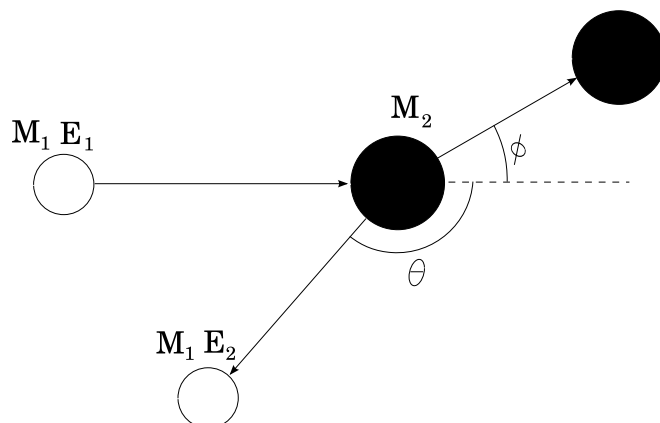
Metoda RBS (Rutherfordova spektrometrie zpětně rozptýlených iontů) se používá k nede-
struktivní hloubkové analýze tenkých vrstev. RBS je založena na pružném rozptylu nabitých
částic (protony, alfa) na atomových jádrech ve vzorku. Vzorek je bombardován lehkými ionty
(v našem experimentu He^+ ionty $2,74 \text{ MeV}$) a ty jsou ve velkém úhlu rozptylovány. S její
pomocí lze zkoumat hloubkové profily prvků. Detekční limit této metody je 10^{12} at/cm^2
podle typu matrice. Rozptýlené částice registrujeme polovodičovými detektory s povrcho-
vou bariérou Si (Au). Čím nižší je hmotnost rozptylujícího jádra, tím vyšší je předaná energie
při elastické srážce. Hmotnostní rozlišení této metody je dáno energetickým rozlišením de-
tektoru, energií a hmotností projektilu a atomu vzorku. Typické hloubkové rozlišení pro
 He^+ ionty je 10 nm , pro větší vzdálenosti od povrchu se hloubkové rozlišení vlivem více-
násobných rozptylů zhoršuje. RBS může detekovat všechny atomy s hmotností větší, než-li
hmotnost svazkového atomu. Výhodou této metody je schopnost detekce podpovrchového
složení bez narušení vzorku. Kvalitativní a kvantitativní povrchová analýza je prováděna
vyhodnocením energetického spektra zpětně odražených iontů. Brzdné schopnosti iontů¹
v materiálu umožňují stanovit hloubkovou koncentraci prvků. Analýza námi naměřených
spekter RBS byla provedena pomocí výpočetního programu GISA 3.99 [21].

Na obrázku 4.1 je schématicky zobrazena kolize částice o hmotnosti M_1 a energii E_1
s částicí hmotnosti M_2 , která je před rozptylem v klidu. Nalétávající částice mění vlivem
coulombických sil svou energii a odchyluje se ze své dráhy, přičemž předá část své energie
jádro rozptylového atomu. Energie rozptýlené částice je dána vztahem [22]:

$$E_2 = K \cdot E_1 = \left(\frac{M_1 \cdot \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \cdot \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \cdot E_1, \quad (4.1)$$

kde θ je úhel rozptylu a K je kinematický faktor. Ze známých hodnot veličin M_1 , θ , E_1
a ze změřené hodnoty E_2 určujeme ze spektra energií odražených částic hmotnostní složení

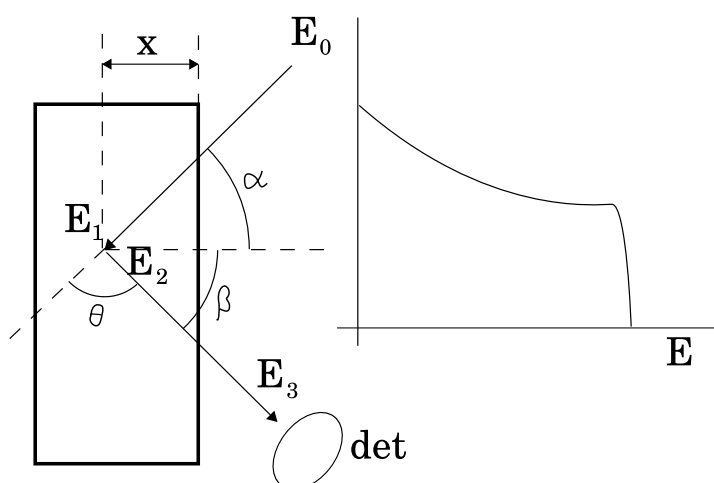
¹ztráty energie iontů vlivem elektrostatické interakce s elektronovým obalem atomů látky



Obrázek 4.1: Schéma pružného rozptylu částice o hmotnosti M_1 (projektil) na částici o hmotnosti $M_2 > M_1$ (rozptylové jádro).

vzorku. Rovnice 4.1 však platí pouze pro atomy na povrchu vzorku. Částice, které proniknou do hloubky vzorku ztratí energii, která je vyjádřena energetickými brzdnými ztrátami (viz dále). Energetické ztráty, jsou charakterizovány tzv. lineární brzdou schopností, definovanou jako úbytek energie na jednotku dráhy částice. Lineární brzdá schopnost závisí na typu projektilu a matici vzorku. Blízko povrchu můžeme použít tzv. povrchovou aproximaci, kdy zanedbáváme vliv energie projektilu na lineární brzdou schopnost.

Na obrázku 4.2 je zobrazen rozptyl na terčovém jádře v hloubce x . Svazek dopadá na vzorek pod vstupním úhlem α a vychází ze vzorku do detektoru pod úhlem β . Úhly α a β jsou brány vzhledem k normále povrchu vzorku. Úhel θ se nazývá rozptylový úhel. Naše geometrické uspořádání je následující $\alpha = 75^\circ$, $\beta = -65^\circ$ a $\theta = 170^\circ$. Projektil tedy ztrácí energii



Obrázek 4.2: Rozptyl projektilu na částici v hloubce x [24].

při cestě k rozptylovému centru, rozptylem a při cestě ven. Výsledná energie částice je pak popsána následujícím vztahem

$$E_3 = KE_0 - x \cdot \left[K \frac{dE}{dx}(E_0) \frac{1}{\cos \alpha} + \frac{dE}{dx}(KE_1) \frac{1}{\cos \beta} \right]. \quad (4.2)$$

dE/dx je lineární brzdná schopnost částice, E_1 je energie projektilu těsně před rozptylem² a výraz v lomených závorkách se nazývá faktor energetických ztrát. Semiempirické hodnoty brzdného účinného průřezu $\epsilon = (1/N)dE/dx$ jsou tabelovány pro určité materiály a dopadající částice. Brzdný účinný průřez pro kompozitní materiály se počítá pomocí Braggova pravidla $\epsilon^{AmBn} = m\epsilon^A + n\epsilon^B$, kde ϵ^A a ϵ^B , jsou brzdné účinné průřezy pro jednotlivé prvky a m, n jsou poměrná zastoupení [25]. Při pohybu He^+ iontu pevnou látkou je energetická ztráta mezi 30 až 60 eV/Å [23].

Kinematická kolize a účinný průřez jsou nezávislé na chemických vazbách a proto měření zpětného rozptylu není citlivé na elektronovou konfiguraci nebo chemické vazby ve vzorku. Hmotnostní rozlišení metody RBS je dáno rozlišitelností energetických signálů pro jednotlivé prvky. Plošnou hustotu³, v at/cm^2 daného prvku můžeme určit z výšky a plochy signálu pomocí vztahu [24]

$$(Nt)_i = \frac{A_i \cdot \cos \theta_1}{Q \cdot \Omega \cdot \sigma_i(E, \theta)}, \quad (4.3)$$

kde N_i je atomová hustota⁴ i -tého prvku ve vzorku a t je tloušťka vrstvy, ve které se prvek nachází. Ω je prostorový úhel detektoru, A_i je plocha píky, Q je množství dopadajících iontů, θ_1 je rozptylový úhel a σ_i je účinný průřez. Příslušný atom identifikujeme (tedy jeho hmotnost) z energie odražené částice (viz. vztahy 4.1, 4.2).

Pro Rutherfordovský rozptyl můžeme účinný průřez⁵ $\sigma_i(E, \theta)$ vypočítat jako [24]:

$$\sigma_R(E, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \cdot \frac{4 [M_2 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}]^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}. \quad (4.4)$$

Schéma zpětného rozptylu iontů je na obrázku 4.3. Počet rozptýlených částic je dán vztahem [23]

$$Q_D = \sigma(\theta) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_s,$$

kde Q je počet dopadajících částic ve svazku, N_s je plošná hustota terče.

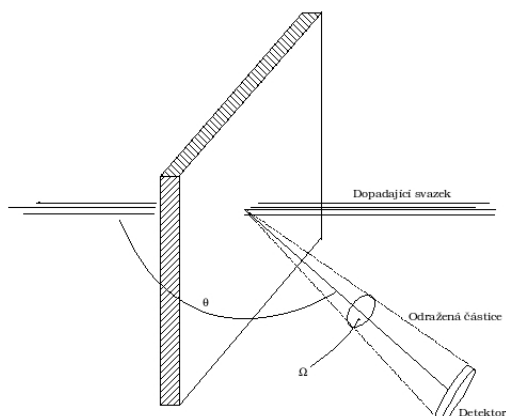
K určení energetických ztrát potřebujeme znát hloubkový rozdíl Δx a energetickou ztrátu v této hloubce ΔE . Hustota ρ nebo atomová hustota N jsou často kombinovány se vzdáleností Δx ($\rho \Delta x$ nebo $N \Delta x$) k vyjádření množství materiálu nebo počtu atomů, kterými musí částice projít než se rozptýlí na cílovém atomu.

²vstupní energie po odečtení brzdných ztrát při cestě k rozptylovému jádru $E_1 = E_0 - \frac{dE}{dx}(E_0) \frac{x}{\cos \alpha}$

³počet atomů na jednotkovou plochu

⁴počet atomů na jednotkový objem

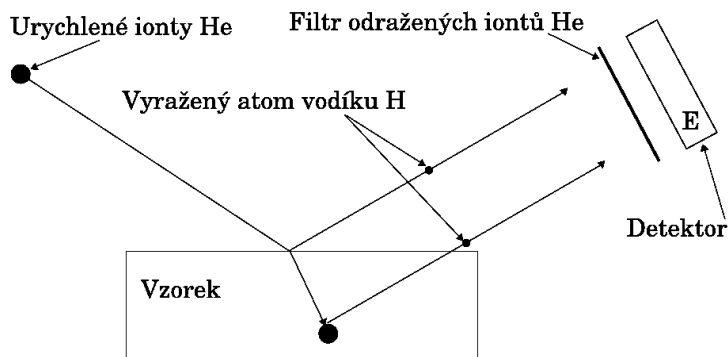
⁵pravděpodobnost rozptylu částice o energii E do daného rozptylového úhlu θ



Obrázek 4.3: Schéma rozptylu RBS [23]

ERDA

Metoda ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) využívá svazky těžších iontů, než jsou atomy zkoumaného materiálu, o energii řádově MeV ke studiu hloubkových profilů lehčích prvků v pevných látkách (v našem případě vodík, deuterium). ERDA může být teoreticky použita pro všechny prvky za předpokladu, že poměr hmotnosti terčového jádra a hmotnosti projektilu $A = M_2/M_1 < 1$. Monoenergetické He^+ ionty dopadají pod malým úhlem (zpravidla $< 15^\circ$ vzhledem k povrchu) na povrch vzorku (obr 4.4). Při jejich elastickém rozptylu dochází k vyražení lehčích částic (v našem případě vodíku) ze vzorku. Tyto vyražené ionty jsou dále registrovány běžným polovodičovým detektorem. Pro He^+ ionty o energii $2 MeV$ a při úhlu rozptylu 10° je maximální energie vodíkových iontů vyražených z povrchu $1,25 MeV$. Ionty vyražené z vrstev pod povrchem bývají, oproti iontům z povrchu vzorku, registrovány s nižší energií. Z tvaru energetického spektra pak lze podobně jako u RBS zjistit hloubkový koncentrační profil vodíku. Potlačení vysokého pozadí způsobeného He^+ ionty odraženými od povrchu vzorku se využívá skutečnosti, že lineární brzdná schopnost pro



Obrázek 4.4: Schéma uspořádání ERDA [25].

He^+ ionty je mnohem vyšší než pro vyražené ionty vodíku (protony). Před detektor stačí umístit tenkou fólii (např. Mylar $12 \mu\text{m}$), kde se odražené He^+ ionty pohlcují [25].

4.2 AFM (Atomic Force Microscopy)

Povrchová topografie a drsnost byly měřeny metodou AFM (Mikroskopie atomárních sil). Všechna AFM měření byla prováděna v bezkontaktním módu (viz. dále) při atmosferickém tlaku a pokojové teplotě na mikroskopu METRIS - 2001A - NC, Burleigh Instruments Inc.

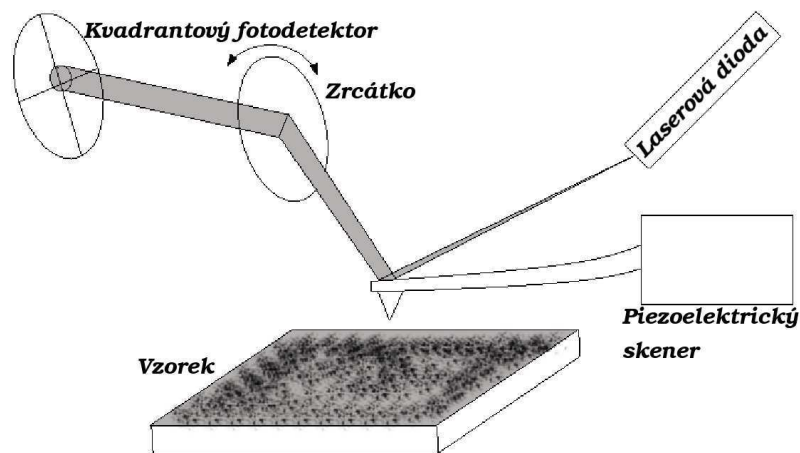
Metoda AFM byla navržena pro povrchovou analýzu s rozlišením nedosažitelným optickou mikroskopií. Při AFM se měřící hrot pohybuje po řádkách v bezprostřední blízkosti ($0,5 - 1,0 \text{ nm}$) nad povrchem vzorku. AFM je vhodná pro práci jak na vodivých tak nevodivých površích. V elektrochemických aplikacích, kde se často pracuje s vodivým povrchem bývala nahrazována STM (rastrovací tunelová mikroskopie) kvůli lepšímu rozlišení [25]. V současnosti jsou však již dostupné hroty pro AFM vyznačující se nízkými hodnotami vrcholových úhlů, vyráběné metodou iontového odprašování nebo uhlíkové hroty tvořené nanovlákný nebo nanotubicemi, omezujícími vlivy elektrických sil. Hroty jsou vyráběny obvykle z křemíku, nitridu křemíku nebo uhlíku [25]. Hrot se pohybuje pomocí atomárních sil mezi atomy povrchu a atomy na vrchlíku hrotu. Pohyb hrotu je registrován pomocí laseru případně pomocí tunelovacího proudu mezi raménkem s hrotem a dalším detektorem. Výhodou AFM je jednoduchost použití. Vzorek nepotřebuje žádnou předchozí úpravu. Měření můžeme provádět v atmosféře a za pokojové teploty [2]. Základní podmínky pro zobrazení detailů v atomárním měřítku jsou:

1. sonda musí být dostatečně malá
2. sonda se musí přiblížit k povrchu na dosah meziatomárních sil
3. řádkování musí být dostatečně jemné, aby bylo možné rozlišit atomární detaily ve směru kolmém k řádkům.

AFM je založena na měření síly působící mezi hrotem a vzorkem. Ostrý hrot je umístěn na konci raménka s velmi malou tuhostí ($\approx 1 \text{ N/m}$), menší než je tuhost meziatomových vazeb. Působící síly deformují raménko a při znalosti tuhosti k_r raménka je velikost síly F dána výchylkou Δz konce raménka podle vztahu $F = k_r \cdot \Delta z$. Při tzv. kontaktním módu působí na hrot repulsivní síla (mezi atomy hrotu a atomy povrchu) a při rastrování jsou tak snímány buď výchylky raménka, nebo se vychylováním vzorku dostavuje konstantní prohnutí raménka a tedy se udržuje konstantní síla mezi hrotem a vzorkem. Mikroskop může pracovat buď v kontaktním módu (repulsivní síly řádu $10^{-8} - 10^{-9} \text{ N}$), nebo v módu přitažlivých sil, kdy je měřeno působení malých Van der Waallsových sil (10^{-11} N), magnetických nebo elektrostatických sil [25].

Existuje několik technik měření malých výchylek raménka. Nejjednodušší a současně nejběžnější metodou je tzv. detekce laserovou diodou (páková). Kdy světlo z laserové diody

vytváří skvrnu na konci raménka a od něj se světlo odráží. Odražené světlo dopadá na detektor, zpravidla rozdělený na čtyři světlocitlivé části, viz. obr. 4.5, který umožňuje detekovat pohyb skvrny jak ve vertikálním tak i horizontálním směru [26].



Obrázek 4.5: Princip měření výchylky raménka AFM pomocí laserového svazku [26].

Kontaktní (odpudivý) mód (contact-mode)

V kontaktním režimu udržuje AFM hrot jemný „mechanický kontakt“ se vzorkem. Kontaktní síly způsobují během skenování výchylky raménka, které korespondují se změnami topografie povrchu vzorku. Hrot mikroskopu pracujícího v kontaktním módu se pohybuje ve vzdálenosti od vzorku, kde se vzájemně ruší přitažlivá van der Waallsova síla se silou elektrostatickou mezi elektrony, což je několik desetin nanometru [26]. Kromě odpudivé síly vznikají v průběhu kontaktního režimu AFM další dvě síly: síla kapilární (vlivem povrchového napětí), uplatňující se v tenkých vrstvách kapaliny a síla vytvářející se v raménku samotném. Velikost výsledné síly hrotu na vzorek kolísá od 10^{-8} N do obvyklejších operačních mezí 10^{-7} až 10^{-6} N. Kontaktní režim lze provozovat ve dvou modifikacích [26]:

1. s **konstantní výškou**, při němž je udržována určená hodnota výšky z_0 a měří se výchylky raménka
2. s **konstantní silou**, kdy se udržuje konstantní ohnutí raménka a posunuje se vzorkem ve směru osy z

Mód přitažlivých sil (non-contact mode)

AFM pracující s větší vzdáleností raménka od povrchu může měřit přitažlivé síly mezi hrotem a povrchem. V typickém uspořádání je pružné raménko rozkmitáváno piezoelementem

na rezonanční frekvenci (typicky 50 kHz). Při přiblížení k povrchu se vlivem změny přitažlivých sil mění tuhost vazby raménka k povrchu a tím i jeho rezonanční frekvence. Tato změna je detekována a využita ve zpětné vazbě. Rozlišení AFM v tomto modu je několik nanometrů jak v laterálním tak vertikálním směru [25].

4.2.1 Parametry povrchové drsnosti získané pomocí AFM

Povrchy materiálů mají různou morfologii. Pro jejich popis používá metoda AFM několik základních statistických veličin, které budou v následujícím textu zdefinovány.

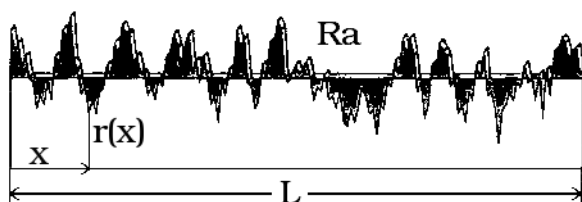
R_a (Střední aritmetická úchylka profilu)

Střední aritmetická úchylka profilu je aritmetický průměr z absolutních hodnot rozdílů mezi povrchem vzorku a referenční hladinou (obr. 4.6) v rozsahu základní délky [27]. Matematicky je to plocha mezi povrchem a referenční hladinou, vztažená na jednotkovou délku vzorku nebo také integrál z absolutních hodnot výšky povrchu dělené délkou vzorku [28]. Zvýšení hodnoty R_a značí na reálném vzorku nárůst zvrásnění. R_a je definováno vztahem [27]:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^l |r(x)| dx \quad (4.5)$$

Pro naměřené jednotlivé hodnoty výšky r_n , přechází integrální vyjádření na sumu [27]

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |r_n| \quad (4.6)$$



Obrázek 4.6: Střední aritmetická úchylka profilu (R_a) jako integrál absolutních hodnot výšek povrchu (tmavá plocha) [27].

R_q (odchylka)

Existují různé povrchy se shodným R_a (obr. 4.7), proto jsou zavedeny další parametry jako R_q . R_q se počítá jako integrál z kvadrátu výšek povrchu a vyjadřuje stupeň zvrásnění povrchu. Bývá nejpoužívanějším parametrem při popisu morfologie povrchu. Je ekvivalentní

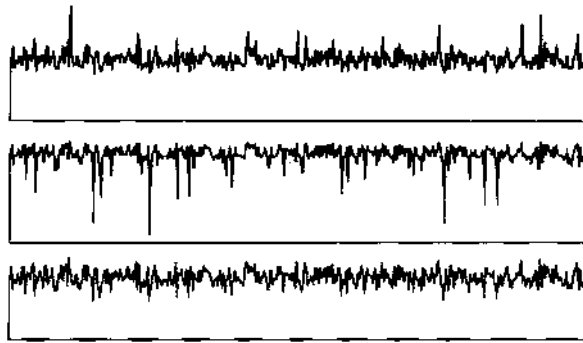
se statistickou standardní odchylkou. R_q je definováno následujícím vztahem [27]:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^l r^2(x) dx} \quad (4.7)$$

nebo pro diskrétní hodnoty [27]

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N r_n^2} \quad (4.8)$$

Pro povrch, který se dá aproximovat pomocí harmonické funkce, je R_q přímo úměrná R_a [28].



Obrázek 4.7: Příklady vzorků s různými povrchy a shodným R_a [27]

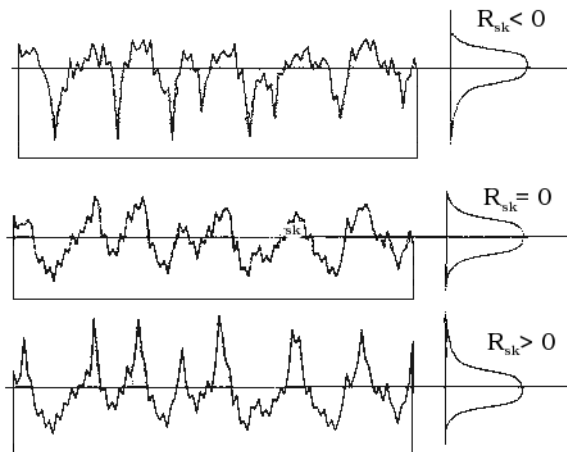
R_{sk} (zkreslení)

Zkreslení R_{sk} vyjadřuje asymetrii rozložení výšek okolo střední hodnoty výšky povrchu vzorku (obr. 4.8) [28]. Záporná hodnota R_{sk} vypovídá o rozložení četnosti povrchové drsnosti doleva od střední hodnoty výšky (větší četnost objektů s výškou menší než je střední výška) a kladná hodnota vypovídá o rozložení četnosti více doprava do vyšších hodnot od střední hodnoty výšky. Na povrchu reálného vzorku $R_{sk} < 0$ vypovídá o hlubších „údolích“ a $R_{sk} > 0$ vypovídá o vyšších případně o více „štítěch“ [27].

$$R_{sk} = \frac{1}{LR_q^3} \int_0^l r^3(x) dx \quad (4.9)$$

nebo pro diskrétní hodnoty [27]

$$R_{sk} = \frac{1}{LR_q^3} \sum_{n=1}^N r_n^3 \quad (4.10)$$

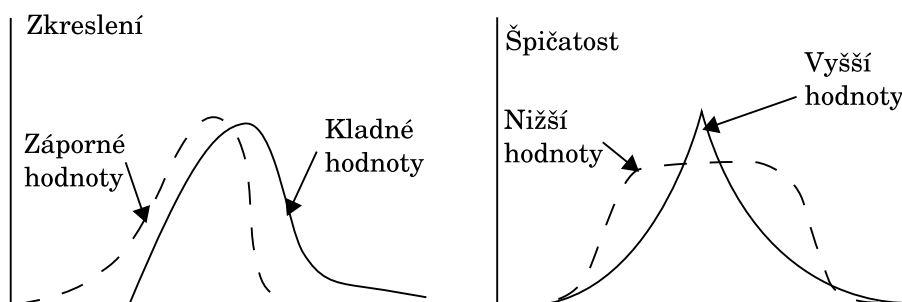


Obrázek 4.8: Rozdělení povrchů z hlediska asymetrie kolem nulové hodnoty [27]

R_{ku} (strmost, špičatost)

Špičatost R_{ku} vypovídá o špičatosti výškového rozdělení výšek povrchu. Čím vyšší hodnota R_{ku} , tím je křivka ostřejší, a tím více se na povrchu vyskytuje objektů s výškou blíží se střední hodnotě. Pro Gausovské normální rozložení je hodnota R_{ku} rovna 3 [27].

$$R_{ku} = \frac{1}{LR_q^4} \sum_{n=1}^N r_n^4 \quad (4.11)$$



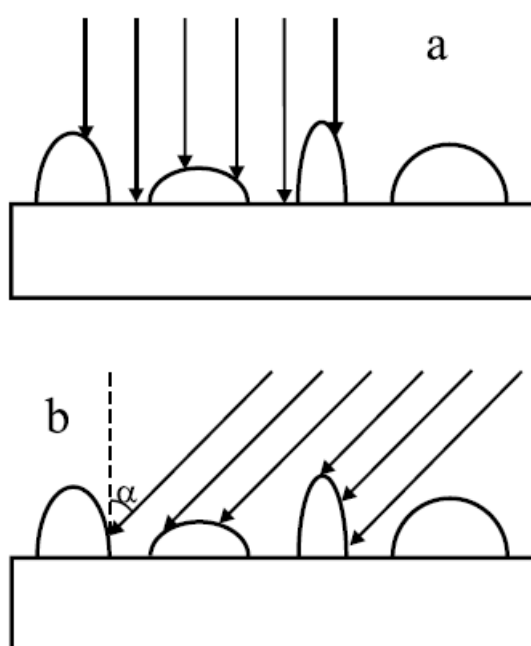
Obrázek 4.9: Vliv hodnot R_{sk} a R_{ku} na tvar rozdělení četnosti drsnosti povrchu [27]

4.3 Kombinace RBS a AFM

Vzhledem k tomu, že drsnost povrchu má vliv na tvar RBS spektra, je vhodné ji brát v úvahu. Velká drsnost ovlivňuje tvar signálu ve spektru RBS tak, že je tloušťka vrstvy nesprávně

interpretována. Tvar RBS signálu se mění s rostoucí drsností a RBS profil vzorku s jasně definovaným rozhraním a s drsným povrchem může být interpretován jako difúze. Měření vzorku se zvýšenou drsností pod různými úhly vypovídá o vlivu drsnosti na spektrum zpětně odražených iontů. Skutečný signál pocházející od vrstvy kovu ve spektru RBS je konvolucí funkce koncentrace kovu v závislosti na hloubce a funkci statistického rozdělení drsnosti povrchu.

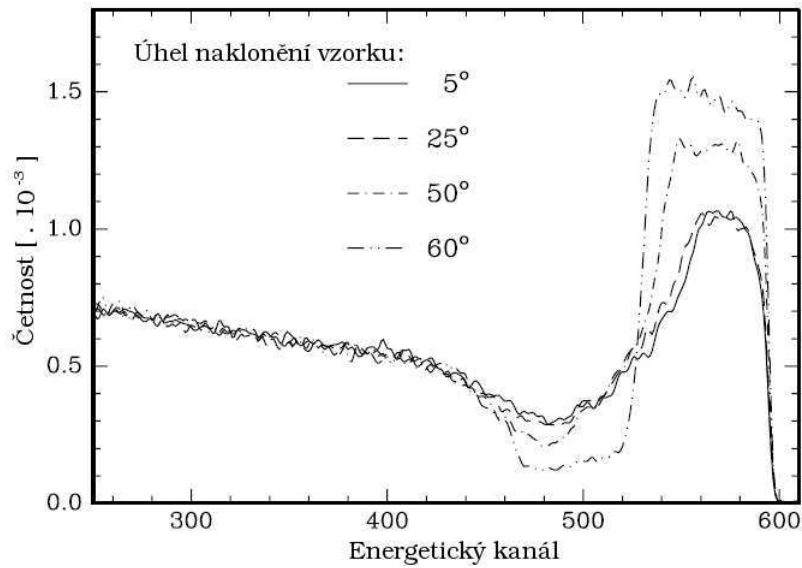
Na povrchu vzorku skládajícího se z tenké vrstvy těžkých částic a lehkého substrátu se po žhání formují malé ostrůvky. Bude-li vzorek měřen pomocí iontového svazku pod vstupním úhlem 0° (vzhledem ke kolmici k povrchu vzorku), může být výsledné spektrum chybně interpretováno jako difúzní profil (obr. 4.10). Spolu s rostoucím úhlem bude signál



Obrázek 4.10: Vliv drsnosti povrchu vzorku na měření RBS, kdy změna dopadového úhlu svazku ovlivňuje výsledný tvar spektra [2].

pocházející od těžkého prvku nacházejícího se na povrchu růst, zatímco signál od odkryté části povrchu substrátu pod nesouvislou vrstvou bude klesat (obr. 4.10a). To může být interpretováno jako difúze těžkého prvku do substrátu. Délka a tvar nízkoenergetické části signálu od daného prvku v RBS spektru závisí na topografii ostrůvků. Tento efekt může být částečně redukován nakloněním vzorku (4.10b). S rostoucím úhlem klesá viditelná plocha odkrytého substrátu pro iontový svazek a jeho vliv v RBS spektru klesá (4.11) [2].

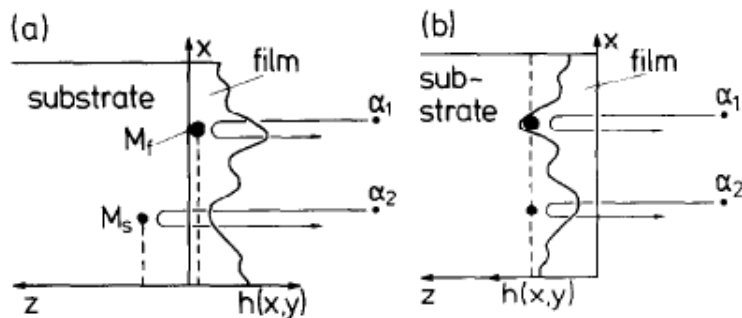
Obrázek 4.12a schématicky zobrazuje situaci, ve které je metodou RBS analyzována vrstva s drsným povrchem nanesená na hladkém substrátu. Povrchová topografie drsné vrstvy je popsána výškovým profilem h . RBS spektrum bude v tomto případě ekvivalentní s RBS spektrem naměřeným ze vzorku na obrázku 4.12b, který je vytvořený zrcadlovým



Obrázek 4.11: Změny energetického spektra měřeného metodou RBS v závislosti na měnícím se úhlu dopadajícího iontového svazku. Vzorek zlata (80 nm) naneseného na substrát *ZnSe* a žháný 5 h při 575 °C [2].

otočením povrchové vrstvy [29]. Obrázek 4.12b můžeme považovat za hladký vzorek ve kterém probíhá difúze.

Odtud vyplývá, že vzorky s difúzí srovnatelnou s povrchovou drsností jsou metodou RBS od sebe nerozlišitelné. Obrázek 4.12b vede k úvaze o RBS spektru, které je lineární superpozicí spekter pocházejících od vzorků s rozdílnými tloušťkami povrchové vrstvy v intervalu $h + \Delta h$. Povrch s danou drsností má maximální výšku h_0 a jeho drsnost koresponduje s výškovým profilem h ze kterého je počítáno normalizované výškové rozložení $p(h)$. Autoři článku [29] ukázali, že RBS spektrum pro daný i -tý prvek s hladkým povrchem ($Y_{i,smooth}$)



Obrázek 4.12: Porovnání vrstvy s drsným povrchem na hladkém substrátu s hladkou vrstvou na drsném substrátu z pohledu měření RBS. Ion α_1 se před a po rozptýlení pohybuje pouze v nanesené vrstvě, zatímco ion α_2 ztrácí energii v substrátu i v nanesené vrstvě. Přestože oba urazí v daném vzorku stejnou vzdálenost. RBS spektrum ze situace na obrázku (a) je ekvivalentní se situací na obrázku (b). Tento obrázek v podstatě poskytuje srovnání mezi vzorkem s drsným povrchem a vzorkem v kterém probíhá difúze [29].

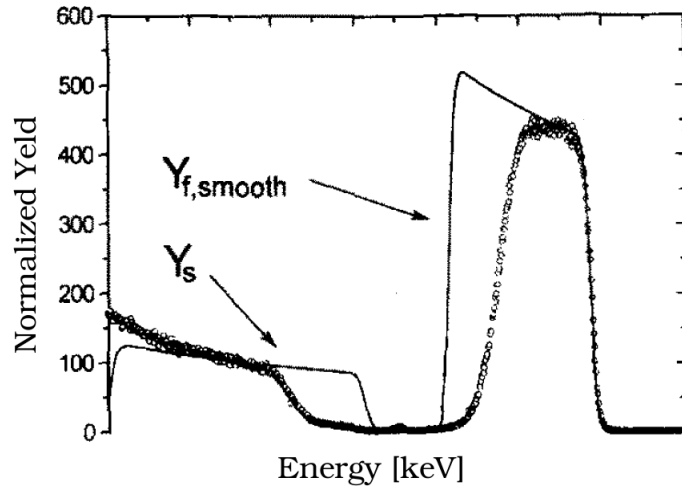
souvisí s RBS spektrem hrubého povrchu ($Y_{f,rough}$) podle vztahu

$$Y_{f,rough} = Y_{f,smooth} \left(1 - \int_0^z p(h)dh \right), \quad (4.12)$$

kde z je maximální tloušťka deponované vrstvičky. Odtud po úpravách uvedených v [29] dostaneme funkci energetického spektra vzorku s drsným povrchem s normalizovaným výškovým rozložením $p(h)$ v následující formě [29]

$$F_f(u, z) = \left(\frac{K+1}{u+1} \right)^2 \left(1 - \int_0^z p(h)dh \right), \quad (4.13)$$

kde u je poměr energie iontů ze vzorku vystupujících (E_1) a iontů do vzorku vstupujících (E_0) $u = E_1/E_0$. K je kinematický faktor pro odraz iontů na atomu ve vrstvičce.



Obrázek 4.13: a) RBS spektrum vzorku (In na Si substrátu) s hrubým povrchem ($\bar{h} = 130nm$, $\delta h = 47nm$) a simulované spektrum toho samého vzorku s povrchem hladkým [30].

Vliv drsnosti povrchu na RBS spektra se dá řešit použitím kombinace metod AFM a RBS. S pomocí metody AFM můžeme vypočítat plochy a výšku jednotlivých zrn, případně můžeme získat histogram výšek povrchu vzorku. Vypočteme teoretická RBS spektra po krocích pro jednotlivé výšky povrchu vzorku. Vynásobením četnosti výšky s jejím vypočteným RBS spektrem a sumou přes všechny výšky získáme [2]

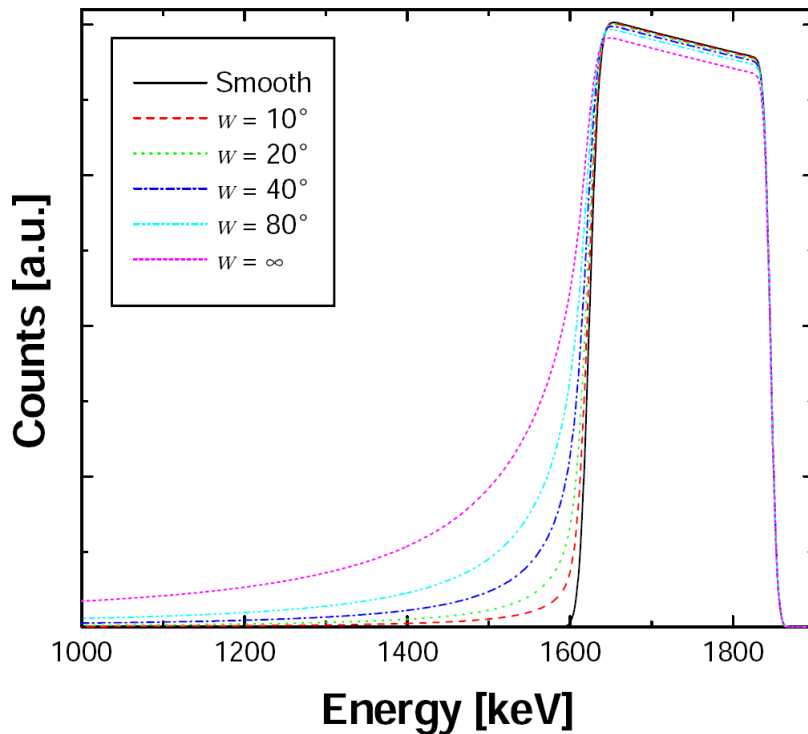
$$Y_l(n) = \sum_i p_i Y_i(n), \quad (4.14)$$

spektrum pro vzorek s drsností naměřenou pomocí AFM. V rovnici 4.14 je p_i relativní plocha pokrytí zrna dané výšky, n je číslo kanálu a $Y_i(n)$ je vypočtený RBS signál pro n -tý kanál a $Y_l(n)$ je suma signálu [2].

Substrát můžeme považovat za hladký, jestliže jeho drsnost je mnohem menší, než průměrná tloušťka vrstvy \bar{d} [7]. Rozdělení tloušťky vrstvy bývá popsáno distribuční funkcí $p(d)$, kde d je tloušťka vrstvy měřená kolmo k rovině vrstvy. Program SIMNRA [7] používá pro vyhodnocení RBS měření jako distribuční funkci rozdělení tloušťky vrstev gama distribuci definovanou jako [7]:

$$p(d) = \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} d^{\alpha-1} e^{-\beta d}, d > 0, \quad (4.15)$$

kde $\alpha = \bar{d}^2/\sigma^2$ a $\beta = \bar{d}/\sigma^2$, $\Gamma(\alpha)$ je gama funkce, σ je standardní odchylka. SIMNRA aproximuje spektrum vzorku se zvýšenou povrchovou drsností pomocí superpozice N spekter vrstev s různými tloušťkami d_i . Počet vrstev N je proměnným parametrem, který v programu SIMNRA můžeme nastavovat. Váha w_i každého subspektra je určována pomocí distribuční funkce $p(d)$. Každé subspektrum je počítáno jako spektrum hladké vrstvy s tloušťkou d_i .



Obrázek 4.14: Programem SIMNRA vypočtená RBS spektra pro 2 MeV He ionty ze zlaté vrstvy se střední tloušťkou $\bar{d} = 1 \times 10^{18} \text{ at/cm}^2$ a rozdílnou drsností se standardní odchylkou σ [7].

V programu SIMNRA jsou parametry ovlivňující nízkoenergetický signál v RBS spektra daného prvku připisovány difúzi resp. drsnosti zadávány pomocí tloušťky d vrstvy a $FWHM$ gama distribuce (Full Width at Half Maximum, pološířka píku⁶). $FWHM$ je počítáno jako $2,355 \sigma$ [7]. Z definic pro parametry morfologie povrchu měřené AFM (rov. (4.6),

⁶šířka signálu v polovině výšky maxima

(4.8) a parametry gama distribuce [31] $\bar{d} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_j$, $\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x})^2}$ lze odvodit jejich vzájemné vztahy

$$R_a = \bar{d}, R_q = \sqrt{\frac{N-1}{N}} \sigma,$$

kde se zlomek $\frac{N-1}{N}$ s rostoucím N limitně blíží 1.

4.4 XPS (X-Ray induced Photoelectron Spectroscopy)

XPS (Fotoelektronová spektroskopie s buzením rtg paprsky) je vhodná metoda pro určování složení a chemických stavů prvků v povrchových vrstvách pevných látek. Základem metody XPS je fotoelektronová a sekundární elektronová emise. Ze samotného principu vyplývá, že musí pracovat v podmínkách nízkých tlaků, zajišťujících dostatečně dlouhé střední volné dráhy elektronů pro jejich pohyb v systému vzorek-detektor [23]. Spektrometry jsou provozovány v podmínkách ultravysokého vakua.

Intenzita fotoelektronového toku (elektronové spektrum), závisí především na energii excitovaného elektronu. V případě pevné látky můžeme souvislost mezi energií primárního fotonu a emitovaného elektronu vyjádřit vztahem [32]

$$h\nu = E_b(k) + F + E_c. \quad (4.16)$$

$E_b(k)$ představuje vazebnou energii hladiny vztaženou k Fermiho hladině daného vzorku, F výstupní práci a E_c kinetickou energii elektronu. Ve skutečnosti je emitovaný elektron ještě urychlen rozdílem potenciálů vzorek-spektrometr $F_s - F$, který po přičtení do rovnice dá definitivní vztah mezi měřenou kinetickou energií elektronu E a vazebnou energií [32]

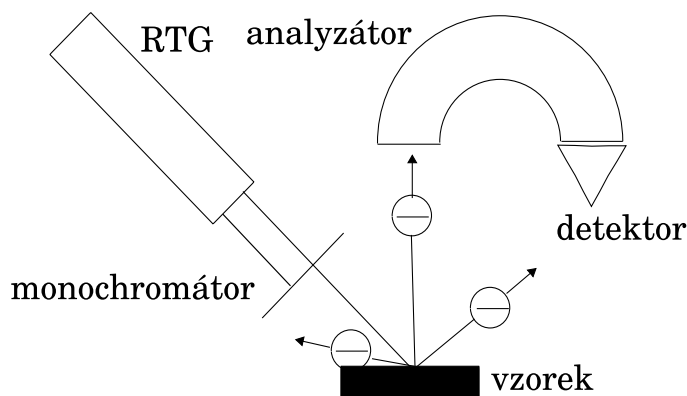
$$E = h\nu - E_b(k) - F_s \quad (4.17)$$

Tato rovnice je základním vztahem umožňující interpretaci elektronových spekter $N(E)$. Jednotlivé signály ve spektru signálu fotoelektronů je možné přiřadit jednotlivým energetickým hladinám $E_b(k)$ atomů obsažených ve vzorku [32].

Na obrázku 4.15 je schéma uspořádání spektrometru XPS. Vstupní optika analyzátoru je umístěna naproti vzorku (cca 4 cm), který je ozařován fotony nebo elektrony podle toho, který druh spektroskopie se využívá. Při experimentech se většinou používá RTG lampa s Al a Mg popřípadě Zr anodou (energie Ar K_α 1486,6 eV, Mg K_α 1253,6 eV a Zr K_ζ 151,4 eV). XPS využívá zdroje s úzkým monochromatickým svazkem [32].

4.4.1 Kvantitativní analýza

Primární svazek elektronů nebo fotonů RTG záření proniká do podpovrchové vrstvy analyzovaného vzorku, v závislosti na jeho energii, úhlu dopadu a materiálu vzorku. Primární



Obrázek 4.15: Schéma XPS

elektrony během svého průniku materiálem podléhají mnoha typům interakcí. Ionizace atomů je indukována nejen dopadajícími elektrony, ale i elektrony vyraženými. Fotoelektron nebo Augerův elektron nesoucí informaci v podobě své kinetické energie musí vystoupit nad povrch bez ztráty energie jakoukoli neelastickou interakcí. S ohledem na rostoucí pravděpodobnost kolize s rostoucí hloubkou, můžeme prohlásit, že hloubka detekovaného elektronu není příliš velká s čímž souvisí povrchový charakter XPS [32].

Naše měření metodou XPS bylo použito k určování změn v chemických vazbách na povrchu metalizovaných polymerů po plasmatické modifikaci. Zdrojem rentgenového záření byl monochromatický svazek o energii $1486,7 \text{ eV}$. Exponovaná analyzovaná plocha má velikost $2 \times 3 \text{ mm}$. Spektrum bylo měřeno s krokem ve vazebné energii $0,05 \text{ eV}$. Spektrum bylo vyhodnoceno pomocí programu CasaXPS.

4.5 TEM (Transmission Electron Microscopy)

TEM (Transmisní elektronová mikroskopie) je metoda používaná ke studiu vnitřní struktury pevných vzorků, které jsou dostatečně tenké, aby umožnily průchod elektronu. Tato tloušťka se pohybuje v rozmezí $20 - 300 \text{ nm}$ a závisí na hustotě vzorku a energii elektronu (typicky 200 keV) [33]. TEM je v základních principech velmi podobný klasickému optickému mikroskopu. Při TEM pocházející elektrony vykreslují zvětšený obrázek v několika krocích pomocí elektro-optických čoček. Výstupní obrázek můžeme pozorovat přímo, nebo na fluorescenčním stínítku. TEM poskytuje vysoké rozlišení umožňující pozorovat objekty velikosti atomů. Elektrony emitované z elektronového děla jsou urychlovány na energii $100 - 300 \text{ keV}$. Kondenzátorová čočka zaostruje elektronový svazek, který rovnoměrně ozařuje vzorek. Objektová čočka produkuje první obrázek, který je dále zvětšován projektovou čočkou a nakonec projektován na fluorescenční stínítko. Obrázek může být vyfocen nebo zachycen CCD detektorem [34].

Kontrast je vytvářen incidentními elektrony rozptylovanými nebo odchylovanými ze vzorku v malých úhlech. V mnoha případech jsou k tvorbě obrázků použity pouze procházející elektrony bez rozptylu. Nastavitelná objektivová clona omezuje rozptylový úhel na 1 *mrad* a propouští pouze přímý svazek. Rozptýlené nebo odchylené elektrony jsou vyřazeny a pomocí změn intenzity průchozího svazku způsobených hustotou, tloušťkou a orientací se vytváří výsledný obrázek [34].

Pro TEM byly vzorky rozříznuty kolmo k povrchu vzorku na proužek metalizované polymerní fólie a fixovány v epoxidové pryskyřici (Durcupan). Ultratenké řezy (cca 60 *nm*) byly nařezány ultramikrotomem Ultracut UCT (Leica), přeneseny do TEM mřížky a zaprášeny tenkou několika nanometrovou uhlíkovou vrstvou (zařízení JEE-4C, Jeol) pro zvýšení ochrany před elektronovým svazkem. Vzorky byly pozorovány v mikroskopu JEM 200CX s urychlovaným napětím 100 *kV*. Kovové částice jsou přímo pozorovatelné jako malé černé body na rozhraní mezi polymerem a epoxidem.

Kapitola 5

Výsledky a diskuze

V této kapitole jsou popsány a diskutovány výsledky studia struktur kov/polymer získané pomocí analýz metodami RBS, AFM, XPS a TEM. Výše uvedené metody charakterizují hloubkovou distribuci deponovaných kovů ve strukturách kov/polymer, povrchovou morfologii kovové vrstvy, typy chemických vazeb v povrchové vrstvě a v neposlední řadě velikost a rozložení kovových částic na rozhraní kov/polymer.

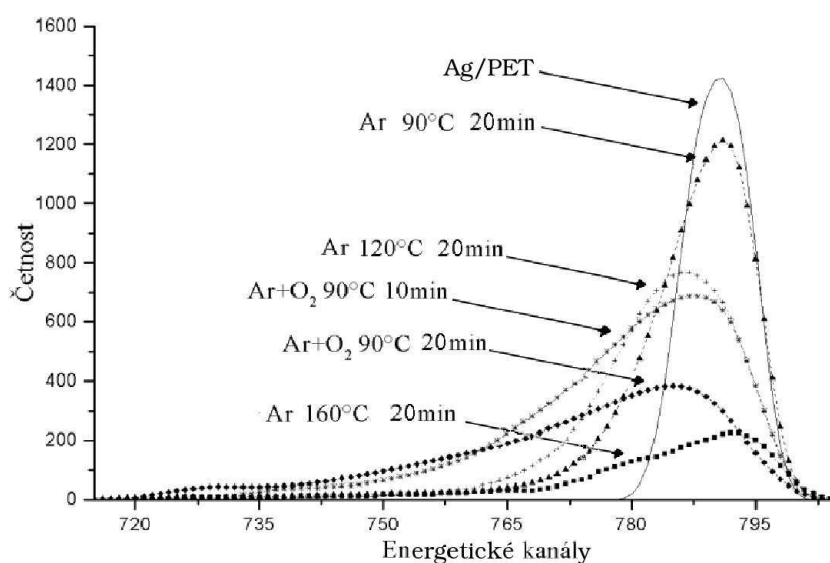
5.1 Ag/PET výsledky

První čtyři části této kapitoly jsou věnovány charakterizaci systému Ag/PET a Au/PET (vrstva kovu Ag nebo Au nanosená diodovým naprašováním na tenkou polymerní PET fólii). Vzorky Ag/PET a Au/PET byly modifikovány v plasmatu po dobu 10 a 20 *min* při různých teplotách. Teploty byly voleny s ohledem na skelný přechod polytetyltereftalátu ($T_g = 98^\circ\text{C}$). Sumarizace experimentálních podmínek použitých při plasmatické modifikaci je vypsána v tabulce 5.1.

Analýza metodou RBS poskytla informace o integrálním množství kovu na polymerních substrátech před a po plasmatické modifikaci za zvýšené teploty a dále umožnila určit hloubkový profil kovu v systému kov/polymer. Na obrázku 5.1 je zobrazeno RBS spektrum vzorků naprášeného stříbra na PET (Ag/PET) po depozici a následně po plasmatické modifikaci. V obrázku 5.1 sledujeme snižující se plochu signálu RBS s rostoucí teplotou substrátu a časem plasmatické modifikace. Srovnáme-li tvar RBS spektra vzorků po plasmatické úpravě v Ar a Ar + O₂ plasmatu můžeme říci, že integrální množství stříbra klesá výrazně rychleji u vzorků modifikovaných v Ar + O₂ plasmatu (viz. také tab. 5.2). Hloubkový profil Ag vyhodnocený ze spektra RBS je uveden na obrázku 5.2. U referenčního vzorku je patrné ostré rozhraní stříbra a polymeru. V případě plasmaticky modifikovaných vzorků pozorujeme klesající koncentraci kovu na povrchu a zvyšující se koncentraci ve větších hloubkách spolu s rostoucí teplotou substrátu a dobou plasmatické modifikace. Koncentrace Ag na povrchu klesá rychleji při úpravě v Ar + O₂ plasmatu ve srovnání s Ar.

Polymer	Kov	Typ pracovního plynu	Čas [min]	Teplota substrátu [°C]	Buzení plasmatu [W]
PET	Ag	Referenční	vzorek	bez úpravy	
PET	Ag	Ar + O ₂	10	90	35
PET	Ag	Ar + O ₂	20	90	35
PET	Ag	Ar	20	90	35
PET	Ag	Ar	20	120	35
PET	Ag	Ar	20	160	35
PET	Au	Referenční	vzorek	bez úpravy	
PET	Au	Ar + O ₂	20	90	35
PET	Au	Ar	20	90	35
PET	Au	Ar	20	120	35
PET	Au	Ar	20	160	35

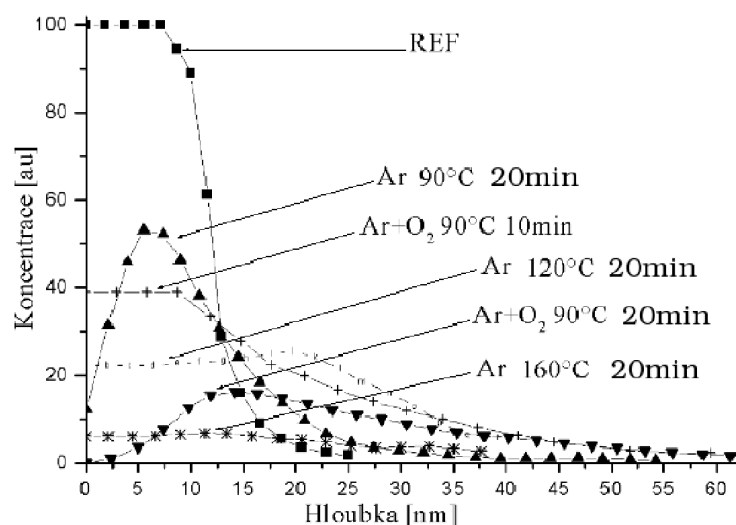
Tabulka 5.1: Přehled deponovaných vrstev Ag a Au na PET a jejich postdepozičních úprav. V prvním sloupci je uveden materiál polymerního substrátu, ve druhém sloupci je nanášený kov. Dále jsou vypsané typ pracovního plynu použitý při plasmatické modifikaci, čas modifikace v plasmatu, teplota substrátu během plasmatické modifikace a výkon pro buzení plasmatu.



Obrázek 5.1: RBS spektra vzorku Ag/PET po depozici bez následné úpravy (Ag/PET) a deponovaných vzorků Ag/PET po následných úpravách v plasmatu (v popisku u vzorku jsou uvedeny typ plasmatu, teplota substrátu a čas úpravy)

Po vynesení logaritmu koncentrace Ag v závislosti na kvadrátu hloubky můžeme určit pomocí 2. Fickova zákona difúzní koeficienty (pro vysvětlení detailního postupu určování difúzních koeficientů viz. kapitola 1.2). Difúzní koeficienty stříbra v PET jsou vyšší po modifikaci v Ar plasmatu než po Ar + O₂ plasmatické modifikaci (tab. 5.2).

V tabulce 5.2 jsou uvedeny výsledky analýz metodami RBS a XPS. V prvním sloupci



Obrázek 5.2: Hlubkový profil Ag v PET

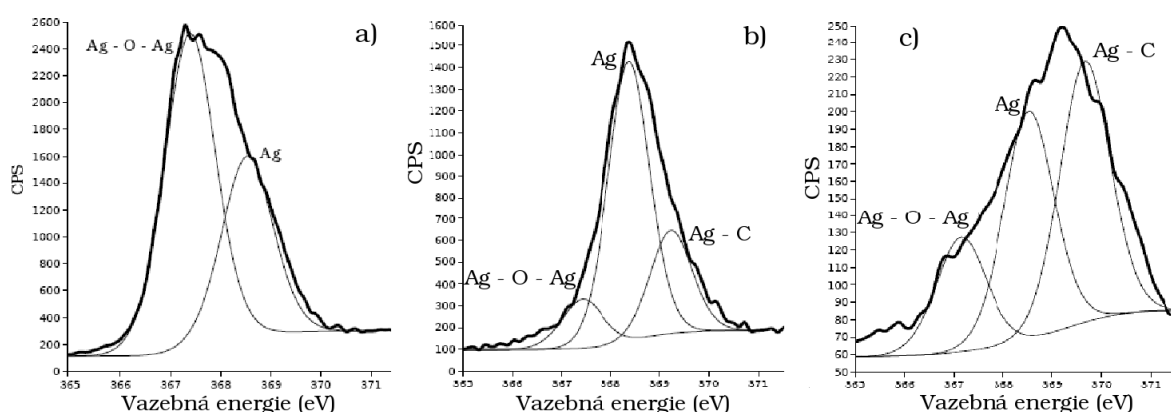
Vzorek	Difúzní koeficient [$cm^2 s^{-1}$]	Integrální množství [$10^{15} at/cm^2$]	Koncentrace prvků z XPS [at %]		
			Ag	O	C
Ag/PET	0	38,0	23,7	11,6	64,7
Ar + O ₂ 10 min 80 °C	$(7,9 \pm 1,7) \cdot 10^{-18}$	30,3	—	—	—
Ar + O ₂ 20 min 80 °C	$(5,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-18}$	14,5	11,2	10,5	78,3
Ar 20 min 80 °C	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-17}$	37,8	20,2	10,8	69,0
Ar 20 min 120 °C	$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-18}$	33,9	3,6	13,8	82,4
Ar 20 min 160 °C	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-18}$	21,0	3,5	13,6	82,9

Tabulka 5.2: Difúzní koeficient Ag v PET, integrální množství Ag stanovené metodou RBS a povrchová koncentrace prvků na PET získaná metodou XPS

jsou uvedeny depoziční podmínky v druhém sloupci difúzní koeficienty, ve třetím sloupci je uvedeno integrální množství stříbra na povrchu substrátu měřené pomocí metody RBS. V posledním sloupci je koncentrace prvků v povrchové vrstvě vzorku měřená metodou XPS. Současná plasmatická modifikace spolu se zvýšenou teplotou substrátu nezvyšuje difúzní koeficienty Ag v PET (tab. 5.2). Difúzní koeficienty se pohybují v řádu $10^{-18} - 10^{-17} cm^2 \cdot s^{-1}$. Difúzní koeficienty Ag v PET jsou ve srovnání s dříve publikovanými výsledky ($10^{-15} - 10^{-14} cm^2 \cdot s^{-1}$ [9]) nižší a nepotvrdily obvyklý trend růstu velikosti difúzního koeficientu s rostoucí teplotou [1, 6]. V práci [9] bylo k modifikaci použito žíhání při zvýšené teplotě. Výsledky XPS ukazují, že koncentrace stříbra na povrchu vzorku modifikovaného při 160 °C v Ar je podstatně nižší, než u vzorku modifikovaného při 80 °C v Ar (3,5 at % a 20,2 at %) (tab. 5.2). Integrální množství Ag nemá stejnou tendenci poklesu v závislosti na rostoucí teplotě substrátu (PET) jako povrchová koncentrace Ag na PET. Pokles integrálního množství Ag mezi vzorky upravovanými při 80 °C a 160 °C v Ar plasmatu je 44,4 % (měření RBS) a pokles

povrchové koncentrace Ag je 82,7 % (XPS měření). XPS charakterizuje několik monovrstev na povrchu vzorku a informační hloubka se pohybuje v řádu *nm* zatímco RBS poskytuje informaci z hloubky několika stovek *nm*.

Ve spektrech XPS (obr. 5.3) je vidět změna oxidačního stupně stříbra Ag. Jednotlivým píkům lze přiřadit vazebné energie: 367,2 eV pro Ag^+ v AgO_2 , 368,3 eV pro Ag^0 a 369,3 eV je pík, který identifikujeme jako Ag chemicky navázané na uhlík v polymerním řetězci [35]. Signál pro Ag navázané na uhlík v polymerním řetězci se objevuje po modifikaci v reaktivním Ar + O₂ plasmatu nebo inertním Ar plasmatu. Signál pro Ag navázané na kyslík se objevuje ve spektrech po depozici a zůstává i po provedení plasmatické modifikace za zvýšené teploty.



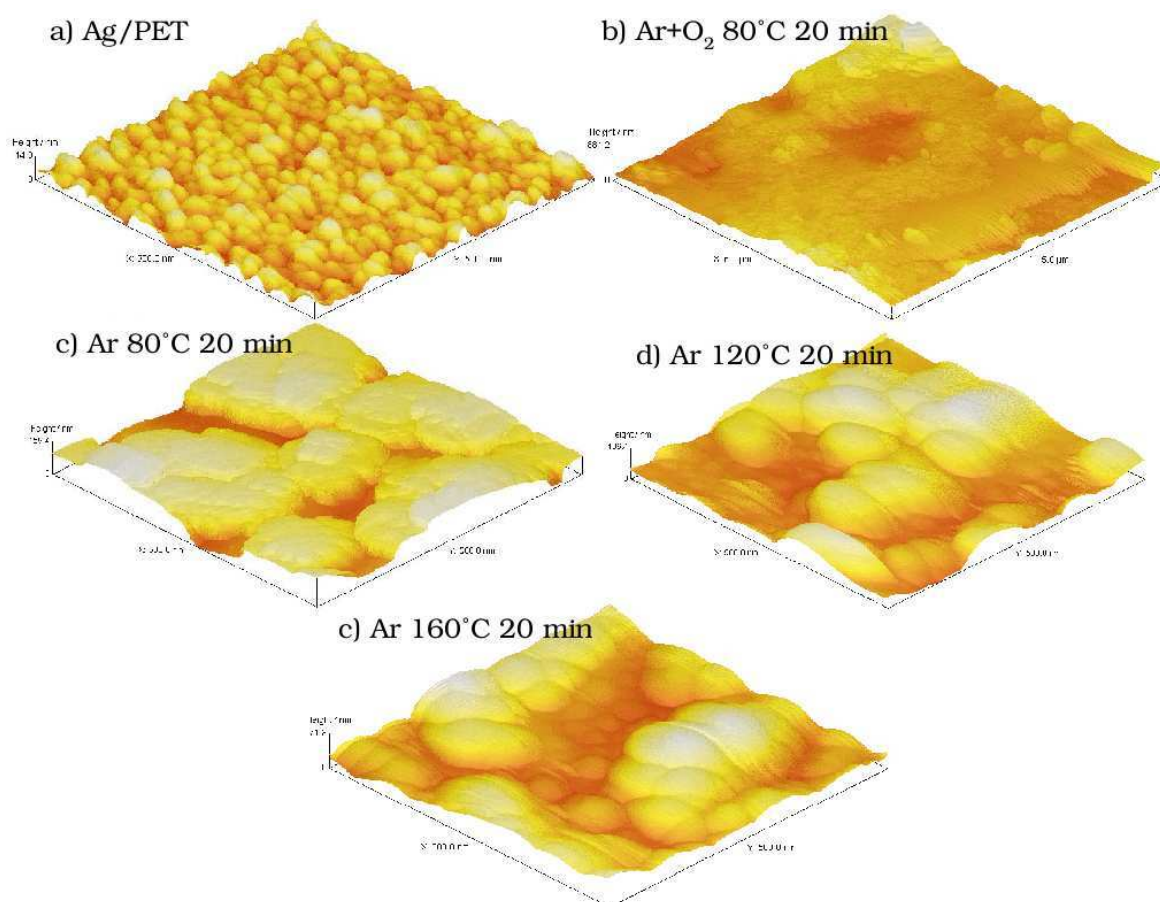
Obrázek 5.3: XPS spektra vzorků a) Ag/PET po depozici bez následné úpravy, b) vzorek upravovaný 20 min v Ar + O₂ plasmatu s výkonem 35 W a teplotou substrátu 80 °C, c) vzorek Ag/PET modifikovaný 20 min v Ar plasmatu s výkonem 35 W a teplotou substrátu 160 °C

V tabulce 5.3 jsou uvedeny parametry povrchové morfologie R_q , R_a , R_{sk} a R_{ku} (definice a popis veličin popisujících povrchovou morfologii viz. kapitola 3.2.2). Hodnota střední drsnosti R_q spolu s rostoucí teplotou substrátu klesá (35,1 nm - 15,8 nm). Stejnou drsnost R_q pozorujeme u vzorků modifikovaných v Ar (35,1 nm) i Ar + O₂ (36 nm) plasmatu při stejné teplotě. Vzorek modifikovaný v Ar + O₂ 10 min při teplotě 80 °C má vyšší drsnost (68 nm) než vzorek modifikovaný 20 min (36 nm).

Vzorek	R_q [nm]	R_a [nm]	R_{sk} [nm]	R_{ku} [nm]
Ref	1,52	1,19	0,54	3,5
Ar + O ₂ 10 min 80 °C 35 W	68,0	45,0	0,74	3,3
Ar + O ₂ 20 min 80 °C 35 W	36,0	30,0	1,1	5,1
Ar 20 min 80 °C 35 W	35,1	27,3	-0,88	3,1
Ar 20 min 120 °C 35 W	25,0	21,2	0,31	2,6
Ar 20 min 160 °C 35 W	15,8	13,2	-0,03	2,3

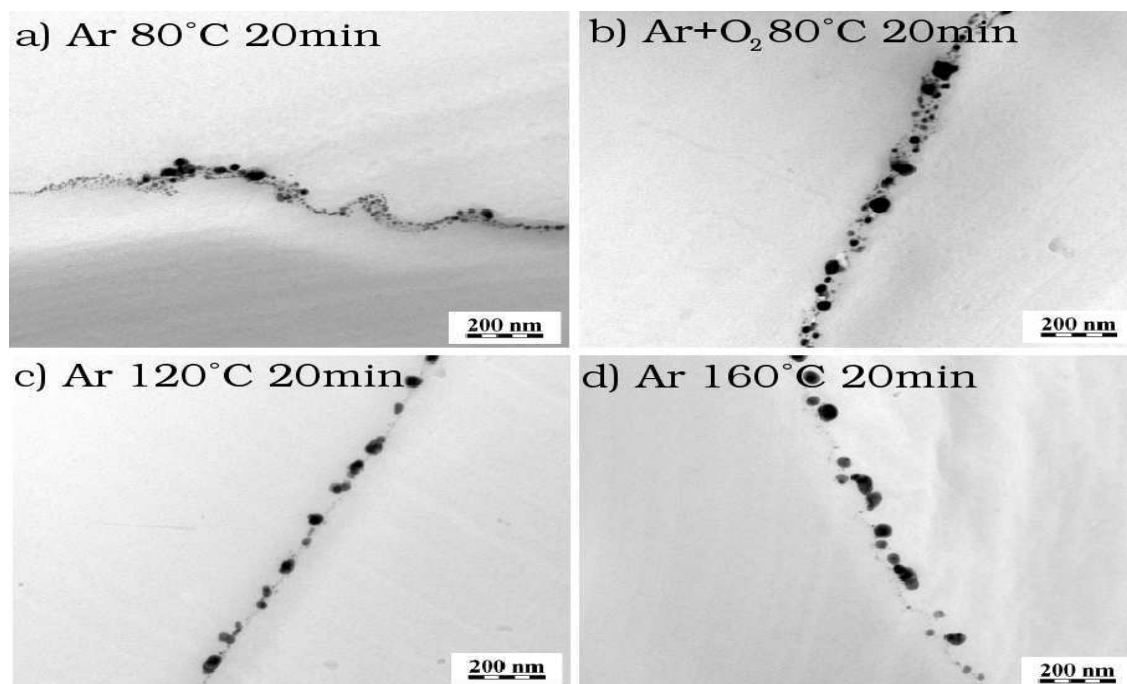
Tabulka 5.3: Přehled parametrů povrchové drsnosti vzorků Ag/PET získaných pomocí metody AFM

Snímky AFM pro vzorky Ag/PET vidíme na obrázku 5.4. Původní struktura povrchu (obr. 5.4a) se při plasmatické modifikaci dramaticky mění. Srovnáme-li strukturu povrchu Ag vrstvy na PET po úpravě v Ar plasmatu (obr. 5.4c) a v Ar + O₂ plasmatu (obr. 5.4b) vidíme, že v souladu s výsledky RBS množství stříbra klesá rychleji v případě Ar + O₂ plasmatické modifikace.



Obrázek 5.4: AFM obrázky morfologie vrstev před a po úpravě v plasmatu a) vzorek Ag/PET jak byl naprášen bez následné úpravy, b) vzorek modifikovaný v Ar + O₂ plasmatu, c) vzorek modifikovaný 20 min v Ar plasmatu s teplotou substrátu 80 °C, d) vzorek modifikovaný 20 min v Ar plasmatu s ohřevem substrátu na teplotu 120 °C, e) vzorek modifikovaný 20 min v Ar plasmatu s ohřevem substrátu na teplotu 160 °C

Metodou TEM bylo studováno rozhraní Ag/PET. Srovnání kvality rozhraní po plasmatické modifikaci jsou na obr. 5.5. Množství difundovaných částic stříbra do polymeru je velmi malé. Částice stříbra jsou na rozhraní jasně vidět jako černé body. Zvyšování teploty substrátu během modifikace způsobuje pokles množství Ag částic za současného růstu jejich velikosti (obr. 5.5a, c, d). Po modifikaci v Ar + O₂ plasmatu je na rozhraní Ag/PET vidět více větších částic oproti vzorku modifikovanému v Ar (obr. 5.5 a, b).



Obrázek 5.5: Fotografie z transmisního elektronového mikroskopu: rozhraní Ag a PET po provedení plasmové modifikace

5.2 Ag/PET diskuze

V tabulce 5.2 a obrázku 5.1 je patrný vyšší úbytek integrálního množství Ag u vzorků modifikovaných v Ar + O₂ plasmatu ve srovnání se vzorky modifikovanými v Ar plasmatu. Ar + O₂ plasma je reaktivní plasma, ve kterém dochází k plazmochemickým reakcím (odleptání, oxidační procesy [36]) při kterých se snižuje koncentrace Ag rychleji než v inertním Ar plasmatu. Nízkoenergetická část spektra RBS, obecně připisovaná difúzi, může být na vzorcích s větší drsností způsobena jednak shlukováním kovových atomů do větších klastrů, které difundují do povrchové vrstvy polymerního substrátu (obr. 5.5) a jednak změnou morfologie povrchu (obr. 5.4, tab. 5.3).

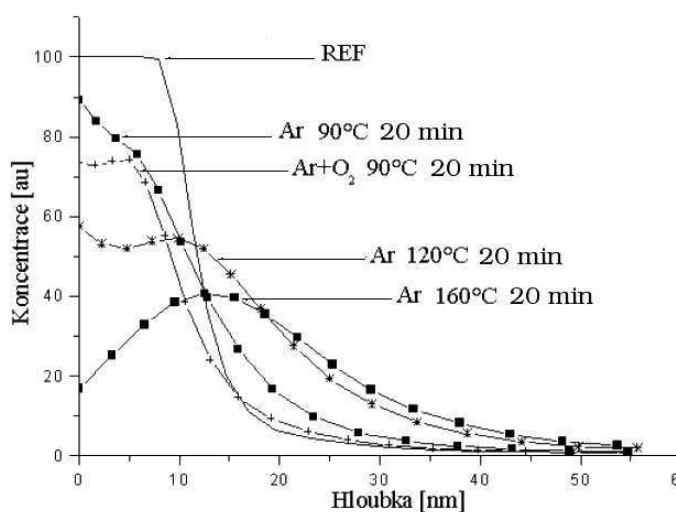
Malou velikost difúzních koeficientů Ag v PET a rozpor mezi vývojem difúzních koeficientů v závislosti na teplotě (tab. 5.2) v našem případě a očekávaným růstem difúzních koeficientů s rostoucí teplotou připisujeme několika efektům jako jsou odprašování kovu v plasmatu, změny v povrchové morfologii [37], difúze celých klastrů, která není popsána Fickovým zákonem difúze (rov. 2.1). Při pohledu na rozdílný vývoj integrálního množství stříbra a povrchové frakce stříbra (tab. 5.2) předpokládáme, že se stříbrné atomy formují do větších klastrů, které pronikají do objemu polymeru a odkrývá se tak část povrchu polymerního substrátu (jak potvrzuje TEM měření obr. 5.5). Z velkého podílu Ag⁺ na obrázku 5.3a je patrné, že po naprašování Ag dochází k jeho oxidaci. Expozice v plasmatu vede současně k degradaci stříbrné vrstvy i polymeru a reaktivní místa v polymerním řetězci mohou být obsazována

stříbrem (obr. 5.3b, c). Signál od Ag navázaného na kyslík nemizí ani po plasmatické modifikaci při vyšších teplotách, protože během úprav v plasmatu dochází k uvolňování kyslíku z polymerního řetězce a navázání na Ag.

Klesající hodnota R_q (tab. 5.3) spolu s rostoucí teplotou substrátu je vodítkem k úvaze, že v Ar plasmatu dochází s rostoucí teplotou k odprašování povrchové vrstvy Ag. Hodnoty R_{ku} a R_{sk} nevykazují výraznější tendenci jedním směrem a nedá se z jejich vývoje nic usuzovat. Zvyšování teploty substrátu zvyšuje energii a tím pohyblivost částic Ag na povrchu polymeru. Tyto se po setkání shlukují do větších zrn, čímž lze vysvětlit pokles množství Ag částic na rozhraní s polymerem na snímcích TEM a nárůst jejich velikosti.

5.3 Au/PET výsledky

Stejně podmínky post depozičního žíhání a plasmatické modifikace jako u vzorků Ag/PET jsme použili v případě vzorků naprašného zlata na PET fólii (Au/PET). Koncentrační profil Au na PET analyzovaný metodou RBS je na obrázku 5.6. Stejně jako u vzorku Ag/PET je u deponovaného vzorku patrné rozhraní kov/polymer. Pokles povrchové koncentrace Au a celkového množství Au na povrchu PET po plasmatické úpravě není tak dramatický, jako v případě Ag.



Obrázek 5.6: Hloubková koncentrace Au v PET

V tabulce 5.4 jsou uvedeny výsledky získané pomocí metod RBS a XPS. Difúzní koeficient Au v PET modifikovaného v Ar + O₂ plasmatu 20 min s teplotou substrátu 80 °C je vyšší než u vzorku upravovaného v Ar plasmatu 20 min za stejné teploty. Difúzní koeficienty Au v PET se pohybují v řádu 10⁻¹⁹ - 10⁻¹⁷ cm² · s⁻¹ a rostou spolu s rostoucí teplotou (tab. 5.4 a obr. 5.7). Difúzní koeficienty řádu 10⁻¹⁷ cm² · s⁻¹ souhlasí s difúzními koeficienty Au v polymerech s teplotami modifikace okolo 100 ° [6]. Integrované množství

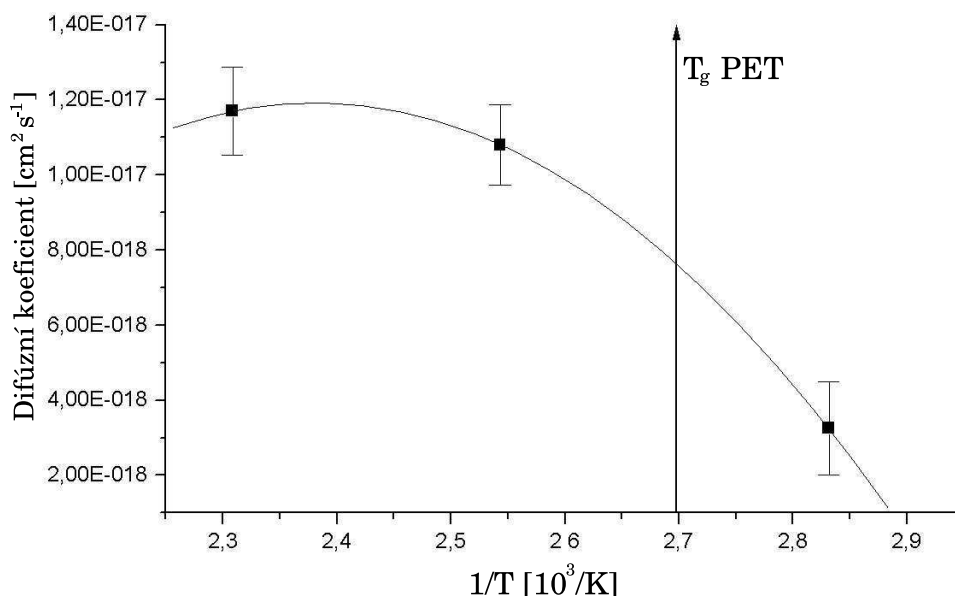
zlata (tab. 5.4) měřené metodou RBS nevykazuje s rostoucí teplotou tak výrazné změny jako pokles povrchové koncentrace Au. Maximální pokles integrálního množství Au je u vzorku upraveného 20 min v Ar + O₂ plasmatu při teplotě 80 °C (25 %) a maximální rozdíl povrchové koncentrace Au je mezi vzorky upravenými 20 min v Ar plasmatu při teplotě substrátu 80 °C a 160 °C (62 %). Povrchová koncentrace Au po modifikaci v Ar + O₂ plasmatu při 80 °C klesla, zatímco po modifikaci v Ar plasmatu při stejné teplotě mírně vzrostla. Úbytek integrálního

Vzorek	Difúzní koeficient [cm ² s ⁻¹]	Integrální množství [10 ¹⁵ at/cm ²]	Koncentrace prvků z XPS [at %]		
			Au	O	C
Au/PET	0	49,6	43,9	6,5	49,6
Ar + O ₂ 20 min 80 °C 35 W	(7,3 ± 1,9) · 10 ⁻¹⁸	37,2	33,2	13,5	53,3
Ar 20 min 80 °C 35 W	(3,3 ± 0,6) · 10 ⁻¹⁹	47,2	45,7	5,1	49,1
Ar 20 min 120 °C 35 W	(1,1 ± 0,4) · 10 ⁻¹⁷	48,0	29,7	10,1	60,2
Ar 20 min 160 °C 35 W	(1,2 ± 0,5) · 10 ⁻¹⁷	39,7	17,3	13,3	69,5

Tabulka 5.4: Difúzní koeficient Au v PET, integrální množství Au stanovené metodou RBS a povrchová koncentrace prvků na PET získaná metodou XPS

množství Au po modifikaci v Ar + O₂ plasmatu je větší ve srovnání s modifikací v Ar plasmatu (Ar + O₂ ≈ 25 % a Ar ≈ 5 %).

Na obrázku 5.7 je zobrazen Arrheniův graf, tj závislost difúzního koeficientu na pře-



Obrázek 5.7: Arrheniův graf difúzních koeficientů Au v PET po plasmatické úpravě (20 min)

vrácené hodnotě teploty, ze kterého můžeme určit aktivační energii pomocí vztahu [10, 38, 39]

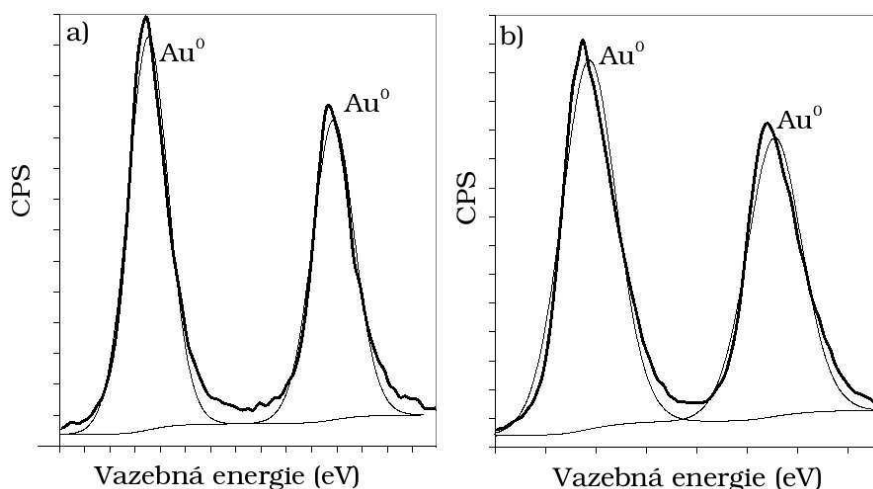
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$

a po zlogaritmování

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_d}{R} \frac{1}{T}.$$

D je difúzní koeficient, D_0 je povrchová difuzivita, E_d je aktivační energie difúze, T je teplota a R je molární plynová konstanta ($R = 8,31447 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Námi naměřená aktivační energie difúze pro vzorky deponovaného zlata na PET je rovna hodnotě $25,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($= 0,264 \text{ eV}$). Aktivační energie, E_d , pro PET se v literatuře velice různí v závislosti na aplikované úpravě vzorků a na deponovaném materiálu. Byly publikovány hodnoty jako $58,5 - 246,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [40], $184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [41], $80 - 86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [42].

Na obrázku 5.8 jsou zobrazena XPS spektra vzorku Au/PET před modifikací a po plasmatické modifikaci v Ar plasmatu 20 min s teplotou substrátu 160°C . XPS spektrum Au/PET vzorku obsahuje signály, které připisujeme Au^0 (83,76 a 87,5 eV) [35]. Podle výsledků XPS se chemický stav zlata na povrchu vzorku po plasmatické modifikaci nemění.



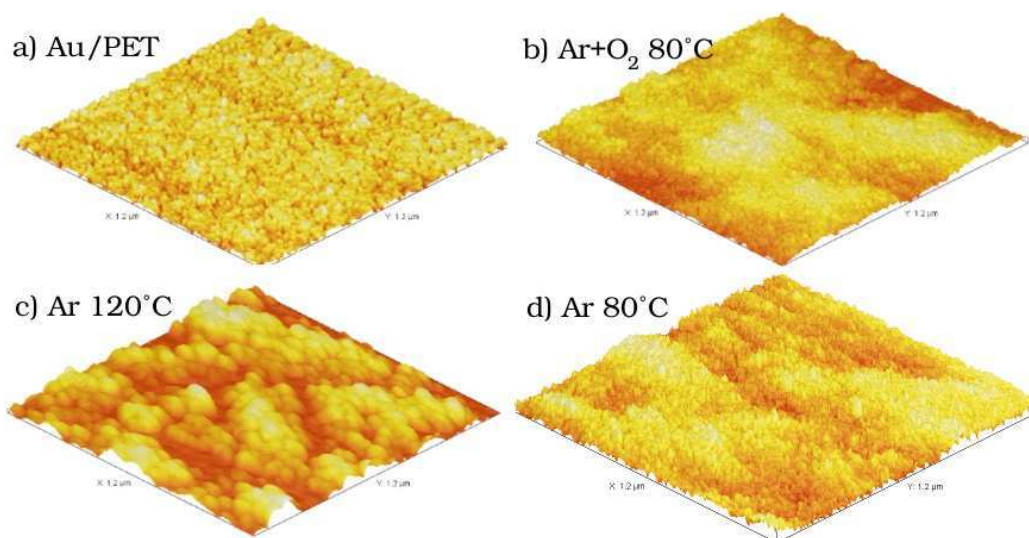
Obrázek 5.8: XPS spektra vzorků Au/PET. Vzorek referenční jak byl naprášen (a) a vzorek modifikovaný při 160°C v Ar plasmatu (b)

Parametry rozdělení drsnosti stanovené AFM pro Au na PET jsou sumarizovány v tabulce 5.5. Střední drsnost R_q povrchu vzorku s deponovaným Au se během plasmatické modifikace nemění tak výrazně jako u vzorků Ag/PET. R_q a R_{ku} rostou spolu s rostoucí teplotou substrátu (tab. 5.5). Hodnoty R_{sk} spolu s rostoucí teplotou klesají. Na obrázku 5.9 jsou zobrazeny snímky získané metodou AFM. Povrch vzorku modifikovaného v Ar + O_2 plasmatu má jemnější strukturu, zatímco u vzorku modifikovaného v Ar plasmatu se zdá struktura drsnější. Tento vývoj odpovídá parametrům R_q pro jednotlivé vzorky.

Na snímcích Au/PET získané TEM (obr. 5.10) je vidět nenarušenost rozhraní kov/polymer a malá difúze po modifikaci v Ar + O_2 plasmatu (obr. 5.10a). Zvýšená teplota substrátu má signifikantní vliv na mobilitu Au atomů v PET (obr. 5.10b, c) a zvyšuje difúzi Au atomů do PET substrátu, což odpovídá dříve zmíněnému vývoji difúzních koeficientů (tab. 5.4).

Vzorek	R_q [nm]	R_a [nm]	R_{sk} [nm]	R_{ku} [nm]
Au/PET	1,6	1,6	-0,43	3,3
Ar + O ₂ 20 min 80 °C 35 W	3,0	1,8	0,01	2,9
Ar 20 min 80 °C 35 W	3,5	2,9	0,088	3,0
Ar 20 min 120 °C 35 W	5,5	4,3	-0,74	4,6
Ar 20 min 160 °C 35 W	5,9	4,4	-0,85	6,2

Tabulka 5.5: Přehled parametrů povrchové drsnosti vzorků Au/PET získaných pomocí metody AFM

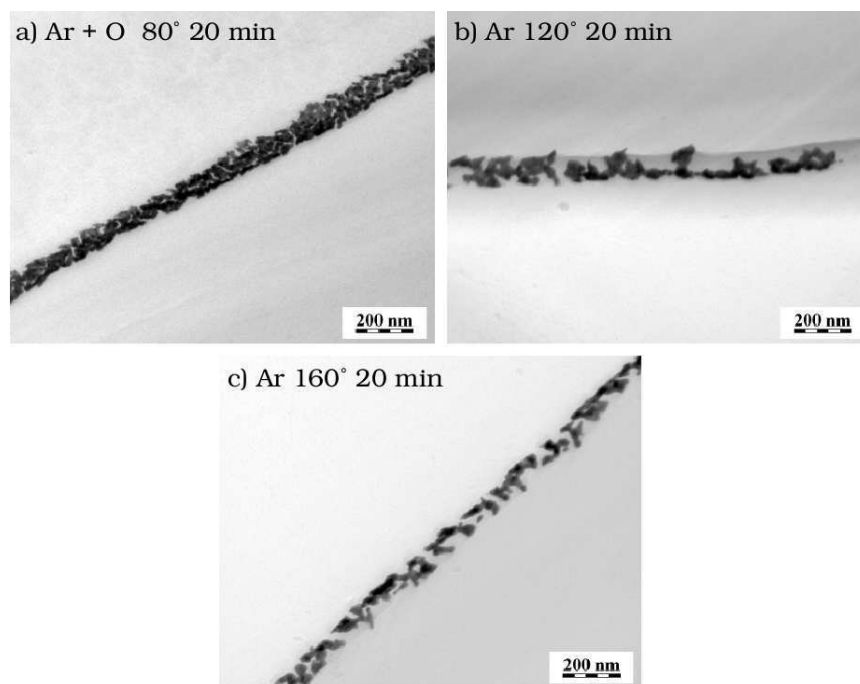


Obrázek 5.9: AFM obrázky vzorků Au/PET

Spolu s rostoucí teplotou substrátu také roste poškození povrchu kovové vrstvy a dochází k odkrytí části polymerního substrátu (obr. 5.10c)

5.4 Au/PET diskuze

Z tabulky 5.4 a obrázku 5.6 je patrné, že stejně jako u vzorku Ag/PET, tak i u vzorku Au/PET dochází k vyššímu úbytku integrálního množství Au a povrchové koncentrace Au rychleji v Ar + O₂ plasmatu ve srovnání s Ar plasmatem. Rozdíl však není tak markantní jako u vzorků s deponovaným Ag. Zlato vykazuje schopnost vytvářet i při velmi krátkých depozičních časech souvislou vrstvu [43], která je odolnější vůči destrukci plasmatem. S ohledem na vývoj difúzních koeficientů (tab. 5.4) a povrchovou drsnost (tab. 5.5) lze ve vzorcích Au/PET předpokládat difúzi částic Au do objemu polymeru. Tuto myšlenku potvrzuje i rychlejší úbytek povrchové koncentrace Au ve srovnání s integrálním množstvím Au (tab. 5.4). Aktivací energie difúze je o něco málo nižší než u dříve publikovaných výsledků. Důvodem je pravděpodobně to, že v našem případě se nejedná čistě o tepelnou difúzi, ale dochází



Obrázek 5.10: Fotografie z transmisního elektronového mikroskopu: rozhraní Au/PET po provedení plasmatické modifikace

i k plasmatické aktivaci povrchu vzorku a odprašování kovu.

Ze spektra XPS (obr. 5.8) je patrné, že Au nepodléhá oxidaci tak jako Ag, ani se po plasmatické modifikaci na vzorku nevytváří vazby mezi polymerním substrátem a povrchovou vrstvou Au.

Méně dramatický vývoj povrchové drsnosti vzorku Au/PET ve srovnání se vzorky Ag/PET potvrzuje větší odolnost Au vůči plasmatu. S ohledem na vývoj parametrů povrchové drsnosti, rostoucí R_q , klesající záporné hodnoty R_{sk} a rostoucí hodnoty R_{ku} (tab.5.5), a při pohledu na snímky pořízené AFM (obr. 5.9) předpokládáme, že spolu s rostoucí teplotou roste velikost objektů na povrchu vzorku.

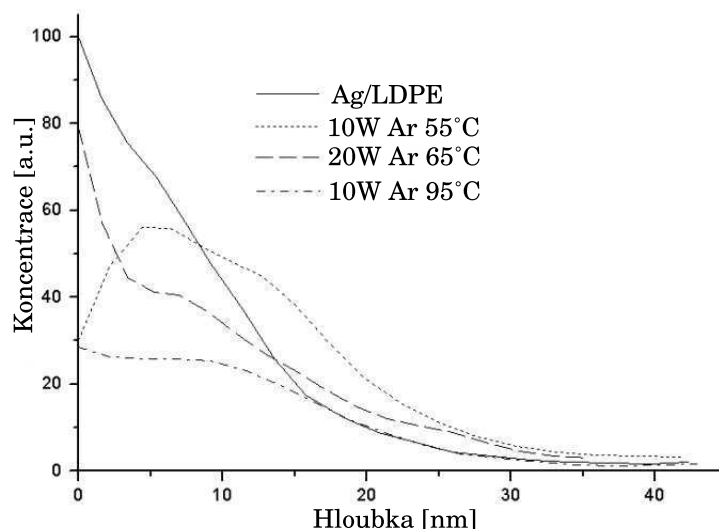
5.5 Ag/LDPE výsledky

V následující části výsledkové kapitoly se zabýváme mobilitou Ag částic v LDPE (polyetylén s nízkou hustotou) a HDPE (polyetylén s vysokou hustotou). Vrstva Ag byla nanesena metodou diodového naprašování při pokojové teplotě na substráty LDPE a HDPE, které byly následně modifikovány v Ar plasmatu při různých výkonech plasmatu a teplotách substrátu (tab. 5.6). S ohledem na rozdílné teploty skelného přechodu (T_g) a teploty tání (T_m) HDPE a LDPE ve srovnání s PET byly voleny nižší teploty a nižší výkony plasmatu používaného k plasmatické modifikaci než u vzorků Ag/PET a Au/PET (tab. 5.6).

Polymer	Kov	Typ pracovního plynu	Čas [min]	Teplota substrátu [°C]	Výkon plasmatu [W]
LDPE	Ag	Referenční	vzorek	bez úpravy	
LDPE	Ag	Ar	20	55	10
LDPE	Ag	Ar	20	65	20
LDPE	Ag	Ar	20	95	10
HDPE	Ag	Referenční	vzorek	bez úpravy	
HDPE	Ag	Ar	20	55	10
HDPE	Ag	Ar	20	65	20
HDPE	Ag	Ar	20	95	10

Tabulka 5.6: Přehled deponovaných vrstev a jejich postdepozičních úprav vzorků Ag/LDPE a Ag/HDPE

Na obrázku 5.11 jsou vyneseny hloubkové profily Ag v LDPE. V tabulce 5.7 jsou vypsány výsledky analýz provedených metodami RBS a XPS. Hloubkový profil referenčního vzorku nemá ostře vymezené rozhraní mezi polymerem a stříbrem. Povrchová koncentrace Ag klesá s rostoucí teplotou substrátu při plasmatické modifikaci. S rostoucí teplotou substrátu rovněž klesá integrální množství Ag (obr. 5.11, tab. 5.7).



Obrázek 5.11: Hloubkový profil Ag v LDPE určený metodou RBS

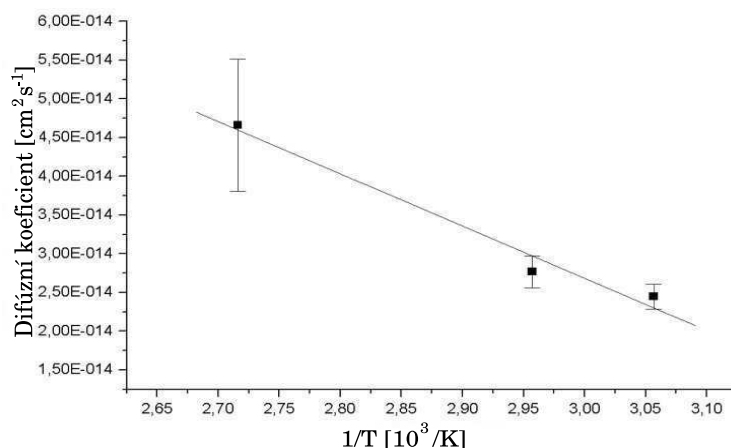
Difúzní koeficienty Ag v LDPE mají vyšší hodnoty než u vzorků Ag/PET (řádu $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) a souhlasí s difúzními koeficienty Ag v polymerech modifikovaných vysoko na teplotou skelného přechodu [43]. Difúzní koeficienty rostou s rostoucí teplotou (tab. 5.7, obr. 5.12). Integrální množství Ag a povrchová frakce kovu klesá spolu s rostoucí teplotou. Nejvýraznější pokles integrálního množství je u vzorku modifikovaného při výkonu 10 W s teplotou substrátu 95°C (50%). Povrchová koncentrace Ag u vzorků modifikovaných

v plasmatu bez ohřevu vzrostla. U vzorku modifikovaného při výkonu plasmatu 10 W s teplotou substrátu 95 °C nastal pokles povrchové koncentrace stříbra (vůči deponovanému vzorku 41 %) (tab.5.7).

Vzorek	Difúzní koeficient [cm ² s ⁻¹]	Integrální množství [10 ¹⁵ at/cm ²]	Koncentrace prvků z XPS [at %]		
			Ag	O	C
Ag/LDPE	0	23,2	14,4	16,1	69,5
Ar 20 min 55 °C 10 W	(2,44 ± 0,16) · 10 ⁻¹⁴	22,5	28,1	16,2	55,7
Ar 20 min 65 °C 20 W	(2,77 ± 0,21) · 10 ⁻¹⁴	22,1	23,5	11,7	64,8
Ar 20 min 95 °C 10 W	(4,66 ± 0,97) · 10 ⁻¹⁴	11,5	8,5	13,9	77,6

Tabulka 5.7: Difúzní koeficienty Ag v LDPE, integrální množství Ag stanovené metodou RBS a povrchová frakce prvků na povrchu LDPE získaná metodou XPS

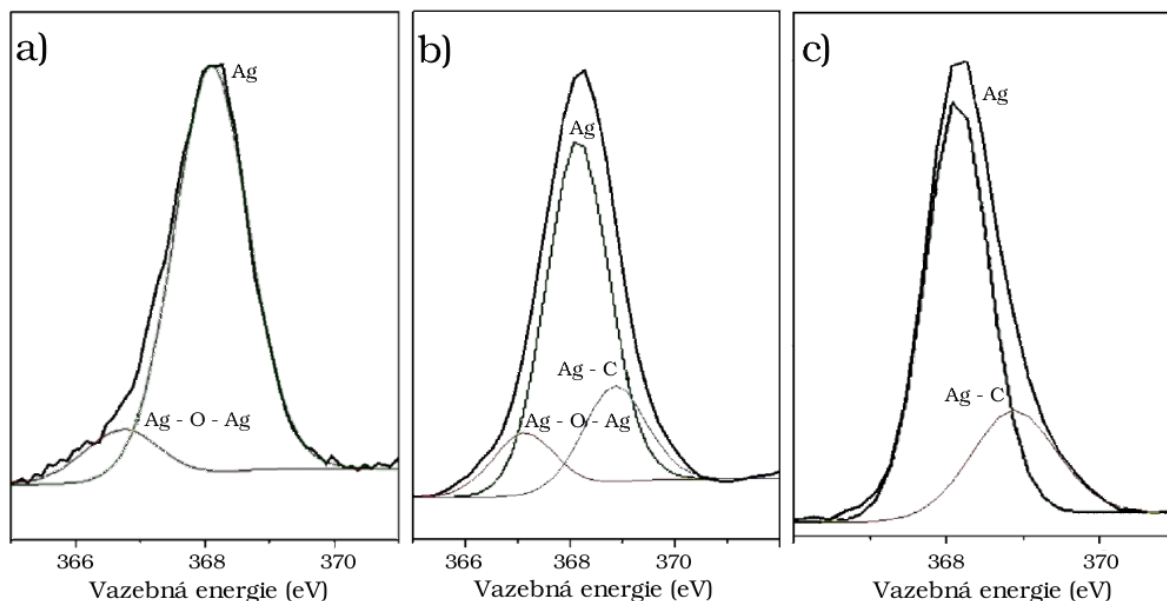
Na obrázku 5.12 je zobrazen Arrheniův graf difúzních koeficientů v závislosti na převrácené hodnotě teploty. Růst difúzních koeficientů odpovídá obvyklému růstu s rostoucí teplotou a můžeme určit aktivační energii difúze. Nami vypočtená aktivační energie difúze pro vzorky deponovaného stříbra na LDPE je rovna 0,075 eV (= 7,2 kJ · mol⁻¹). Což je hodnota nižší než publikovaná aktivační energie. Publikovaná aktivační energie pro stříbro na polymeru PMDA – ODA (pyromellitic dianhydride-oxydianiline) je rovna hodnotě 0,12 eV [44] nebo 0,08 eV [1]. Aktivační energie pro stříbro v LDPE dopované AAC (akrylová kyselina) je podle [45] rovna hodnotám 0,3 – 0,86 eV v závislosti na koncentraci AAC a zastoupení stříbra.



Obrázek 5.12: Arrheniův graf difúzních koeficientů Ag v LDPE

Na obrázku 5.13 jsou zobrazena XPS spektra vzorku Ag/LDPE. Ve spektru deponovaného vzorku (5.13a) je patrný signál stříbra Ag⁰ (368,3 eV) [35] a dále stříbra navázaného na kyslík Ag⁺ (367,2 eV)[35]. Po plasmatické modifikaci se ve spektrech objevuje signál od stříbra navázaného na uhlík v polymerním řetězci Ag-C (369,3 eV)[35]. Signál Ag⁰ navá-

zaného na kyslík se objevuje ještě ve spektru vzorku modifikovaného při výkonu plasmatu 20 W s teplotou substrátu 65 °C a u vzorku modifikovaného při 95 °C mizí.



Obrázek 5.13: XPS spektra vzorků Ag/LDPE a) referenční vzorek, jak bylo Ag naprášeno, b) vzorek modifikovaný plasmou při výkonu 20 W a teplotě 65 °C, c) vzorek modifikovaný při výkonu 10 W s ohřevem na teplotu 95 °C

Parametry popisující morfologii povrchu, měřené metodou AFM jsou shrnuty v tabulce 5.8. Střední drsnost R_q , uvedená ve druhém sloupci tabulky, po plasmatické modifikaci vzrostla. Mírný pokles R_q je pozorovatelný s nárůstem teploty mezi vzorky modifikovanými při výkonu plasmatu 10 W (20,3 - 19,5 nm). Naopak u vzorku modifikovaného bez ohřevu při výkonu plasmatu 20 W je vidět nárůst hodnoty R_q ve srovnání se vzorky modifikovanými při výkonu plasmatu 10 W. Spolu s rostoucí teplotou roste i hodnota R_{ku} (tab. 5.8). Hodnota

Vzorek	R_q [nm]	R_a [nm]	R_{sk} [nm]	R_{ku} [nm]
Ag/LDPE	13,7	11,3	0,14	2,4
Ar 20 min 55 °C 10 W	20,3	16,8	-0,42	3,4
Ar 20 min 65 °C 20 W	27,0	22,0	0,62	4,8
Ar 20 min 95 °C 10 W	19,5	15,6	-0,82	5,0

Tabulka 5.8: Přehled parametrů povrchové drsnosti vzorků Ag/LDPE získaných pomocí metody AFM

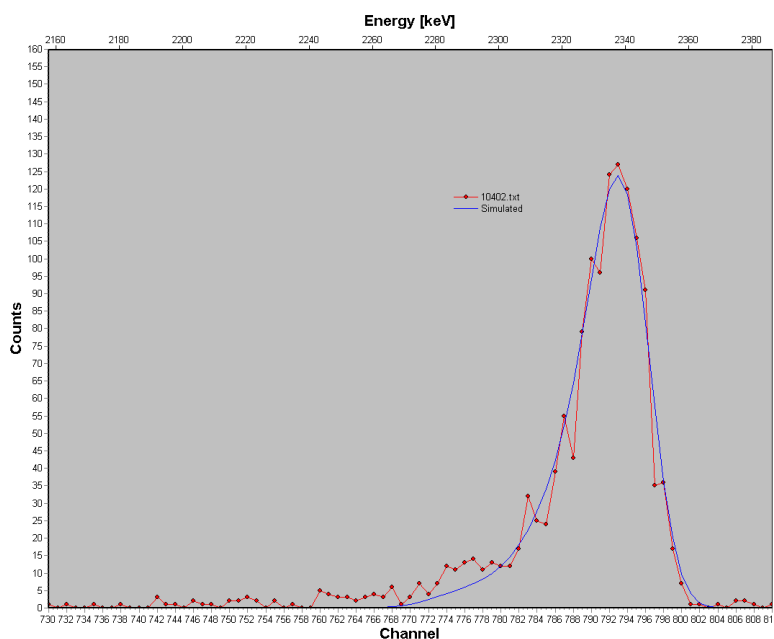
R_{sk} u vzorků modifikovaných při stejném výkonu 10 W je pro teplotu 95 °C nižší než pro vzorek modifikovaný při teplotě 55 °C. Vzorek modifikovaný v plasmatu o výkonu 20 W má parametr R_{sk} vyšší než u vzorků modifikovaných při výkonu 10 W.

Vliv povrchové morfologie na tvar RBS spektra může být v případě studia difúze

kritický (viz. kap. 3.3). Vývoj parametrů R_a a R_q získaných programem SIMNRA odpovídá předpokládanému poklesu jejich velikosti spolu s rostoucím úhlem [2]. Srovnáme-li parametry skutečné drsnosti měřené metodou AFM a parametry fitované v programu SIMNRA [7] za účelem naitování tvaru tvaru RBS signálu ovlivněného morfologií povrchu, vidíme, že pro simulaci je třeba zadat parametry tloušťky vrstvy vyšší, než je reálná drsnost (tab. 5.9). V případě měření pod úhlem 75° se parametry R_q a R_a z AFM blíží fitovaným hodnotám ze SIMNRA. Nicméně, je třeba brát v úvahu rozsah skenu AFM a podstatně větší velikost plochy dopadajícího svazku u metody RBS. Na ukázce fitu SIMNRA (obr. 5.14) vidíme, že nízkoenergetická část signálu kovu v RBS spektru nemůže být naitována se srovnatelnou drsností z AFM.

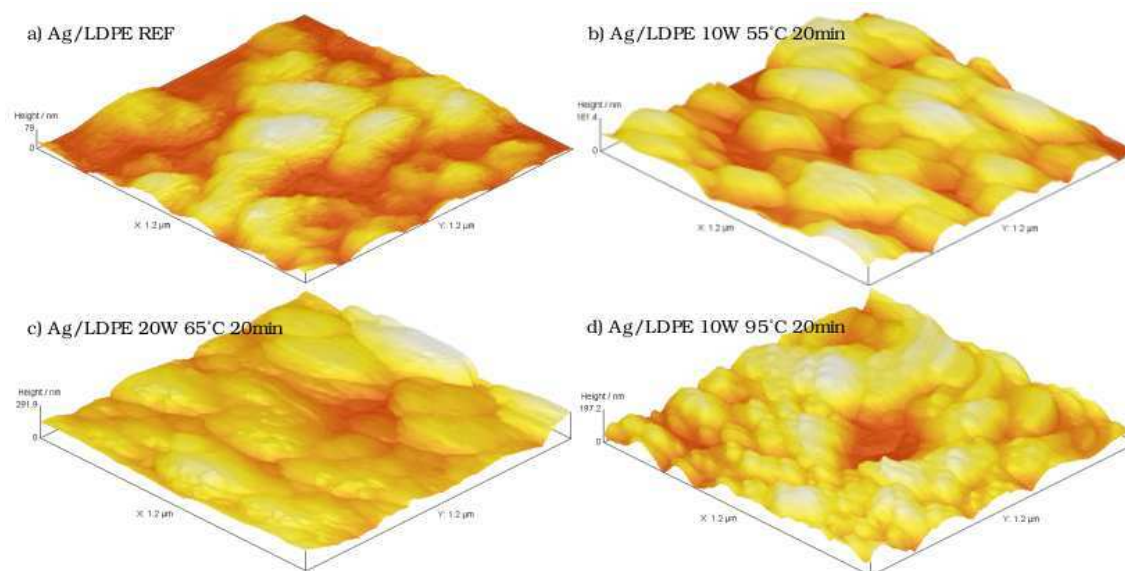
Vzorek	AFM	Úhel dopadu svazku				
		0°	50°	60°	75°	
Ar 20 min 55 °C 10 W	R_q	20,3	34,6	27,0	22,9	13,4
	R_a	16,8	33,1	22,4	16,6	8,5
Ar 20 min 65 °C 20 W	R_q	27,0	53,4	43,6	37,2	20,0
	R_a	22,0	61,4	39,5	31,1	15,9
Ar 20 min 95 °C 10 W	R_q	19,5	51,1	40,8	28,6	19,9
	R_a	15,6	68,3	44,7	34,7	17,9

Tabulka 5.9: Srovnání parametrů povrchové drsnosti, vzorků Ag/LDPE, získané metodou AFM a pomocí metody RBS a srovnání parametrů povrchové drsnosti z RBS v závislosti na úhlu dopadu svazku



Obrázek 5.14: Fitace RBS spektra programem SIMNRA se započítáním vlivu drsnosti povrchu. Vzorek Ag/LDPE modifikovaný v Ar plasmatu s výkonem 10 W, měřený RBS se vstupním úhlem svazku 0°

Na snímcích pořízených pomocí AFM (obr. 5.15) je vidět u vzorku modifikovaném v plasmatu při výkonu 20 W slévání povrchu. Na vzorku modifikovaném při výkonu 10 W a teplotě substrátu 95 °C jsou patrné ostré hroty na povrchu vzorku.



Obrázek 5.15: AFM obrázky vzorků Ag/LDPE a) vzorek po depozici bez další úpravy, b) vzorek modifikovaný při výkonu 10 W a teplotě substrátu 55 °C, c) vzorek modifikovaný při výkonu 20 W a teplotě substrátu 65 °C, d) vzorek modifikovaný při výkonu 10 W s ohřevem substrátu na teplotu 95 °C

5.6 Ag/LDPE diskuze

Neostré vymezení rozhraní Ag a LDPE na obrázku 5.11 může být způsobeno velkou drsností povrchu vzorku (tab.5.8) a povrchu substrátu [19], která zkresluje měřené RBS spektrum. Rozdíl mezi difúzními koeficienty vzorků deponovanými na PET a LDPE je dán vlastnostmi polymerů. Při použití ohřevu nebo vyššího výkonu plasmatu se blíží teplota polymerního substrátu k teplotě tání LDPE a kovové klastry se pravděpodobně propadají do tekutého substrátu. Teploty substrátu během plasmatické modifikace se u LDPE pohybují vysoko nad teplotou skelného přechodu. Nárůst povrchové koncentrace Ag lze vysvětlit vyšší drsností povrchu neupravovaného LDPE. Substrát LDPE vykazuje sférolitickou¹ strukturu [19]. Předpokládáme, že Ag vrstva je naprášená s nestejnou tloušťkou. Takto nehomogenní vrstva podléhá snáze oxidaci na vzduchu. Aktivační energie difúze pro vzorky Ag/LDPE modifikované v plasmatu je o něco málo nižší, než energie publikovaná v literatuře. To je způsobeno chováním LDPE při modifikaci v plasmatu (odprašování, degradace při vyšší teplotě).

Z parametrů popisujících povrchovou morfologii (tab. 5.8) se dá usuzovat, že po mo-

¹sférolity = shluky lamel, které vychází ze společného centra a rozrůstají se na všechny strany, často jsou vrtulovitě stočené

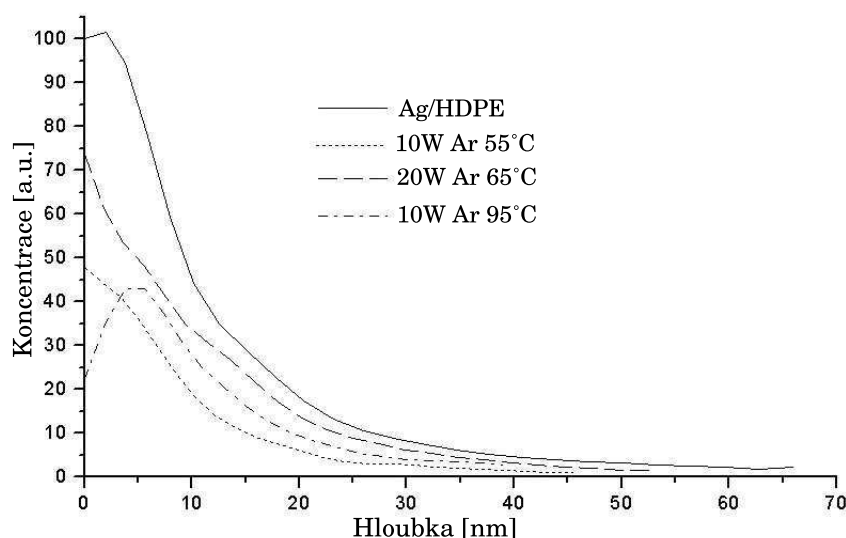
difikaci v plasmatu při výkonu 10 W se na povrchu tvoří prolákliny, zatímco po modifikaci při výkonu 20 W se na povrchu tvoří kopce (viz. hodnoty R_{sk}). Vyšší výkon plasmatu má výraznější vliv na destrukci povrchu než vyšší teplota (viz. hodnoty R_q). Při srovnání parametrů popisující povrchovou morfologii a obrázků AFM lze usuzovat, že po modifikaci s výkonem plasmatu 20 W dochází ke slévání kovových částic na povrchu polymeru. Ze srovnání parametrů povrchové morfologie získaných pomocí metody AFM a fitací hrubého vzorku v programu SIMNRA (tab. 5.9) můžeme učinit závěr, že námi použitá část koncentračního profilu pro vyhodnocení parametrů mobility kovu v polymeru skutečně souvisí s difúzí, přestože množství difundujícího kovu je velmi nízké.

Ve XPS spektru deponovaného vzorku je patrný výrazný signál od Ag navázaného na kyslík, proto předpokládáme, že Ag vrstva po depozici oxiduje. Tento signál od Ag navázaného na kyslík ve spektrech vzorků po plasmatické modifikaci mizí. Oxidy stříbra jsou během plasmatické modifikace za zvýšené teploty odprášeny a nedochází k dalším reakcím mezi Ag a O. HDPE ve svém polymerním řetězci neobsahuje kyslík.

5.7 Ag/HDPE výsledky

Stejně podmínky post depozičního žíhání a plasmatické modifikace jako na vzorku Ag/LDPE byly aplikovány i na vzorky naprášeného stříbra na substrátu HDPE.

Na obrázku 5.16 je zobrazena hloubková koncentrace Ag v HDPE. U referenčního vzorku je lépe vymezeno rozhraní mezi substrátem a stříbrem než u stříbra naprášeného na LDPE. S rostoucí teplotou klesá jak povrchová koncentrace Ag na HDPE tak i integrální množství Ag (také tab.5.10).



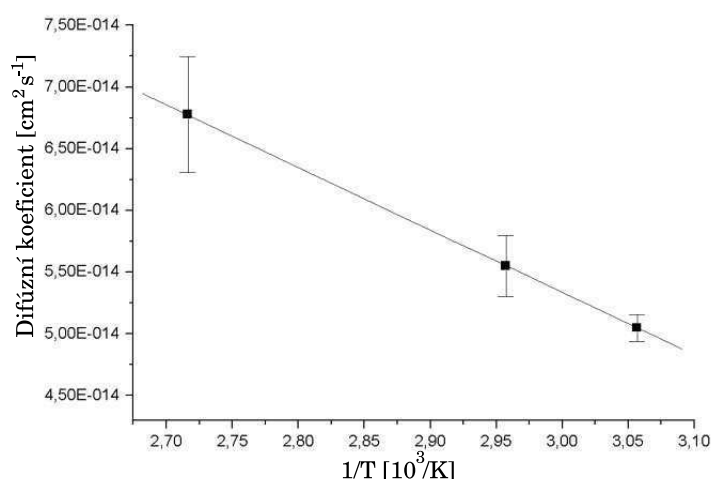
Obrázek 5.16: Hloubkový profil Ag v HDPE

Difúzní koeficienty vypsané v tabulce 5.10 mají podobné hodnoty jako koeficienty měřené u vzorku Ag/LDPE. Hodnoty difúzních koeficientů řádu $10^{-14} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ odpovídají difúzním koeficientům publikovaným např. v [43], při modifikaci s teplotami substrátu pohybujícími se vysoko nad teplotou skelného přechodu. Difúzní koeficienty rostou spolu s rostoucí teplotou. Integrální množství Ag po modifikaci v plasmatu s výkonem 10 W a teplotou substrátu 55°C vykazuje výraznější pokles (o 40 % vůči referenčnímu vzorku) než u vzorku modifikovaného v plasmatu s výkonem 20 W a teplotou substrátu 65°C (o 19 % vůči referenčnímu vzorku). Povrchová koncentrace Ag měřená metodou XPS klesá spolu s rostoucí teplotou bez výraznějšího skoku, na rozdíl od koncentrace kyslíku, která klesá po modifikaci v plasmatu o výkonu 10 W (o 13 %) a vzrostla po modifikaci v plasmatu o výkonu 20 W (nárůst o 21 %).

Vzorek	Difúzní koeficient [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	Integrální množství [$10^{15} \text{at}/\text{cm}^2$]	Koncentrace prvků z XPS [at %]		
			Ag	O	C
Ag/HDPE	0	26,8	15,7	11,2	73,2
Ar 20 min 55°C 10 W	$(5,05 \pm 0,11) \cdot 10^{-14}$	16,3	14,2	9,7	76,1
Ar 20 min 65°C 20 W	$(5,55 \pm 0,25) \cdot 10^{-14}$	21,7	14,0	13,6	68,4
Ar 20 min 95°C 10 W	$(6,78 \pm 0,47) \cdot 10^{-14}$	14,6	13,5	9,6	76,9

Tabulka 5.10: Difúzní koeficienty Ag v HDPE, integrální množství stanovené pomocí RBS a povrchová koncentrace prvků na povrchu HDPE získaná metodou XPS

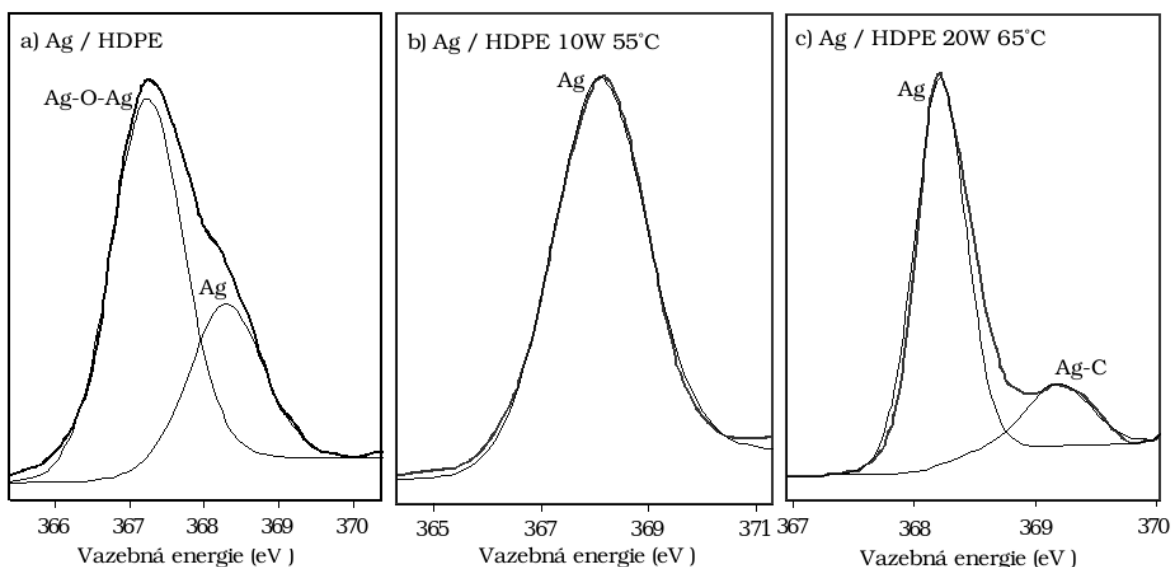
Stejně jako u vzorků Au/PET a Ag/LDPE odpovídá vývoj difúzních koeficientů předpokládanému růstu spolu s rostoucí teplotou (obr. 5.17) a můžeme tedy počítat aktivační energii difúze E_d . Aktivační energie difúze pro naše vzorky deponovaného Ag na HDPE je rovna hodnotě $0,033 \text{ eV}$ ($= 3,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). V [45] vyhodnocují aktivační energii Ag



Obrázek 5.17: Arrheniův graf pro Ag/LDPE. Difúzní koeficienty v závislosti na převrácené hodnotě termodynamické teploty.

na HDPE dopovaném kyselinou akrylovou (AAc) a získali hodnoty 0,61 – 1,23 eV v závislosti na koncentraci AAc a Ag. V článku [45] máčeli dopovaný polymer v roztoku AgNO_3 . Hodnota námi vypočtené aktivační energie je přibližně o řád nižší než publikovaná energie.

Na obrázku 5.18a je zobrazeno XPS spektrum pro vzorek Ag/HDPE. Po modifikaci v plasmatu o výkonu 10 W s teplotou substrátu 55 °C (obr. 5.18b) mizí v XPS spektru vzorku Ag/HDPE signál pro stříbro Ag^+ a zůstává jen stříbro ve stavu Ag^0 . Po modifikaci v plasmatu o výkonu 20 W (obr. 5.18c) se ve spektru objevuje signál na energii 369,3 eV stříbra navázaného na uhlík v polymerním řetězci (Ag-C) [35].



Obrázek 5.18: XPS spektra vzorků Ag/HDPE a) referenční vzorek, jak bylo deponováno, b) vzorek modifikovaný v Ar plasmatu při výkonu 10 W a teplotě 55 °C, c) vzorek modifikovaný v Ar plasmatu při výkonu 20 W a teplotě substrátu 65 °C

5.8 Ag/HDPE diskuze

HDPE má stejně jako LDPE nízkou teplotu tání. Již dříve bylo prokázáno např. ve [19], že HDPE se odprašuje rychleji než LDPE [19]. Během plasmatické modifikace dochází k odprašování a redepozici Ag i polymeru, což je možné usuzovat při porovnání prvkové koncentrace pro různé modifikace získané metodou XPS (poměr koncentrace prvků se s měnícími podmínkami modifikace výrazně nemění viz. tab. 5.10). U modifikovaných vzorků dochází i při nižších teplotách k velkému úbytku integrálního množství způsobenému nejspíš odprašením Ag i HDPE substrátu (tab. 5.10). Aktivační energie difúze pro námi měřené vzorky je přibližně o řád nižší, než energie publikovaná v literatuře. To je pravděpodobně způsobeno jevy nastávajícími u HDPE v plasmatu jako je odprašování a redepozice Ag i polymeru.

Ve spektru XPS vzorku Ag/HDPE je vyšší signál od Ag^+ navázaného na kyslík. Tento

jev může být způsoben tím, že makromolekuly HDPE vytváří lamelární strukturu s vysokou hodnotou zvrásnění [19]. Stříbro se usazuje lépe v „údolí“ než na „hřbetech“ polymeru a tenčí vrstvička na vrcholcích snáze oxiduje. Tenká vrstva oxidu stříbra z lamelární struktury HDPE se snáze odprašuje, proto po plasmatické modifikaci mizí signál od Ag^+ navázaného na kyslík už při nižších teplotách substrátu.

Kapitola 6

Závěr

V této práci byly sledovány procesy probíhající na rozhraní kovu a polymeru s ohledem na vliv teploty substrátu během plasmatické modifikace a vzhledem k procesům probíhajícím při interakci plasmatu s povrchem připravené struktury kov/polymer. Byla studována mobilita kovových atomů popř. shluků Ag a Au v PET fóliích, dále pak Ag v LDPE a HDPE. Polymerní materiály s příměsí kovů jsou perspektivní pro použití v elektronice a optoelektronice. Výše uvedené polymerní kompozity mají ve srovnání s klasickými součástkami vyráběnými z křemíku větší tepelnou stabilitu a chemickou odolnost [2]. V polymeru stabilizované kovové nanočástice se díky svým unikátním elektrickým a magnetickým vlastnostem používají např. v biosenzorech [3].

Tenké kovové vrstvy kovů po plasmatické úpravě byly zkoumány metodou RBS. Hloubkové profily kovů vykazují pokles povrchové koncentrace s rostoucí teplotou substrátu a výkonem plasmatu. Integrovaná množství kovu se mění výrazněji s teplotou než s výkonem plasmatu. Z hloubkových profilů byly určovány difúzní koeficienty zkoumaného kovu v polymerním substrátu. Zlato v PET vykazuje růst difúzních koeficientů s rostoucí teplotou. Difúzní koeficienty Ag v PET po modifikaci v plasmatu při vyšších teplotách substrátu klesají. Difúzní koeficienty Ag v LDPE resp. HDPE narůstají spolu s rostoucí teplotou substrátu. V případě kovových vrstev deponovaných na PET modifikovaných v Ar plasmatu při 80 °C se potvrdila 50x vyšší mobilita Ag atomů vůči Au, jak se uvádí i v práci [1]. U vzorků Ag/PET modifikovaných při vyšší teplotě dochází vlivem plasmatu k odprašování Ag a ke změnám v povrchové morfologii a difúzní koeficienty Ag v PET se pak chovají anomálně. V tomto případě předpokládáme komplikovanou difúzi celých kovových klastrů. Difúzní koeficienty Ag v PET jsou výrazně nižší (10^{-18} - 10^{-17} $cm^2 \cdot s^{-1}$) ve srovnání s difúzními koeficienty Ag v LDPE resp. HDPE (10^{-14} $cm^2 \cdot s^{-1}$). Tento rozdíl je způsoben rozdílnými vlastnostmi polymerů jako jsou teplota tání, teplota skelného přechodu, radiační stabilita (viz [46]), rozdílný podíl amorfní a krystalické frakce ve struktuře polymeru a rozdíl v zasíťovanosti polymerních řetězců. Integrovaná množství a povrchová koncentrace Ag klesá spolu s rostoucí teplotou rychleji než integrovaná množství a povrchová koncentrace Au. Zlato je ve srovnání se stříbrem odolnější vůči procesům probíhajícím při plasmatické modifikaci.

Metodou AFM byla zobrazována a popisována povrchová morfologie vzorků. V případě kovových vrstev deponovaných na LDPE pozorujeme výraznější morfologii než u kovových vrstev deponovaných na PET. Morfologie polymerního substrátu významně ovlivňuje kvalitu rozhraní polymer/kov. Ag má tendenci zachycovat se selektivně na defektech a nerovnostech povrchu [1], proto může dojít k většímu promísení kovu a polymeru již při depozici. Veličiny popisující mobilitu částic difúzní koeficienty a aktivační energie, tomu nasvědčují.

Metodou XPS byly zjišťovány chemické vazby na povrchu vzorků a povrchová koncentrace jednotlivých prvků. Plasmatická modifikace má významný vliv na změnu chemických vazeb v povrchové vrstvě Ag. Ve spektrech XPS zaznamenáváme signály stříbra navázaného na uhlík v polymerních řetězcích. V případě vrstev s deponovaným zlatem nejsou v XPS spektrech výraznější změny. Zlato je odolnější vůči působení plasmatu, navíc zlato vytváří snadněji souvislou vrstvu než stříbro a brání pronikání plasmatu k polymernímu substrátu a jeho degradaci (viz dále TEM). Výsledky měření XPS ukazují rozdílné působení plasmatu při modifikaci kovové vrstvy na PET polymeru, který obsahuje v polymerním řetězci kyslík, a při modifikaci LDPE a HDPE, kde kyslík v substrátu přítomen není. V případě Ag/PET vidíme po depozici určitou část Ag navázanou v AgO_2 . Po působení plasmatu se tato část mění, nicméně zůstává přítomna i při vyšších teplotách. Předpokládáme, že dochází k degradaci polymeru a vznikají vazby stříbra s uhlíkem, ale také s kyslíkem, který je uvolňován z polymeru. V případě Ag/PE mizí signál stříbra navázaného na kyslík po modifikaci v plasmatu a neobjevuje se ani při vyšších výkonech, kdy je prokazatelně degradován polymer.

Na snímcích získaných metodou TEM, zobrazující rozhraní Ag/PET, je vidět slévání Ag atomů do větších klastrů spolu s rostoucí teplotou substrátu za současného ubývání jejich množství. Po modifikaci v $\text{Ar} + \text{O}_2$ plasmatu je patrný nárůst velikosti klastrů oproti vzorkům modifikovaným Ar plasmatem. Velké klastry Ag špatně difundují do objemu polymeru. U vzorků Au/PET je vidět slévání povrchové vrstvy kovu a difúze Au částic do objemu polymeru.

Výsledkem této diplomové práce jsou parametry mobility kovových částic v polymerních substrátech, jejich tendence k difúzi do objemu polymeru a chování se na rozhraní. Vzájemné srovnání dat získaných tolika rozličnými metodami jako RBS, AFM, XPS a TEM je v současné době perspektivním a žádaným způsobem materiálového výzkumu. Určování vlivu povrchové drsnosti substrátu na měření RBS je rozvíjející se metodou analýz pomocí iontových svazků. Dalším krokem ke studiu difúze kovů do polymeru v laboratoři jaderných analytických metod UJF je iontová implantace. Výsledky uvedené v této diplomové práci pro dané kombinace kovů a polymerů jsou originální a byly publikovány na mezinárodních konferencích a v recenzovaných publikacích (viz příloha):

Macková A., Švorčík V., Strýhal Z., Pavlík J., Malinský P.: *RBS, XPS and AFM Study of Ag Thin Films and Polyethylene Foils Interface Modified by Plasma Treatment*, 16th Symposium on Application of Plasma Processes, Book of Abstracts, 219 – 220, Podbanské (2007)

Macková A., Švorčík V., Sajdl P., Strýhal Z., Pavlík J., Šlouf M., Malinský P.: *RBS, XPS and TEM Study of Metal and Polymer Interface Modified by Plasma Treatment*, Joint Vacuum Conference 11, Book of Abstracts, 95 – 95, Praha (2006), přijato pro publikaci v časopise Vacuum, Czech Vacuum Society

Macková A., Švorčík V., Strýhal Z., Pavlík J.: *RBS and AFM study of Ag and Au diffusion into PET foils influenced by plasma treatment*, Surface and Interface Analysis, 38, 4: 335-338 (2006)

Literatura

- [1] Faupel F., Thran A., Zaporojtchenko V., Kiene M., Strunskus T., Behnke K.: *Nucleation, growth, interdiffusion and adhesion of metal films on polymers*, Stress-Induced Phenomena in Metallization, 5th Int. Workshop, O. Kraft, E. Arzt, C. A. Volkert, P. S. Ho, and H. Okabayashi (Eds.), AIP Conf. Proc. 491, Stuttgart (1999)
- [2] Slotte J.: *Diffusion of impurities and vacancies in compound semiconductors*, Acta polytechnica scandinavica, Academic Dissertation, University of Helsinki 1999
- [3] Muraviev D.N.: *Inter-matrix synthesis of polymer stabilised metal nanoparticles for sensor applications*, CONTRIBUTIONS to SCIENCE, 3(1), Institut d'Estudis Catalans, Barcelona (2005)
- [4] Švorčík V., Rybka V., Maryška M., Špírková M., Zehentner J., Hnatowitz V.: *Microscopic study of ultra-thin gold layers on polyethyleneterephthalate*, European polymer journal 40: 211 – 217 (2004)
- [5] Efimenko K., Rybka V., Švorčík V., Hnatowicz V.: *Electrical properties of Au-polyester-Au submicron structures*, Appl. Phys. A 68: 479 – 482 (1998)
- [6] Faupel F., Willecke R., Thran A., Kiene M., Bechtolsheim R.v., Strunskus T.: *Metal diffusion in polymers*, Defect Diffus. Forum 143 – 147: 887 – 902 (1997)
- [7] Mayer M.: *SIMNRA user guide*, Inst. für plasmaphysik, Forschungszentrum Julich 1998
- [8] Sawada Y., Tamaru H., Kogoma M., Kawase M., Hashimoto K.: *The reduction of copper oxide thin films with hydrogen plasma generated by an atmospheric-pressure glow discharge*, J. Phys. D.: Appl. Phys. 29: 2539 – 2544 (1996)
- [9] Macková A., Peřina V., Švorčík V., Zemek J.: *RBS, ERDA a XPS study of Ag and Cu diffusion in PET and PI polymer foils*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 240: 303 – 307 (2005)
- [10] Heitjans P., Kärger J.: *Diffusion on condensed matter, methods, materials, models* Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005
- [11] Lukkassen D., Meidell A.: *Advanced materials and structures and their fabrication processes*, Narvik University College 2003

- [12] Martienssen W., Warlmont H.: *Handbook of condensed matter and materials data*, Springer Berlin 2005
- [13] <http://www.tabulka.cz/prvky>
- [14] Hubálek J, Adámek M.: *Mikrosenzory a mikroelektronické systémy*, VUT Brno, skripta
- [15] Mattox D.M.: *Handbook of physical vapor deposition processing*, William Andrew publishing 1998
- [16] Bunshah R.F.: *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, William Andrew publishing 1994
- [17] Jandus M.: *Studium procesů v progresivních materiálech s využitím iontových svazků - metody RBS a ERDA*, MFF UK Praha 2004, diplomová práce
- [18] Valter J.: *Reaktivní magnetronové naprašování*, Zpravodaj ČVS 2006/1-2 , Praha 2006
- [19] Svorčík V., Kolářová K., Slepíčka P., Macková A., Novotná M., Hnatowicz V.: *Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge*, Polym. Degr. Stab. 91, 1219 (2006)
- [20] Pavlík J., Novák S., Kukul J., Macák J.: *Influence of discharge tube wall materials on plasma parameters*, Symposium Proceedings – 14th Int. Symposium on Plasma Chemistry, Hrabovsky M., Konrad M. and Kopecky V. (Eds.), Vol. II: 813 – 818, Prague (1999)
- [21] Saarilathi J.: *GISA 3.99, short users guide*, Technical Research Centre of Finland, Espoo 1994
- [22] Tirira J., Serruys Y., Trocellier P.: *Forward recoil spectrometry*, Plenum Press, New York 1996
- [23] Feldman L.C., Mayer J.W.: *Fundamentals of surface and thin film analysis*, North-Holland, New York 1986
- [24] Tesmer J. R., Nastasi M.: *Handbook of modern ion beam materials analysis*, Materials research society, Pittsburgh 1995
- [25] Frank L., Král J.: *Metody analýzy povrchů; iontové, sondové a speciální metody*, Academia, Praha 2002
- [26] Kubínek R., Vůjtek M., Mašláň M.: *Mikroskopie skenující sondou*, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2003
- [27] www.predev.com/smg/parameters.htm
- [28] <http://www.truegauge.com/help/TrueMap/index.html>

- [29] Metzner H., Gossila M., Hahn Th.: *Rutherford backscattering spectroscopy of rough films: Theoretical considerations*, Nuclear instruments and methods in physics B, 124: 567 – 574 (1997)
- [30] Metzner H., Hahn Th., Gossila M., Conrad J., Bremer J. H.: *Rutherford backscattering spectroscopy of rough films: Experimental aspects*, Nuclear instruments and methods in physics B, 134: 249 – 261 (1998)
- [31] Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A., Vetterling W. T.: *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press 1993
- [32] <http://aurora.troja.mff.cuni.cz/s4r/povrch/xps.html>
- [33] O'Connor D.J., Sexton B.A., Smart R.St.C.: *Surface analysis methods in materials science*, Springer 2nd ed., 2003
- [34] Zekonyte J.: *Sputtering and surface modification of thermoplastic polymers with low energy ion beams*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel 2005
- [35] NIST, XPS database www.srdata.com
- [36] James D. Getty: *How plasma-enhanced surface modification improves the production of microelectronics and optoelectronics*, Technical forum, Chip Scale Review 2002
- [37] Behrish R., Grigull S., Kreissig U., Grötzschel R.: *Influence of surface roughness on measuring depth profiles and the total amount of implanted ions by RBS and ERDA*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 136 – 138: 628 – 632 (1998)
- [38] Thomas P., Gray J., Zhu X.D., Fong C.Y.: *Surface diffusion of Xe on Nb*, Chemical Physics Letters 381: 376 – 380 (2003)
- [39] Cherniak D.J., Bruce W.E., Grove M., Mark H.T.: *Pb diffusion in monazite: A combined RBS/SIMS study*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 68: 829 – 840 (2004)
- [40] Sun T., Pereira J., Porter R. S.: *Crystallization kinetics for poly(ethylene terephthalate) oriented by solid-state coextrusion*, J Polym Sci, Polym Phys 1984; 22: 1163 – 1171 (2003)
- [41] Miller B.: *Isothermal crystallization measurements on poly(ethylene terephthalate) by differential enthalpic analysis*, J Appl Polym Sci 1967; 11: 2343 – 2348 (2003)
- [42] Kim H., Mandelkern L.: *Temperature dependence of the bulk crystallization rate of polymers*, J Polym Sci, Part A-2 1968; 6(4): 695 – 706 (2003)
- [43] Willecke R., Faupel F.: *Diffusion of gold and silver in bisphenoll trimethylcyclohexanen polycarbonate*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 35: 1043 - 1048 (1998)
- [44] Thran A., Kiene M., Zaporotchenko V., Faupel F.: *Condensation coefficients of Ag on polymers*, Phys. Rev. Lett. 82: 1903 - 1906 (1999)

- [45] Ashour A. H., Saad H. M., Ibrahim M. M.: *Electrical Conductivity for Irradiated, Grafted Polyethylene and Grafted Polyethylene with Metal Complex*, Egypt. J. Solids, Vol. (29), No. (2): 351 – 362 (2006)
- [46] Cleland M. R., Parks L. A., Cheng S.: *Applications for radiation processing of materials*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 208, Ionizing Radiation and Polymers: 66-73 (2003)

RBS, XPS and AFM Study of Ag Thin Films and Polyethylene Foils Interface Modified by Plasma Treatment

A. Macková^{1,3}, V. Švorčík², Z. Strýhal³, J. Pavlík³, P. Malinský³

¹Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68, Řež near Prague, Czech Republic

²Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28, Prague, Czech Republic

³Department of Physics, Faculty of Science, J. E. Purkyně-University, České mládeže 8, 400 96, Ústí nad Labem, Czech Republic

⁴Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Heyrovského nám.2, Praha 6, Czech Republic

Abstract

In this study, the effect of plasma treatment and annealing on the diffusion of Ag in low and high-density polyethylene (LDPE and HDPE, respectively) is examined.

Introduction

Metal-polymer system prepared by metal penetration from thin metallic layers deposited on the polymer surface at increased temperature is studied. These structures find application as components e.g. of humidity sensors and optical switches [1]. For example in microelectronics this metallized films form basic structures for construction of diodes with negative differential resistance and light-emitting [2], polymer based diodes in optoelectronics. The complex processes induced by plasma treatment and annealing which take place on metal/polymer interface (metal atom diffusion, metal cluster formation and their mobility at metal/polymer interface) are far from being understood.

Experimental

Metal layers were deposited onto 50 μm thick LDPE and HDPE ($T_m = 115^\circ\text{C}$ and $T_m = 137^\circ\text{C}$, respectively) supplied by Goodfellow, Ltd. The Ag was deposited by diode sputtering on a BAL-TEC, SCD 050 device. The typical deposition parameters were: room deposition temperature, deposition time 65 s, total argon pressure about 4 Pa, electrode distance of 50 mm and current of 20 mA [2]. Plasma treatment and annealing were performed simultaneously in the chamber for plasma surface modification of thin film [3]. The RF discharge (13.56 MHz) was applied in "pure" argon. The sample was held on the plasma floating potential during the plasma treatment. The in situ mounted quartz lamp (20 W) in a polished stainless steel reflector was used for indirect heating of the sample holder. We obtained concentration depth profiles of the metal atoms from the RBS spectra. The beam of 2.68 MeV He^+ ions from Van de Graaf accelerator was used for RBS analysis measured at 170° laboratory scattering angle. An Omicron Nanotechnology ESCAProbeP spectrometer was used to measure the X-ray photoelectron spectra (XPS). The X-ray source was monochromated at 1486.7 eV. The exposed and analyzed area had dimensions of $2 \times 3 \text{ mm}^2$. The spectra were measured stepwise with a step in binding energy of 0.05 eV.

Results and Conclusions

The data on annealing conditions and plasma treatment are summarized in Table 1. AFM roughness parameter (R_q), the diffusion coefficients and Ag integral amount extracted from RBS analysis of concentration profiles are presented. Table 1 contents the integral amount of Ag and atomic fraction of Ag determined from XPS analysis after plasma treatment. The diffusion coefficients are higher for Ag in HDPE comparing to LDPE. We observed a significant decline of the Ag integral amount with the increasing substrate temperature in Ar plasma and these results are in agreement with measurement of the metal surface fraction at Ag/LDPE. Ag surface fraction at Ag/HDPE exhibits no significant changes after plasma exposure comparing to Ag integral amount. It can be connected with the fact, that Ar plasma causes degradation of Ag and HDPE substrate also. It was studied before, that HDPE exhibits higher roughness and removal rate under Ar plasma treatment comparing to LDPE [4]. AFM analysis shows tendency to create bigger objects on the Ag/LDPE surface at lower temperatures and the higher plasma power. Ar plasma treatment at the increased temperature should support smaller metal cluster formation (see Figure 1). XPS measurement reflects the dramatic changes in the Ag/polymer surface composition. XPS measurement of Ag (core level 3d5/2) includes Ag^+ in Ag_2O (367.2 eV), Ag^0 (368.3 eV). After Ar plasma treatment (10W) at 55°C the Ag^0 is prevailing in Ag/LDPE. The third component (maximum at 369.0 eV) appears after Ar plasma treatment (10W) in case of Ag/LDPE and after plasma treatment (20W) in case of Ag/HDPE. It can be interpreted like

Ag bonded on the organic structure (Ag-C) or result of differential charging caused by Ag clusters and possible degradation of PE surface [4]. The degradation was verified from results of the C1s and O1s XPS spectra.

Plasma gas /substrate	Annealing time [min]	Temperature of substrate [°C]	Performance of plasma [W]	Coefficient of diffusion [cm ² s ⁻¹]	Rq [nm]	Ag amount RBS [10 ¹⁵ at/cm ²]	Ag fraction XPS [atomic %]
LDPE	0	0	0	0	13,7	23,2	14,4
Ar / LDPE	20	55	10	2,44E-14	20,3	22,5	28,1
Ar / LDPE	20	65	20	2,76E-14	27,0	22,1	23,5
Ar /LDPE	20	95	10	4,66E-14	19,4	11,5	8,5
HDPE	0	0	0	0	°	26,8	15,7
Ar / HDPE	20	55	10	5,05E-14	°	16,3	14,2
Ar / HDPE	20	65	20	5,54E-14	°	21,7	14,0
Ar / HDPE	20	95	10	6,78E-14	°	14,6	13,5

Table 1 (a) Summary of the plasma treatment conditions, diffusion coefficients and surface roughness parameter **(b)** Integral amount of metal determined using RBS and surface concentration of deposited metals determined using XPS.

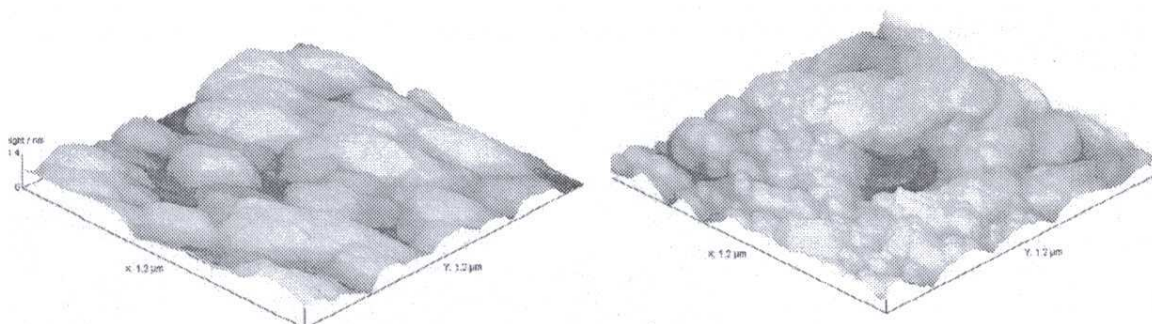


Figure 1: AFM measurement of Ag/LDPE sample after Ar plasma treatment 20 min at 55°C (left) Rq=20,3 nm and after Ar plasma treatment 20 min at 95°C (right) Rq=27 nm.

The penetration of Ag particles from metal layers deposited using a diode-sputtering technique on LDPE and HDPE substrate was studied under different plasma treatment conditions and simultaneous substrate heating. The type of polymer substrate (roughness of polymer substrate, removal rate in Ar plasma) influences Ag particles mobility at metal/polymer interface under plasma treatment. Diffusion coefficients Ag in LDPE and HDPE are higher comparing to PET polymer diffusion coefficients published in our previous paper [5].

This work was supported by the Ministry of Education of the CR under Research Programme LC 06041.

References:

- [1] A. Stutzmann, T. A. Tervoort, K. Bastiaansen, P. Smith, *Nature*, (2000) 407613.
- [2] V. Švorčík, J. Zehentner, V. Rybka, P. Slepíčka, V. Hnatowicz, *Appl Phys A*, 75 (2002) pp. 41-544.
- [3] Z. Strýhal, J. Pavlík, S. Novák, A. Macková, V. Peřina, K. Veltruská, *Vacuum* 67 (2002) pp. 665-671.
- [4] V. Švorčík, K. Kolářová., P. Slepíčka, A. Macková, M. Novotná, V. Hnatowicz, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) pp. 1219-1225.
- [5] A. Macková, V. Švorčík, Z. Strýhal, J. Pavlík, *Surface and Interface Analysis*, 38 (2006) pp. 335-338.

Poster number: PW 33

Ref.: P88

RBS, XPS AND TEM STUDY OF METAL AND POLYMER INTERFACE MODIFIED BY PLASMA TREATMENT

Anna Macková^{1,3}, Václav Švorčík², Zdeněk Strýhal³, Jaroslav Pavlík³, Petr Malinský³, Miroslav Šlouf⁴

¹Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic,
250 68, Řež near Prague, Czech Republic

²Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology,
Technická 5, 166 28, Prague, Czech Republic

³Department of Physics, Faculty of Science, J. E. Purkyně-University,
České mládeže 8, 400 96, Ústí nad Labem, Czech Republic

⁴Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic,
Heyrovského nám.2, Praha 6, Czech Republic

Corresponding author: mackova@ujf.cas.cz

The mechanical and electric properties of the metal-polymer interface are strongly affected by the degree of metal-polymer diffusion and intermixing, therefore the study of interfacial characteristics of metal and polymer under adverse conditions (annealing and irradiation) become important. Metal diffusion in polymers affects the structure and formation of metal-polymer interface. We performed a study of the diffusion of Ag and Au atoms in polyethyleneterephthalate (PET). Thin metal layers were deposited using diode-sputtering technique on polymer foils at room temperature. Simultaneous post-deposition annealing and plasma treatment was used to induce metal/polymer intermixing. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) determined integral amount of metals and the surface chemical composition, respectively. Ag thin films exhibit dramatic changes of the chemical composition after Ar+O₂ plasma treatment compared to Ar plasma treatment. Transmission Electron Microscopy (TEM) shows the differences concerning the size and the depth distribution of metal particles depending on the plasma treatment and the temperature at the metal –polymer interface. In the case of very rough surfaces a decrease of metal mobility is observed probably due to a reduction of surface concentration. The metal mobility is strongly influenced by temperature which is increased either by direct heating of sample holder or indirectly by plasma discharge.

RBS and AFM study of Ag and Au diffusion into PET foils influenced by plasma treatment

Anna Macková,^{1,3*} Václav Švorčík,² Zdeněk Strýhal³ and Jaroslav Pavlík³

¹ Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68, Řež near Prague, Czech Republic

² Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28, Prague, Czech Republic

³ Department of Physics, Faculty of Science, J. E. Purkyně-University, České mládeže 8, 400 96, Ústí nad Labem, Czech Republic

Received 30 July 2005; Revised 1 December 2005; Accepted 3 December 2005

Metallization of polymers is essential for their application in microelectronic elements and photonics devices. We performed a study of the diffusion of Ag and Au atoms in polyethyleneterephthalate (PET). Thin metal layers were deposited using the diode-sputtering technique on polymer foils at room temperature. Simultaneous post-deposition annealing and plasma treatment was used to induce metal/polymer intermixing. Concentration profiles of diffused metals were determined by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and diffusion coefficients were extracted. The influence of the plasma treatment on the surface morphology was studied using atomic force microscopy (AFM). Ag atoms exhibit deeper penetration into polymer structures after Ar plasma treatment than after Ar + O₂ plasma treatment. AFM measurements show more significant changes of surface roughness (increased roughness and porosity) of Ag on PET surfaces caused by the Ar + O₂ plasma treatment compared to Au surfaces. In the case of very rough surfaces, a decrease of metal diffusivity is observed probably owing to a reduction of surface concentration. The metal mobility is strongly influenced by temperature, which is increased either by direct heating of the sample holder or indirectly by plasma discharge. Copyright © 2006 John Wiley & Sons, Ltd.

KEYWORDS: metal diffusion; polymer metal intermixing; RBS; AFM

INTRODUCTION

A huge number of applications of metallized polymers in microelectronics¹ have stimulated research of metal-polymer interaction. The mechanical and electric properties of the metal-polymer interface are strongly affected by the degree of metal-polymer diffusion and intermixing,² therefore the study of interfacial characteristics of metal and polymer under adverse conditions (annealing and irradiation) becomes important. Metal diffusion in polymers affects the structure and formation of metal-polymer interface. Gold is a superior candidate for metallization of electronics or photonics devices, because of its excellent resistance to electromigration, high electrical and thermal conductivity and excellent plating property.³ Ag exhibits higher mobility in polymers in comparison to more reactive metals such as Cr or Ti.⁴ In this study, the effect of plasma treatment and annealing on diffusion of Ag and Au in polyethyleneterephthalate (PET) is examined.

EXPERIMENTAL

The samples were prepared by depositing thin Ag and Au layers on PET (C₁₀H₈O₄, $\rho = 1397 \text{ g cm}^{-3}$) using the

diode-sputtering technique. The deposition was performed using the following parameters: room temperature, total argon pressure of about 4 Pa, electrode distance of 50 mm, current of 20 mA and deposition time of 65 s. The deposition provides a thicker Au layer than a Ag layer at the same deposition time. The layer thickness was estimated as 10 nm for Ag and 14 nm for Au using the integral amount of the deposited metal as measured by Rutherford backscattering spectrometry (RBS). We suppose, from the previous studies, that the deposited layers are continuous.⁵ Plasma treatment and annealing was performed simultaneously in the chamber for plasma surface modification of thin film.⁶ We used Ar + O₂ and Ar plasma to estimate the roles of plasma etching and the metal/polymer intermixing. The RF discharge (13.56 MHz) was applied in an argon or oxygen/argon mixture of 47% O₂ (99.995%) and 53% Ar (99.9999%). Flow rates were adjusted in order to obtain a total mixture pressure of 50–100 Pa, which was found to be the optimum pressure for the plasma ignition (RF power 35 W). The plasma treatment was carried out in the flowing post-discharge. The sample was held on the plasma floating potential during the plasma treatment (treatment time 10–20 min). The *in situ* mounted quartz lamp (20 W) in a polished stainless steel reflector was used for indirect heating of the sample holder to temperatures from 80 °C to 160 °C. The holder temperature was determined directly by an attached resistance temperature detector Pt100.

Metal concentration depth profiles were obtained from RBS spectra (2.68 MeV He⁺ ions, 170° laboratory scattering

*Correspondence to: Anna Macková, Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68, Řež near Prague, Czech Republic. E-mail: mackova@ujf.cas.cz
Contract/grant sponsor: Czech Ministry of Education;
Contract/grant numbers: 1P05OC014; 1P05OC013.

angle, an incoming angle of 75° and 10°). The surface topography and roughness were measured by atomic force microscopy (AFM – Metris – 2001A – NC, Burleigh Instruments Inc.). All AFM measurements were carried out in the non-contact mode at the ambient atmosphere and at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

The data on annealing conditions, diffusion coefficients and surface roughness are summarized in Table 1. Plasma treatment leads to sputtering of the metal films, plasma-chemical reaction (in Ar + O₂ plasma) and heating up of the sample. The sputtering rate can be estimated by an integral amount of metal from RBS measurement (Fig. 1). The island structure is created in Ag layers under the Ar + O₂ plasma treatment as follows from AFM measurement. The sputtering rate of Ag is nearly two times higher than that of Au under Ar + O₂ plasma treatment at 80 °C. All these effects can influence the mobility of the metal particles at the metal/polymer interface.

Diffusion coefficients were extracted using the standard procedure from the plot of ln (concentration) versus the square of penetration depth. This ordinary diffusion,

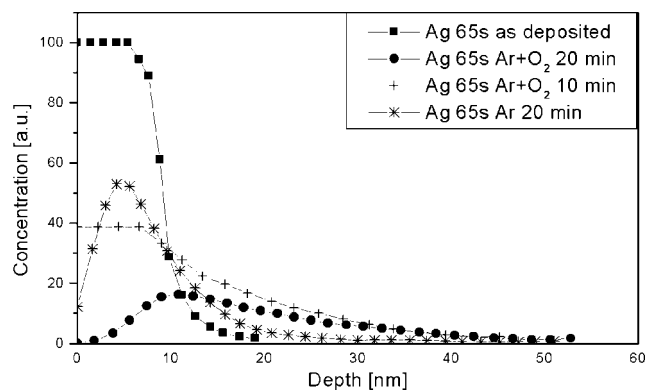


Figure 1. Ag concentration profiles determined from RBS. Ag was deposited for 65 s on PET using diode-sputtering and treated with Ar + O₂ and Ar plasma for 10 and 20 min at 80 °C.

according to the thin-film solution of Fick's second law leads to a straight line of slope $1/4Dt$.⁴ D is the diffusion coefficient and t is the diffusion time. RBS concentration depth profile was used including the known thickness of deposited layers. In the case of Ag thin films treated with Ar + O₂ plasma, the roughness can distort the metal signal in RBS spectra, but this is not connected with the real diffusion process. We used AFM roughness results as parameters for the simulation of RBS spectra by SIMNRA⁷ code, which enables us to estimate the depth profile shape that should mimic the metal-polymer intermixing and diffusion profile.

On Ag/PET samples, Ag surface concentration decreases with increasing plasma treatment time (Fig. 1). The Ag diffusion coefficients in PET are lower under Ar + O₂ plasma than under Ar plasma treatment at 80 °C. Ar + O₂ plasma treatment initiates significant changes in the Ag surface morphology owing to the etching effects. The surface roughness increases and the surface areal density of Ag decreases because of island formation (Fig. 2). The roughness of Ar plasma treated sample at 80 °C is comparable with the roughness of Ar + O₂ plasma treated sample at 80 °C but the diffusion coefficient for Ar plasma treated sample is higher. From AFM measurements, it is seen that under the Ar + O₂ plasma treatment, the surface roughness increases after 10 min and declines after 20 min of treatment probably owing to the combined effects of etching and oxidation processes as reported in Ref. 8. Simultaneous Ar plasma treatment and annealing at elevated temperatures do not increase the diffusion coefficients of Ag in PET (Table 1). Present diffusion coefficients for the same system are lower in comparison with those reported for Ag in PET in our previous work,⁹ where only elevated temperatures for diffusion activation were used. One can see that the diffusion coefficients are of the order of 10^{-18} to 10^{-17} cm².s⁻¹, in accordance with some previous studies, but there is no clean dependence of diffusion coefficients on the annealing temperature. This may be the result of the interplay of different effects (Ag sputtering, surface morphology changes) affecting the Ag/PET interface. The creation of intermixed metal/polymer interface was also confirmed

Table 1. Summarization of RBS and AFM results for Ag and Au deposited on PET for 65 s and treated with Ar + O₂ and Ar plasma treatment at temperatures of 80–160 °C for 10 and 20 min

Sample	Diffusion coefficient (cm ² s ⁻¹)	Roughness (nm)
Ag 65 s as deposited	0	1.52
Ag 65 s Ar + O ₂ 10 min at 80 °C	7.9×10^{-18}	68.49
Ag 65 s Ar + O ₂ 20 min at 80 °C	5.1×10^{-18}	35.72
Ag 65 s Ar plasma 20 min at 80 °C	1.29×10^{-17}	37.64
Ag 65 s Ar plasma 20 min at 120 °C	4.48×10^{-18}	–
Ag 65 s Ar plasma 20 min at 160 °C	2.1×10^{-18}	–
Sample	Diffusion coefficient (cm ² s ⁻¹)	Roughness (nm)
Au 65 s as deposited	0	1.62
Au 65 s Ar + O ₂ 20 min at 80 °C	7.3×10^{-18}	3.66
Au 65 s Ar 20 min at 80 °C	3.25×10^{-19}	–
Au 65 s Ar plasma 20 min at 120 °C	1.08×10^{-17}	5.54
Au 65 s Ar plasma 20 min at 160 °C	1.17×10^{-17}	–

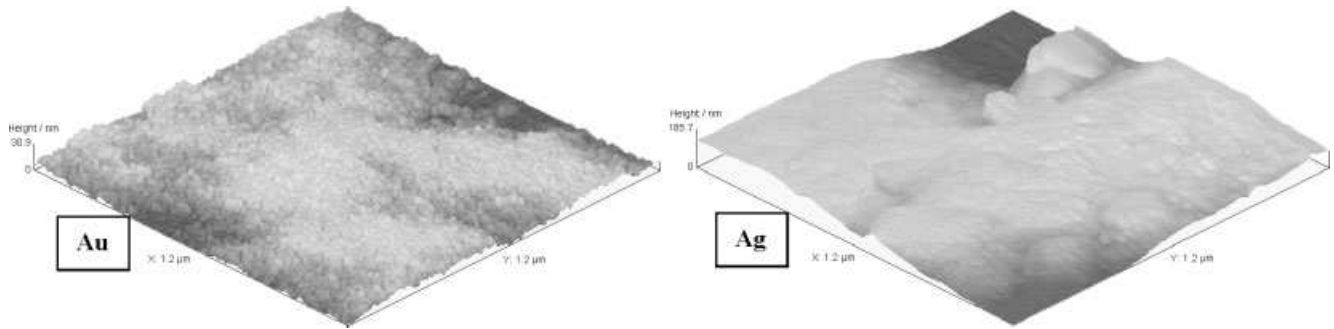


Figure 2. AFM measurement of Ag treated in Ar + O₂ plasma for 20 min (roughness parameter $R_q = 35.72$ nm) on the right and Au treated in Ar + O₂ plasma for 20 min on the left ($R_q = 3.66$ nm).

by scanning electron microscopy (SEM) measurement (the results will be published), but the number of intermixed metal particles is very low.

The same plasma treatment was applied to the Au/PET samples. Au depth profiles determined using RBS are shown in Fig. 3. It is observed that Au depth profiles are influenced more by elevating temperature than by plasma treatment. In comparison to Ag, Au exhibits a lower etching rate and Ar + O₂ plasma treatment does not have such a dramatic influence on Au surface roughness (Fig. 2). Au forms a continuous and thicker layer after a shorter deposition time

as reported in Ref. 10, and Ar or Ar + O₂ plasma treatment influences Au films morphology in a comparable way. However, the diffusion coefficient at 80 °C and under Ar + O₂ plasma treatment for 20 min is higher than that for Ar plasma treatment for the same time. The Au diffusion coefficients are an increasing function of the annealing temperature, as can be seen from Arrhenius plot in Fig. 4. The apparent downward curvature of Arrhenius plot may be due to the complex mechanism of Au atoms in polymers. Similar effects for Au diffusion in other polymers were described, e.g. in Ref. 4.

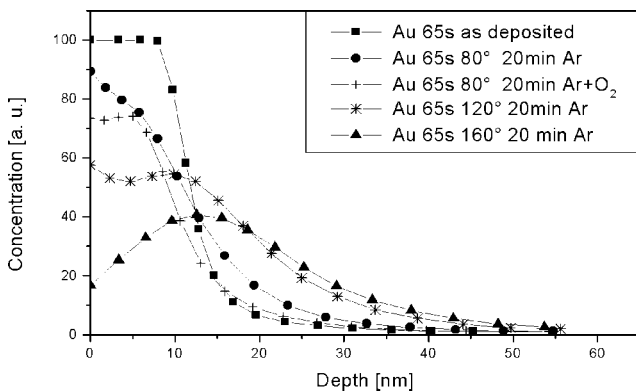


Figure 3. Au concentration profiles determined from RBS. Au was deposited 65 s on PET using diode-sputtering and treated by Ar + O₂ and Ar plasma for 20 min at 80–160 °C.

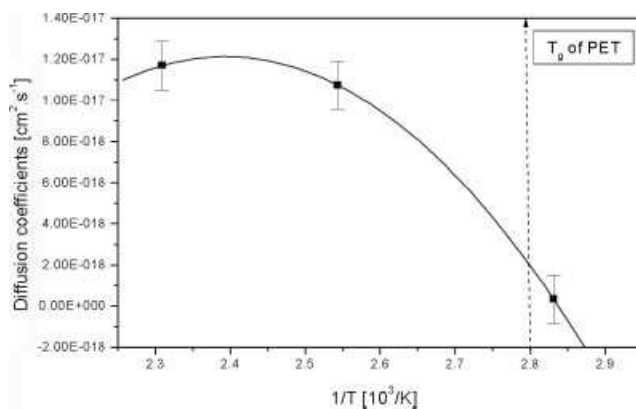


Figure 4. Arrhenius plot of diffusion coefficients of Au in PET treated by Ar plasma for 20 min. Temperature of glassy transition T_g is depicted.

CONCLUSIONS

Diffusion of Ag and Au from surface film deposited by diode-sputtering technique into PET substrate was studied using RBS analysis. The diffusion was initiated by the simultaneous effect of Ar or Ar + O₂ plasma discharge and thermal annealing at 80–160 °C. The AFM method was used for the examination of metal layer morphology. Diffusion coefficients of 10⁻¹⁹ to 10⁻¹⁷ cm² s⁻¹ were found in accord with the results reported earlier for other polymers.¹¹ We suggest that the diffusion source is the near metal/polymer interface, where the film started to grow during the deposition. This can explain the fact that diffusion coefficients of Ag in PET are decreasing with enhanced temperature and plasma treatment time. Ag films are partially removed by plasma treatment and the surface source of Ag atoms reduces. The prevailing influence of the enhanced temperature compared to simultaneous plasma processing is observed in the case of the Au/PET interface.

Acknowledgements

The Czech Ministry of Education under Project 1P050C014 and 1P050C013 supported this work. The authors are grateful to Dr Hnatowicz for very fruitful discussions and assistance.

REFERENCES

- Mittal KL. *Metallized Plastics: Fundamentals and Applications*. Marcel Dekker: New York, 1998.
- Ho PS, Haight R, White RC, Silverman BD, Faupel F. In *Fundamental of Adhesion*, Lee LH (ed.). Plenum Press: New York, 1991.
- Hong SH, O'Sullivan J, Jonsson M, Rimmer N. *Microelectron. Eng.* 2002; **64**: 329.
- Faupel F, Willecke R, Thran A, Kiene M, Bechtolsheim CV, Strunskus T. *Defect Diffus. Forum* 1997; **143–147**: 887.

5. Švorčík V, Zehentner J, Rybka V, Slepíčka P, Hnatowicz V. *Appl. Phys. A* 2002; **75**: 541.
6. Stryhal Z, Pavlík J, Novak S, Mackova A, Perina V, Veltruska K. *Vacuum* 2002; **67**: 665.
7. Mayer M. *SIMNRA User's guide, Technical Report IPP 9/113*. Max-Planck-Institut fuer Plasmaphysik: Garching, 1997.
8. Kupfer H, Wolf GK. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 2000; **166–167**: 722.
9. Macková A, Perina V, Švorčík V, Zemek J. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 2005; **240**(1-2): 303.
10. Willecke R, Faupel F. *Macromolecules* 1997; **30**: 567.
11. Soares MRF, Amaral L, Behar M, Fink D. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 2002; **191**: 690.