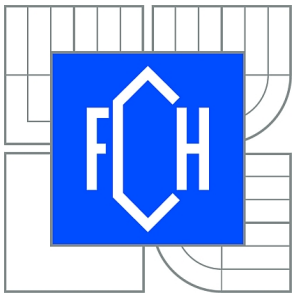
VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

BARIEROVÉ VRSTVY NA BÁZI SiO_x

SiO_x BASED BARRIER COATINGS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — ONDŘEJ SEDLÁČEK
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Mgr. RADEK PŘIKRYL, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2011

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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	**FCH-BAK0464/2009**	Akademický rok: **2010/2011**
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	**Ondřej Sedláček**	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	**Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.**	
Konzultanti:	doc. Ing. Ota Salyk, CSc.	
	RNDr. Vladimír Obšel, CSc.	

Název bakalářské práce:

Barierové vrstvy na bázi SiOx

Zadání bakalářské práce:

Příprava vrstev SiOx metodou napařování materiálu na bázi SiO, charakterizace s ohledem na chemickou strukturu vytvořené vrstvy a barierové vlastnosti.

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

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

Ondřej Sedláček	Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Student(ka)	Vedoucí práce	Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tématem této práce je příprava a charakterizace tenkých vrstev vytvořených pomocí takových metod, jako je vakuové napařování, vakuové napařování v plazmatu a plazmochemická depozice z plynné fáze. Výchozími materiály pro přípravu těchto vrstev jsou práškový oxid křemíku, melamin a hexamethyldisiloxan. Tyto vrstvy byly připravovány s ohledem na jejich využití, jako bariérové povlaky, a to s důrazem na jejich odolnost vůči organickým otravným látkám. U těchto vrstev byla provedena charakteristika jak z hlediska jejich fyzikálních vlastností - schopnost odolávat permeaci určitých organických látek, tak z hlediska jejich chemického složení. Metody použité pro výše zmíněné charakteristiky jsou: FTIR, OTR, elipsometrie, SEM a měření odolnosti vůči permeaci vybraných průmyslových škodlivin.

Abstract

The theme of this thesis is based on the preparation and characterization thin films prepared by methods like a Physical Vapor Deposition, Plasma Assisted Vapor Deposition and Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. The elementary materials for the preparation of these layers are silicon monooxide powder, melamine and hexamethyldisiloxane. These layers have been prepared with regards to their usage like a barrier coatings with emphasis on poisonous organic substances resistance.. We made a characterization of these films. This characterization is consist of researching of their physical properties (the ability to resist permeation of certain organic compounds), and their chemical composition too. We used to some specific method for these characteristics, for example: FTIR, OTR, ellipsometry, SEM and measuring of the permeation of selected industrial pollutants resistance.

Klíčová slova
PVD, PA PVD, PECVD, SiOx, melamin, HMDSO, tenké vrstvy, bariérové vlastnosti

Keywords
PVD, PA PVD, PECVD, SiOx, melamine, HMDSO, thin films, barrier properties

SEDLÁČEK, O. *Barierové vrstvy na bázi SiOx*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 53 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

Ondřej Sedláček

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce Mgr. Radku Přikrylovi, Ph.D. za zasvěcení do chemie plazmatu a vakua. Dále bych chtěl panu Přikrylovi poděkovat za odbornou pomoc a cenné rady k mé práci. Také bych chtěl poděkovat RNDr. Vladimíru Obšelovi, CSc. za neocenitelné informace ohledně bariérových technologií.

Obsah

1 ÚVOD 7

2 TEORETICKÁ ČÁST 8

2.1 VYUŽITÉ METODY PRO PŘÍPRAVY TENKÝCH VRSTEV 8
2.1.1 Physical Vapor Deposition (PVD) 8
2.1.2 Plasma Assisted Vapor Deposition (PA PVD) 9
2.1.3 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) 9
2.1.4 Úprava a aktivace povrchu studeným plazmatem 10
2.1.5 Self bias 10
2.2 METODY PRO ANALÝZU VRSTEV 11
2.2.1 Měření propustnosti kyslíku (OTR) 11
2.2.2 Infračervená spektrometrie 12
2.2.3 QCM (quartz crystal microbalance) 13
2.2.4 Spektroskopická elipsometrie 14
2.2.5 Řádkovací elektronová mikroskopie (SEM) 15
2.2.6 Měření odolnosti vůči permeaci vybraných průmyslových škodlivin 15
2.3 POPIS KOMPONENT APARATURY 17
2.3.1 Rotační olejová vývěva 17
2.3.2 Turbomolekulární pumpa 17
2.3.3 Kapacitní snímače tlaku (kapacitory) 18
2.3.4 Tepelně vodivostní vakuometry 18
2.3.5 Ionizační vakuometr se studenou katodou (Penning) 19

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 20

3.1 SYSTÉM PRO PŘÍPRAVU VRSTEV 20
3.2 PŘÍPRAVA VRSTEV 22
3.2.1 Vrstvy na bázi SiO_x 22
3.2.2 Vrstvy na bázi melaminu 26
3.2.3 Více vrstevnaté struktury 28
3.2.4 Měření OTR 28

4 VÝSLEDKY A DISKUZE 30

4.1 ZÁZNAMY PŘÍPRAV JEDNOTLIVÝCH VZORKŮ 30
4.1.1 Vrstev na bázi SiO_x 30
4.1.2 Vrstev na bázi melaminu 34
4.1.3 Multivrstev na bázi SiOx, melamin 34
4.2 VÝSLEDKY Z MĚŘENÍ OTR A JEJICH VYHODNOCENÍ 35
4.3 MĚŘENÍ ODOLNOSTI VŮČI PERMEACI VYBRANÝCH PRŮMYSLOVÝCH ŠKODLIVIN 38
4.4 VYHODNOCENÍ MIKROSTRUKTURY PŘIPRAVENÝCH NANOPOVLAKŮ POMOCÍ SEM 42
4.4.1 Vzorek č. 14 42
4.4.2 Vzorek č. 18 44
4.4.3 Vzorek č. 20 45
4.5 INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE 47

5 ZÁVĚR 50

1 Úvod

Tenké vrstvy mají v posledních letech čím dál větší uplatnění. Využívají se v různých odvětvích průmyslu pro nepřeberné množství aplikací. Tyto vrstvy se uplatňují zejména při výrobě elektronických součástek, atnireflexních povlaků, či pro zlepšení materiálových vlastností výrobku s ohledem na požadavky výrobce. Takovou vlastností může být i odolnost materiálu vůči korozi, nebo třeba odolnost vůči permeaci různých látek. Tato vlastnost je důležitá u obalového materiálu v lékařství a potravinářství. Čím má obalový materiál lepší permeační odolnost, tím déle v něm potraviny nebo léky zůstanou čerstvé.

Tématem této práce je vytvoření bariérových vrstev nanášených na armádní ochranné oděvy. Cílem práce nebylo vytvořit hi-tech bariérový materiál, ale nanesením námi připravených povlaků na levný materiál rapidně zvýšit jeho bariérovou odolnost. Naším úkolem bylo vybrat použitelné metody pro přípravu takových vrstev a sestavit testovací aparaturu, ve které budou tyto vrstvy připravovány. Požadavkem na tuto aparaturu byla nízká cena a modularita, aby se dala využít pro různé metody přípravy vrstev. Dalším úkolem bylo připravit velké množství vrstev z různých materiálů a pomocí následné analýzy vybrat nejlepší možnost, kterou budeme dále rozvíjet.

2 Teoretická část

2.1 Využité metody pro přípravy tenkých vrstev

2.1.1 Physical Vapor Deposition (PVD)

Fyzikální depozice je souhrnný termín pro několik metod přípravy tenkých vrstev. V těchto metodách se uplatňují spíše fyzikální jevy než jevy chemické. Principiálně odpařujeme pevný materiál,který následně kondenzuje na povrchu substrátu. Pokud zahříváme pevnou látku nebo kapalinu, uvolňují se z ní atomy, nebo molekuly a v uzavřeném systému se při dané teplotě ustanoví určitý rovnovážný tlak nasycených par. Pokud systém není v rovnováze, tj. v určité části systému je teplota nižší, tak v této části systému budou kondenzovat páry. To způsobí vytvoření podmínek pro přenos látky z vypařovacího prvku na chladnější podložku.[1]

Celý proces depozice může být obecně rozdělen do třech na sebe navazujících kroků:

1) Převedení materiálu do plynné fáze.
2) Transportování par ze zdroje k substrátu.
3) Vytváření vrstvy na povrchu substrátu.

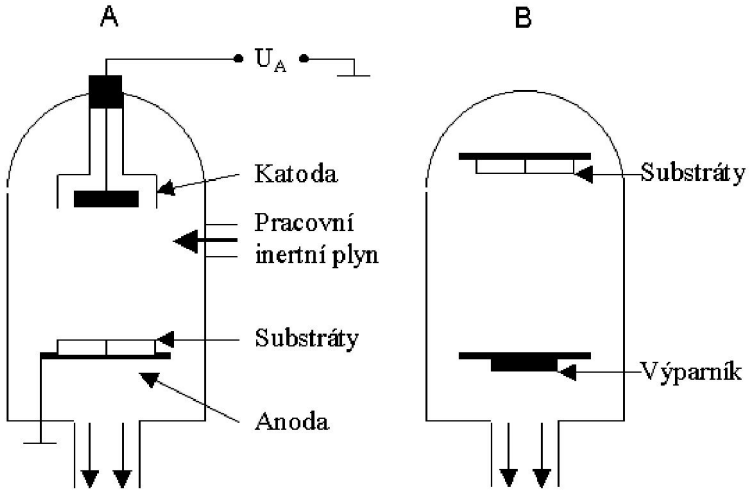
Možné fyzikální metody, které se nejčastěji používají:

2.1.1.1 Napařování

Za nízkého tlaku tepelně odpařujeme materiál, který následně kondenzuje na chladnějším substrátu. Odpařování materiálu lze provádět pomocí pulzního laseru, elektronového svazku, odporového či radiačního vypařovadla nebo pomocí elektrického oblouku. Systém pro vakuové napařování je zachycen ve schématu na obrázku 2.1 (B).

2.1.1.2 Naprašování

Materiál, který chceme nanášet na substrát, je odprášen z katody pomocí vysokoenergetických iontů. Odprášené částice materiálu následně kondenzují na povrchu substrátu. Systém pro vakuové naprašování je zachycen ve schématu na obrázku 2.1 (A).



0brázek č. 2.1: Rozdíl v aparaturách pro naprašování (A) a napařování (B)

2.1.2 Plasma Assisted Vapor Deposition (PA PVD)

Princip je stejný jako u PVD pouze s tím rozdílem, že odpařený materiál prochází ještě před kondenzací na povrchu substrátu prostředím s plazmatem. Plazma může podle svých charakteristik procházející částice materiálu modifikovat. Modifikaci také podléhá povrch substrátu, pokud je vystaven plazmovému výboji. [2]

2.1.3 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)

2.1.3.1 Ionizace

Při plazmové polymeraci dochází k aktivaci par monomeru, které následně kondenzují a reagují na povrchu substrátu. Principiálně dochází ke srážkám mezi molekulami monomeru a elektrony nebo ionty. Při těchto srážkách dochází k excitaci monomeru, tvorbě iontů a volných radikálů nebo disociaci molekul monomeru na excitované fragmenty. Malý výčet těchto reakcí je vypsán v tabulkách 2.1, 2.2 a 2.3.

Rekombinací excitovaných monomerů dochází k plazmové polymeraci a ke vzniku takzvaného plazmového polymeru. Plazmový polymer vzniká ve formě tenké vrstvy. Jako monomer se používají organické sloučeniny, které mohou obsahovat pouze nenasycené uhlovodíky. Excitovaný monomer má často rozrušenou svoji vnitřní strukturu a proto nejsme schopni s určitostí říci, jakou bude mít výsledný polymer strukturu. [3]

Tabulka 2.1: Výčet typů srážek elektronů s dalšími částicemi

Srážky elektronů s druhými částicemi	
pružná srážka	$e + A \rightarrow e + A$
excitace	$e + A \rightarrow e + A^*$
ionizace	$e + A \rightarrow e + e + A$
disociace	$e + AB \rightarrow e + A + B$
radiační záchyt	$e + A \rightarrow A^- + h\nu$

Tabulka 2.2: Výčet typů srážek neutronů s dalšími částicemi

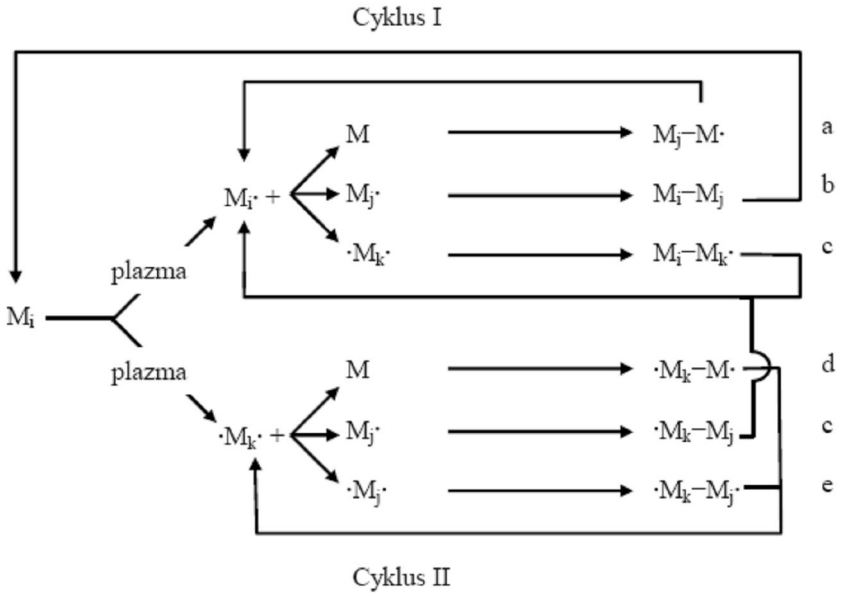
Srážka neutrálních částic s druhými částicemi	
pružná srážka	$A + B \rightarrow A + B$
excitace	$A + B \rightarrow A + B^*$
přenos excitace	$A^* + B \rightarrow A + B^*$
dezaktivace	$A^* + B \rightarrow A + e$
chemické reakce	$A + BC \rightarrow AB + C$

Tabulka 2.3: Výčet typů srážek iontů s dalšími částicemi

Srážky iontů s druhými částicemi	
pružná srážka	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B$
excitace	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^*$
ionizace	$A^+ + B \rightarrow e + A^+ + B^+$
rezonanční přenos náboje	$A^+ + A \rightarrow A + A^+$
vzájemná neutralizace	$A^+ + B^- \rightarrow A^* + B$

2.1.3.2 Reakční mechanismus plazmové polymerace

Na obrázku č. 2.2 je schéma reakčního mechanismu plazmové polymerace, kde *Mx* jsou neutrální částice, jimiž mohou být původní molekuly monomeru nebo některé produkty disociace $M\cdot$ představují jednofunkční aktivované částice a $\cdot M\cdot$ jsou dvojfunkční aktivované částice. Index i, j, k představuje různé velikosti částic. [3]



0brázek č. 2.2: Schéma mechanizmu plazmové polymerace

Popis reakcí ve schématu:

a) Propagace adičním mechanizmem, vznik nové jednofunkční částice.
b) Terminační reakce způsobená rekombinace.
c) Vznik reaktivní částice pomocí rekombinace.
d) Vznik nové dvojfunkční částice pomocí adičního mechanismu.
e) Rekombinace dvou dvojfunkčních částic za vzniku nové dvojfunkční částice.

2.1.4 Úprava a aktivace povrchu studeným plazmatem

Povrch polymerních materiálů může být pokrytý zoxidovanou vrstvou nízkomolekulárních organických látek (zbytky lubrikace aditiv apod.). Tato vrstva snižuje adhezi budoucího povlaku k povrchu substrátu, což je nežádoucí. Pomocí kontaktu „inertního“ plazmatu s povrchem můžeme dosáhnout několika modifikací povrchu zároveň. Vysoko energetické částice v plazmatu mohou způsobit částečnou ablaci povrchu a tím jeho očištění, dále mohou způsobit tvorbu volných radikálu a tím pádem aktivaci molekul na povrchu. Aktivace povrchu polymerní matrice může být důležitým faktorem ovlivňujícím vlastnosti připravovaných vrstev. [3]

2.1.5 Self bias

Dále pouze BIAS, nemá přesný překlad do českého jazyka. Je způsoben nelineární voltampérovou charakteristikou plazmatu. Příčinou je rozdílná pohyblivost iontů a elektronů v plazmovém výboji. Přivedením střídavého RF napětí na vodivou elektrodu připojenou ke zdroji přes vazební kondenzátor, začnou probíhat následující procesy. [4]

1) V kladné polovině periody poteče velký elektronový proud (velká pohyblivosti elektronů) a elektroda se začne nabíjet záporně.

2) V záporné polovině periody teče malý opačný proud (malá pohyblivosti iontů) a proto se nestačí záporný náboj z elektrody odvést.

Díky těmto procesům se elektroda s každým cyklem záporně nabíjí. Vzhledem k velkému nepoměru v pohyblivostech částic je výsledné DC předpětí (označované jako U_{bias}) rovno téměř celé amplitudě napětí zdroje. [4]

2.2 Metody pro analýzu vrstev

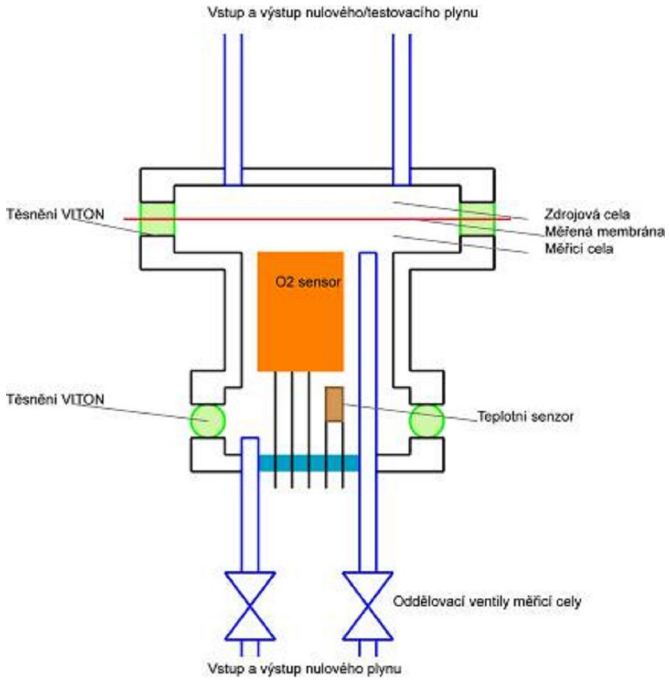
2.2.1 Měření propustnosti kyslíku (OTR)

Jedním z ukazatelů kvality bariérových vlastností vrstev, který je také velmi často publikovaný, je propustnost kyslíku. Tato propustnost je zpravidla měřena jako objemové množství kyslíku (v cm^3) propuštěné jednotkovou plochou (m^2) a jistou tloušťkou materiálu za jednotku času (1 den) při rozdílu parciálního tlaku kyslíkových par 1 bar. Měření je možné provádět dle normy DIN 53380 vycházející z ASTM D 3985-95. Dle této normy není OTR vztahováno na jednotkovou tloušťku měřeného materiálu, a proto je v této práci OTR uváděno v jednotkách $cm^3/(m^2 \cdot den \cdot bar)$ a je tloušťkově závislé. Dle některých publikací je OTR vztahováno na tloušťku měřeného materiálu a pak jsou uváděny jednotky $cm^3 \cdot \mu m/(m^2 \cdot den \cdot bar)$ nebo jejich násobky dle použitých ekvivalentů jednotek. [5]

2.2.1.1 Princip metody

Měřená membrána je umístěna do držáku, která jeho vnitřní prostor rozděluje na dva prostory - zdrojová a měřicí cela - jejíž schéma je zakreslené na obrázku č. 2.3. Do zdrojové cely je zaváděn promývací (nulový) plyn, nejčastěji dusík. Po proplachu a desorpci je do ní vpouštěn testovací plyn. Metoda spočívá v měření koncentrace testovacího plynu v druhé měřicí cele, a to jedním ze dvou možných způsobů.

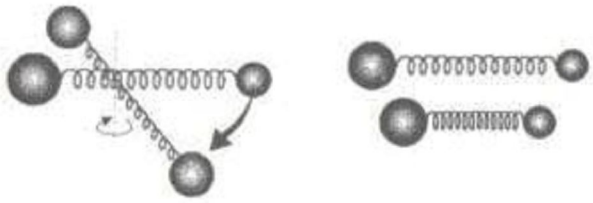
V případě uzavřené měřicí cely zapuštěné nulovým plynem je průnik testovacího plynu měřen integrálně a z rychlosti nárůstu jeho koncentrace a známého objemu cely je možné vypočítat rychlost průniku. Ve druhém případě je měřicí cela neustále promývána nulovým plynem a množství pronikajícího měřicího plynu je měřeno ve směsi s tímto plynem v kontinuálním průtoku. Nevýhodou této metody je potřeba senzoru s velkou citlivostí testovaného plynu (jednotky ppm), výhodou je v podstatě konstantní koncentrační spád mezi zdrojovou a měřicí celou, což dovoluje vyhodnotit difúzní koeficient. [5]



0brázek č. 2.3: Schéma měřicího systému OTR

2.2.2 Infračervená spektrometrie

Metoda je založena na principu absorpce infračerveného záření molekulami látky. Záření v infračerveném spektru nezpůsobuje změny elektronových stavů, způsobuje však změny v rotačních a vibračních stavech molekul (obrázek č. 2.4).



0brázek č. 2.4: Ukázka rotace a vibrace molekuly

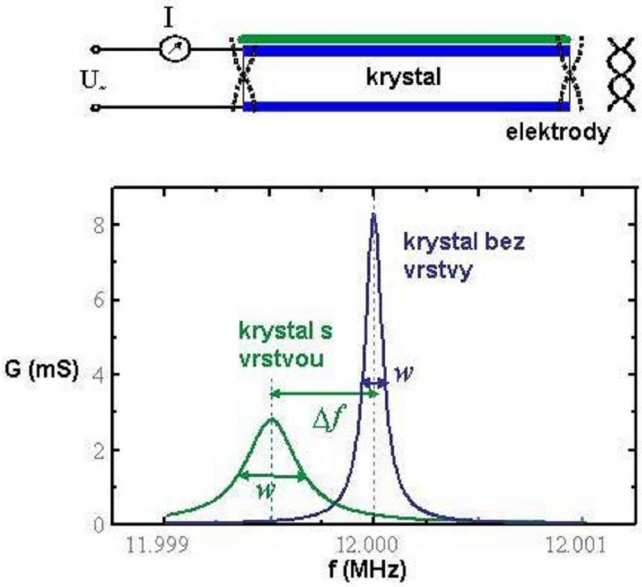
Energie rotací je závislá na hmotnosti atomů v molekule a délce vazeb mezi těmito atomy. Atomární vazby mají pružný charakter, díky tomu mohou vznikat vibrace těchto vazeb. Vibrace mají různou energii odvislou od hmotnosti atomů účastnících se vazeb a vazebné pevnosti. Záření, které lze absorbovat musí odpovídat energiím příslušných vibračních a rotačních stavů. [6]

Infračervené spektrum je závislost transmitance nebo absorbance na vlnové délce záření, respektive vlnočtu. Infračervená spektra měříme pomocí infračerveného spektrometru, jako je například přístroj Nicolet is10, který je vidět na obrázku č. 2.5. Kvalitativní analýzu vzorku určujeme z polohy absorpčních pásů infračerveného spektra.

0brázek č. 2.5 Infračervený spektrometr Nicolet is10

2.2.3 QCM (quartz crystal microbalance)

Krystalový měřič tloušťky měří přírůstek hmotnosti na jednotku plochy. K tomuto měření využívá změny frekvence křemenného rezonátoru. Rezonátor osciluje na dané vlastní frekvenci, která se mění díky malým přírůstkům či úbytkům hmotnosti (obrázek č. 2.6). Metoda měření QCM může být použita ve vakuu, v plynném prostředí a také nejnověji i v kapalném prostředí. [7]

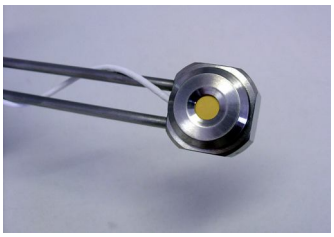


0brázek č. 2.6: Nákres principu QCM

Vrstva se deponuje na jednu elektrodu křemenného výbrusu zapojeného do oscilačního obvodu. Křemenný výbrus je přesně vybroušená destička krystalu křemene, opatřená na protilehlých stranách elektrodami, která je vyfocená na obrázku č. 2.7.

0brázek č. 2.7: Krystal s elektrodami pro QCM

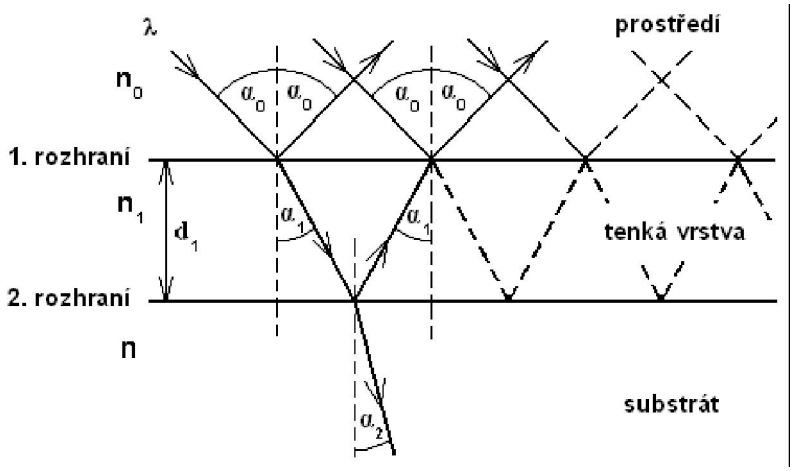
Metoda je vhodná pro měření vrstev s tloušťkou od 0,1 nm do několika mikrometrů. Měření pomocí krystalového rezonátoru může být ovlivněno teplotou. Měření pomocí QCM je metoda nepřímá, tloušťku je potřeba standardizovat pomocí jiné analytické metody, například pomocí spektroskopické elipsometrie. [7]



0brázek č. 2.8: Krystalový měřič tloušťky s vloženým krystalem

2.2.4 Spektroskopická elipsometrie

Tato analytická metoda se používá pro určení optických parametrů tenkých vrstev. Metoda mimo jiné mmmůže poskytnout i informace o tloušťce vrstvy. Využívá šikmý dopad monochromatického světla, u kterého měříme změnu polarizace světla po odrazu na rozhraní dvou různých prostředí. Na obrázku č. 2.9 lze vidět, jak se chová záření na rozhraní.

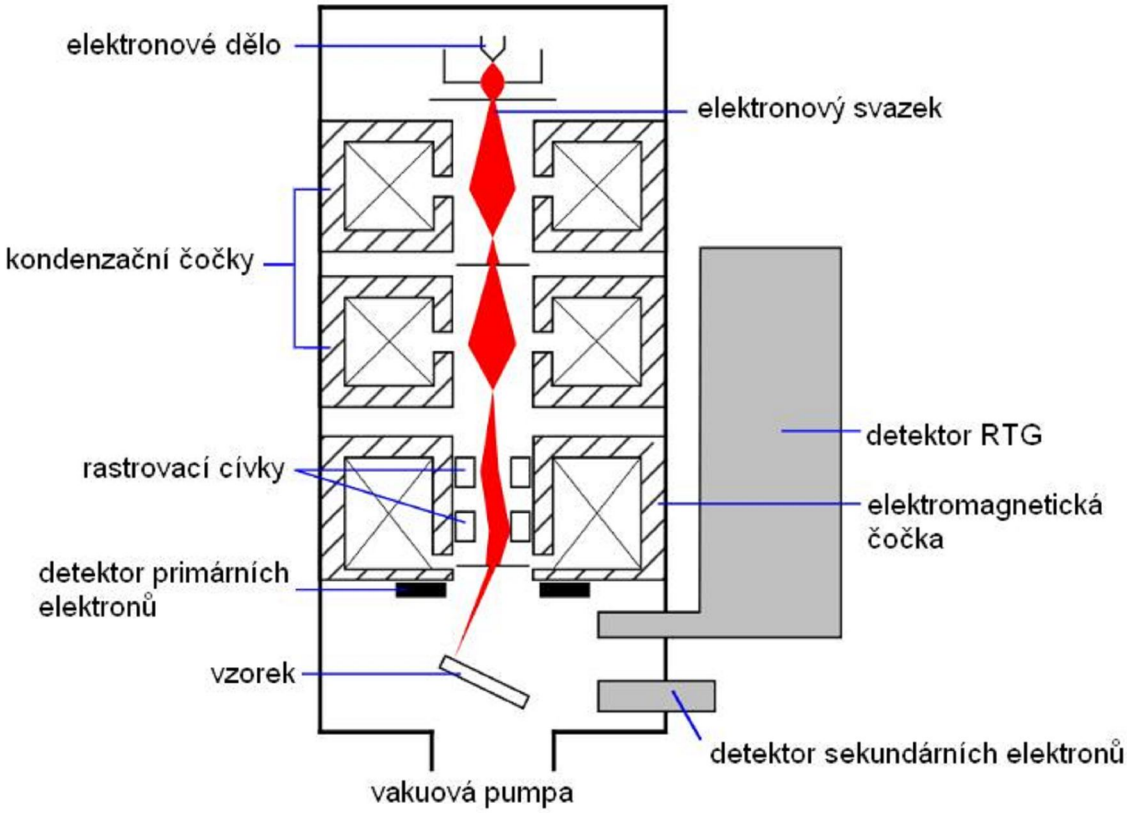


0brázek č. 2.9: Chování záření na rozhraní

Zpracování dat naměřených spektroskopickou elipsometrií vyžaduje použití počítače. [8]

2.2.5 Řádkovací elektronová mikroskopie (SEM)

Princip této mikroskopie je takový, že z wolframového vlákna termicky emitujeme elektrony. Elektrony urychlíme pomocí anody a usměrníme pomocí soustavy elektromagnetických kondenzačních čoček. Tímto způsobem vytvoříme tenký paprsek elektronů o průměru přibližně 1 nm. Tento paprsek je pomocí rastrovacích cívek rozmítán po povrchu zkoumaného vzorku. Pomocí detektorů zaznamenáváme primární elektrony, tj. elektrony odražené od povrchu a elektrony sekundární, které jsou vyražené z atomových orbitalů atomu na povrchu nebo těsně pod ním. Sekundární elektrony mají nižší energii než elektrony primární, při jejich výměně v atomovém orbitalu je přebytečná energie vyzářena kvantem specifického rentgenova záření, které jsme schopni detekovat. Schéma elektronového rastrovacího mikroskopu je na obrázku č. 2.10. [9]



0brázek č. 2.10: Schéma řádkovacího elektronového mikroskopu

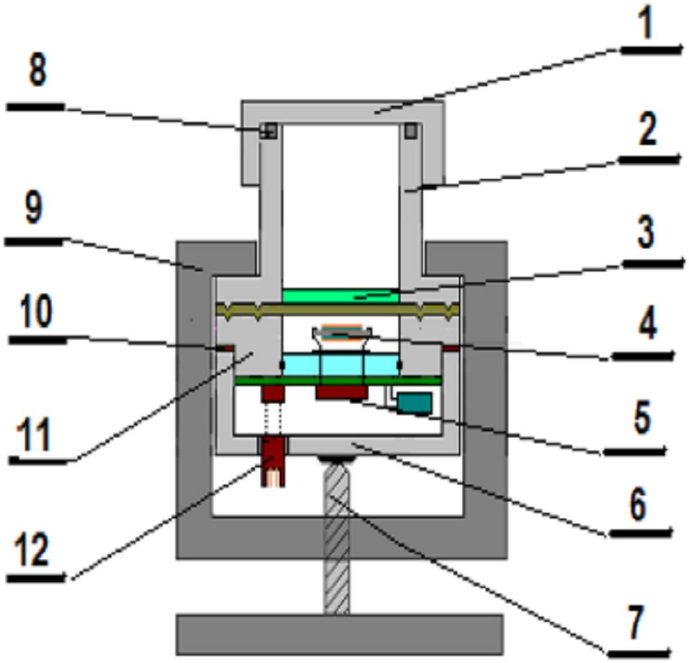
2.2.6 Měření odolnosti vůči permeaci vybraných průmyslových škodlivin

Toto měření probíhalo na pracovišti VOP VTUO pod patronátem RNDr. Vladimíra Obšela, CSc. S otravnými látkami tohoto charakteru nelze pracovat v laboratořích na FCH VUT Brno.

Zkoušený vzorek materiálu, hermeticky upnutý v permeační cele (obrázek č. 2.11) temperované na 25 °C, je na ploše 5 cm^2 kontaminován z jedné strany 2 ml kapalné škodliviny, zatímco na protilehlé straně vzorku je v permeační cele vytvořena difusní komora o objemu 3 cm^3, ve které je v těsné blízkosti vzorku umístěn vysoce citlivý QCM senzor. Ten kontinuálně zaznamenává postupně se zvyšující koncentraci testovací látky, která proniká zkoušeným bariérovým materiálem. Generovaný digitální signál QCM senzoru

se automaticky zaznamenává a vyhodnocuje na PC pomocí softwaru, který je součástí testovacího zařízení BARIERTEST.

Ze zaznamenaného průběhu permeační křivky, vyjádřené při měření v uzavřené smyčce za statických podmínek v hodnotách kumulativního průniku Q, se podle ČSN EN ISO 6529 vypočte rezistenční doba jako čas, který uplyne od okamžiku kontaminace zkušebního vzorku testovací látkou v kapalné fázi do okamžiku dosažení limitní hodnoty průniku Q = 0,5 µg/cm2 nebo Q = 2,5 µg/cm^2. Rezistenční doba se vyjadřuje v minutách. Stanovená rezistenční doba pro danou teplotu je sice obvykle uváděna ve vztahu se zjištěnou průměrnou tloušťkou a plošnou hmotností materiálu, u testovaných bariérových nanopovlaků je však vliv hmotnosti a tloušťky bariérové vrstvy tak malý, že jej můžeme zanedbat. [10]



0brázek č. 2.11: Schéma permeační cely se zabudovaným senzorem pro měření s uzavřenou smyčkou ve statických podmínkách

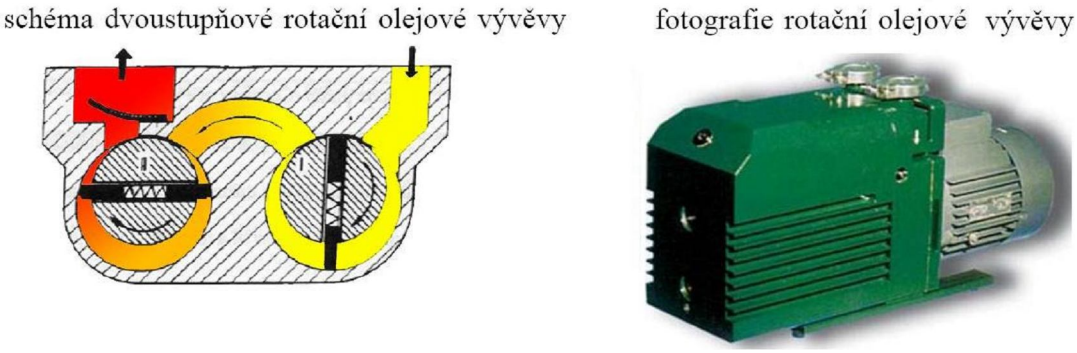
Popis komponent permeační cely na obrázku č. 2.11:

1) horní krytka
2) horní díl cely
3) testovací látka
4) senzor
5) deska rezonátoru
6) spodní díl cely
7) utahovací šroub
8) těsnění
9) rychlospojka
10) těsnění
11) spodní díl cely
12) dolní krytka

2.3 Popis komponent aparatury

2.3.1 Rotační olejová vývěva

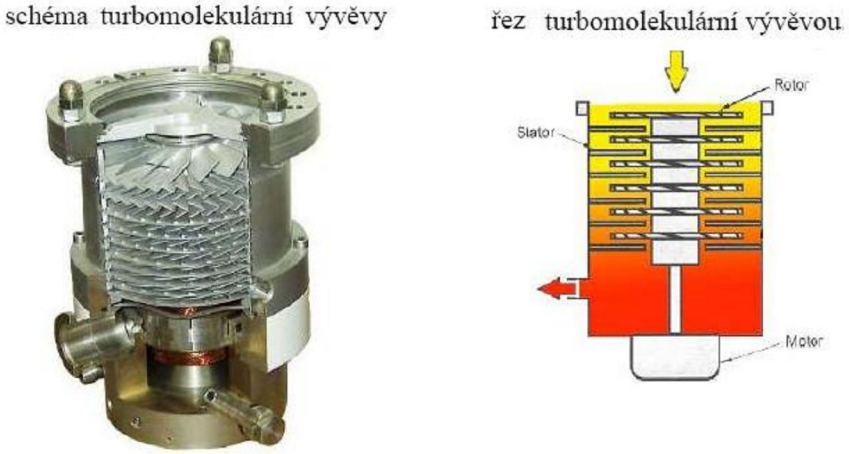
Pracuje na principu excentrického uložení rotoru s lopatkami. Schéma dvoustupňové olejové rotační vývěvy je na obrázku č. 2.12. Olej ve vývěvě má úlohu maziva, těsnícího média a média pro odvod tepla, které se uvolňuje při stlačování plynu. U běžných olejových rotačních vývěv se pohybuje mezní tlak v rozmezí 3 až 0,01 Pa. Maximální čerpací rychlost je závislá na užitném objemu vývěvy a může se pohybovat v řádu jednotek až stovek litrů plynu za sekundu. Vyšší čerpací rychlosti lze dosáhnout sériovým nebo paralelním připojením většího počtu vývěv. Často se stává, že se páry oleje z vývěvy dostávají do evakuovaného prostoru a tím ho kontaminují. [11]



0brázek č. 2.12: Schéma a fotografie rotační olejové vývěvy

2.3.2 Turbomolekulární pumpa

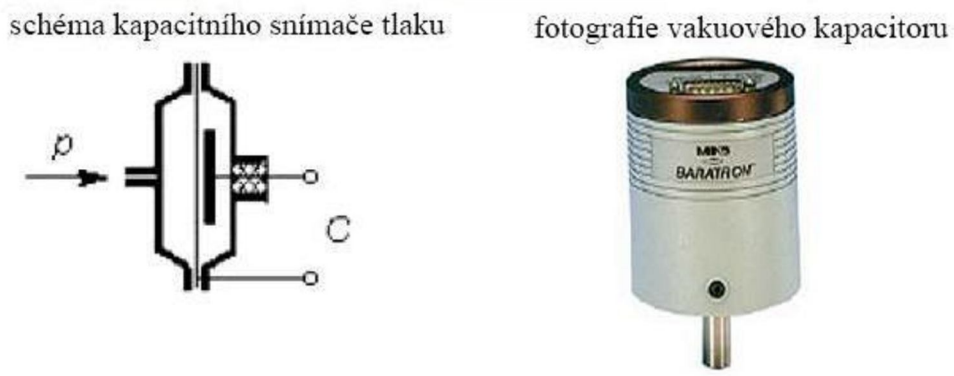
Pracuje na principu odrážení molekul plynu ve směru čerpání pomocí rotoru s lopatkami. Schéma této konstrukce je zachyceno na obrázku č. 2.13. Výroba tohoto druhu vývěvy je náročná, a proto tomu odpovídá i její cena. Její výhodou je to, že dokáže čerpat velmi vysoké vakuum až do tlaku 10^{-11} Pa. Turbomolekulární pumpa nemůže pracovat za atmosférického tlaku kvůli vysokým otáčkám, kterých dosahují lopatky turbíny. Vysoká koncentrace plynu by způsobila tření lopatek a jejich přehřátí a zadření. Tento druh vývěvy se používá v kombinaci s primární vývěvou (například rotační olejovou). [11]



0brázek č. 2.13: Schéma a řez turbomolekulární vývěvy

2.3.3 Kapacitní snímače tlaku (kapacitory)

Funguje na principu kapacitního snímače, (kondenzátor se schématem na obrázku č. 2.14), u kterého dochází ke změnám vzdálenosti mezi elektrodami. Kapacitní snímač je tvořen dvěmi elektrodami. Jedna elektroda je pevná a druhá je tvořena membránou. Membrána vlivem působení tlaku mění svoji polohu a tudíž i vzdálenost mezi elektrodami. Tato vzdálenost pak určuje kapacitu kondenzátoru. Kapacitory jsou schopny měřit tlak v rozmezí 10^{6} až 10^{-1} Pa. [11]



0brázek č. 2.14: Schéma a fotografie kapacitního snímače tlaku

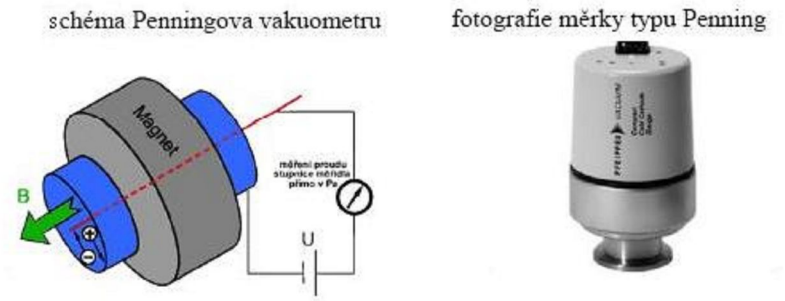
2.3.4 Tepelně vodivostní vakuometry

Tento typ vakuometru je také znám pod názvem Pirani měrka. Princip této měrky je založen na odvádění tepla z vodiče, který je ohříván protékáním konstantního proudu. Měrka se skládá ze dvou ploch, které nemají stejnou teplotu. Teplo mezi těmito plochami je přenášeno pomocí molekul přítomného plynu. Přenos tepla je závislý na hustotě plnu, a tedy i na tlaku tohoto plynu. Princip a schéma Pirani měrky je na obrázku č. 2.15. Tepelně vodivostní vakuometry mohou měřit tlak v rozmezí 10^{6} Pa až 10^{-1} Pa. Přesnost tohoto typu měrky roste s klesajícím tlakem. [11]

0brázek č. 2.15: Schéma a fotografie měrky Pirani

2.3.5 Ionizační vakuometr se studenou katodou (Penning)

Funguje na principu srážek elektronů s molekulami plynu. Tyto elektrony jsou vytvářeny pomocí výboje v elektrickém poli tvořeného stejnosměrným napětím. Aby se zvětšila pravděpodobnost srážek elektronů, jsou elektrody umístěny do silného magnetického pole, ve kterém krouží elektrony po spirální dráze. Dráha těchto elektronů může činit až několik desítek metrů. Magnetické pole nemá vliv na vzniklé ionty, které po dopadu na anodu vytvářejí elektrický proud. Schéma ionizačního vakuometru se studenou katodou je vidět na obrázku č. 2.16. Vakuometr Penning měří tlak v rozmezí 10^{-1} Pa až 10^{-7} Pa. [11]

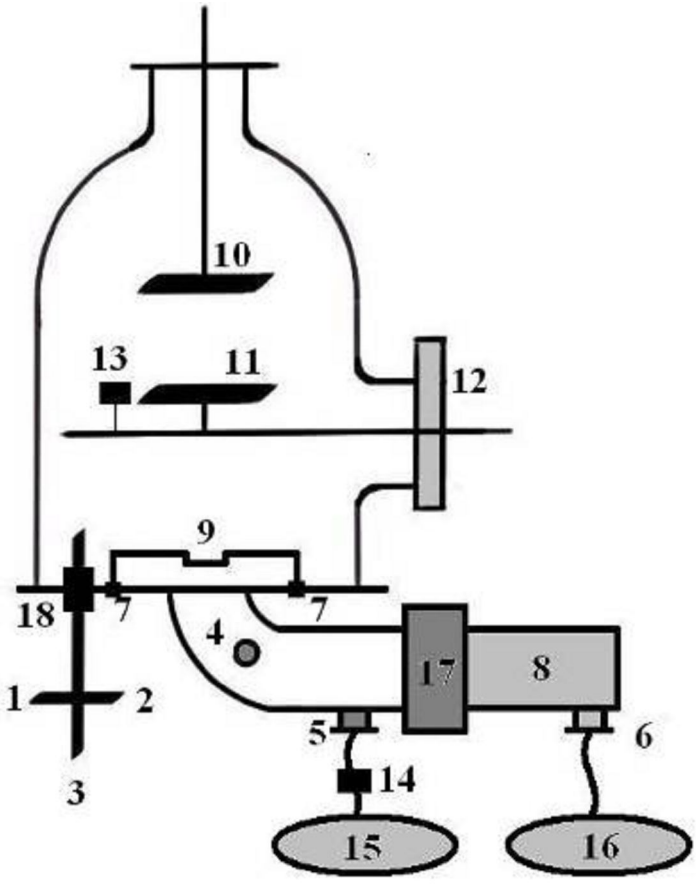


0brázek č. 2.16:Schéma a fotografie Penningova vakuometru

3 Experimentální část

3.1 Systém pro přípravu vrstev

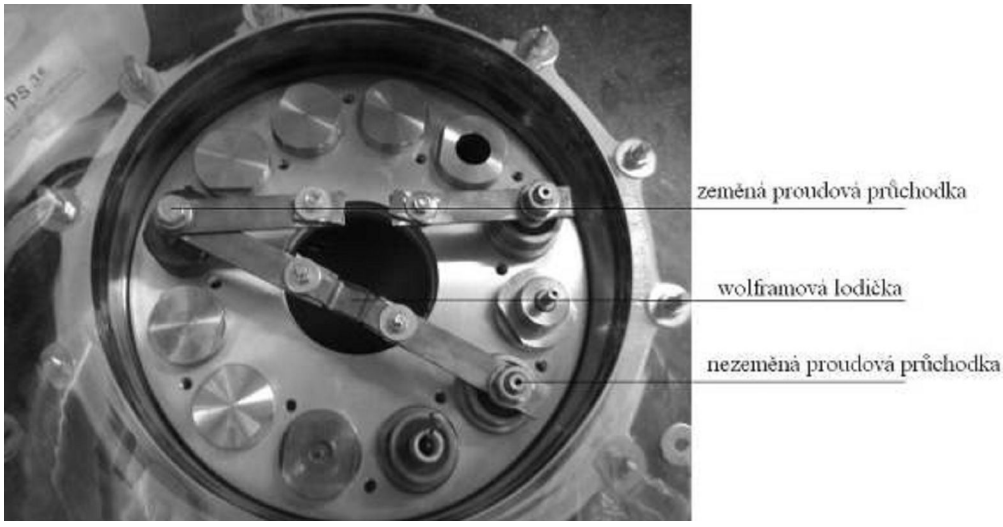
Na základě rozsáhlé rešerše provedené v roce 2009 byly vybrány některé metody vhodné k přípravě bariérových vrstev. Jsou to v průmyslu obecně používané procesy Physical Vapor Deposition (PVD), Plasma Assisted Vapor Deposition (PA PVD) a Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). Všechny tyto metody pracují za sníženého tlaku v řádu jednotek pascalů a je možné je použít v procesech povlakování rovinných substrátů v režimu roll-to-roll. Na přelomu roku 2009/10 byla sestavena vysoko vakuová aparatura s vybavením vhodným pro PVD, PA PVD, PECVD a jejíž schéma je na obrázku č. 3.1. Systém je složen ze skleněného reaktoru o objemu cca 30 l. Je vybaven dvěma standardními nezávislými napařovacími systémy, kapacitně vázaným systémem elektrod připojených na generátor plazmatu o pracovní frekvenci 13,56 MHz. Uprostřed je umístěna otočná elektroda. Tu je možné použít jako držák substrátu při napařování vrstev i při úpravě/aktivaci povrchu v plazmatu. Systém umožňuje i depozici z par monomeru a je vybaven hmotnostními regulátory průtoku plynů. V reaktoru je umístěn krystalový měřič tloušťky připravovaných vrstev. Prostor reaktoru je čerpán rotační olejovou vývěvou, jako prvním stupněm, a následně turbomolekulární vývěvou. Čerpací rychlost celého čerpacího systému je možné plynule měnit nastavitelným deskovým ventilem (DN100) za účelem dosažení vhodného pracovního tlaku.



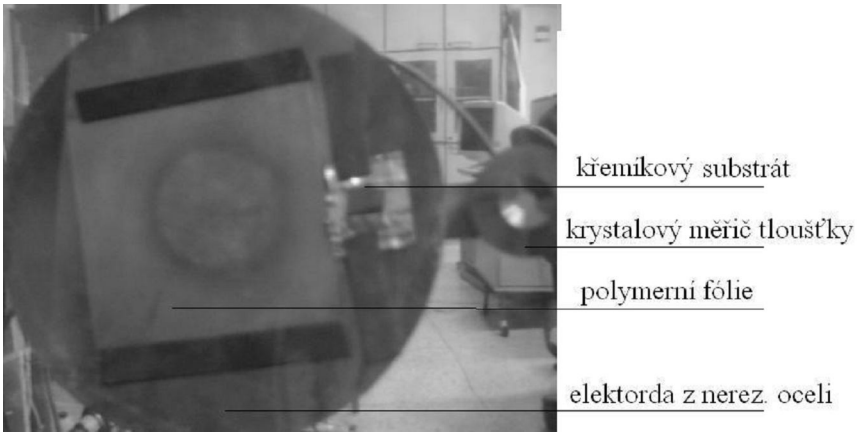
0brázek č. 3.1: Nákres a rozvržení aparatury

Jednotlivé komponenty systému uvedeného na obrázku č. 3.1

1) Regulátor průtoku par monomeru (použit v případě PECVD).
2) Regulátor průtoku kyslíku.
3) Regulátor průtoku argonu.
4) Příruba s připevněným příslušenstvím – měrky Pirani, Pennig, jehlový ventil.
5) Příruba pro připojení předčerpávací olejové rotační vývěvy.
6) Příruba pro připojení velké olejové rotační vývěvy.
7) Vakuová elektrická proudová průchodka.
8) Turbomolekulární vývěva.
9) Wolframová nebo molybdenová lodička pro napařování pevného materiálu.
10) Živá elektroda z nerezové oceli.
11) Zeměná otočná elektroda z nerezové oceli.
12) Příruba vstupního otvoru reaktoru.
13) Senzor krystalového měřiče tloušťky.
14) Oddělovací ventil předčerpávací vývěvy.
15) Předčerpávací malá olejová rotační vývěva.
16) Velká olejová rotační vývěva.
17) Oddělovací / regulační deskový ventil.
18) Vakuová průchodka pro průtok plynu



0brázek č. 3.2: Fotografie dna reaktoru s úchyty pro vypařovadla



0brázek č. 3.3: Fotografie rozmístění substrátů na elektrodě

Použité příslušenství aparatury

- Pirani vakuová měrka – firma Leybold-Heraseu
- Pennig vakuová měrka – firma Leybold-Heraseu
- hmotnostní regulátory průtoku f. Bronkhorst
  - 100 mln/min 1000 Pa/100 Pa
  - 50 mln/ min 3 bar/ 1 Pa (později 100 mln/ min 3 bar/ 10 Pa)
  - 100 mln/ min 3 bar/ 10 Pa
- proudový zdroj – svařovací invertor – Weld profi T142
- generátor RF s přizpůsobovacím členem - Dressler cesar RF power generator
- turbomolekulární vývěva – firma Leybold-Heraseus čerpací rychlost 150 l/s
- olejová rotační vývěva 8 m^3/hod a 60 m^3/hod
- krystalový oscilátor s čítačem

3.2 Příprava vrstev

3.2.1 Vrstvy na bázi SiO_x

Povlaky na bázi SiO_x jsou dle publikací studovaných v rámci rešerše v podstatě nejpoužívanější materiály pro tvorbu nepropustných povlaků, zejména ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu a mikroelektronice. K jejich přípravě se používají všechny výše uvedené metody využívající různých vstupních prekurzorů.

3.2.1.1 PVD SiO

PVD metody přípravy materiálů na bázi SiO_x vytváří páry oxidů křemíku pomocí tepelného odpaření zdrojového materiálu (SiO_2, SiO, Si) případně v reaktivní atmosféře kyslíku apod. Jako zdroj tepla je využívána nejčastěji energie elektronů z elektronového svazku elektronového děla dopadajícího na zdrojový materiál v korundovém chlazeném kelímku. Tento svazek může rastrovat povrch taveniny a plocha pro napařování tak může být dostatečná k povlakování i přes metr širokých substrátů. Druhou z možností je odporový ohřev molybdenového boxu s perforovaným horním víkem. Z důvodu cenové nedostupnosti elektoronového děla byla zvolena varianta odporového ohřevu. Surový SiO byl v tomto případě použit pro přípravu vrstev SiO_x, a to na křemíkové rovinné substráty a na PVA folii. Nákres jednotlivých dějů v reaktoru (1. reaktor po přípravě, 2. reaktor při aktivaci, 3. reaktor při reaktivním napařování) lze vidět na obrázku č. 3.4.

Postup pro napaření melaminové vrstvy

Tabulka 3.1: Postup přípravy substrátů a vyčerpání reaktoru

1	Otevření zavzdušněného reaktoru a upevnění křemíkového substrátu na otočnou elektrodu co nejblíže krystalovému oscilátoru.
2	Upevnění substrátu z polymerní fólie na prostředek otočné elektrody.
3	Kontrola množství vsádky napařovaného materiálu.
4	Uzavření krytu reaktoru.

5	Kontrola uzavření zavzdušňovacího ventilu.
6	Rozdělení reaktoru na dvě oddělené části pomocí velkého ventilu a předčerpání hlavní části reaktoru malou olejovou rotační vývěvou.
7	Po dosažení tlaku 5 Pa vypnutí malé olejové rotační vývěvy a uzavření malého ventilu.
8	Zapnutí velké olejové rotační vývěvy.
9	Otevření velkého ventilu a spuštění turbomolekulární vývěvy.

Tabulka 3.2: Postup aktivace substrátu pomocí plazmového výboje

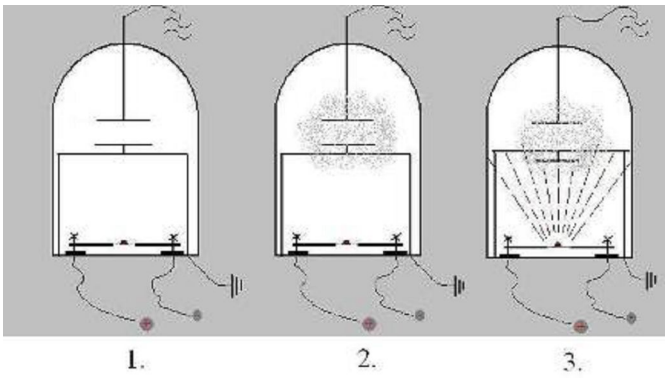
10	Do uzavřeného a vakuově předčerpaného reaktoru při tlaku 10^{-3} Pa je zavedeno pomocí průtokoměru 20 sccm kyslíku.
11	Na generátoru RF výboje je nastaven příslušný výstupní výkon a zapnut plazmový výboj.
12	Probíhá aktivace substrátů po dobu námi daného časového úseku.
13	Vypnutí plazmového výboje.
14	Reaktor s aktivovanými substráty je připraven k napařování.

Tabulka 3.3 Postup napaření vrstvy na substrát

15	Pomocí průtokoměru nastavíme novou požadovanou hodnotu průtoku kyslíku do reaktoru.
16	Kontrola průtoku podle hodnoty tlaku v reaktoru.
17	Spuštění měřící jednotky krystalového oscilátoru, odečet počáteční hodnoty frekvence.
18	Zapnutí proudového zdroje, zvýšení protékaného proudu na námi požadovanou hodnotu.
19	Po napaření požadované tloušťky, následuje vypnutí proudového zdroje.

Tabulka 3.4: Postup zavzdušnění a otevření reaktoru

20	Uzavření velkého ventilu a rozdělení reaktoru na dvě izolované části.
21	Otevření zavzdušňovacího jehlového ventilu a zavzdušnění hlavní části reaktoru.
22	Vypnutí turbomolekulární pumpy.
23	Otevření reaktoru.



0brázek č. 3.4: Nákres jednotlivých dějů v reaktoru

3.2.1.2 PA PVD SiO_x

Jednou z účinných modifikací PVD metod je PA PVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition), kdy jsou páry prekurzoru modifikovány přítomností plazmového výboje. V případě přípravy SiO_x z par monooxidu křemíku dochází k oxidaci par v kyslíkovém plazmatu. Vznikající struktura na substrátu by měla mít vyšší obsah kyslíku než samotné SiO.

Postup přípravy je shodný s postupem uvedeným v kapitole 3.3.1.1, liší v bodech 15. až 19. Tyto nové body jsou vypsány v tabulce 3.5.

Postup pro napaření SiO_x vrstvy v plazmovém výboji

Tabulka 3.5: Postup napaření vrstvy na substrát v plazmovém výboji

15	Pomocí průtokoměru nastavíme novou požadovanou hodnotu průtoku kyslíku do reaktoru
	Kontrola průtoku podle hodnoty tlaku v reaktoru
	Na generátoru RF výboje je nastaven příslušný výstupní výkon
	Spuštění měřící jednotky krystalového oscilátoru, odečet počáteční hodnoty frekvence
	Otočení pohyblivé elektrody se substráty směrem dolů
	Zapnutí plazmového výboje
	Zapnutí proudového zdroje, zvýšení protékaného proudu na námi požadovanou hodnotu
19	Po napaření požadované tloušťky (požadovaná změna frekvence na krystalovém oscilátoru) následuje vypnutí proudového zdroje a vypnutí plazmového výboje

3.2.1.3 PECVD HMDSO

Metoda spočívá ve fragmentaci molekul par HMDSO a aktivaci těchto fragmentů. Ty následně kondenzují a vytvářejí síťovanou strukturu ve formě tenké vrstvy. V přítomnosti relativně velkého množství kyslíku se pak vytvářejí preferenčně siloxanové vazby a vytváří se tak struktura podobná SiO_x, která obsahuje určitý podíl uhlíkových skupin. Tyto vrstvy se často připravují z par HMDSO, TEOS a podobně. Publikace ukazují, že k dosažení vrstev podobné SiO_2 je třeba vysokých koncentrací kyslíku v reaktivní směsi par monomeru.

Z důvodu potřeby dávkovat reprodukovatelně páry monomeru a pracovní plyn kyslík, byla aparatura vybavena hmotnostním regulátorem průtoku pracující v režimu malého tlakového spádu (low delta P). Tímto způsobem byly připraveny vrstvy SiO_x na bázi pp-HMDSO na křemíkové podložky a fólie PVA.

Postup pro depozici HMDSO vrstev

Tabulka 3.6: Postup přípravy substrátů a vyčerpání reaktoru

1	Otevření zavzdušněného reaktoru a upevnění křemíkového substrátu na otočnou elektrodu co nejblíže krystalovému oscilátoru.
2	Upevnění substrátu z polymerní fólie na prostředek otočné elektrody.
3	Kontrola množství HMDSO v zásobní baňce.
4	Uzavření krytu reaktoru.
5	Kontrola uzavření zavzdušňovacího ventilu.
6	Rozdělení reaktoru na dvě oddělené části pomocí velkého ventilu a předčerpání hlavní části reaktoru malou olejovou rotační vývěvou.
7	Po dosažení tlaku 5 Pa vypnutí malé olejové rotační vývěvy a uzavření malého ventilu.
8	Zapnutí velké olejové rotační vývěvy, otevření velkého ventilu a spuštění turbomolekulární vývěvy.
9	Po vyčerpání reaktoru na tlak 10^{-3} Pa uzavřeme velký ventil a otevřeme malý ventil.

Tabulka 3.7: Postup aktivace substrátu pomocí plazmového výboje

10	Do předčerpaného reaktoru při tlaku 10^{-3} Pa je zavedeno pomocí průtokoměru 10 sccm kyslíku.
11	Na generátoru RF výboje je nastaven příslušný výstupní výkon a zapnut plazmový výboj.
12	Probíhá aktivace substrátů po dobu námi daného časového úseku.

13	Vypnutí plazmového výboje.
14	Reaktor s aktivovanými substráty je připraven k depozici.

Tabulka 3.8: Postup depozice vrstvy na substrát

15	Pomocí průtokoměru nastavíme novou požadovanou hodnotu průtoku kyslíku a HMDSO do reaktoru.
16	Kontrola průtoku podle hodnoty tlaku v reaktoru.
17	Spuštění měřící jednotky krystalového oscilátoru, odečet počáteční hodnoty frekvence.
18	Na generátoru RF výboje je nastaven nový příslušný výstupní výkon a je zapnut plazmový výboj.
19	Po nadeponování požadované tloušťky následuje vypnutí výboje.

Tabulka 3.9: Postup zavzdušnění a otevření reaktoru

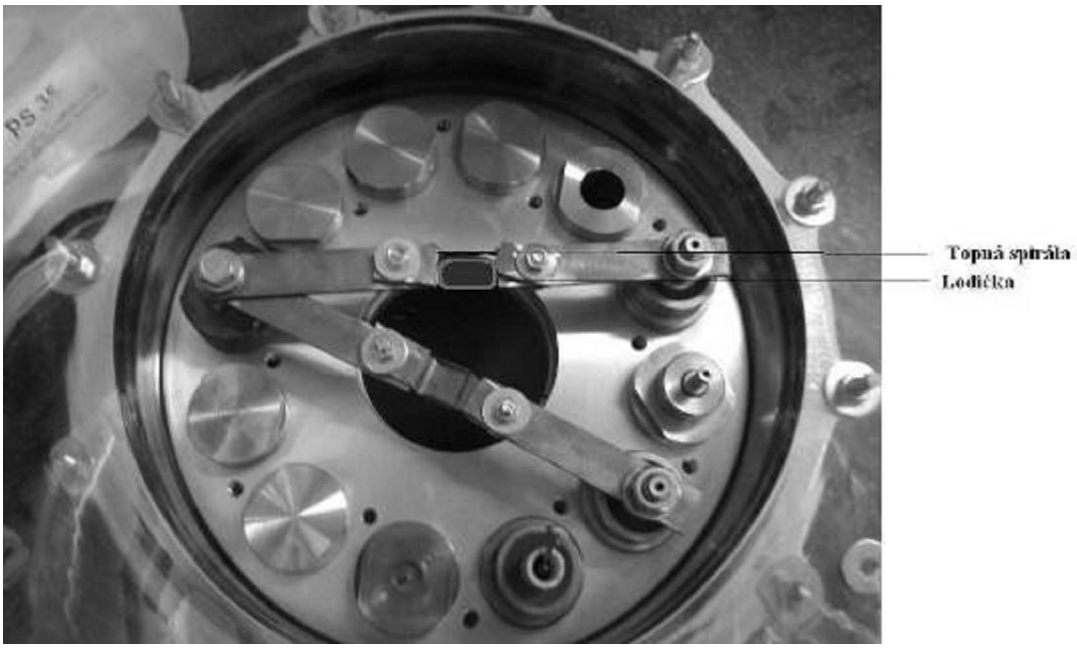
20	Uzavření malého ventilu.
21	Vypnutí průtokoměrů.
22	Otevření zavzdušňovacího jehlového ventilu a zavzdušnění hlavní části reaktoru.
23	Otevření reaktoru.

3.2.2 Vrstvy na bázi melaminu

3.2.2.1 PVD melaminu

Zcela novým materiálem, který se objevil v publikacích, je melamin připravený ve formě tenké vrstvy vakuovým napařováním. Zkušenosti týmu vyvíjející tento materiál jsou vynikající s ohledem na bariérové vlastnosti, adhezi, optické vlastnosti a podobně. Už 40 nm silná vrstva na PET folii snížila propustnost kyslíku (OTR) ze 110 cm^3/cm^2.den.bar na hodnotu přibližně 1 cm^3/cm^2. Téměř stokrát se podařilo snížit hodnotu OTR na polypropylenovém substrátu, a to z 1600 na 20 jednotek. Ve srovnání s SiO_x a hliníkovým povlakem je ve výsledcích OTR melaminová vrstva v podstatě podobná.

Melamin sublimuje už při 200°C a nad 350°C již taje a degraduje. Způsob jeho ohřevu je jiný, než v případě odporových vypařovadel kovů. Používá se radiační ohřev nebo laser tak, aby bylo možné ohřívat povrchovou vrstvu odpařovaného materiálu. Stávající systém byl proto modifikován - druhé odporové vypařovadlo bylo nahrazeno radiačním (obrázek č. 3.5). Topná wolframová spirála umístěná nad vsázkou melaminu jej radiačně ohřívá a dochází tak k poměrně dobře řízenému odpařování. Jeho rychlost je monitorována krystalovým měřičem tloušťky u povlakovaného substrátu.



0brázek č. 3.5: Pohled na dno reaktoru po úpravě pro napařování melaminu

Postup pro napaření melaminové vrstvy

Tabulka 3.10: Postup přípravy substrátů a vyčerpání reaktoru

1	Otevření zavzdušněného reaktoru a upevnění křemíkového substrátu na otočnou elektrodu co nejblíže krystalovému oscilátoru.
2	Upevnění substrátu z polymerní fólie na prostředek otočné elektrody.
3	Kontrola množství vsádky napařovaného materiálu.
4	Uzavření krytu reaktoru.
5	Kontrola uzavření zavzdušňovacího ventilu.
6	Rozdělení reaktoru na dvě oddělené části pomocí velkého ventilu a předčerpání hlavní části reaktoru malou olejovou rotační vývěvou.
7	Po dosažení tlaku 5 Pa vypnutí malé olejové rotační vývěvy a uzavření malého ventilu.
8	Zapnutí velké olejové rotační vývěvy.
9	Otevření velkého ventilu a spuštění turbomolekulární vývěvy.

Tabulka 3.11: Postup napaření vrstvy na substrát

10	Spuštění měřící jednotky krystalového oscilátoru, odečet počáteční hodnoty frekvence.
11	Zapnutí proudového zdroje, zvýšení protékaného proudu na námi požadovanou hodnotu.
12	Po uplynutí pěti minut potřebných k rozehřátí melaminové tablety otočíme pohyblivou elektrodu se substráty směrem dolů.
13	Po napaření požadované tloušťky (požadovaná změna frekvence na krystalovém oscilátoru) následuje vypnutí proudového zdroje.

Tabulka 3.12: Postup zavzdušnění a otevření reaktoru

20	Uzavření velkého ventilu a rozdělení reaktoru na dvě izolované části.
21	Otevření zavzdušňovacího jehlového ventilu a zavzdušnění hlavní části reaktoru.
22	Vypnutí turbomolekulární pumpy.
23	Otevření reaktoru.

3.2.3 Více vrstevnaté struktury

Literatura obecně přikládá velký význam vícevrstevnatým strukturám. Dle rešerše se faktor bariérové propustnosti zmenšuje řádově, pokud je místo jedné vrstvy použita multivrstva, která kombinuje vlastnosti dvou materiálů. Proto byly připraveny některé dvou-vrstvy a multivrstvy.

Multivrstvy melamin-SiO_x

Kombinací sklu podobné, mechanicky odolné, vrstvy a organické krystalické struktury může vzniknout struktura, která by mohla vykazovat výše popsané vlastnosti.

Postup pro napaření multivrstvy SiO_x-melamin

Je kombinací postupu PA PVD SiO_x a PVD melaminu, kde k zavzdušnění reaktoru dochází až po napaření všech vrstev mulivrstvy.

3.2.4 Měření OTR

Na FCH VUT v Brně byla sestavena aparatura pro měření OTR integrální metodou. Senzor s aktivním elektrolytickým gelem je schopen měřit koncentraci kyslíku v rozsahu 0,01 % až 50 % s chybou 0,01 %.

Cely jsou vytvořeny ze standardních komponent používaných ve vakuové technice. Tyto komponenty (hliník a nerez ocel) jsou upraveny s ohledem na požadavky systému.

Dávkování plynů zajišťují hmotnostní regulátory průtoku. Z důvodu uživatelsky nepříjemného ovládání regulátorů pomocí dodávaných jednotek byly regulátory průtoku připojeny pomocí RS232 a sběrnice FlowBus k řídicímu PC. Byl vytvořen ovládací program s možností nastavení časového harmonogramu celého měření.

Pro kontrolu funkce měřicího systému a ověření metody výpočtu byla měřena PET folie tloušťky 12 µm. Z tabulek lze vyčíst hodnotu 110 $cm^3/(m^2 \cdot den)$. Je v intervalu hodnot publikovaných jinými zdroji, kde se propustnost PET materiálů pohybuje v rozmezí 50 až 110 $cm^3/(m^2 \cdot den \cdot bar)$. Námi naměřená hodnota 80 $cm^3/(m^2 \cdot den \cdot bar)$ je v souladu s uvedenými srovnávacími hodnotami. Po ověření funkčnosti sestaveného systému měření OTR byli postupně proměřováni zástupci jednotlivých připravených materiálů.

Postup měření OTR

Tabulka 3.13: Postup přípravy zařízení k měření OTR a měření permeace

1	Otevření oddělovacích ventilů měřicí cely.
2	Upevnění měřené membrány do držáku mezi těsnění ošetřená vakuovým tukem.
3	Nastavení výškové pozice výstupů z cel do stejné výšky ve vodním sloupci (regulace stejného tlaku nad a pod membránou).
4	Uzavření celého držáku membrány do vnější ochranné komory, nastavení průtoku dusíku, který komoru proplachuje.
5	Promývání obou cel průtokem dusíku 100 mln/min po dobu minimálně jedné hodiny.
6	Po dosažení koncentrace kyslíku v měřicí cele v rozsahu 0,00 – 0,01 % spuštění měření.
7	Uzavření oddělovacích ventilů měřicí cely.
8	Měření 60 minut pozadí - při uzavřené měřicí cele, cela zdrojová je promývána 100 mln/min dusíku.
9	Uzavření přívodu dusíku, puštěn přívod kyslíku (10 mln/min).
10	Start vlastní permeace kyslíku, měření (zpravidla 60 minut) koncentrace kyslíku v měřicí cele.
11	Uzavření přívodu kyslíku, puštění přívodu dusíku (100 mln/min).
12	Kontrola měření (měření pozadí) po dobu 60 minut.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Záznamy příprav jednotlivých vzorků

4.1.1 Vrstev na bázi SiO_x

4.1.1.1 PVD

Prvních osm vzorků bylo napařeno bez plazmového výboje. Od tohoto způsobu jsme rychle opustoupili, protože pro dosažení optimální depoziční rychlosti musel být výkon proudového zdroje odpařovadla tak vysoký, že pomocí vyzářeného tepla ničil substráty. Substráty byly roztavené a to zabraňovalo další práci s nimi. Tyto vzorky byly vyřazené.

Tabulka 4.1: Popisky k záznamům příprav jednotlivých vzorků

O2 (sccm)	Množství kyslíku, které dávkuje průtokoměr ze zásobní lahve do reaktoru.
P (W)	Nastavený požadovaný výkon RF generátoru.
P (Pa)	Celkový tlak uvnitř hlavní části reaktoru. Pokud jsou do reaktoru přiváděny nějaké plyny, tak je tento tlak měřen až po nastavení jejích průtoku do reaktoru.
I (A)	Nastavená požadovaná hodnota proudového zdroje.
dF (Hz)	Hodnota změny frekvence krystalového oscilátoru.
δt (s)	Změna času, po kterou trvala depozice, případně napařování.
d (nm)	Tloušťka vrstvy v nanometrech.
HMDSO (sccm)	Množství HMDSO které je dávkováno průtokoměrem ze zásobní baňky do reaktoru.
$c(O_2)$ (%obj)	Objemová koncentrace kyslíku v reaktoru.
Ar (sccm)	Množství argonu, které dávkuje průtokoměr ze zásobní lahve do reaktoru.

4.1.1.2 PA PVD

Vzorky 9A až 12A jsou první, které již lze považovat za testovací ve smyslu úprav aparatury. Napařování těchto vzorků přecházela aktivace a čištění povrchu substrátu v plazmovém výboji. Výkon RF generátoru při aktivaci byl 25 W. Do reaktoru bylo pouštěno při aktivaci 20 sccm kyslíku ze zásobní bomby. Aktivace povrchu trvala pět minut.

Samotné napařování SiO_x vrstvy probíhalo ve dvou fázích, mezi kterými byla pětiminutová pauza na vychladnutí substrátu, aby se zabránilo jeho tepelnému poškození. Proto jsou v této tabulce zaznamenány tři hodnoty dF a tři hodnoty δt. Hodnoty $dF_{1,2}$ a $\delta t_{1,2}$ platí pro jednotlivá napařování a hodnoty dF a δt jsou jejich sumarizací.

Tabulka 4.2: Záznam depozic SiO_x vrstev připravených metodou PA PVD

Vzorek č.	O2 (sccm)	P (W)	p (Pa)	I (A)	1. I dF_1(Hz)	1. II δt_1 (s)	2. I dF_2(Hz)	2. II δt_2 (s)	dF (Hz)	δt (s)	d (nm)
9A	5	50	0,04	70	180	270	170	270	350	540	74
10A	5	50	0,04	70	150	270	150	270	300	540	63
11A	5	50	0,04	90	370	75	880	180	1250	255	263
12A	5	50	0,04	70	310	1600	1110	3600	1420	5200	298

U vzorků 13 až 21 probíhala aktivace povrchu substrátu stejným způsobem jako u předešlých vzorků. Rozdíl byl v napařování vrstvy. Ta již neprobíhala ve dvou fázích, ale kontinuálně. Kontinuálního napařování požadované tloušťky vrstvy bez následného tepelného zničení substrátu jsme mohli docílit díky úpravě vypařovadla.

Tabulka 4.3: Záznam depozic SiOx vrstev připravených metodou PA PVD

Vzorek č.	O2 (sccm)	P (W)	p (Pa)	I (A)	dF (Hz)	δt (s)	d (nm)
13	5	50	0,04	75	260	120	55
14	5	50	0,03	72	310	120	65
15	5	50	0,03	72	190	90	40
16	5	50	0,03	72	200	90	42
17	5	50	0,03	72	1420	660	298
18	5	50	0,03	72	250	120	53
19	5	50	0,03	72	300	130	63
20	5	50	0,03	72	250	120	53
21	5	50	0,03	72	250	120	53

Vzorky č. 22A a 22B až 24A a 24B se od předešlých vzorků liší. Jedná se zde o tři substráty, na které byla nedeponována vrstva odpařovaného materiálu z obou stran. Toho bylo docíleno vždy dvěmi samostatnými napařováními, mezi kterými byl substrát na podložce otočen. Aktivace u těchto vzorků probíhala stejně jako u vzorků 9A až 21.

Tabulka 4.4: Záznam depozic SiO_x vrstev připravených metodou PA PVD

Vzorek č.	O2 (sccm)	P (W)	p (Pa)	I (A)	dF (Hz)	δt (s)	d (nm)
22A	5	50	0,03	72	290	120	61
22B	5	50	0,03	72	280	120	59
23A	5	50	0,03	72	340	120	71
23B	5	50	0,03	72	320	120	67
24A	5	200	0,04	72	450	120	95
24B	5	200	0,03	72	460	120	97

Vzorky č. 25 až 38 mají oproti předešlým třem vzorkům pouze jednu stranu s napařenou vrstvou. Oproti všem předešlým vzorků zde bylo experimentováno s vyšším výkonem generátoru RF, a tím i s plazmatickým výbojem o vyšší energii. Aktivace u těchto vzorků probíhala stejně jako u vzorků předešlých.

Tabulka 4.5: Záznam depozic SiO_x vrstev připravených metodou PA PVD

Vzorek č.	O2 (sccm)	P (W)	p (Pa)	I (A)	dF (Hz)	δt (s)	d (nm)
25	5	50	0,03	72	310	120	65
26	5	200	0,04	72	270	60	57
27	5	200	0,03	72	310	60	65
28	5	200	0,03	72	160	40	34
29	5	200	0,03	72	270	60	57
30	5	200	0,03	72	150	40	32
31	30	200	0,1	72	200	40	42
32	30	200	0,1	72	160	40	34
33	30	200	0,1	72	170	40	36
34	5	200	0,03	72	1220	210	256
35	5	200	0,03	72	710	210	149
36	5	200	0,03	72	230	40	48
37	30	200	0,1	72	2110	230	443
38	30	200	0,1	72	500	450	105

4.1.1.3 PECVD

Vzorky H1 až H4 byly deponovány po předešlé aktivaci povrchu plazmovým výbojem v prostředí kyslíku. U dalších vzorků se od aktivace upustilo, důvodem byly horší bariérové vlastnosti vzorků s aktivovaným povrchem než vzorků bez aktivovaného povrchu substrátu.

U vzorů H1 až H13 se experimentovalo s objemovou koncentrací kyslíku v reaktoru. Vzorky H14 až H20 byly použity k pozorování vlivu depoziční rychlosti na bariérové vlastnosti materiálu.

Tabulka 4.6: Záznam depozic SiOx vrstev připravených metodou PECVD

Vzorek č.	P (W)	δt (s)	d (nm)	HMDSO (sccm)	O_2 (sccm)	c(O_2) (%obj)
H1	35	120	114	0,24	18	98,7
H2	40	90	21	0,48	16	97,1
H3	40	150	54	0,72	14	95,1
H4	40	300	84	0,96	12	92,6
H5	40	305	63	1,21	10	89,2
H6	40	300	93	2,17	2	48,0
H7	40	300	21	0,24	20	98,8
H8	30	420	24	0,24	18	98,7
H9	40	420	60	1,21	10	89,2
H10	50	600	90	1,21	10	89,2
H11	50	300	45	1,21	10	89,2
H12	50	360	36	0,60	15	96,1
H13	50	300	42	1,21	10	89,2
H14	10	540	36	0,24	10	97,6
H15	10	270	36	0,48	10	95,2
H16	100	1010	36	0,24	10	97,6
H17	50	405	39	0,48	10	95,2
H18	75	360	36	0,48	10	95,2
H19	25	645	36	0,24	10	97,6
H20	50	410	36	0,48	10	95,2
H22	50	356	36	0,48	10	95,2
H23	50	360	36	0,48	10	95,2

4.1.1.4 BIAS

U vzorků H10 a H11 byl zpozorován vliv hodnoty U_{bias} na bariérové vlastnosti vzorku, proto u vzorků H15 až H23 byl zkoumán vliv změn bariérových vlastností v závislosti na změně hodnoty U_{bias}

Tabulka 4.7: Záznam Bias u PECVD

Vzorek č.	Ubias (V)
H10	190
H11	0
H15	20
H16	230
H17	95
H18	148
H19	42
H20	0
H22	100
H23	103

4.1.2 Vrstev na bázi melaminu

U prvních třech vzorků M1 až M3 se měnily v průběhu jejich napařování charakteristiky zařízení reaktoru, proto zde nejsou uvedené tyto hodnoty. Vzorky M4 až M13 mají stejnou depoziční rychlost. U těchto vzorků jsme měnili délku depozice a studovali vliv tloušťky vrstvy na substrátu v závislosti na bariérové vlastnosti vzorku.

Tabulka č. 4.8: Záznam depozic melaminových vrstev připravených metodou PVD

Vzorek č.	p (Pa)	I (A)	dF (Hz)	d (nm)	δt (s)
M4	0,006	5	330	55	140
M5	0,001	5	1000	168	330
M6	0,006	5	1900	319	1200
M7	0,006	5	140	24	60
M8	0,006	5	150	25	60
M9	0,006	5	150	25	50
M10	0,003	5	160	27	50
M11	0,006	5	240	40	170
M12	0,003	5	240	40	330
M13	0,004	5	240	40	260

4.1.3 Multivrstev na bázi SiOx, melamin

U vzorků které jsou uvedeny v tabulkách 4.9 až 4.14 se experimentovalo s převrstvováním substrátů. Vzorek SM3 a SM4 mají pět vrstev, z toho tři jsou z SiO_x a dvě jsou melaminové. Vzorek SM5 má šest vrstev, tři SiO_x a tři melminové.

Tabulka 4.9: Záznam depozic SiO_x vrstev metodou PAPVD při tvorbě multivrstvy

1. Vrstva - SiO_x								
Vzorek č.	p (Pa)	O2 (sccm)	Ar (sccm)	P (W)	I (A)	dF (Hz)	d (nm)	δt (s)
SM3	0,02	2,5	1,5	200	37	280	58,8	90
SM4	0,04	2,5	1,5	200	37	160	34	70
SM5	0,02	2,5	0	200	37	160	34	70

Tabulka 4.10: Záznam depozic melaminových vrstev metodou PVD při tvorbě multivrstvy

2. Vrstva - melamin					
Vzorek č.	p (Pa)	I (A)	dF (Hz)	d (nm)	δt (s)
SM3	0,004	5	250	42	80
SM4	0,005	5	250	42	80
SM5	0,004	5	250	42	80

Tabulka 4.11: Záznam depozic SiO_x metodou PAPVD při tvorbě multivrstvy

3. Vrstva - SiO_x								
Vzorek č.	p (Pa)	O2 (sccm)	Ar (sccm)	P (W)	I (A)	dF (Hz)	d (nm)	δt (s)
SM3	0,02	2,5	1,5	200	37	160	58	70
SM4	0,04	2,5	1,5	200	37	160	34	70
SM5	0,02	2,5	0	200	37	160	34	70

Tabulka 4.12: Záznam depozic melaminových vrstev metodou PVD při tvorbě multivrstvy

4. Vrstva - melamin					
Vzorek č.	p (Pa)	I (A)	dF (Hz)	d (nm)	δt (s)
SM3	0,004	5	250	42	90
SM4	0,005	5	250	42	80
SM5	0,004	5	250	42	80

Tabulka 4.13: Záznam depozic SiO_x metodou PAPVD při tvorbě multivrstvy

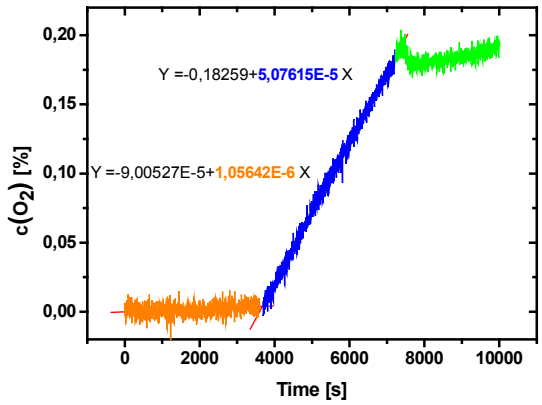
5. Vrstva - SiO_x								
Vzorek č.	p (Pa)	O2 (sccm)	Ar (sccm)	P (W)	I (A)	dF (Hz)	d (nm)	δt (s)
SM3	0,02	2,5	1,5	200	37	190	58	75
SM4	0,04	2,5	1,5	200	37	160	34	70
SM5	0,02	2,5	0	200	37	160	34	70

Tabulka 4.14: Záznam depozic melaminových vrstev metodou PVD při tvorbě multivrstvy

6. Vrstva - melamin					
Vzorek č.	p (Pa)	I (A)	dF (Hz)	d2 (nm)	δt (s)
SM3	0,004	5	250	42	90

4.2 Výsledky z měření OTR a jejich vyhodnocení

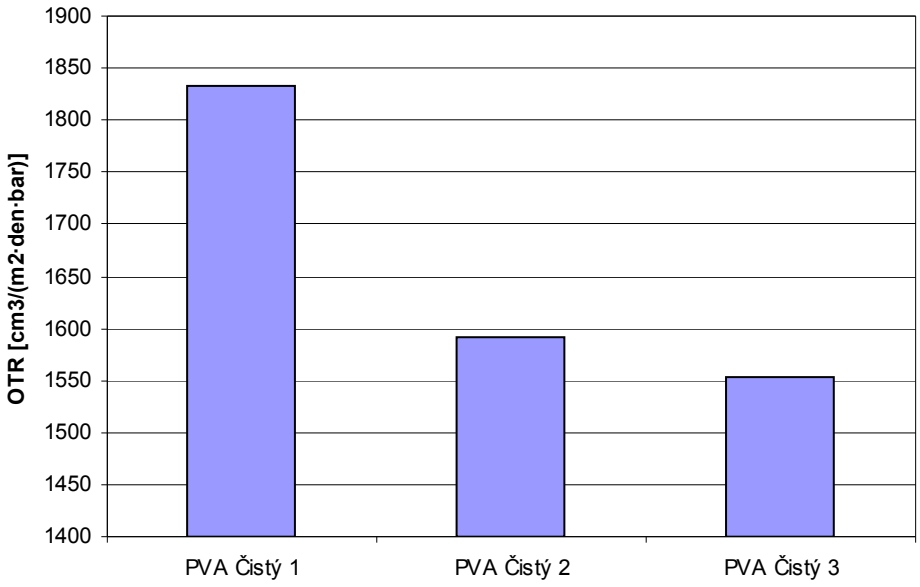
Typickým záznamem ze zařízení na měření OTR je křivka jako na obrázku č. 4.1. Data jsou vyhlazena a v jednotlivých úsecích je lineární regresí vyhodnocena směrnice $dc(O_2)/dt$.



0brázek č. 4.1: Typický záznam měření OTR (vzorek SM4)

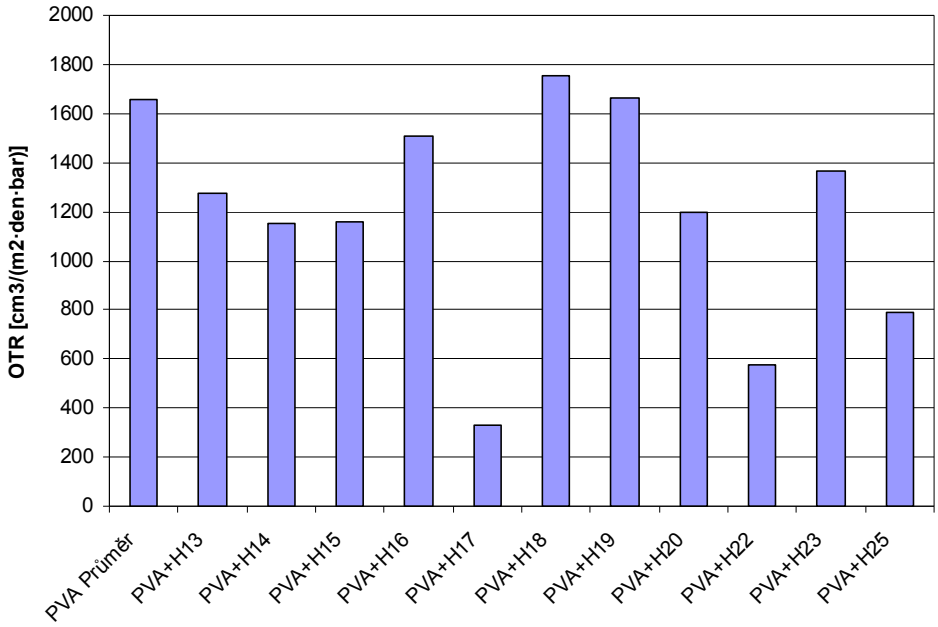
Z první části naměřené přímky (pozadí) je vyhodnocena směrnice. Nárůst koncentrace kyslíku v tomto režimu měření je způsoben zřejmě minimálními netěsnostmi systému měřicí cely a desorpcí kyslíku ze stěn cely. O hodnotu směrnice nárůstu koncentrace je posléze ponížena směrnice nárůstu koncentrace kyslíku při permeaci. Ta je vypočtena ze střední části naměřené závislosti. Přepočtem nárůstu koncentrace v prostoru o známém objemu a tlaku je vyhodnoceno množství plynu při normálním tlaku, které prošlo za časový úsek 24 hodin. Vztažením na jednotkovou plochu m^2 je získán výsledný parametr OTR v $cm^3/(m^2 \cdot den \cdot bar)$.

Jako referenční byly proměřeny tři čisté vzorky fólií. Hodnoty OTR u těchto vzorků, které můžeme vidět na obrázku č. 4.2, se pohybovaly v širokém rozmezí. Z toho plyne, že naměřené hodnoty OTR s napařenými či nadeponovanými bariérovými vrstvami budou odvislé od homogenity a kvality povrchu podkladové fólie. Jako referenční hodnota byla vzata průměrná hodnota OTR těchto tří vzorků.



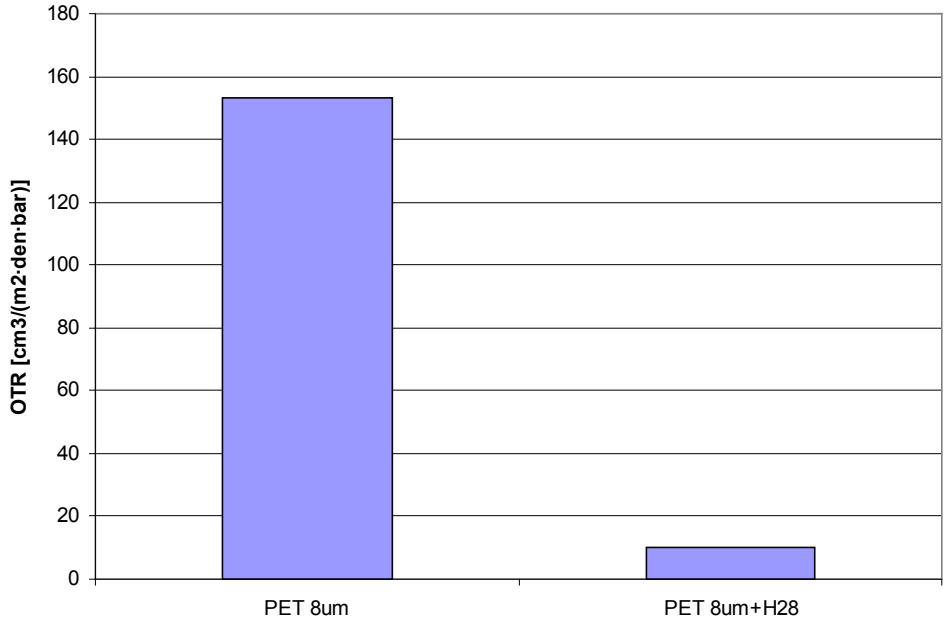
0brázek č. 4.2: Naměřené hodnoty OTR fólií bez nedeponované vrstvy

Na obrázku č. 4.3 můžeme vidět hodnoty OTR vzorků s nedeponovanými vrstvami na bázi SiO_x pomocí metody PECVD. Zde lze pozorovat rapidní zlepšení bariérových vlastností u vzorku H17, H22 a H25. Dobré bariérové vlastnosti těchto vzorků můžou být způsobeny kvalitnějším povrchem podkladové fólie a tím pádem i lepší homogenity nanesené vrstvy. Dále se u těchto tří vzorků experimentovalo s hodnotou BIAS.



0brázek č. 4.3: Naměřené hodnoty OTR s vrstvami na bázi SiO_x (PECVD)

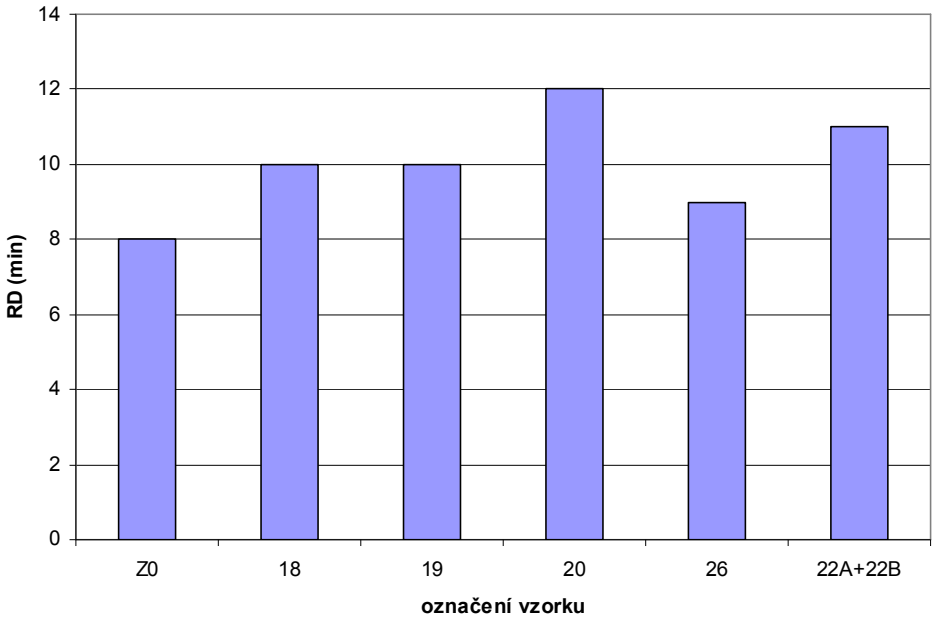
Díky různorodosti kvality PVA fólie byly vzorek H28 nadeponován na fólii z materiálu PET o tloušťce 8 μm. Na obrázku č. 4.4 je dobře patrný rozdíl bariérových vlastností fólie s vrstvou na bázi $Si0_x$ a bez vrstvy. Hodnoty OTR u vzorku H28 byly tak nízké, že je již nebylo možné změřit pomocí použitého kyslíkového senzoru. Toto měření dokazuje dobré vlastnosti nanášené bariérové vrstvy vůči permeaci kyslíkem, které jsou však ovlivněny kvalitou substrátu, na který je vrstva nanášena.



0brázek č. 4.4: Referenční vzorek čisté fólie PET a vzorek s vrstvou na bázi SiO_x (PECVD)

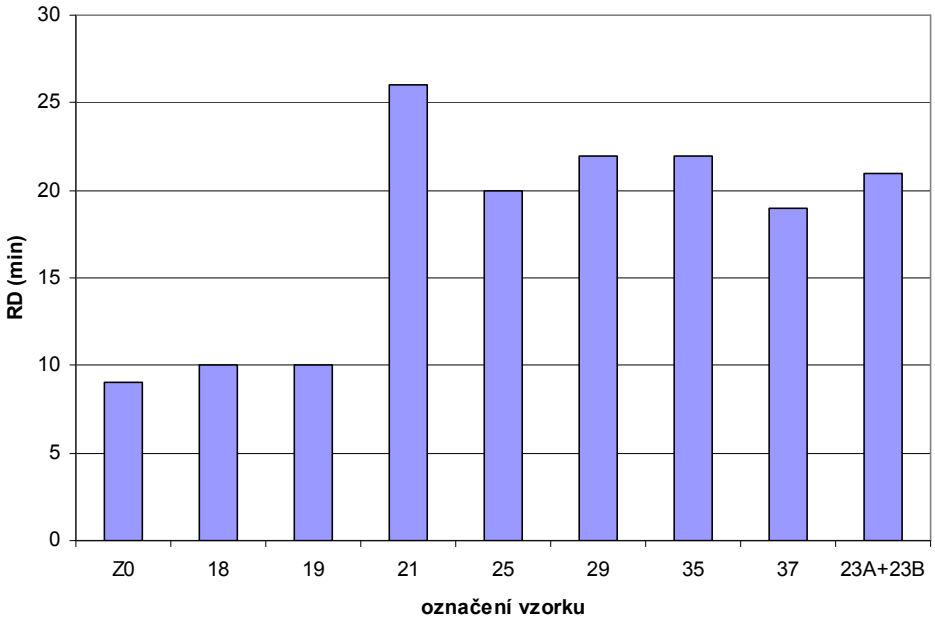
4.3 Měření odolnosti vůči permeaci vybraných průmyslových škodlivin

Na obrázku č. 4.5 jsou uvedeny výsledky testování odolnosti vůči permeaci cyklohexanu u skupiny vzorků s vrstvou na bázi SiO_x napařených pomocí metody PA PVD na polymerní matrici z PVA. Z grafu je patrné, že se vliv takto připravené bariérové vrstvy, (v případě jednoduché vrstvy SiOx) příliš výrazně neprojevuje.



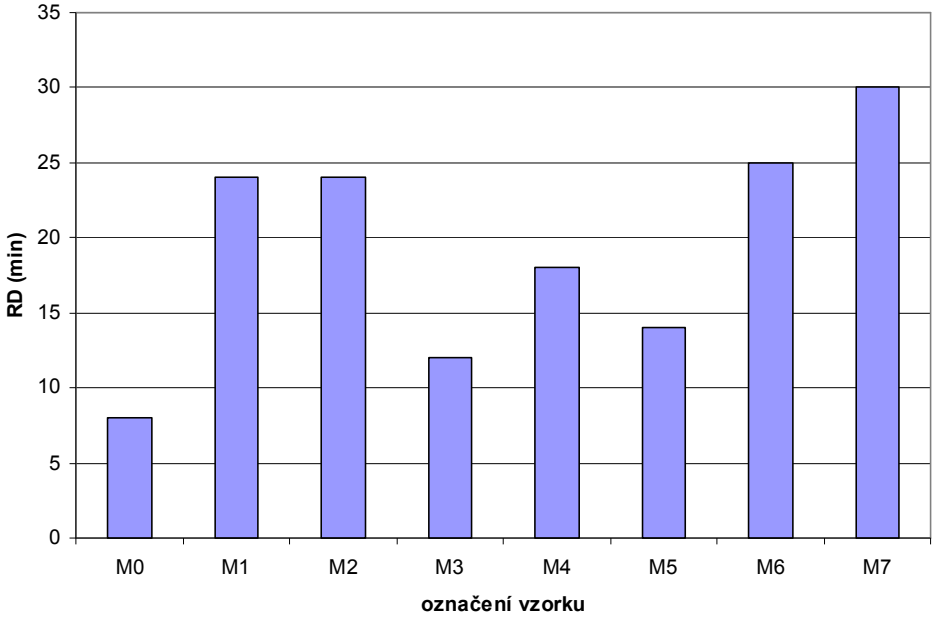
0brázek č. 4.5: Permeace cyklohexanu vrstvou na bázi SiO_x (PA PVD)

Poněkud výrazněji se vliv bariérové vrstvy projevuje, použijeme-li jako náhradní testovací látku 1,6-dichlor-hexan, jak je patrné z grafu na obrázku č. 4.6. Důvod, proč nejsou v obou případech bariérové vlastnosti samotného SiO_x příliš vysoké spočívá ve skutečnosti, že při působení těchto rozpouštědel na polymerní matrici dochází k jejímu bobtnání, které má za následek popraskání původně poměrně homogenní a kompaktní bariérové vrstvy a následný rychlý průnik testovací látky napříč materiálem. Tento předběžný závěr do jisté míry potvrzují i výsledky studia mikrostruktury kontaminovaných a nekontaminovaných vzorků uvedené v kapitole 4.4.

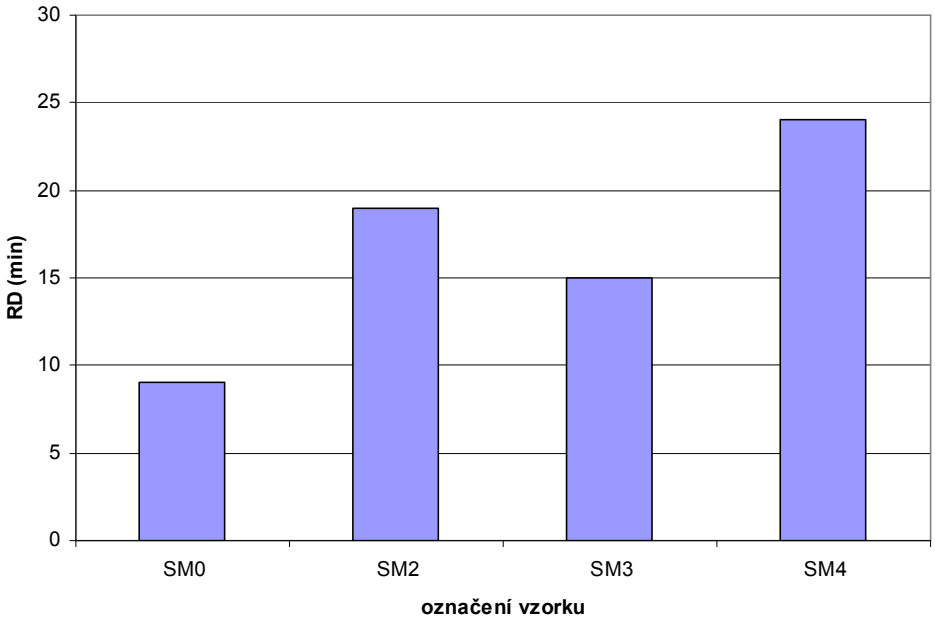


0brázek č. 4.6: Permeace 1,6-dichlorhexanu vrstvou na bázi SiO_x (PA PVD)

Dále byly prověřovány ochranné vlastnosti jak samotného nanopovlaku melaminu, tak jeho kombinace s bariérovou vrstvou na bázi SiO_x připravenou pomocí metody PA PVD. Dosažené výsledky jsou uvedeny na obrázcích č. 4.7 a 4.8. Vrstva na bázi melaminu ani její kombinace s vrstvou na bázi SiOx zpočátku nevykazovaly vyšší bariérové vlastnosti. Pouze poslední vzorky M7 a SM4 však vykazují malé zlepšení bariérových vlastností vrstev.

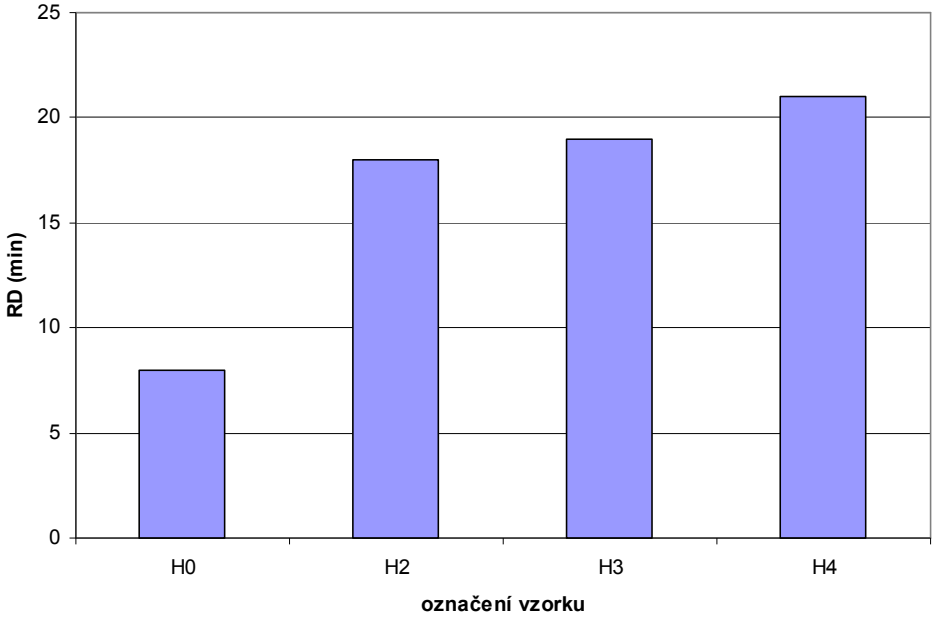


0brázek č. 4.7: Permeace 1,6-dichlorhexanu vrstvou na bázi melaminu (PVD)



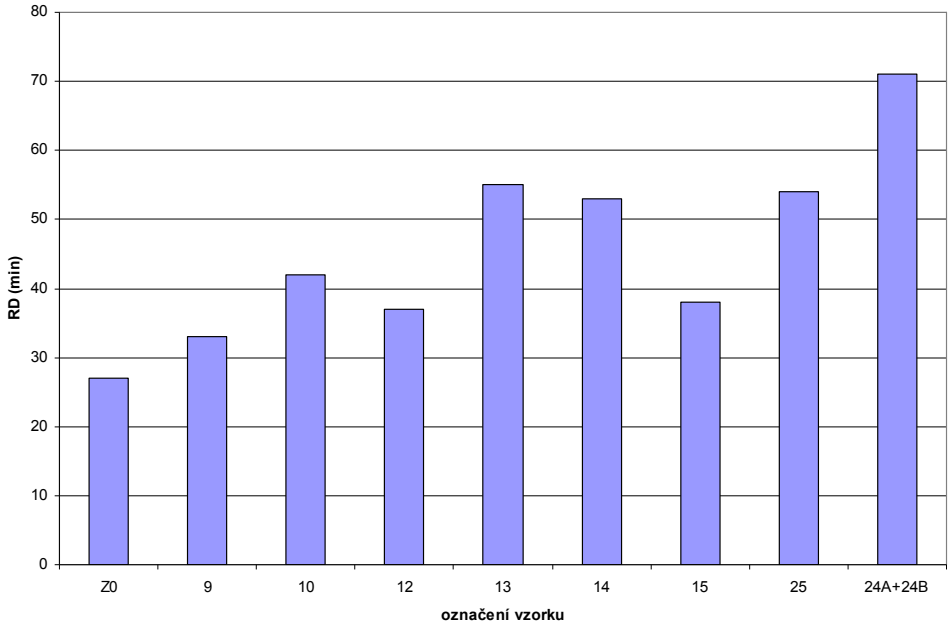
0brázek č. 4.8: Permeace 1,6-dichlorhexanu multivrstvou na bázi melaminu a SiOx

Jak je patrno z grafu na obrázku č. 4.9, má vrstva SiOx vytvořená pomocí směsi HMDSO a kyslíku metodou PECVD výrazně lepší bariérové vlastnosti než vrstva na bázi SiOx vytvořená pomocí metody PA PVD. Důvodem může být menší tepelné namáhání podkladové fólie při metodě PECVD než u metody PVD, a tím pádem i menší zvrásnění povrchu při následném tepelném smrštění podkladové fólie pod nanesenou bariérovou vrstvou.



0brázek č. 4.9: Permeace cyklohexanu vrstvou na bázi SiOx (PECVD)

Na obrázku č. 4.10 jsou uvedeny výsledky hodnocení ochranných vlastností bariérové vrstvy na bázi SiOx připravené pomocí metody PA PVD proti yperitu. Zatímco u jednostranného povlaku bylo u nejlepších vzorků (13 A, 14A) dosaženo dvojnásobného zvýšení ochranných vlastností oproti výchozímu materiálu (Z0), tak u oboustranného povlaku (24A+24B) je toto zvýšení téměř trojnásobné.



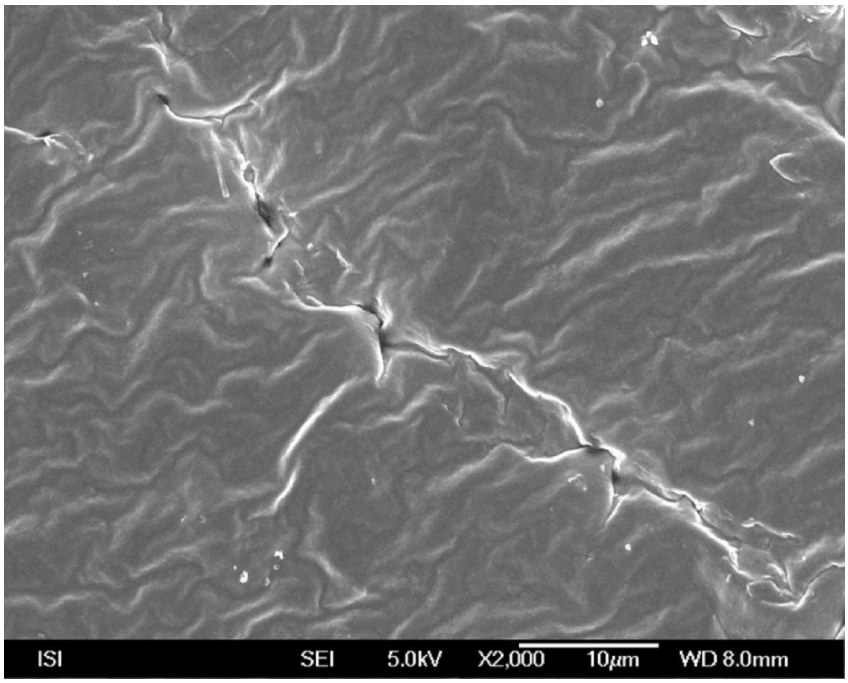
0brázek č. 4.10: Permeace bis-2-chlorethylsulfidu vrstvou na bázi SiOx (PA PVD)

4.4 Vyhodnocení mikrostruktury připravených nanopovlaků pomocí SEM

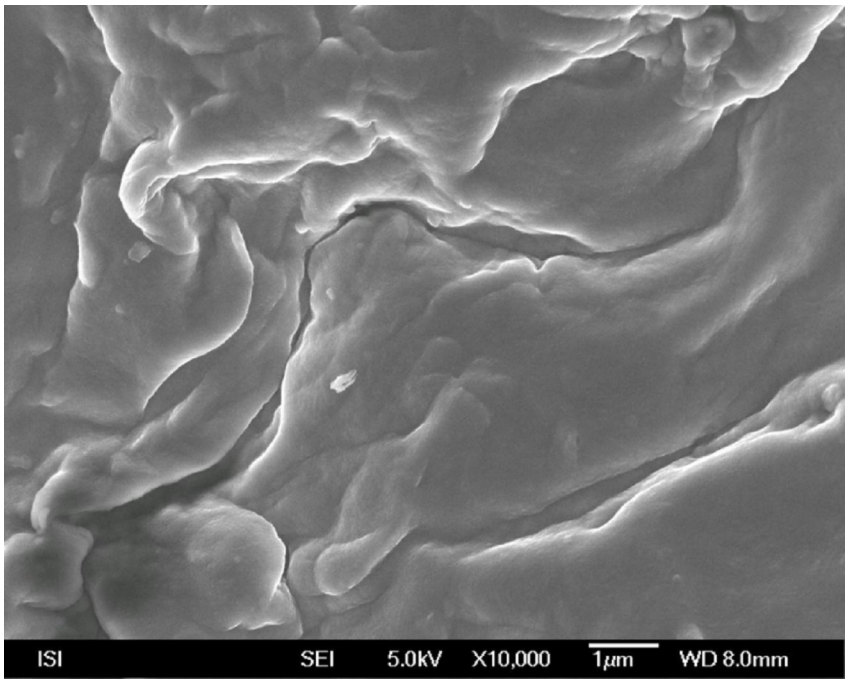
Níže uvedené snímky bariérových nanovrstev SiOx na polymerní fólii z PVA, připravených ze substrátu SiO ve vakuu metodou PA PVD, byly pořízeny rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM) s vysokým rozlišením, ve spolupráci s doc. Antonínem Rekem, CSc. z ústavu přístrojové techniky AV ČR v Brně. Ze značného množství pořízených snímků byly do práce vyprány pouze ty nejcharakterističtější. Při velkém zvětšení byly u většiny zkoumaných vrstev SiOx nalezeny charakteristické zrnité substruktury o rozměru desítek nanometrů, patrné zejména z obrázku č. 4.11 a 4.15, které jsou pravděpodobně základními stavební prvky těchto nanovrstev.

4.4.1 Vzorek č. 14

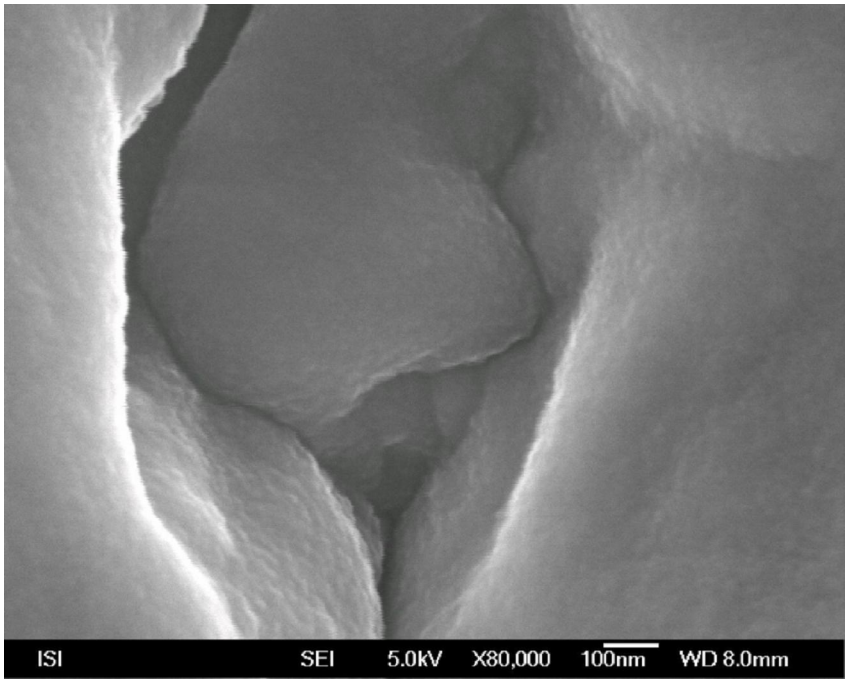
Typické zvrásnění nanopovlaku SiOx, patrné zejména na obrázku č. 4.11, vzniká pravděpodobně tím, že i ve vakuu se povrch polymerní matrice v průběhu přípravy zahřeje sálavým teplem z rozžhaveného substrátu SiO na cca 100 °C. V důsledku tepelné roztažnosti podkladového materiálu se nanesená vrstva po vychladnutí smršťí. I když se zdá, že vytvořený nanopovlak SiOx je poměrně homogenní a celistvý, jsou v této vrstvě různé mezery a nerovnosti, kopírující obvykle povrch polymerního nosiče a které tvoří slabší místa, jimiž mohou látky pronikat snadněji než kompaktním povlakem. Důvodem proč reálné otravné látky a organická rozpouštědla pronikají anorganickými bariérovými nanopovlaky snadněji než kyslík a vodní páry je skutečnost, že při jejich působení dochází, právě v důsledku těchto nehomogenit k rychlému bobtnání polymerního podkladu, jehož působením nanopovlak popraská a otevře tak cestu k průniku škodliviny.



0brázek č. 4.11: Snímek povrchu vzorku č. 14 (zvětšení x2 000)



0brázek č. 4.12: Snímek povrchu vzorku č. 14 (zvětšení x10 000)

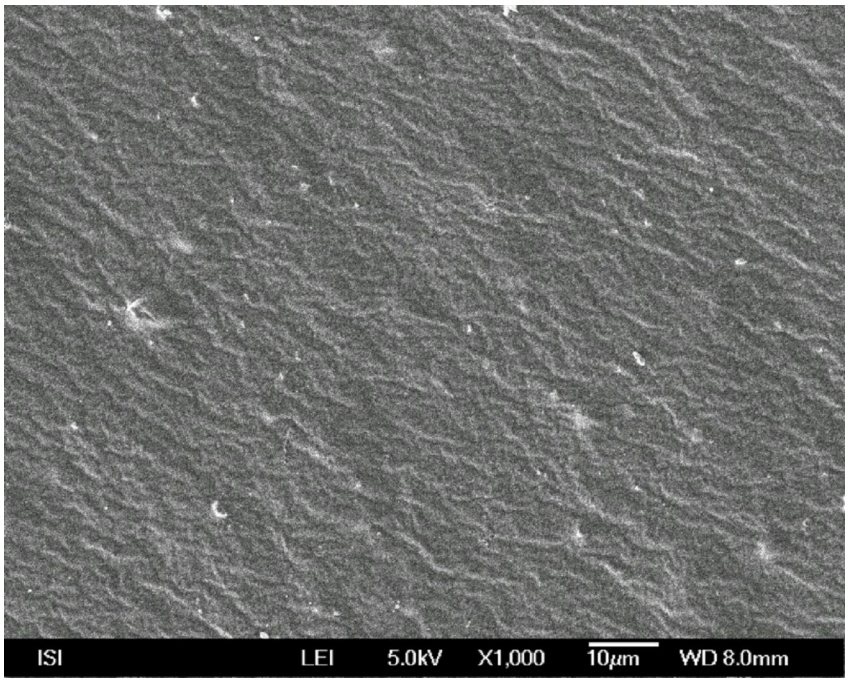


0brázek č. 4.13: Snímek povrchu vzorku č. 14 (zvětšení x80 000)

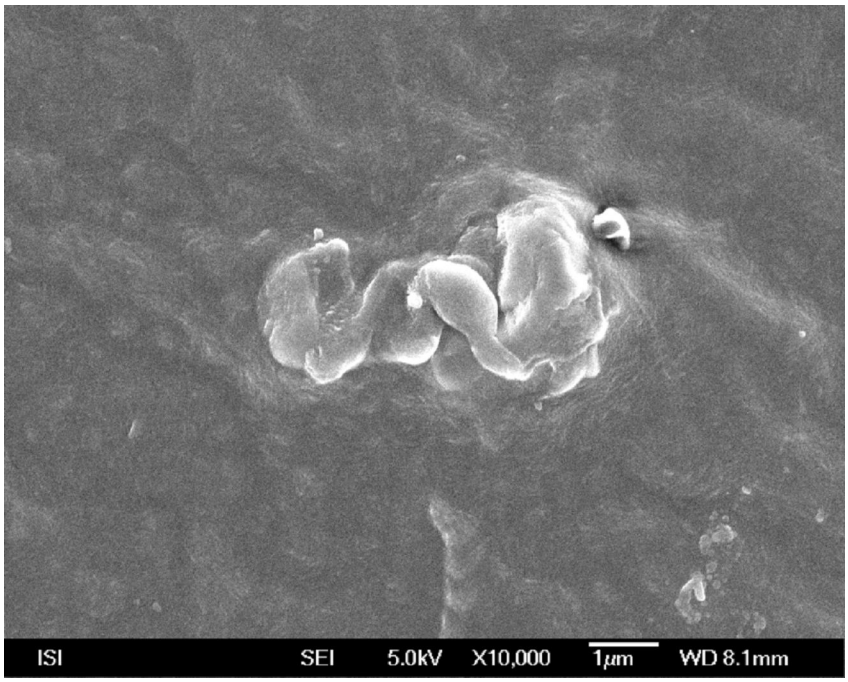
Obrázek č. 4.11 dokumentuje homogenní část povrchu, v jehož středu je vidět mezera v povlaku. Její bližší zkoumání, dokumentované obrázky č. 4.12, 4.13 ukazuje, že její příčinou není pravděpodobně polymerní matrice, ale že vznikla jako důsledek procesu nanášení a že její hloubka je kolem 300 nm.

4.4.2 Vzorek č. 18

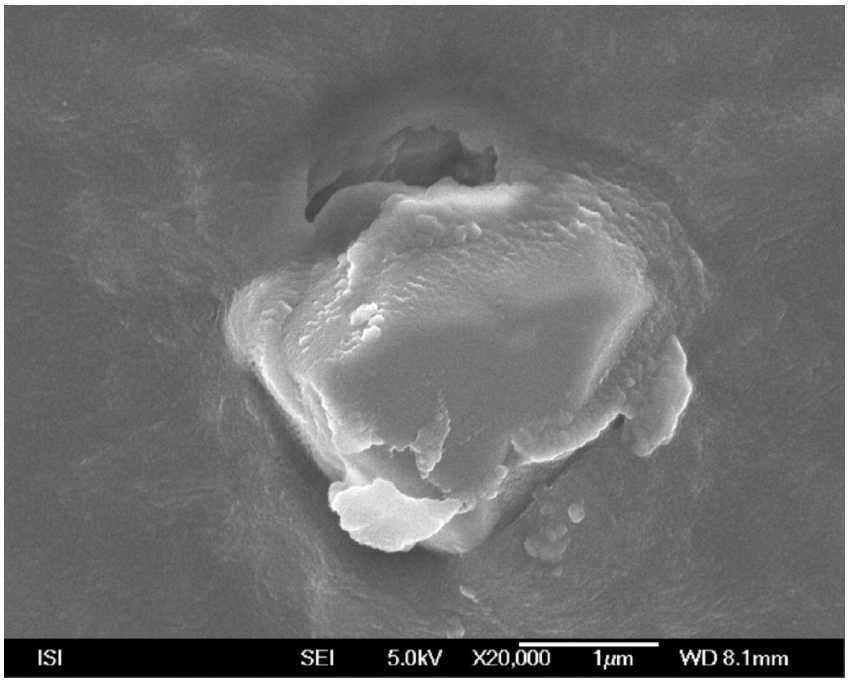
Při malém i velkém zvětšení se nanopovlak SiOx jeví jako standardní s dobře vyvinutou substrukturou, vráskami a prohlubněmi, jak dokumentuje obrázek č. 4.14. Nově se u tohoto vzorku vytvářejí na povrchu nanopovlaku zatím blíže nespecifikované prostorové útvary o rozměrech od stovek nanometrů do několika μm, které patrně souvisí s nehomogenitou nebo aktivním centrem v pozorovaném místě polymerní matrice. Tyto nehomogenity jsou zachyceny na obrázcích č. 4.15 a 4.16



0brázek č. 4.14: Snímek povrchu vzorku č. 18 (zvětšení x1 000)



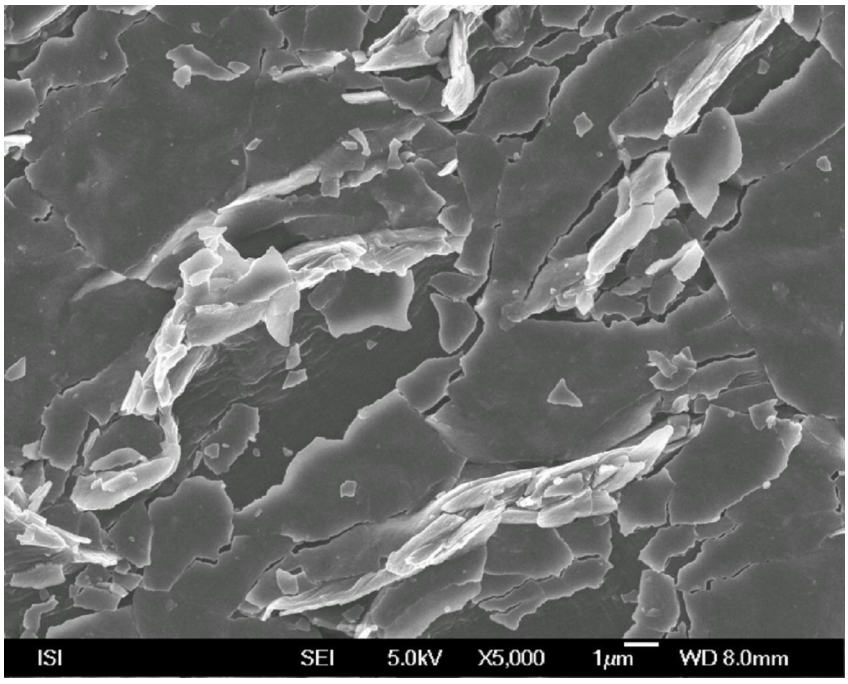
0brázek č. 4.15: Snímek povrchu vzorku č. 18 (zvětšení x10 000)



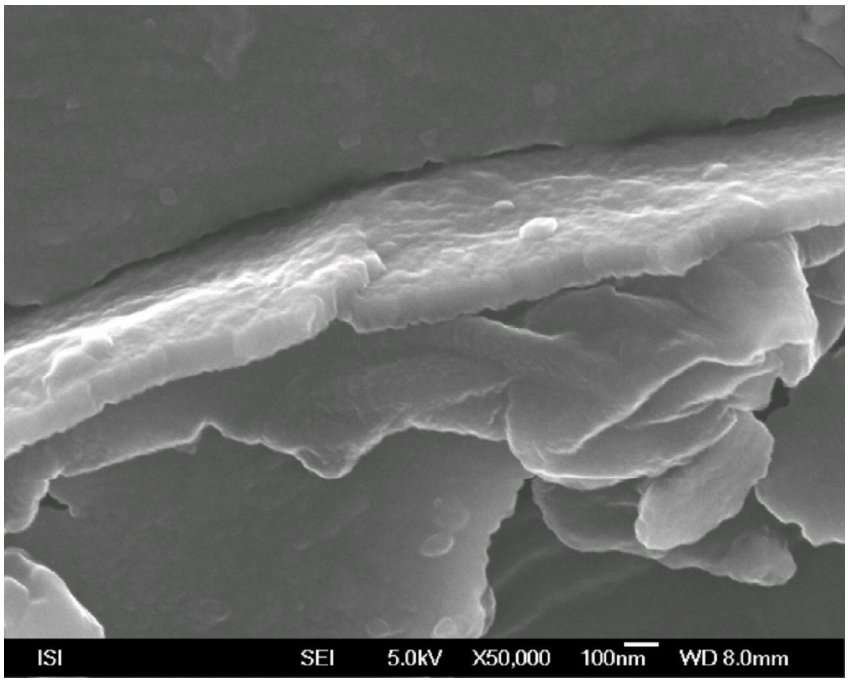
0brázek č. 4.16: Snímek povrchu vzorku č. 18 (zvětšení x20 000)

4.4.3 Vzorek č. 20

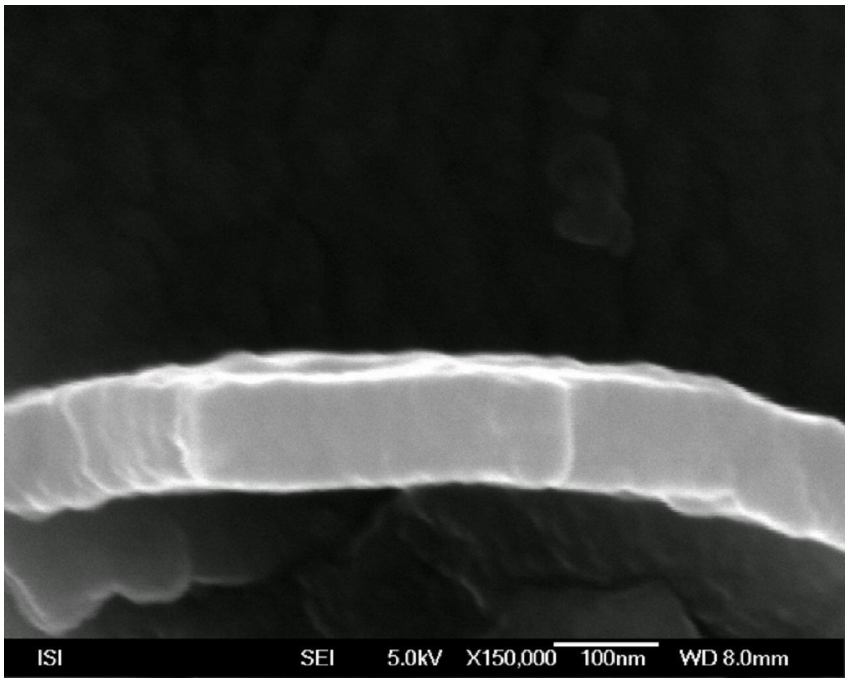
Tento vzorek, který byl exponován cca 60 min 1,6-dichlorhexanem, na obrázcích 4.17 a 4.18 velmi názorně demonstruje destruktivní vliv bobtnání polymerní matrice v kapalné škodlivině na homogenitu bariérového nanopovlaku SiOx. Z obrázků 4.18 a 4.19 lze z bočního pohledu na úlomky povlaku celkem jednoznačně určit jeho tloušťku, která se pohybuje kolem 100 nm.



0brázek č. 4.17: Snímek povrchu vzorku č. 20 (zvětšení x5 000)



0brázek č. 4.18: Snímek povrchu vzorku č. 20 (zvětšení x50 000)



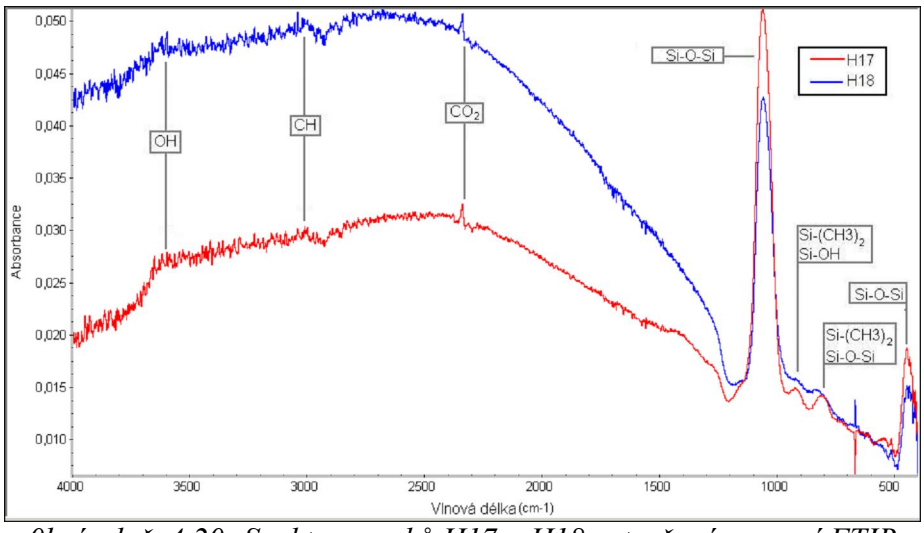
0brázek č. 4.19: Snímek povrchu vzorku č. 20 (zvětšení x150 000)

4.5 Infračervená spektrometrie

Všechny připravené vrstvy byly proměřeny pomocí metody FTIR na přístroji Nicolet is10. Na obrázku č. 4.20 jsou infračervená spektra vrstev H17 a H18, u těchto vrstev byl velký rozdíl v odolnosti vůči permeaci kyslíku. Lepší charakteristky při měření OTR měl vzorek H17. Ve vrstvách H17 a H18 byly nalezeny píky u vlnových délek 460 cm^{-1}, 800 cm^{-1} a 1080 cm^{-1}. Tyto píky patří ke skupině Si-O-Si [12]. Na vlnové délce 930 cm^{-1} se nachází pík příslušící skupině Si-OH [12]. Pík na vlnočtu 885 cm^{-1} poukazuje na skupinu $Si(CH_3)_2$ [13] a pík s vlnovou délkou 845 cm^{-1} přísluší skupině $Si(CH_3)_3$ [13]. Vlnočty 1275 cm^{-1} a 1410 cm^{-1} poukazují na přítomnost skupiny $SiCH_3$ [13]. Zbývající skupiny, které jsou v těchto spektrech i s příslušnými vlnovými délkami, můžeme vidět v tabulce č. 4.15. Podle kvalitativní analýzy naměřené pomocí FTIR můžeme soudit, že rozdíl v OTR u vzorků H17 a H18 nesouvisí s chemickým složením vrstvy.

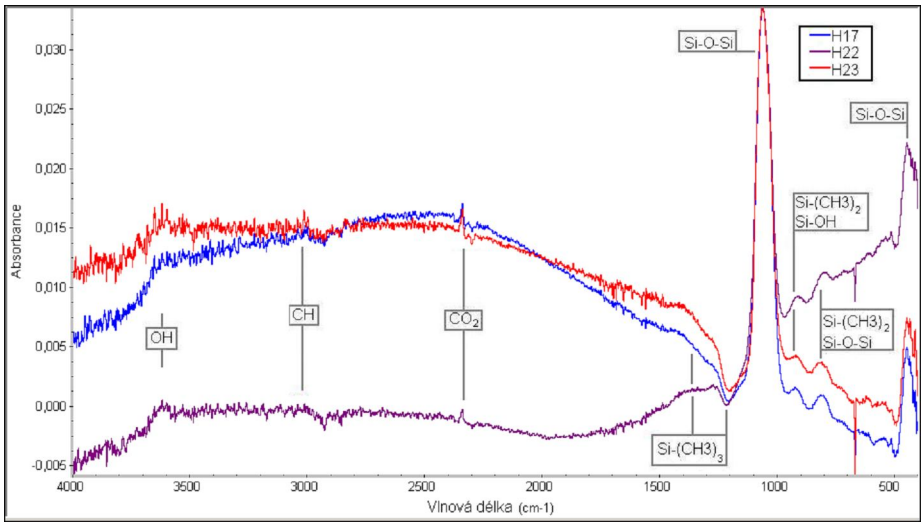
Tabulka 4.15: Vlnové délky a jejich příslušné skupiny naměřené pomocí FTIR

Chemická skupina	Vlnová délka
Si-O-SI	460, 800, 1080 cm^{-1}
Si-OH	930 cm^{-1}
OH	3450 až 2650 cm^{-1}
H_2O	1650 cm^{-1}
$Si(CH_3)_2$	885 cm^{-1}
$Si(CH_3)_3$	845 cm^{-1}
$SiCH_3$	1275, 1410 cm^{-1}
CH_3	2850 až 3000 cm^{-1}
CO_2	2340 cm^{-1}



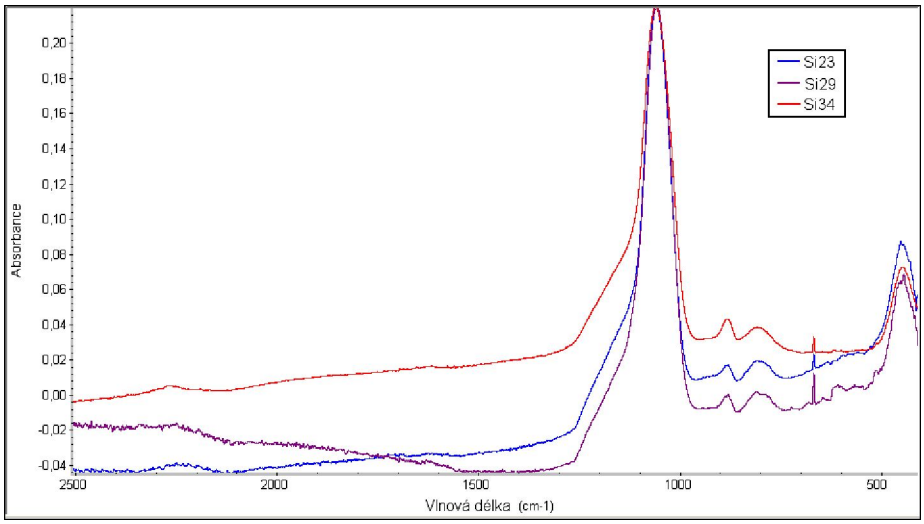
0brázek č. 4.20: Spektra vzorků H17 a H18 vytvořená pomocí FTIR

Infračervená spektra vzorků H17, H22 a H23 lze vidět na obrázku č. 4.21. Tyto tři vzorky měly dobrou odolnost vůči permeaci kyslíku. U těchto vzorků byly naměřeny píky na stejných vlnových délkách jako u vzorků H17 a H18, to značí i podobné chemické složení vrstev.



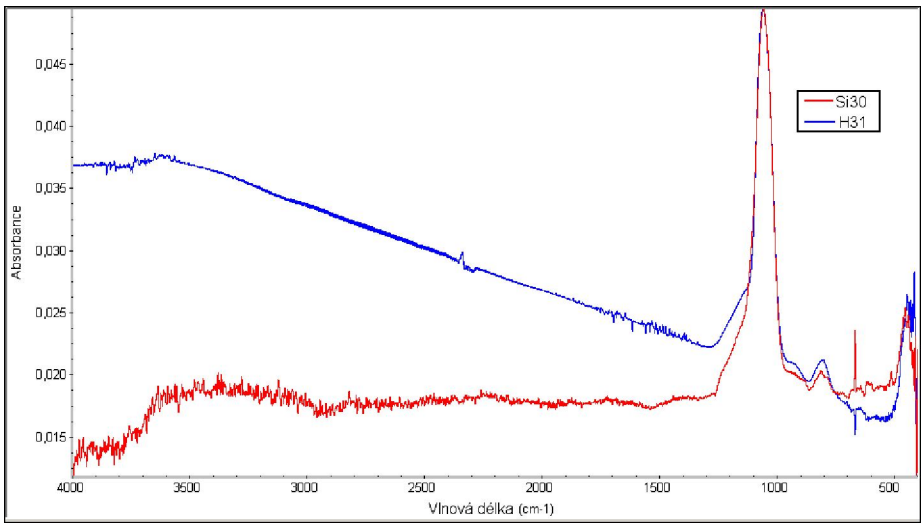
0brázek č. 4.21: Spektra vzorků H17, H22 a H23 vytvořená pomocí FTIR

Vzorky Si23, Si29 a Si34 byly připravené pomocí metody PA PVD. Jejich infračervená spektra na obrázku č. 4.22 poukazují na přítomnost skupiny Si-O-Si (460 cm^{-1}, 800 cm^{-1} a 1080 cm^{-1} [12]).



0brázek č. 4.22: Spektra vzorků Si23, Si29 a Si34 vytvořená pomocí FTIR

N snímku č. 4.23 vidíme porovnání dvou vrstev, Si30 připravenou pomocí PA PVD a H31 připravenou pomocí PECVD. Na podobnost těchto vzorků poukazují píky u vlnových délek 460 cm^{-1}, 800 cm^{-1} a 1080 cm^{-1}, které přísluší skupině Si-O-Si [12].



0brázek č. 4.23: Spektra vzorků Si30 a H31 vytvořená pomocí FTIR

5 Závěr

V této práci jsme se zabývali přípravou bariérových vrstev na polymerních matricích a sestavením systému pro jejich přípravu. Úspěšně jsme připravily vrstvy z látek, jako jsou melamin, SiO a HMDS. Tyto vrstvy byly podrobeny analýzám z hlediska povrchových, materiálních a bariérových vlastností. Několik námi připravených vrstev vykazovalo dobrou odolnost vůči permeaci kyslíkových par a dostačující odolnost vůči permeaci organických škodlivin. Další výsledky výzkumu ukazují, že bariérové vlastnosti připravených vrstev jsou úzce spjaty s materiálem, ze kterého je polymerní matrice, a se strukturou a homogenitou povrchu této matrice. Všechny připravené vrstvy vykázaly vyšší odolnost vůči permeaci kyslíku, než vůči permeaci organický látek. Důvodem je, že kyslík nezpůsobuje bobtnání polymerních matric pod vrstvou a tím ani jejich následné rozpraskání, dalším důvodem je rozdílný způsob měření permeace vůči kyslíku a vůči organickým škodlivinám.

Tento projekt a naše účast na něm bude pokračovat i v druhé polovině roku 2011 a v roce 2012.

Literatura

[1] Bunshah, Roitan. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. United States : Noyes publications, 1994. 838 s. ISBN 0815513372

[2] Tenké vrstvy - Speciální přednáška pro předmět SMA . *Přednášky a studijní materiály vytvořené s podporou FRVŠ* [online]. 2006, 1, [cit. 2011-03-27]. Dostupný z WWW: <http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf>.

[3] Yasuda, H.: *Plasma polymerization*. New York: Academic Press Inc., 1985

[4] Chen, Francis. *Úvod do fyziky plazmatu*. Praha : Academia, 1984. 325 s.

[5] DIN 53380-1. *Testing of plastics - Determination of gas transmissionsrate - Part 1: Volumetrical method for testing of plastic films*. German National Standard : Deutsches Institut Fur Normung E.V., 2000. 5 s.

[6] Klouda, Pavel. *Moderní analytické metody* . Praha : Pavel Klouda, 2003. 132 s.

[7] *Crystal Technology* [online]. 2009 [cit. 2011-03-19]. Basic Technology of Quartz Crystal Resonators. Dostupné z WWW: http://www.4timing.com/

[8] Tompkins, H; Mcgahan, W. *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide*. New York : John Wiley & Sons, 1999. 228 s. ISBN 0471181722.

[9] Eckertová, Ludmila. *Metody analýzy povrchů : elektronová spektroskopie*. Praha : Academia, 1990. 323 s.

[10] ČSN EN ISO 6529. *Ochranné oděvy - Ochrana proti chemikáliím - Stanovení odolnosti materiálů ochranných oděvů proti permeaci kapalin a plynů*. Praha : Český normalizační institut, 2002. 33 s.

[11] Erben, Milan. *Vakuová technika*. Pardubice : Universita Pardubice, 2008. 28 s.

[12] Mayo, D; Miler, F; Hannah, R. *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectr*. New Jersey : John Wiley & Sons, 2003. 600 s.

[13] ANDERSON, D.R. *Infrared, Raman and Ultraviolet spectroscopy*. New York : John Wiley & Sons, 1974. 132 s.

Seznam použitých zkratek a symbolů

PVD	– fyzikální depozice z par
PA PVD	– fyzikální depozice z par v plazmatu
PECVD	– chemická depozice z par v plazmatu
OTR	– měření propustnosti kyslíku
bar	– jednotka tlaku
QCM	– krystalový měřič tloušťky
G [mS]	– vodivost
f [MHz]	– frekvence
Δf	– změna frekvence
RTG	– rentgenové záření
Q [μg/cm2]	– průnik
SEM	– řádkovací elektronová mikroskopie
p [Pa]	– tlak
mln/min	– mililitr normalizovaný
sccm	– standardní kubický centimetr za minutu
RF	– radiofrekvenční
HMDSO	– hexamethyldisiloxan
PVA	– polyvinylacetát
PET	– polyethylentereftalát
RS232	– typ sběrnice
P [W]	– výkon
I [A]	– proud
Δt [s]	– změna času
d [nm]	– tloušťka
BIAS	– self bias
c(O2) [%]	– koncentrace kyslíku
FTIR	– infračervená spektrometrie

Seznam obrázků

0brázek č. 2.1: Rozdíl v aparaturách pro naprašování (A) a napařování (B)....8
0brázek č. 2.2: Schéma mechanizmu plazmové polymerace....10
0brázek č. 2.3: Schéma měřicího systému OTR....12
0brázek č. 2.4: Ukázka rotace a vibrace molekuly....12
0brázek č. 2.5 Infračervený spektrometr Nicolet is10....13
0brázek č. 2.6: Nákres principu QCM....13
0brázek č. 2.7: Krystal s elektrodami pro QCM....14
0brázek č. 2.8: Krystalový měřič tloušťky s vloženým krystalem....14
0brázek č. 2.9: Chování záření na rozhraní....14
0brázek č. 2.10: Schéma řádkovacího elektronového mikroskopu....15
0brázek č. 2.11: Schéma permeační cely se zabudovaným senzorem....16
0brázek č. 2.12: Schéma a fotografie rotační olejové výměny....17
0brázek č. 2.13: Schéma a řez turbomolekulární výměny....17
0brázek č. 2.14: Schéma a fotografie kapacitního snímače tlaku....18
0brázek č. 2.15: Schéma a fotografie měrky Pirani....18
0brázek č. 2.16:Schéma a fotografie Penningova vakuometru....19
0brázek č. 3.1: Nákres a rozvržení aparatury....20
0brázek č. 3.2: Fotografie dna reaktoru s úchyty pro vypařovadla....21
0brázek č. 3.3: Fotografie rozmístění substrátů na elektrodě....21
0brázek č. 3.4: Nákres jednotlivých dějů v reaktoru....24
0brázek č. 3.5: Pohled na dno reaktoru po úpravě pro napařování melaminu....27
0brázek č. 4.1: Typický záznam měření OTR (vzorek SM4)....35
0brázek č. 4.2: Naměřené hodnoty OTR fólií bez nedeponované vrstvy....36
0brázek č. 4.3: Naměřené hodnoty OTR s vrstvami na bázi SiO_x (PECVD)....37
0brázek č. 4.4: Referenční vzorek čisté fólie PET a vzorek s vrstvou na bázi SiO_x (PECVD)....37
0brázek č. 4.5: Permeace cyklohexanu vrstvou na bázi SiO_x (PA PVD)....38
0brázek č. 4.6: Permeace 1,6-dichlorhexanu vrstvou na bázi SiO_x (PA PVD)....39
0brázek č. 4.7: Permeace 1,6-dichlorhexanu vrstvou na bázi melaminu (PVD)....39
0brázek č. 4.8: Permeace 1,6-dichlorhexanu multivrstvou na bázi melaminu a SiOx....40
0brázek č. 4.9: Permeace cyklohexanu vrstvou na bázi SiOx (PECVD)....40
0brázek č. 4.10: Permeace bis-2-chlorethylsulfidu vrstvou na bázi SiOx (PA PVD)....41
0brázek č. 4.11: Snímek povrchu vzorku č. 14 (zvětšení x2 000)....42
0brázek č. 4.12: Snímek povrchu vzorku č. 14 (zvětšení x10 000)....43
0brázek č. 4.13: Snímek povrchu vzorku č. 14 (zvětšení x80 000)....43
0brázek č. 4.14: Snímek povrchu vzorku č. 18 (zvětšení x1 000)....44
0brázek č. 4.15: Snímek povrchu vzorku č. 18 (zvětšení x10 000)....44
0brázek č. 4.16: Snímek povrchu vzorku č. 18 (zvětšení x20 000)....45
0brázek č. 4.17: Snímek povrchu vzorku č. 20 (zvětšení x5 000)....45
0brázek č. 4.18: Snímek povrchu vzorku č. 20 (zvětšení x50 000)....46
0brázek č. 4.19: Snímek povrchu vzorku č. 20 (zvětšení x150 000)....46
0brázek č. 4.20: Spektra vzorků H17 a H18 vytvořená pomocí FTIR....47
0brázek č. 4.21: Spektra vzorků H17,H22 a H23 vytvořená pomocí FTIR....48
0brázek č. 4.22: Spektra vzorků Si23,Si29 a Si34 vytvořená pomocí FTIR....48
0brázek č. 4.23: *Spektra vzorků Si30 a H31 vytvořená pomocí FTIR*....49