

MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ ELEKTRONIKY

Diplomová práce

Brno 2017

Šárka Fuková



MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ ELEKTRONIKY



Plazmová polymerace tenkých vrstev s epoxidovými skupinami

Diplomová práce

Šárka Fuková

Vedoucí práce: doc. Mgr. Lenka Zajíčková, Ph.D.

Brno 2017

Bibliografický záznam

Autor:	Šárka Fuková Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Ústav fyzikální elektroniky
Název práce:	Plazmová polymerace tenkých vrstev s epoxidovými skupinami
Studijní program:	Fyzika
Studijní obor:	Fyzika plazmatu
Vedoucí práce:	doc. Mgr. Lenka Zajíčková, Ph.D.
Akademický rok:	2016/2017
Počet stran:	8+60
Klíčová slova:	PECVD, plazmová polymerace, kapacitně vázaný výboj, epoxidová skupina, stabilita vrstvy, FTIR, XPS

Bibliographic Entry

Author Šárka Fuková
Faculty of Science, Masaryk University
Department of physical electronics

Title of Thesis: Plasma polymerization of thin films with epoxy groups

Degree programme: Physics

Field of Study: Plasma physics

Supervisor: doc. Mgr. Lenka Zajíčková, Ph.D.

Academic Year: 2016/2017

Number of Pages: 8+60

Keywords: PECVD, plasma polymerization, capacitively coupled plasma, epoxy group, layer stability, FTIR, XPS

Abstrakt

Tato diplomové práce se zabývá studiem procesu plazmové polymerizace vrstev obsahující epoxidovou skupinu v nízkotlakém pulzním radiofrekvenčním kapacitně vázaném výboji za použití monomeru allyl glycidyl etheru. Povrchy funkcionalizované epoxidovou skupinou nalézají díky její vysoké reaktivitě uplatnění jako platformy pro imobilizaci biomolekul. Volbou parametrů plazmové polymerizace lze významně ovlivnit výslednou strukturu vrstvy, především její stabilitu a koncentraci funkční skupiny. V práci proto byl sledován vliv výkonu, střídání, tlaku a průtoku monomeru na chemickou strukturu, morfologii a stabilitu vrstev.

Abstract

This thesis deals with the study of plasma polymerization of thin films with epoxy groups in low pressure radiofrequency capacitively coupled plasma using monomer allyl glycidyl ether. Thin films containing epoxy group are used as platforms for immobilization of biomolecules due to their very high reactivity. Changes of plasma parameters strongly influence structure of layer, primarily its stability and concentration of functional group. In this thesis, effects of supplied power, duty cycle, pressure and flow of monomer on chemical composition, morphology and stability of layers have been studied.



MASARYKOVA UNIVERZITA
Přírodovědecká fakulta

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Akademický rok: 2016/2017

Ústav: Ústav fyzikální elektroniky
Studentka: Bc. Šárka Vránová Trochtová
Program: Fyzika
Obor: Fyzika plazmatu

Ředitel Ústavu fyzikální elektroniky PĚF MU Vám ve smyslu Studijního a zkušebního řádu MU určuje diplomovou práci s tématem:

Téma práce: Plazmová polymerace tenkých vrstev s epoxidovými skupinami
Téma práce anglicky: Plasma polymerization of thin films with epoxy groups

Oficiální zadání:

Cíle práce je plazmochemická příprava vrstev bohatých na epoxidy za použití netoxického monomeru, alyl glycidil etheru (AGE). Vrstvy obsahující epoxidové skupiny mají velký potenciál pro imobilizaci biomolekul díky vysoké reaktivitě epoxidových skupin. Možnosti plazmové polymerace těchto vrstev budou studovány za nízkého tlaku v pulzním radiofrekvenčním (RF) kapacitně vázaném výboji. Pulzní mód RF výboje totiž umožňuje měnit poměr mezi procesy polymerace v aktivním výboji vedoucími k vysokému zesíťování výsledných polymerů a procesy blízkými klasické chemické polymeraci, které umožňují vysoký stupeň zachování původní struktury monomeru. Bude provedena analýza vlivu výkonu, střídy a frekvence pulzů spolu s vlivem průtoku monomeru na chemické vlastnosti, morfologii a stabilitu vrstev. Pro charakterizaci připravených vrstev bude použita infračervená spektroskopie, rentgenovská fotoelektronová spektroskopie (XPS), mikroskopie atomové síly (AFM), elipsometrie a další.

Literatura:

YASUDA, H. *Polimerizacija v plazme : Plasma polymerization (Orig.)*. Moskva: Mir, 1988. 376 s.

THIERRY, Benjamin, Marek JASIENIAK, Louis CPM de SMET, Krasimir VASILEV a Hans J GRIESSER. *Reactive epoxy-functionalized thin films by a pulsed plasma polymerization process*. *Langmuir*, 2008, roč. 24, č. 18, s. 10187-10195. ISSN 0743-7463.

Jazyk závěrečné práce: čeština

Vedoucí práce: doc. Mgr. Lenka Zajičková, Ph.D.

Datum zadání práce: 24. 7. 2015

V Brně dne: 16. 2. 2016

Souhlasím se zadáním (podpis, datum):


Bc. Šárka Vránová Trochtová
studentka


doc. Mgr. Lenka Zajičková, Ph.D.
vedoucí práce


prof. RNDr. Mirko Černák, CSc.
ředitel Ústavu fyzikální elektroniky

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat mé vedoucí Lence Zajíčkové za její pochopení a cenné rady a podněty během experimentální části práce i zpracování její psané podoby.

A special thanks go to Anton Manakhov for his great advices in chemical part of thesis.

Dále bych chtěla poděkovat své rodině za podporu během celého mého studia. Poslední dík patří Šimonovi a Doře, protože jen díky jejich pomoci mohla být tato práce dokončena.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci vypracovala samostatně s využitím informačních zdrojů, které jsou v práci citovány.

Brno 11. května 2017

.....

Šárka Fuková

Osnova

Motivace	1
Kapitola 1 Plazmová polymerizace	2
1.1 Základní vlastnosti plazmatu	2
1.2 Kapacitně vázaný doutnavý výboj	3
1.2.1 Základní parametry kapacitně vázaného výboje	4
1.2.2 Elementární a další procesy probíhající v plazmatu	6
1.2.3 Plazmochemická depozice z plynné fáze	8
1.3 Plazmová polymerizace	9
1.3.1 Pulzní plazmová polymerizace	13
1.4 Využití plazmových polymerů v bioaplikacích	14
1.4.1 Plazmová polymerizace vrstev s epoxidovými skupinami	16
Kapitola 2 Metody analýzy vzorků	18
2.1 Fotoelektronová rentgenová spektroskopie	18
2.1.1 Chemická derivatizace	19
2.2 Infračervená spektroskopie	20
2.3 Elipsometrie	21
2.4 Mikroskopie atomárních sil	21
Kapitola 3 Experimentální uspořádání	23
3.1 Aparatura	23
3.2 Depozice	24
3.3 Podmínky měření vzorků a zpracování dat	26
Kapitola 4 Výsledky a diskuze	27
4.1 Charakteristika plazmatu	27
4.2 Chemické složení vrstev	29
4.2.1 FTIR analýza	29
4.2.2 XPS analýza	38
4.3 Stabilita vrstev	48
4.4 Morfologie vrstev	50
Závěr	51
Literatura	53

Motivace

V posledních desetiletích nastal významný rozvoj v oblasti bio-aplikací. Bioinženýrství, biomateriály, biosenzory jsou pojmy, s nimiž se lze běžně setkat a které se staly přirozenou součástí lékařské praxe a diagnostiky, biochemie a mikrobiologie. Klíčovou roli ve vývoji biokompatibilních materiálů a platform pro imobilizaci molekul hraje interakce mezi biologicky aktivními molekulami (proteiny, enzymy, protilátkami, DNA) s povrchem. Adsorpce biomolekul na povrch biosenzorů je složitým procesem. Usnadnění imobilizace a zvýšení její efektivity zachováním struktury a funkce biomolekuly lze dosáhnout modifikací povrchu reaktivními funkčními skupinami. Povrch lze funkcionalizovat různými metodami. Mezi nejrozšířenější patří chemické metody, jakými jsou například silanizace či samouspořádané monovrstvy (SAM¹). Stále více se rozšiřujícím prostředkem pro modifikaci povrchu je také plazmová polymerizace. Výhodou této metody je vysoká variabilita a flexibilita vycházející ze specifických vlastností plazmatu a zpravidla vyšší šetrnost vůči životnímu prostředí oproti chemickým metodám [1].

Úskalím všech výše uvedených metod je příprava stabilních vrstev o dostatečné koncentraci funkčních skupin, což je podmínkou pro správnou funkci biosenzorů. Správná volba depozičních parametrů plazmové polymerizace umožňuje tyto požadavky splnit. Využití plazmové polymerizace pro funkcionalizaci rozmanitého spektra povrchů bylo publikováno v množství vědeckých prací [2].

Tato diplomová práce se zabývá plazmovou polymerizací vrstev s epoxidovými skupinami. Epoxidy jsou vysoce reaktivní skupinou, což proces plazmové polymerizace značně komplikuje. To je pravděpodobně důvodem minima publikovaných prací na toto téma [3-8]. Příprava funkcionalizovaných povrchů na bázi epoxidů však představuje zajímavou výzvu, neboť díky vysoké reaktivitě epoxidové skupiny mají velký potenciál pro imobilizaci molekul, což dokazuje fakt, že již v minulosti byly úspěšně využity pro neinvazivní diagnostiku rakovinu skrze záchyt nádorových buněk [9]. Hlavní motivací práce proto bylo skrze variabilitu depozičních podmínek získání komplexního pohledu na proces plazmové polymerizace vrstev bohatých na epoxidovou skupinu a studium její stability.

¹ z ang. *Self-Assembled Monolayers*

Kapitola 1

Plazmová polymerizace

1.1 Základní vlastnosti plazmatu

Plazma se často označuje jako čtvrté skupenství hmoty, neboť jeho vznik připomíná skupenské fázové přechody. Dodáním dostatečné energie plynu dochází k disociaci molekul na jednotlivé atomy, dodáním další energie pak k jeho ionizaci. Ionizovaný plyn, který je kvazineutrální, vykazuje kolektivní chování a splňuje kritéria pro definici plazmatu uvedené v [10], pak představuje plazma.

Pojem kvazineutrální značí makroskopickou elektrickou neutralitu plazmatu. Za rovnovážných podmínek v objemu plazmatu platí $n_i = n_e$, kde n_i představuje koncentraci iontů, n_e elektronů. Tato rovnost však platí pouze na vzdálenost větších než je tzv. Debyova délka λ_D , jejíž hodnota závisí na parametrech plazmatu vztahem

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{e^2 n}} \quad (1.1)$$

kde T je teplota plazmatu, k Boltzmannova konstanta, ϵ_0 permitivita vakua, e elementární náboj, n koncentrace elektronů. Debyova délka představuje jednu ze základních jednotek používaných v teorii plazmatu a představuje vzdálenost, na kterou dojde k poklesu potenciálu bodového náboje vloženého do plazmatu na hodnotu $1/e$. Pro uplatnění stínícího efektu a udržení kvazineutrálnosti tak musí být rozměr plazmatu ve všech směrech větší než λ a plazma musí obsahovat dostatek nabitých částic a elektronů.

Pojmem kolektivní chování se označuje vzájemné dalekosáhlé působení nabitých částic prostřednictvím elektromagnetických sil. Projevem kolektivního chování částic v plazmatu je právě výše zmíněný proces Debyovské stínění, různé transportní jevy či oscilace plazmatu.

Nejběžnějším typem uměle generovaného plazmatu jsou elektrické výboje, kterých se využívá jak v mnoha oblastech průmyslu, tak v základním výzkumu [10].

1.2 Kapacitně vázaný doutnavý výboj

Kapacitně vázaný výboj (CCP²) je druh samostatného doutnavého výboje, který je generován vysokofrekvenčním zdrojem. V běžném typu uspořádání jsou elektrody rovinné a rovnoběžné, z nichž jedna je zemněná a na druhou je přivedeno napětí nejčastěji o frekvenci $\omega = 13,56$ kHz. Takto volená budící frekvence splňuje podmínku

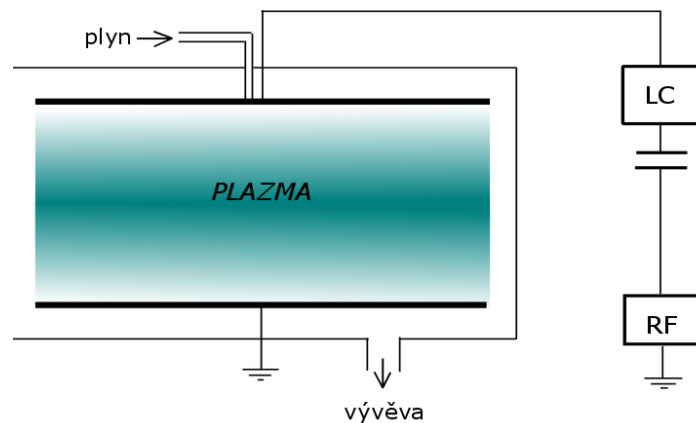
$$\omega_i < \omega < \omega_e \quad (1.2)$$

kde ω_e a ω_i představují plazmovou frekvenci elektronů, respektive iontů danou vztahem

$$\omega_j = \sqrt{\frac{e^2 n}{\epsilon_0 m_j}} \quad (1.3)$$

kde ω_j je plazmová frekvence daného druhu částic a m_j její hmotnost.

Schéma kapacitně vázaného výboje je na obr. 1.1. Plazmový reaktor je zpravidla připojen k radiofrekvenčnímu generátoru přes oddělovací kondenzátor a přizpůsobovací LC člen. Oddělovací kondenzátor zabraňuje toku stejnosměrnému proudu elektrickým obvodem. Přizpůsobovací LC člen je tvořen kapacitami a indukčnostmi tak, aby výstupní impedance generátoru byla rovna výsledné impedanci zátěže, tedy reaktoru a plazmatu, čímž dochází k minimalizaci odraženého výkonu dodávaného do plazmatu. Komora reaktoru je zpravidla připojena k vakuovému systému. Výboj lze iniciovat v širokém rozsahu tlaku, od jednotek po stovky pascalu [11].



Obr. 1.1: Schéma uspořádání kapacitně vázaného výboje. Upraveno z [12].

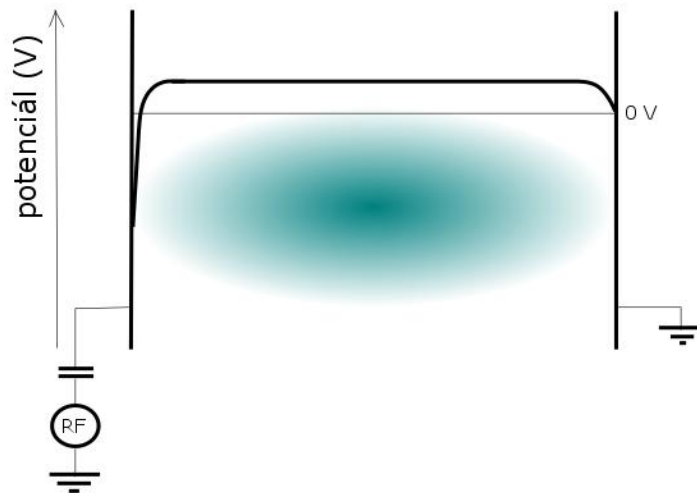
² z ang. *Capacitively Coupled Plasma*

1.2.1 Základní parametry kapacitně vázaného výboje

Přiložené vysokofrekvenční elektrické pole urychluje nabitě částice uvnitř plazmatu. V podstatě se však jedná pouze o elektrony, neboť ty jsou vzhledem ke své malé hmotnosti schopny reagovat na okamžitou hodnotu intenzity elektrického pole. Podstatně těžší ionty jsou ovlivňovány pouze jeho střední hodnotou. Elektrony tak jakoby oscilují na pozadí těžších iontů.

Vzhledem k hmotnostním rozdílům elektronů a ostatních interagujících částic v plazmatu není přenos energie mezi elektrony a částicemi efektivní. Z tohoto důvodu nejsou elektrony v tepelné rovnováze s ionty a neutrálními částicemi. Zatímco elektrony dosahují teplot 10^4 – 10^5 K, což odpovídá energii 1–5 eV, teplota neutrálů a iontů v objemu plazmatu je nízká, blízká laboratorní teplotě, 300–400 K. Takového plazma se nazývá neizotermické.

Za nízkého tlaku je výkon do plazmatu dodáván převážně skrze oscilující kapacitní stěnovou vrstvu, a to prostřednictvím elektronů. Stěnová vrstva je oblastí prostorového náboje v okolí elektrod a stěn reaktoru, kde již neplatí podmínka kvazineutality $n_i = n_e$, nejedná se tedy o plazma. Vzhledem k vyšší tepelné rychlosti elektronů $v_e \sim \sqrt{\frac{T_e}{m_e}}$ oproti iontům dopadá na elektricky neutrální plochy v kontaktu s plazmatem více elektronů. Tyto plochy se proto rychle nabíjí vůči potenciálu plazmatu na záporný potenciál, který se spolu s tloušťkou stěnové vrstvy, která se pohybuje v řádech několika λ_D , s periodou mění. Schéma průběhu stejnosměrné složky potenciálu v CCP výboji je zobrazeno na obr. 1.2.



Obr. 1.2: Průběh stejnosměrné složky potenciálu v CCP výboji. Upraveno z [11].

Takto vzniklé elektrické pole přitahuje ionty směrem k elektrodám, jejich koncentrace tak tímto směrem klesá. Elektrony jsou na rozdíl od iontů odpuzovány zpět do plazmatu a jejich koncentrace ve stěnové vrstvě se v průběhu periody mění. Lavina elektronů se pohybuje od elektrody po hranici stěnové vrstvy a plazmatu, v intervalu $0 < x < x_{\max}$. Pro průměrnou hodnotu koncentrace elektronů pak platí $\bar{n}_e < n_i$. Průběh koncentrace elektronů a iontů v plazmatu a ve stěnové vrstvě ilustruje obr. 1.3 [11].

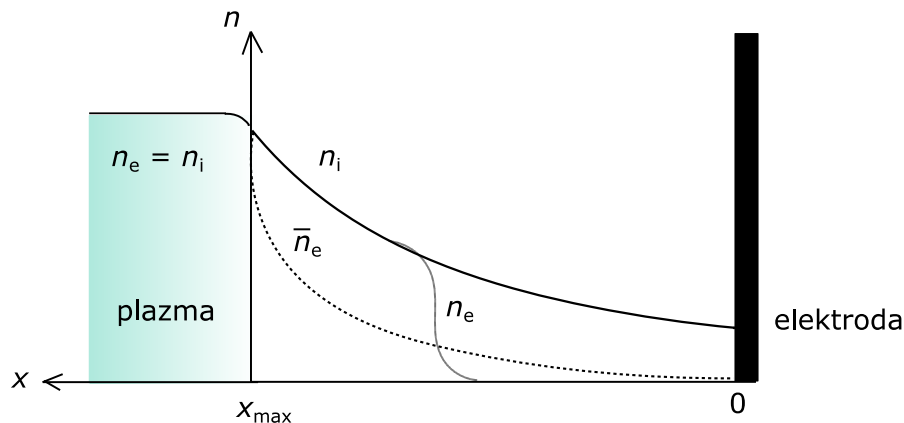
Elektrony jsou schopny na elektrodu dopadnout jen po krátkou část periody, kdy je potenciál elektrody na nejvyšším potenciálu a blíží se potenciálu plazmatu. Po část periody, kdy se potenciál elektrody zmenšuje (zvyšuje se velikost napětí mezi plazmatem a elektrodou), jsou elektrony odraženy zpět do plazmatu s vyšší energií. Při zvyšování potenciálu elektrody naopak s energií menší. V prvním případě však dochází také k expanzi stěnové vrstvy směrem do plazmatu, s vyšší energií je tedy odraženy více elektronů a celkový příspěvek je kladný. Tento bezsrážkový proces se nazývá stochastickým ohřevem a je dominantním za velmi nízkého tlaku, kdy nedochází k velkému počtu srážek. Za vyššího tlaku se pak stává signifikantním ohmický ohřev, kdy dochází k ohřevu plazmatu prostřednictvím srážek elektronů s neutrály [11, 13].

Je nutno uvést, že velikost potenciálu ve stěnových vrstvách je ovlivněna také geometrií reaktoru. Většina CCP výbojů bývá asymetrických, neboť stěny reaktoru jsou zpravidla kovové a chovají se jako přídatná zemněná plocha. Výsledkem je, že pokles napětí u buzené U_b a zemněné elektrody U_z není stejný a u buzené elektrody vzniká záporné stejnosměrné samopředpětí³ $U_{\text{bias}} = U_z - U_b$. Tok částic na obě elektrody však musí být stejný. Pro poměr velikosti napětí a ploch elektrod A_b a A_z proto platí

$$\frac{U_b}{U_z} = \left(\frac{A_z}{A_b}\right)^q \quad (1.4)$$

Popis průběhu napětí u CCP výbojů není triviální. Hodnota parametru q se zpravidla pohybuje v intervalu $(1, 4)$ v závislosti na použitém modelu a zvolených aproximacích. Většina experimentálních pozorování za vyšších tlaků udává výsledek $q \leq 2,5$. Podrobnější popis lze nalézt v [11, 14].

³ anglicky *self-bias*



Obr 1.3: Průběh koncentrace elektronů a iontů v plazmatu a ve stěnové vrstvě CCP výboje.
Upraveno z [11].

1.2.2 Elementární a další procesy probíhající v plazmatu

Základními procesy probíhající v plazmatu jsou vzájemné elastické a neelastické srážky částic a chemické reakce. Chemické reakce mohou být homogenní, tedy probíhat mezi reaktanty stejného skupenství a to nejčastěji v plynné fázi v objemu plazmatu, nebo heterogenní mezi reaktanty různých skupenství. V takovém případě se nejčastěji jedná o reakce plynu s pevnou látkou představující substrát či stěny reaktoru.

Neelastickými srážkami elektronů s neutrálními atomy či molekulami plynu může dojít k jejich disociaci, excitaci či ionizaci. Výsledkem disociace molekuly může být atom nebo menší molekula v základním či excitovaném stavu, atomový anebo molekulový iont, případně radikál. Srážky elektronů s ostatními částicemi jsou tedy důležitým procesem jak z hlediska udržení výboje, tak tvorby reaktivních částic pro chemické reakce probíhající v plazmatu. Pro funkci plazmatu je tedy nutné, aby produkce elektronů dostatečně kompenzovala elektronový ztrátový proces způsobený převážně rekombinací a neutralizací iontů po dopadu na stěny [12]. V závislosti na experimentálních podmínkách může být hlavním zdrojem elektronů objemová ionizace, poté výboj hoří v tak zvaném α -módu, anebo může dojít k přechodu do γ -módu, kdy dochází k lavinové ionizaci ve stěnových vrstvách způsobené vyraženými sekundárními elektrony [13, 15]. Stupeň ionizace je u CCP výbojů nízký, 10^{-6} – 10^{-3} , a hustota elektronů se pohybuje v rozmezí 10^9 – 10^{11} cm^{-3} [11].

Výše uvedené procesy mohou být iniciované i interakcí částic s fotony, případně neutrály a vzniklými ionty. Podrobný přehled elementárních procesů a reakcí probíhajících v plazmatu lze najít v [11, 12, 16].

Rychlost základních elementárních reakcí R probíhajících v plynné fázi lze vyjádřit pomocí rychlostních konstant k , které mohou být prvního, druhého nebo třetího řádu. Obecným vztahem pro reakci prvního řádu je

$$R = \frac{1}{\alpha_j} \frac{d\alpha_j}{dt} = k \cdot n_j \quad (1.5)$$

kde α_j vyjadřuje stechiometrický koeficient a n_j koncentraci daného druhu reaktantu v jednotkách m^{-3} . Rychlostí konstantu lze spočítat z účinného průřezu srážky σ , který v podstatě určuje pravděpodobnost reakce

$$k_j = \int_0^\infty \sqrt{\frac{2E}{m}} \sigma_j(E) f(E) dE \quad (1.6)$$

V plazmatu však probíhá řada složitějších reakcí, reakce následné, paralelní či chemické reakce. Navíc v případě CCP výbojů není systém v termodynamické rovnováze. Pokud však reakce probíhají v ustáleném stavu, tj. když pracovní čas je dlouhý v porovnání s rychlostí reakce, a rychlostí konstanty jsou známé, lze použitím zjednodušujících modelů nalézt pro rychlost reakce řešení ze zákonů zachování pro daný typ částice, jak je ukázáno v [11].

Částice generované v plazmatu neinteragují pouze navzájem v rámci jeho objemu, ale dopadají také na stěny reaktoru a elektrody, na jedné z nich se zpravidla nachází substrát. Zde může docházet pod dopadem částic k různým chemickým či fyzikálním procesům v závislosti na parametrech plazmatu. Příkladem může být emise sekundárních elektronů anebo procesy vedoucí k modifikaci povrchu substrátu jako je jeho dekontaminace či změna povrchových vlastností, například zvýšení povrchové energie nebo zlepšení adheze, čehož se často využívá v různých aplikacích. Výsledkem heterogenních chemických reakcí probíhajících na povrchu substrátu může být vytvoření nové tenké vrstvy. Tento proces přípravy tenkých vrstev se nazývá plazmochemická depozice z plynné fáze, zkráceně PECVD⁴ [16].

Z výše uvedených vlastností CCP výbojů v kapitole 1.2.1 vyplývá, že ionty jsou ve stěnové vrstvě urychlovány směrem k elektrodám, a to jak vlivem napětí ve stěnové vrstvě, tak samopředpětím. Hodnota samopředpětí u buzené elektrody může dosahovat až stovek voltů, ionty tak mohou získat na hranicích s plazmatem vysokých energií. V závislosti na depozičních podmínkách může dopadem energetických iontů docházet k leptání či rozprašování materiálu nebo k implantaci iontů do substrátu [12]. Za vyšších tlaků je však nutné brát do úvahy elastické srážky iontů s atomy plynu ve stěnových vrstvách, což vede ke snížení energie dopadajících iontů [11].

⁴ z ang. *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*

1.2.3 Plazmochemická depozice z plynné fáze

Plazmochemická depozice z plynné fáze představuje jednu ze základních metod přípravy tenkých vrstev. Během depozice je do reaktoru přiváděn jeden nebo více plynných prekurzorů. Jak již bylo výše uvedeno, plazma je v případě nízkotlakých výbojů mimo termodynamickou rovnováhu. Zdrojem energie pro vznik reaktivních částic pro chemické reakce jsou tak elektrony o energiích několika eV. Z toho důvodu tato metoda představuje možnost tvorby vrstev o specifických vlastnostech, chemickém složení či morfologie za relativně nízkých teplot, které by například při procesu CVD, kdy dochází k iniciaci chemických reakcí vlivem vysoké teploty, nemohly vzniknout [17].

Plynné reaktanty následně difundují k povrchu, kde adsorbují. Existují dva typy adsorpce, fyzisorpce a chemisorpce. Fyzisorpce je zprostředkovávána přitažlivými van der Waalsovými silami působícími mezi reaktanty a atomy na povrchu materiálu. Jedná se o velmi slabou vazbu, uvolněné adsorpční teplo je $|\Delta H| \leq 25 \text{ kJmol}^{-1}$. Fyzisorbovaná molekula nepodléhá chemickým změnám a je schopna volně difundovat po povrchu. Chemisorpce představuje podstatně silnější typ vazby, $|\Delta H| \sim 40\text{--}400 \text{ kJmol}^{-1}$. Během chemisorpce dochází k vytvoření chemické vazby mezi adsorbovanou molekulou a atomy na povrchu. Množství molekul chemisorbovaných na povrchu substrátu lze vyjádřit pomocí koeficientu ulpění s a toku dopadajících částic na povrch Γ

$$\Gamma_{\text{ads}} = s \cdot \Gamma \quad (1.7)$$

Koeficient ulpění je funkcí stupně pokrytí povrchu, pravděpodobnosti záchytu do fyzisorbovaného stavu a teploty substrátu. Opačným jevem je desorpce. Růst tenké vrstvy nastává v případě vytvoření stabilní chemické vazby s atomy na povrchu substrátu a dalšími chemisorbovanými částicemi na povrchu [11].

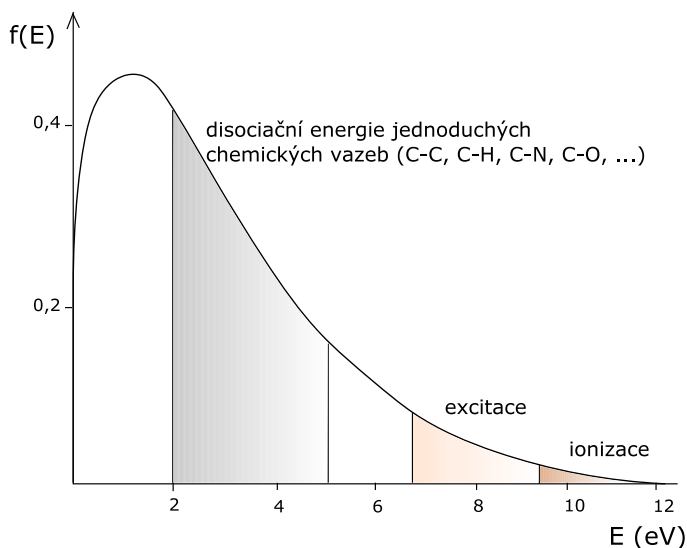
Plazmochemická depozice z plynné fáze se ve velké míře využívá v polovodičovém průmyslu. Jednotlivé procesy jsou podrobně popsány v [17]. Dále se využívá například při výrobě solárních článků či v optice pro přípravu antireflexních vrstev nebo pro výrobu tvrdých vrstev, například tak zvaných DLC⁵ vrstev. Další rozšiřující se aplikací je příprava speciálních funkcionalizovaných povrchů pro bioaplikace prostřednictvím plazmové polymerizace [18].

⁵ z ang. *Diamond Like Carbon*

1.3 Plazmová polymerizace

Plazmová polymerizace je jednou z metod přípravy tenkých vrstev, kdy je výsledkem plazmochemického depozičního procesu tenký organický film. Fyzikální i chemické vlastnosti polymerů vytvořených plazmovou polymerizací se značně liší od polymerů připravených klasickou polymerizací [18]. Konvenčně syntetizované polymery jsou definovány jako makromolekulární látky skládající se z opakujících se jednotek odvozených od původního monomeru [19]. Plazmové polymery na rozdíl od klasických polymerů nevykazují pravidelnou strukturu a jsou silně větvené a síťované, neboť během procesu plazmové polymerizace dochází ke fragmentaci molekuly monomeru na mnoho různých částí [18].

Výzkum plazmových polymerů má počátek v 60. letech 20. století. S rozvojem mikrotechnologií a nanotechnologií pak jejich význam ještě vzrostl. S přibývajícimi experimenty souvisela i snaha o popis reakčního mechanismu plazmové polymerizace [18, 20]. V případě klasické polymerizace je polymer výsledkem řetězové reakce, a to radikálové, iontové nebo koordinační, nebo stupňovité reakce, polyadice či polykondenzace [19]. Mechanismus plazmové polymerizace se od klasické podoby významně liší. Za zjednodušeného předpokladu, že rozdělovací funkce energie elektronů se řídí Boltzmann-Maxwellovým rozdělením, většina elektronů dosahuje energií okolo 2–4 eV [11]. V nízkotlakém plazmatu dochází vlivem těchto elektronů ke fragmentaci molekul monomeru a vzniku reaktivních radikálů, a to nejčastěji rozštěpením uhlíkového řetězce nebo odtržením vodíkového atomu [18].



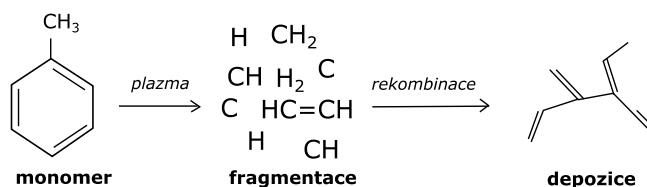
Obr 1.4: Maxwell-Boltzmannovo rozdělení energie elektronů a výčet procesů probíhajících v plazmatu interakcí s elektrony. Upraveno z [20].

Z tohoto důvodu lze v případě plazmové polymerizace použít i monomery nevhodné pro konvekční syntézu, například monomery neobsahující ve své struktuře dvojnou vazbu. Interakce s elektrony o vyšší energii vede ke vzniku iontů a excitovaných částic, jak je ukázáno na obr. 1.4. Koncentrace radikálů je tedy 10^3 – 10^5 vyšší, než koncentrace iontů [20]. Během depozice dochází k množství reakcí mezi reaktivními radikály, k jejich rekombinaci, ion-molekulovým reakcím. Komplexnost plazmatu a v něm probíhající procesů má za následek značně komplikovaný popis procesu polymerizace [18].

Jedním z nejznámějších přístupů k reakčnímu mechanismu vytvořeným v 70. letech 20.století je tak zvaná atomová polymerizace⁶, jejímž autorem je H. Yasuda. Tento model předpokládá, že molekula monomeru podléhá v plazmatu fragmentaci, a to dokonce až na jednotlivé atomy. Vzniklé radikály pak vzájemně náhodně rekombinují v objemu plynu a na povrchu plazmatem aktivovaného substrátu za vzniku struktur o vyšší molekulární hmotnosti a následným opakováním těchto kroků za vzniku polymeru. Schéma procesu je na obr. 1.5. Výsledný polymer je tak silně větven, síťován a jeho chemická struktura ovlivněna z největší části mírou fragmentace monomeru a následného uspořádání, nikoliv jeho strukturou [21].

Další, rozšiřující popis plazmové polymerizace vytvořený opět H. Yasudou o několik let později představuje RSGP⁷ model. Model předpokládá, že polymerizace probíhá prostřednictvím stupňovité postupné rekombinace mezi monoradikály a biradikály vzniklými interakcí plazmatu s molekulami prekursoru a že mechanismus polymerizace je cyklický, neboť produkty rekombinace mohou být opět reaktivovány plazmatem.

Během depozice je navíc polymer neustále vystaven účinkům plazmatu, což může vést k jeho leptání a tak zvané ablaci deponované vrstvy. Výsledná vrstva je tedy výsledkem jakési rovnováhy mezi depozicemi a leptáním. Převaha jednoho ze dvou zmiňovaných procesů může být ovlivněna depozičními podmínkami. Reaktivní částice tedy nevznikají pouze fragmentací monomeru, ale také plazmového polymeru, případně materiálu nacházející se na stěnách reaktoru. Tento mechanismus je známý pod zkratkou CAP⁸ [22].



Obr 1.5: Princip atomové polymerizace Upraveno z [18].

⁶ anglicky *Atomic Polymerization*

⁷ z ang. *Rapid Step Growth Polymerization*

⁸ z ang. *Competitive Ablation and Polymerization*

Přehledné shrnutí množství dalších kinetických modelů vytvořených na bázi radikálové polymerizace, ale i iontového mechanismu lze nalézt v [18, 20].

Z výše uvedených informací je zřejmé, že podrobný popis kinetiky jednotlivých chemických reakcí a procesů účastnících se polymerizačního procesu by byl vysoce složitý. Pro zjednodušení popisu plazmové polymerizace byl H. Yasudou zaveden parametr Y

$$Y = \frac{W}{MF} \quad (1.8)$$

kde W vyjadřuje dodaný výkon, F průtok monomeru a M jeho molekulární hmotnost. Dodávaný výkon určuje míru elektronové hustoty a tedy i elektronovou plazmovou frekvenci, viz vztah (1.3). Zvýšení výkonu tak vede k vyšší frekvenci srážek elektronů s molekulami plynu, stejně tak zvýšení tlaku v důsledku zmenšení střední volné dráhy. Průtok monomeru určuje v případě konstantního tlaku dobu pobytu monomeru ve výboji. Parametr Y má proto význam energie dodané objemu plynu, která přirozeně souvisí s mírou fragmentace a produkce reaktivních částic. Výsledná chemická struktura polymeru a depoziční rychlost jsou tedy dány dodávaným výkonem, typem monomeru a jeho průtokem, tlakem.

Depoziční rychlost se zvyšující se hodnotou parametru Y nejprve roste, neboť rostoucí dodávaný výkon představuje nový zdroj energie pro vznik reaktantů. Po dosažení maximální fragmentace monomeru pak depoziční rychlost zůstává konstantní. Vysoký dodávaný výkon tak vede ke vzniku výrazně síťovaných plazmových polymerů. Naopak volba depozičních podmínek vedoucích k nízkým hodnotám parametru Y má za následek spíše aktivaci než fragmentaci monomeru a relativní zachování jeho chemické struktury. Bylo nicméně prokázáno, že kromě výše uvedených veličin mají na významný vliv i parametry, jakými jsou typ použitého zdroje, geometrie reaktoru a poloha substrátu. Pro přesný popis depozičního procesu, jeho správné pochopení a případnou reprodukovatelnost je tedy nutná znalost i těchto parametrů [23, 24].

Na výše uvedený koncept pak navázal D. Heggeman se svým makroskopickým přístupem k popisu polymerizačního mechanismu. Ten opět vychází z faktu, že depoziční rychlost R_m je funkcí aktivace monomeru a tedy, v případě použití jednoho druhu monomeru, dodané energie $\frac{W}{F}$. Pro R_m tedy platí

$$\frac{R_m}{F} = G \exp\left(-\frac{E_a}{W/F}\right) \quad (1.9)$$

kde G je faktor, jehož hodnotu udává geometrie reaktoru a depoziční podmínky, a E_a aktivační energie monomeru.

Experimentálně zjištěná závislosti $\ln\left(\frac{R_m}{F}\right)$ na $\left(\frac{W}{F}\right)^{-1}$ je pro mnoho monomerů v určitém rozsahu $\frac{W}{F}$ skutečně lineární. V tomto rozsahu tvorba reaktivních částic přispívajících ke vzniku polymeru exponenciálně roste se zvyšující se dodávanou energií a depozice probíhá prostřednictvím radikálového mechanismu [25, 26].

Odchylka od tohoto vývoje je na straně nízkých energií způsobena tvorbou oligomerů, za vysokých energií pak dopadajícími ionty. Jak bylo uvedeno v podkapitole 1.2.1, ionty jsou ve stěnových vrstvách směrem k elektrodám urychlovány, což vede k bombardování povrchu. Ty mohou vést jak k zvýšení, tak snížení depoziční rychlosti. Z toho důvodu by bylo vhodné diskutovat i jejich vliv na proces plazmové polymerizace. Přesná role iontů během plazmové polymerizace je stále předmětem studia. Na základě posledních experimentů a simulací se však došlo k předpokladu, že ionty během tohoto procesu hrají významnou roli. Ionty přenesenou energii lze vyjádřit vztahem

$$\varepsilon_{\text{povrch}} = \frac{\Gamma_i E_{\text{stř}}}{R} \quad (1.10)$$

kde $E_{\text{stř}}$ představuje střední energii iontů a Γ_i jejich tok. Pro energii iontů platí $E_{\text{stř}} \approx V_s \cos \varphi$, kde V_s představuje napětí ve stěnové vrstvě a $\cos \varphi$ srážkový faktor, jehož hodnota závisí na tloušťce stěnové vrstvy. Tok iontů na substrát je dán vztahem $\Gamma_i = n_0 v_B \cos \theta$, kde je n_0 koncentrace plazmatu, $\cos \theta$ srážkový faktor daný střední volnou dráhou iontů a v_B Bohmova rychlost. Pro Bohmovu rychlost platí vztah

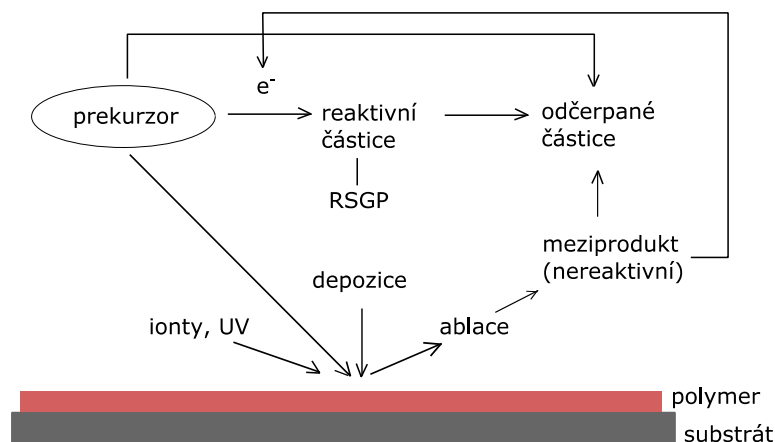
$$v_B = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (1.11)$$

Bohmova rychlost prezentuje rychlost, s níž ionty vstupují do stěnové vrstvy. Hybnost předaná ionty lze pak vyjádřit pomocí vztahu

$$\pi_{\text{povrch}} = \sqrt{2m_i} \frac{\Gamma_i \sqrt{E_{\text{stř}}}}{R} \quad (1.12)$$

Výsledkem bombardování povrchu ionty může být leptání polymeru a snížení depoziční rychlosti nebo naopak tvorba aktivovaných míst tvořících nová místa pro reakce s radikály vedoucí k jejímu zvýšení. Dopad iontů může vést i k narušení chemických vazeb polymeru a zvýšení jeho síťování, tedy i hustoty, jak bylo sledováno v [27].

Proces plazmové polymerizace ilustruje schéma na obr. 1.6.



Obr 1.6: Procesy plazmové polymerizace Upraveno z [20].

Silně síťované plazmové polymery nacházejí uplatnění jako antikoroziční vrstvy [28] nebo obalové materiály [29]. Dále se plazmové polymery používají v podobě tenkých vodivých vrstev [30] či vrstev zvyšující adhezi k různým materiálům, kovům, sklu či polymerům, například v kompozitech [31]. V posledních letech vzrostl zájem o plazmochemickou přípravu vrstev obsahující ve své struktuře specifické funkční skupiny. Tyto funkcionalizované povrchy se významně využívají v bioaplikacích, například k imobilizaci molekul, kultivaci buněk či jako antibakteriální a biokompatibilní povrchy [2].

Většina vědeckých skupin studujících proces plazmové polymerizace využívá nízkotlaké plazma. S rostoucím významem plazmových polymerů vzrostl i zájem na využití plazmatu generovaného za atmosférického tlaku [32] z důvodu snadnějšího zavedení do výrobního procesu a menší finanční náročnosti díky absenci vakuového zařízení. Avšak kontrola depozičních podmínek je za vysokého tlaku více problematická, což omezuje možnosti velkoplošné homogenní depozice. Tento fakt představuje další výzvu a nutnost stále lepšímu porozumění mechanismu plazmové polymerizace [24, 33].

1.3.1 Pulzní plazmová polymerizace

Pulzní plazmová polymerizace představuje cestu depozice plazmových polymerů o lépe definované chemické struktuře. Bylo zjištěno, že vyšší míry zachování výchozí struktury monomeru a tedy i funkčních skupin a pravidelnosti struktury polymeru lze dosáhnout snížením výkonu dodávaného do plazmatu a minimalizací vystavení monomeru a následně i vznikajícího polymeru účinkům plazmatu. Toho lze dosáhnout volbou pracovního módu neboli nahrazením kontinuálního módu, kdy dochází k vysoké fragmentaci molekuly monomeru, pulzním.

Při použití pulzního módu je výboj zapnut pouze po krátkou dobu, zpravidla v řádech mikrosekund, která se označuje jako t_{on} . V této části periody dochází k aktivaci povrchu, fragmentaci monomeru a produkci radikálů. Po vypnutí, během doby značené jako t_{off} , pro kterou platí $t_{off} \gg t_{on}$, dochází k odměně tohoto disociovaného prostředí přívodem nového monomeru. Tyto molekuly monomeru mohou reagovat s aktivními místy na povrchu, čímž dochází k růstu vrstvy o vyšší míře udržení původní struktury. Zároveň dochází k rekombinaci mezi ionty a elektrony, což vede k poklesu jejich koncentrací a snížení bombardu povrchu. V další periodě se celý proces opakuje [18].

Pro popis pulzního plazmatu byl zaveden parametr DC⁹ neboli střída [34]

$$DC = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (1.13)$$

Míra pravidelnosti polymeru závisí na depozičních podmínkách, jakými jsou střída, pulzní frekvence, druh použitého monomeru i charakter a rychlost růstu polymerního řetězce v průběhu t_{off} . Vyšší nepravidelnost a sífování může být navíc ovlivněno, jak bylo výše uvedeno, bombardováním iontů, UV zářením či vlivem termálních efektů.

Pro plazmové polymery je dále typické, že u nich dochází k postdepozičním procesům, tak zvanému stárnutí. To je způsobeno volnými radikály nacházejícími se v jejich struktuře, které po vystavení vzduchu ochotně reagují s kyslíkem, čímž dochází k oxidaci [18].

1.4 Využití plazmových polymerů v bioaplikacích

V posledních letech nastal výrazný rozvoj v oblasti biotechnologií, bioinženýrství, biomateriálů. Tématem výzkumu mnoha vědeckých skupin je proto příprava nových biokompatibilních materiálů a biosenzorů. Klíčovou roli v těchto případech hraje interakce biologicky aktivních látek (enzymů, proteinů, protilátek) s povrchem. Pro správnou funkci biosenzorů je potřebné, aby vazba molekuly k povrchu byla dostatečná, tedy prostřednictvím kovalentní vazby, a molekula si zachovala svou funkci [35]. Adsorpce biomolekul je však složitým procesem, jehož efektivitu lze zvýšit funkcionalizací povrchu reaktivními skupiny.

Právě plazma představuje vhodný nástroj k vytvoření povrchu obsahující reaktivní funkční skupiny, neboť se zpravidla jedná o relativně rychlý, levný a jednoduchý proces. Ve velké míře byla studována funkcionalizace povrchů karboxylovými a aminovými skupinami, v menší míře hydroxylovými, aldehydovými či epoxidovými skupinami [2, 35].

⁹ z ang. *Duty Cycle*

Nejjednodušší metodou funkcionalizace povrchu je prostá aktivace v plazmatu. V případě přípravy vrstev bohatých na aminové skupiny lze použít například plazma hořící v amoniaku jako například v [36, 37]. Tento způsob je však aplikovatelný pouze na polymery [35]. To platí i pro využití iontové implantace nebo tak zvaného roubování. V tomto případě je povrch polymeru aktivován plazmatem a následně vystaven monomeru ve formě plynu či kapaliny, který je skrze vytvořené radikály kovalentně navázán. Široký přehled možností roubování polymeru lze nalézt v [38].

Plazmové polymery naopak vykazují dobrou přilnavost k různým materiálům včetně kovů, keramiky, skel. Plazmová polymerizace proto představuje cestu přípravy funkcionalizovaných povrchů na řadu substrátů o různých mechanických vlastnostech a širokých možnostech aplikace [35].

Jak už bylo výše uvedeno, v plazmatu dochází k řadě chemických reakcí. Hlavní nevýhodou jeho použití je proto fakt, že ve výsledku se na povrchu nalézá množství různých funkčních skupin, ačkoliv v ideálním případě by měla být funkcionalizace povrchu jednodruhá. Navíc je často z důvodu fragmentace monomeru v plazmatu nedostatečná. Řešení představuje použití pulzního plazmatu popsaného výše nebo využití speciálního experimentálního uspořádání, tak zvaného *remote* (vzdáleného) plazmatu jako například v [39].

V největší míře byly studované plazmové polymery obsahující primární aminy a karboxylové skupiny a to z důvodu jejich poměrně vysoké reaktivity. Navíc reakce mezi biomolekulou a funkcionalizovaným povrchem nejčastěji probíhá mezi aminoskupinami na jedné straně a karboxyskupinami na straně druhé za vytvoření amidové vazby [35]. Pro přípravu vrstev obsahující aminy byla použita řada monomerů, například cyklopropylamin [1], allylamin [40], 1,2-diaminocyclohexane [41], směs amoniaku a acetyleny [42] a mnoho dalších. Pro přípravu povrchů s karboxylovými skupinami byla nejčastěji využívána kyselina akrylová [43]. Hydroxylová funkční skupina je oproti dvěma předešlým méně chemicky reaktivní, navíc během fragmentace monomeru dochází k vysokým ztrátám –OH skupin. Podrobný přehled lze nalézt v [2].

Cílem této diplomové práce je plazmochemická příprava vrstev bohatých na epoxidové skupiny. Epoxidová skupina je vysoce reaktivní, což činí proces plazmochemické depozice značně komplikovaným. Proto se jen minimum vědeckých skupin zabývalo tímto tématem. Povrchy funkcionalizované epoxidy jsou využívány například k záchytu cirkulujících nádorových buněk, což představuje neinvazivní metodu sledování vývoje a léčby rakoviny. Plazmochemická příprava takovýchto povrchů, které jsou momentálně připravovány klasickými chemickými postupy, by umožnila jejich přípravu urychlit a podstatně zlevnit [9].

1.4.1 Plazmová polymerizace vrstev s epoxidovými skupinami

Z chemického hlediska je epoxid cyklický ether. Jeho struktura je naznačena na obr. 1.7. Tříatomový kruh tvoří dva uhlíky a jeden kyslík. Valenční úhly mezi těmito atomy podléhají silné deformaci, což je hlavním důvodem vysoké reaktivity této funkční skupiny. Epoxidy ochotně reagují s nukleofily, například s aminy či thioley, za otevření epoxidového kruhu [44].

Ve většině publikací byl pro přípravu plazmových polymerů obsahující epoxidy používán glycidyl metakrylát (GMA). Plazmová polymerizace GMA pro přípravu DNA čipů byla studována v [45, 46]. Hlavní výhodou volby plazmové polymerizace ve výrobě čipů představuje fakt, že se jedná o jednokrokový a suchý proces, narozdíl od použití roztoků epoxysilanů [47] či epoxyalkenů [48]. V práci [45] byl pro depozici použit CCP výboj pracující v kontinuálním i pulzním režimu za různé střídavy. Na základě analýzy pomocí infračervené spektroskopie bylo potvrzeno, že k nejvyšší míře zachování epoxidových vede volba pulzního režimu s nejnižší hodnotou DC, naopak použití kontinuálního módu vede k jejich ztrátě způsobené fragmentací monomeru a otevřením epoxidového kruhu. Vhodnost volby šetrných depozičních podmínek potvrzují i další práce.

Z experimentálních výsledků práce [7] využívající doutnavý výboj vyplývá, že nejlepší homogenity povrchu a nejvyšší koncentrace epoxidových skupin lze dosáhnout použitím nízkého výkonu ≈ 5 W a tlaku v řádech stovek pascalu. Výsledky koncentrací z XPS však byly spočteny na základě koncentrace C-O skupiny a relativního podílu epoxidových skupin v monomeru GMA, což výsledku ubírá na věrohodnosti.

V [8] byl pro generaci plazmatu použit pulzní dielektrický bariérový výboj (DBD¹⁰) pracující za atmosférického tlaku. Zde autoři pozorovali, že stupeň zachování funkční skupiny roste s rostoucí hodnotou t_{off} a tedy snížením DC.

V [3] byl opět použit pulzní DBD výboj generovaný za atmosférického tlaku, ovšem o velmi krátkých pulzech o čtvercovém profilu a $DC \leq 1$ %. V jeho případě byla koncentrace epoxidových skupin oproti pulznímu bariérovému výboji generovanému napětím o sinusoidovém průběhu vyšší. Na základě výsledků z infračervené spektroskopie bylo dále diskutováno, že polymerizace pravděpodobně probíhá procesem obdobným konvenční syntéze, neboť pík náležící C=C vibracím viditelný ve spektru monomeru nebyl ve spektrech připravených polymerů téměř pozorovatelný. Pomocí metody MALDI-MS bylo navíc prokázáno, že struktura polymeru je vysoce podobná konvenčnímu typu, neboť spektrum obsahovalo i vysokomolekulární jednotky.

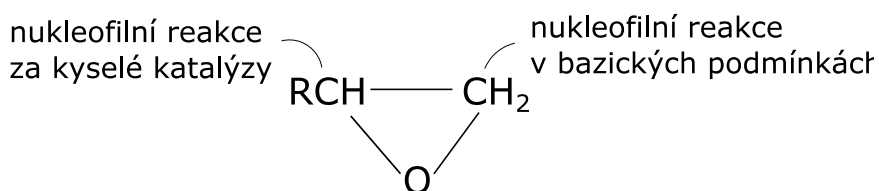
Podrobná analýza chemického složení, morfologie a reaktivity polymeru s epoxidy byla provedena v [4]. Zde autoři využili opět pulzní DBD výboj pracující za atmosférického tlaku. V práci byly porovnány výsledky vrstev připravených při výkonu 50 W v kontinuálním a

¹⁰ z ang. *Dielectric Barrier Discharge*

pulzním režimu se střídou 50 % a 11 %. Snížení DC na hodnotu 11 % vedlo k depozici hladké polymerní vrstvy o koncentraci epoxidové skupiny dosahující 18 %. Dále byla studována stálost vrstvy na vzduchu. Po 50 dnech poklesla koncentrace epoxidových skupin na polovinu. V rámci práce byla provedena také úspěšná imobilizace dvou enzymů, dispersinu B a lakázy.

Vrstva o podobné koncentraci epoxidových skupin byla připravena i v [5], použitím pulzního výboje, za tlaku 27 Pa a se střídou 0,1 %. Na základě chemické derivatizace byla navíc potvrzena vysoká reaktivita připravených vrstev.

V této diplomové práci byl pro plazmovou polymerizaci použit allyl glycidyl ether (AGE), neboť nevýhodou použití GMA je fakt, že se jedná o vysoce toxickou látku. Tento monomer byl již použit B. Thierrym v [6]. Polymerizace byla vedena za nízkého tlaku 27 Pa v plazmatu hořícím v kontinuálním režimu při výkonu 25 W a pulzním režimu při výkonu v intervalu 15–35 W a střídě 33 %, 5 % a 0,5 %. Chemická analýza ukázala, že hlavní vliv na chemickou strukturu polymeru má snížení střídě a to alespoň na hranici 5 %, snížení výkonu vedlo k menšímu efektu. V této práci jako jediné byla diskutována stabilita připraveného polymeru i v kapalném prostředí. Nevýhodou plazmových polymerů je fakt, že interakcí s polárními rozpouštědly dochází mnohdy k částečné ztrátě vrstvy, což značně omezuje škálu jejich aplikací. Tato ztráta je způsobena tím, že ve vrstvě jsou přítomny i slabě vázané nízkomolekulární jednotky. V tomto případě vzorky připravené v pulzním plazmatu vykazovaly po vystavení metanolu celkovou ztrátu 40 %, přičemž bylo prokázáno, že k odloučení většiny vrstvy dochází již během prvním minut. U vzorku připraveném v kontinuálním módu byl pokles tloušťky polymeru menší ≈ 15 %, pravděpodobně z důvodu vyšší míry síťování polymeru. V případě sledování stárnutí polymeru na vzduchu byl pozorován pouze mírný nárůst koncentrace kyslíku, a to o 2 % během 12 týdnů, aniž by byla ovlivněna reaktivita epoxidových skupin, což bylo dokázáno reakcí s etanolaminem. V rámci práce byla také diskutována úspěšná imobilizace lysozomu, přičemž po derivatizaci etanolaminem nebyla vazba s proteinem pozorována. Na základě tohoto výsledku lze usuzovat, že vazba probíhá opravdu pouze prostřednictvím epoxidových skupin.



Obr 1.7: Struktura epoxidu a naznačení vazby nukleofilních činidel. Převzato z [44].

Kapitola 2

Metody analýzy vzorků

Pro analýzu vzorků bylo použito několik metod. Chemická analýza vzorků byla provedena pomocí dvou metod, fotoelektronové rentgenové spektroskopie a infračervené spektroskopie. Topologie vzorku byla sledována pomocí mikroskopie atomárních sil. Pomocí elipsometrie byly určeny tloušťky připravených vrstev.

2.1 Fotoelektronová rentgenová spektroskopie

Fotoelektronová rentgenová spektroskopie (XPS¹¹) je povrchová citlivá analytická metoda, která je schopna poskytnout informace o koncentraci jednotlivých chemických prvků (vyjma helia a vodíku) ve vzorku a jejich vazbách. Za určitých měřicích podmínek lze získat i koncentrační hloubkový profil vzorku.

XPS pracuje na principu fotoelektrického jevu, kdy po vystavení vzorku záření o dostatečné energii, v tomto případě rentgenovému záření, dochází k emisi elektronu z vnitřních hladin atomů pevné látky, tak zvaného fotoelektronu, o kinetické energii E_k dané vztahem

$$E_k = hf - W - E_B \quad (2.1)$$

kde E_B je vazebná energie, W výstupní práce použitého spektrometru, h Planckova konstanta a f frekvence záření. Jako zdroj záření se nejčastěji používá linie $AlK\alpha$ nebo $MgK\alpha$.

Emitované fotoelektrony jsou následně detekovány v analyzátoru, kde dochází k jejich rozdělení podle kinetické energie. Výsledkem měření je spektrum vyjadřující závislost intenzity neboli počtu detekovaných fotoelektronů na kinetické nebo častěji volené vazebné energii.

Fotoelektrony mohou během své cesty k povrchu podléhat různým interakcím, například nepružným srážkám s atomy studovaného vzorku, kdy ztrácí část kinetické energie. Hloubka, z níž jsou fotoelektrony emitovány, je proto dána střední volnou dráhou elektronu ve

¹¹ z ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

studovaném materiálu a pohybuje se zpravidla v rozmezí 1-10 nm. Fotoelektrony, jenž ztratily během emise část své kinetické energie, přispívají k pozadí. Měření probíhá za vysoké vakua, neboť je nutné zabránit srážkám emitovaných fotoelektronů s molekulami plynu na cestě do analyzátoru a případným chemickým změnám na povrchu vzorku.

Ze znalosti kinetické energie fotoelektronu a frekvence záření lze získat dle vztahu (2.1) hodnoty vazebných energií. Vazebná energie je pro daný prvek, respektive energiovou atomovou hladinu, charakteristickým parametrem, díky čemuž lze vzorek prvkově analyzovat. Vnitřní orbitály atomu jsou navíc částečně ovlivněny vznikem chemické vazby, které se účastní orbitály valenční, což vede k chemickému posunu vazebné energie fotoelektronu. Na základě toho lze určit například oxidační stav prvku nebo v případě organických materiálů konkrétní funkční skupiny. Například, různé funkční skupiny vázané na atom uhlíku vedou k asymetrii píku C1s, přičemž správným nafitováním tvaru píku je možné určit jednotlivé chemické vazby, kterých se uhlík účastní, a procentuální zastoupení funkčních skupin.

Po emisi fotoelektronu je atom vybuzen a může relaxovat dvojitým způsobem – emisí fotonu (rentgenového záření), nebo dalšího elektronu, tak zvaného Augerova elektronu. Tyto elektrony jsou proto přirozenou součástí měřeného spektra. Pravděpodobnost emise Augerova elektronu klesá s protonovým číslem prvku. V případě studia nevodivých vzorků dochází během měření vlivem elektronové emise k jejich nabíjení. Tomuto efektu lze zabránit použitím dodatečného zdroje nízkoenergetických elektronů, které povrchový náboj neutralizují [49].

2.1.1 Chemická derivatizace

Jak již bylo výše uvedeno, metoda XPS je vhodná pro analýzu funkčních skupin nacházejících se na povrchu vzorku. Pro takovou analýzu je nutné správné nafitování tvaru píku, což s sebou většinou nese nutnost fitování experimentálních dat několika překrývajícími se funkcemi. U většiny dnešních moderních přístrojů není problém některé funkční skupiny rozlišit - v případě uhlíku je například posun vazebných energií funkčních skupin C-O a C=O oproti alifatickému uhlíku ve vazbě CH_x v intervalu jednotek elektronvoltů. Rozlišovací schopnost XPS však většinou nepostačuje v případech, kdy je nutné odlišit, zda například skupina C-O náleží alkoholu, či etheru. V takových případech lze pro odlišení před samotným měřením použít metodu chemické derivatizace [50].

Chemická derivatizace představuje selektivní chemickou reakci chemického činidla s konkrétní funkční skupinou. Ve spektru se pak detekují atomy přítomné v použitém činidle, které nebyly na povrchu vzorku před derivatizací přítomny. Na základě jejich koncentrace lze výpočtem určit zastoupení funkční skupiny. Těto metody se využívá nejčastěji při studiu polymerů a uhlíkových vláken [50, 51].

2.2 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie (FTIR¹²) je oblíbenou a široce rozšířenou metodou sloužící k identifikaci a strukturní analýze látek, neboť představuje nedestruktivní analytickou metodu vhodnou pro široké množství látek plynného, kapalného i pevného skupenství.

Infračervené záření je elektromagnetické záření o vlnové délce 0,8 μm až 1000 μm , čemuž odpovídá intervalu vlnočtů ν , jednotky užívané v infračervené spektroskopii podstatně častěji, $\nu = 13000\text{--}10\text{ cm}^{-1}$. Pro analýzy se nejvíce využívá střední oblast, $\nu = 4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Analýza pracuje na principu absorpce části záření procházejícího studovaným vzorkem, kdy absorpcí záření o dané frekvenci dochází ke změně vibračního módu molekuly podle vztahu

$$E_1 - E_0 = h\nu \quad (2.2)$$

kde E_0 je energie základního stavu, E_1 energie vyššího stavu, h Planckova konstanta a ν vibrační frekvence. Nejčastěji se jedná o vibrace valenční, kdy dochází ke změně vazebné délky, nebo deformační, kdy se mění vazebný úhel.

Energie absorbovaného záření odpovídá vibrační frekvenci spojené se změnou elektrického dipólového momentu molekuly. Změna dipólového momentu je také podmínkou pro viditelnost molekuly v naměřeném spektru. Výsledkem měření je spektrum vyjadřující závislost procent transmitance, případně jednotek absorbance, na vlnočtu. Ve spektru lze pozorovat píky náležící konkrétním molekulám či funkčním skupinám nalézajících se ve vzorku. Z poloh těchto píků lze vzorek kvalitativně analyzovat. Transmitance T souvisí s intenzitou vstupního I_{vst} a prošlého záření $I_{\text{výst}}$ a absorbcí A vztahem

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_{\text{výst}}}{I_{\text{vst}}} = \varepsilon d C \quad (2.3)$$

kde ε je absorpční koeficient a d a C tloušťkou a koncentrací vzorku. Na základě tohoto vztahu lze tudíž provést i kvantitativní analýzu vzorku.

V dnešní době byly dříve používané infračervené disperzní spektrometry obsahující monochromátory téměř výhradně nahrazeny spektrometry s Fourierovou transformací. Tyto spektrometry obsahují ve svém uspořádání interferometr, jehož základem je dělič svazků a dvě zrcadla, jedno pohyblivé a jedno fixní. Poloha pohyblivého zrcadla určuje vzájemnou optickou dráhu svazků. Po průchodu záření vzorkem se měří tak zvaný interferogram, který je následně matematickou úpravou pomocí Fourierovy transformace převeden na výsledné spektrum závislosti $T = f(\nu)$ [52].

¹² z ang. *Fourier Transform Infrared (Spectroscopy)*

2.3 Elipsometrie

Elipsometrie je optická nedestruktivní metoda, která využívá fázové změny při odražení elektromagnetického záření od studovaného vzorku. Detekcí změny polarizace záření lze určit optické konstanty vzorku, jakými jsou například index lomu n , index absorpce k a tloušťka vrstvy, případně více vrstev na povrchu vzorku.

V obecném případě se při dopadu elektromagnetického záření na optické rozhraní část záření odráží a část prochází. Pro odraženou vlnu platí $\sin \theta_i = \sin \theta_r$ neboli úhel dopadu $\sin \theta_i$ je rovný úhlu odrazu $\sin \theta_r$. Pro prošlou vlnu platí Snellův zákon. Poměr amplitud elektrické intenzity jednotlivých vln lze vyjádřit pomocí Fresnelových koeficientů odrazu a průchodu r_s a t_s pro s-polarizaci a r_p a t_p pro p-polarizaci. V případě s-polarizace směřuje vektor elektrické intenzity kolmo k rovině dopadu, u p-polarizace leží v jeho rovině.

Pro popis změny polarizace se zavádí dva tak zvané elipsometrické úhly Δ a Ψ . Fázová změna Δ vyjadřuje fázový rozdíl p- a s-polarizace, azimut Ψ pak změnu poměru intenzit jednotlivých složek polarizace. Oba tyto úhly lze svázat s Fresnelovými koeficienty odrazu zavedením obecně komplexního elipsometrického poměru ρ podle vztahu

$$\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} \quad (2.4)$$

Ze znalosti závislostí úhlů Δ a Ψ na úhlu dopadu záření a jeho energii lze získat hodnoty optických konstant, ovšem pouze v jednoduchých případech při studiu jednoho optického rozhraní. V případě složitějších systémů jakými jsou například vzorky připravené depozičním procesem je nutné vytvoření vhodného numerického modelu a jeho správné fingování na experimentální data. Takovýto model v sobě musí zahrnovat příhodný disperzní a strukturální model [53].

2.4 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM¹³) je nedestruktivní metodou sloužící k zobrazení struktury vodivých i nevodivých vzorků o vysokém rozlišení. Jedná se o skenovací metodu, k níž se využívá pohybu velmi ostrého hrotu v blízkosti vzorku.

AFM pracuje na detekci silové interakce mezi atomy na povrchu vzorku a hrotu. Tyto síly mohou být přitažlivé i odpudivé v závislosti na vzdálenosti hrotu vůči povrchu a způsobují ohyb nosníku neboli kantilévru, na němž se hrot nachází. Tento ohyb, který reflektuje topologii vzorku, je následně snímán pomocí laseru.

Měření může probíhat ve dvou základních módech, v kontaktním a bezkontaktním. V případě kontaktního módu se hrot pohybuje v blízkosti povrchu, jen několik angströmů nad

¹³ z ang. *Atomic Force Microscopy*

vzorkem. V takové blízkosti na hrot působí odpudivá síla. Tento mód lze použít ve dvou variantách. První se nazývá mód konstantní výšky. Jak z názvu vyplývá, udržuje se konstantní výška hrotu nad vzorkem a detekuje se ohnutí nosníku způsobené silovou interakcí. Míra ohnutí podává informaci o topologii vzorku. Druhý mód je módem konstantní síly, kdy se udržuje míra ohybu nosníku nad vzorkem pomocí zpětnovazebného členu. Ten způsobuje, že se hrot nad vzorkem pohybuje ve směru osy z tak, aby silové působení mezi atomy na hrotu a povrchu vzorku bylo konstantní. Topologie vzorku je teda určena detekcí změny Δz . Nevýhodou tohoto módu je, že může dojít k poškození drahého hrotu i vzorku.

V případě bezkontaktního módu se hrot pohybuje ve větší vzdálosti od vzorku, a to několik jednotek až desítek nanometrů, přičemž osciluje s amplitudou v řádech nm. Vlivem meziatomárních interakcí dochází ke změně jeho frekvence kmitání a amplitudy a fázovému posunu, který je úměrný velikosti působící síly. Silové působení je však velmi malé, což měření činí obtížnějším a podstatně delším.

Nejčastěji využívaným módem k měření je *tapping* (pokleповý) mód, který je modifikací bezkontaktního. V tomto případě je amplituda kmitání natolik velká, že dochází k přímému periodickému kontaktu se vzorkem [54].

Kapitola 3

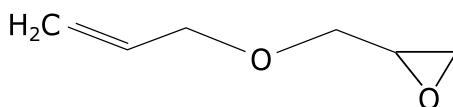
Experimentální uspořádání

3.1 Aparatura

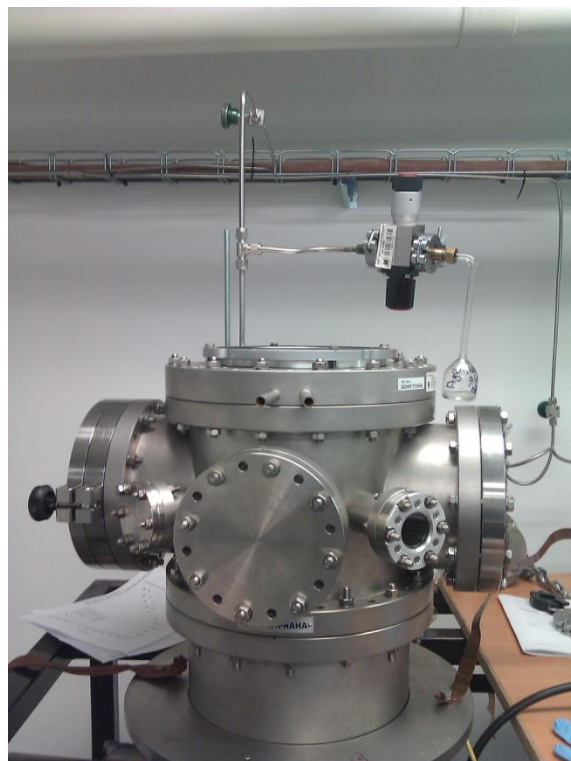
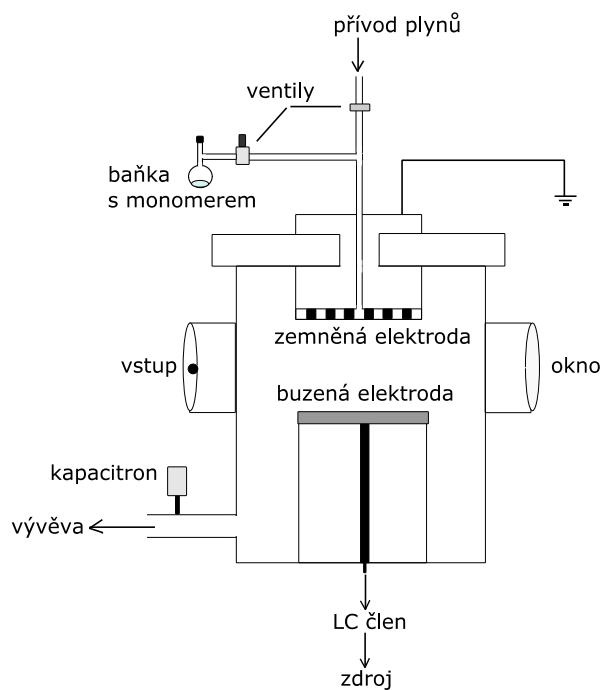
Vrstvy byly připraveny v reaktoru typu GEC. Tento typ designu reaktoru byl uveden roku 1988 na konferenci Gaseous Electronic Conference, z čehož vyplývá i název reaktoru. Hlavním důvodem jeho zavedení a následného rozšíření je fakt, že charakteristika výboje je ovlivněna mimo jiné geometrickými parametry reaktoru a elektrod, použitým materiálem pro jejich výrobu, místem pro umístění sond pro charakterizaci plazmatu apod. Variabilita v designu plazmových reaktorů různých vědeckých skupin proto ztěžovala možnost reprodukce jejich výsledků. Proto vznikla snaha zavést jeden typ reaktoru, který by tyto rozdíly omezil [55].

Schéma a obrázek reaktoru jsou na obr. 3.2. Reaktor je vyroben z nerezové oceli. Vnitřní průměr komory je 25,1 cm. V komoře jsou umístěny dvě paralelní elektrody o průměru 10,2 cm ve vzdálenosti 5,0 cm. Monomer pro plazmovou polymerizaci a další plyny byly přiváděny skrze horní elektrodu, která je zemněná a má design připomínající sprchu. Spodní elektroda je buzená a sloužila k umístění křemíkových substrátů. Pro depozici byl použit pulzní kapacitně vázaný výboj. Výkon byl do plazmatu dodáván přes přizpůsobovací LC člen pomocí RF generátoru pracujícím na frekvenci 13,56 MHz. Komora reaktoru byla čerpána turbomolekulární vývěvou od firmy Pfeiffer Vacuum, jejíž předčerpání bylo zajištěno membránovou vývěvou. Čerpací systém byl od komory reaktoru oddělen oddělovacím a škrťacím ventilem. Tlak v reaktoru byl měřen kapacitronem Leybold Vacuum.

Pro plazmochemickou přípravu vrstev byl použit netoxický monomer allyl glycidyl ether (AGE) o čistotě > 99% (Sigma-Aldrich). Struktura monomeru je zobrazena na obr. 3.1. AGE je za pokojové teploty kapalný, bod varu je 154 °C a tenze par 625 Pa (při 25 °C). Monomer byl uchováván ve skleněné baňce a mimo experiment uzavřen dávkovacím ventilem.



Obr. 3.1: Struktura allyl glycidyl etheru (AGE).



Obr. 3.2: Schéma (vlevo) a fotografie (vpravo) použité aparatury.

3.2 Depozice

Depoziční podmínky jsou shrnuty v tabulce 3.1. Před každým experimentem byl reaktor vyčerpán na mezní tlak turbomolekulární vývěvy, tedy řádově 10^{-3} Pa. Natékání způsobené sorpcí ze stěn reaktoru bylo $< 0,02$ sccm. Poté byl čerpací systém od komory reaktoru oddělen ventily a připuštěn monomer. Oddělení čerpání je nutné pro nastavení průtoku monomeru. Tlak v komoře byl sledován pomocí kapacitronu propojeného s počítačem. Zde byl v programu Baratron ze změny tlaku v čase a objemu reaktoru počítán průtok par těkavého monomeru podle vztahu

$$F = \frac{V}{p_{\text{atm}}} \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (3.1)$$

Pracovní tlak v rozmezí 10–30 Pa byl nastaven pomocí škrťacího ventilu. Výkon a střída byly voleny od nejnižších možných hodnot v intervalu 4–25 W a 3–10 %.

Během práce na diplomové práci byl reaktor z důvodu změny laboratorního místa rozebrán a přesunut, čímž došlo i na změnu generátoru. Zpočátku práce byl používán generátor Comet, od vzorku s označením Age49 generátor Dressler Cesar 133, což vysvětluje malé změny v depozičních podmínkách u hodnot střídání.

Vrstvy byly deponované na oboustranně leštěný fosforem slabě dotovaný křemíkový substrát (50 Ω cm) s orientací (111) od firmy ONSem i o velikosti 10x15 mm. Před každým experimentem byl křemík čištěn v alkoholu v ultrazvukové lázni po dobu 10 minut a poté vysušen suchým vzduchem.

Po každé depozici byl do komory připuštěn argon, jímž se nechal reaktor několik minut protékat pro lepší čerpání zbytkových par monomeru. Vždy po třech depozicích byla komora reaktoru čištěna ve směsi argonu (10 sccm) a kyslíku (5 sccm) po dobu 60 minut při výkonu 25 W a DC = 5 %.

vzorek	průtok [sccm]	výkon [W]	tlak [Pa]	DC [%]	dep. čas [min]	t_{on} [μ s]	t_{off} [μ s]
Age32	2	25	10	10	10	50	450
Age33	2	25	10	5,2	15	25	450
Age34	2	25	15	5,2	15	25	450
Age35	2	25	30	5,2	15	25	450
Age37	2	10	15	5,2	15	25	450
Age38	4	25	15	5,2	15	25	450
Age39	1	25	15	5,2	15	25	450
Age41	4	25	30	5,2	15	25	450
Age42	4	10	15	5,2	15	25	450
Age44	2	5	15	5,2	20	25	450
Age49*	2	10	15	3	15	14	452
Age50	2	6	15	5	30	24	451
Age51	2	10	15	5	15	24	451
Age52	2	6	15	3	30	14	452
Age53	2	4	15	5	30	24	451
Age54	2	4	15	3	30	14	452
Age55	2	25	15	5	30	24	451
Age56	2	10	15	5	30	24	451
Age57	2	5	15	5	60	24	451
Age58	2	25	15	10	30	50	450

Tab. 3.1: Depoziční podmínky (* značí změnu generátoru).

Jak bylo uvedeno v podkapitole 1.2.1, u asymetrických CCP není pokles napětí ve stěnových vrstvách stejný. Pokles napětí u menší elektrody je větší, což vede ke vzniku záporného samopředpětí. To je případ i zde použité aparatury, kdy menší elektrodou je buzená elektroda nesoucí substrát. Tento jev může mít značný vliv na výsledek depozičního procesu, neboť ionty urychlené ve stěnových vrstvách mohou způsobit poškození polymeru, zvýšení jeho síťování či snížení funkcionalizace vrstvy. Z tohoto důvodu byla změřena velikost samopředpětí v kontinuálním režimu plazmatu. Po nastavení pracovního tlaku byl výboj zapálen a postupně zvyšován výkon, a to v rozmezí 0–50 W.

Dále byl sledován rozdíl mezi dodávaným výkonem, tedy hodnotou výkonu uvedenou na displeji generátoru, a skutečným výkonem dodaným do plazmatu, neboť tyto hodnoty se mohou významně lišit. Pro toto elektrické měření byla do obvodu mezi buzenou elektrodou a přízpusobovací člen přidána I-V sonda. Měření bylo provedeno využitím programu Octiv Poly. Měření proběhlo za tlaku 15 Pa, střídavy 5 % a průtoku AGE 2 sccm. Pro každou hodnotu výkonu bylo provedeno desetkrát. Výsledky obou měření budou diskutovány v kapitole 4.

3.3 Podmínky měření vzorků a zpracování dat

Pro měření XPS byl použit spektrometr od firmy Kratos Analytical Axis Supra. Před měřením byla provedena chemická derivatizace, a to reakcí s 2,2,2-trifluoroethylaminem (Sigma-Aldrich, čistota $\geq 99,5\%$). Vzhledem k nevodivému charakteru vzorků bylo při měření použito pomalých elektronů k neutralizaci náboje. Průchozí energie analyzátozem byla 20 eV, laterální rozměr snímané plochy 0,7 mm. Zpracování získaných spekter bylo provedeno v programu CasaXPS. Během analýzy spekter byl pozorován posun vazebných energií. Z tohoto důvodu byla před zpracováním všechna spektra kalibrována, a to posunem vazebných energií vůči hodnotě 285 eV náležící alifatickému uhlíku ve vazbě CH_x . Při fitování píků byla zvolena funkce GL(30), jež je kombinací Gaussovské (70 %) a Lorenzovy (30 %), a pozadí typu Shirley.

Dále byly vrstvy analyzovány pomocí infračervené spektroskopie. Vzorky byly změřeny na spektrometru Bruker Vertex 80v v intervalu vlnočtů $\nu = 7500\text{--}365\text{ cm}^{-1}$ s krokem 4 cm^{-1} za tlaku 2,5 hPa. Vzorky byly měřeny třikrát na jiném místě. Z důvodu studia stability vrstvy byly vzorky měřeny ihned po depozici a také po 24 hodinách strávených v destilované vodě.

Pro vyhodnocení tloušťky vrstvy byly vzorky změřeny na elipsometru Jobin-Yvon UVISEL v rozsahu vlnových délek od 190 nm po 800 nm a pro úhel 65° , a to ihned po depozici a po 24 hodinách setrvání ve vodě. Zpracování naměřených spekter bylo provedeno v programu NewAD2. Prp výpočet tloušťky vrstev byl použit PJDOS disperzní model.

AFM měření bylo provedeno na mikroskopu Bruker Dimension Icon v *tapping* režimu. Rozměry snímků se pohybovaly od 10×10 po $90 \times 90\ \mu\text{m}^2$. Snímky byly zpracovány v programu Gwyddion.

Kapitola 4

Výsledky a diskuze

4.1 Charakteristika plazmatu

Pro lepší porozumění depozičnímu procesu a lepší interpretaci výsledků byla změřena závislost samopředpětí na dodávaném výkonu. Jak bylo uvedeno v podkapitolách 1.2.1 a 3.3, velikost samopředpětí může mít podstatný vliv na výslednou strukturu polymeru. Výsledek měření je zobrazen na obr. 4.1. Na základě měření lze říci, že hodnota samopředpětí rostla s výkonem a klesala s tlakem. Toho chování je pravděpodobně důsledkem růstu V_{rf} se zvyšujícím se výkonem a expanzí plazmatu za nízkých tlaků. S rostoucím tlakem i výkonem roste koncentrace elektronů. Se snižujícím se tlakem roste v tomto rozsahu jejich teplota. Za nízkých tlaků tak elektrony více difundují ke stěnám, což má za následek nárůst negativního samopředpětí pro snížení ztrátového procesu elektronů [11, 72].

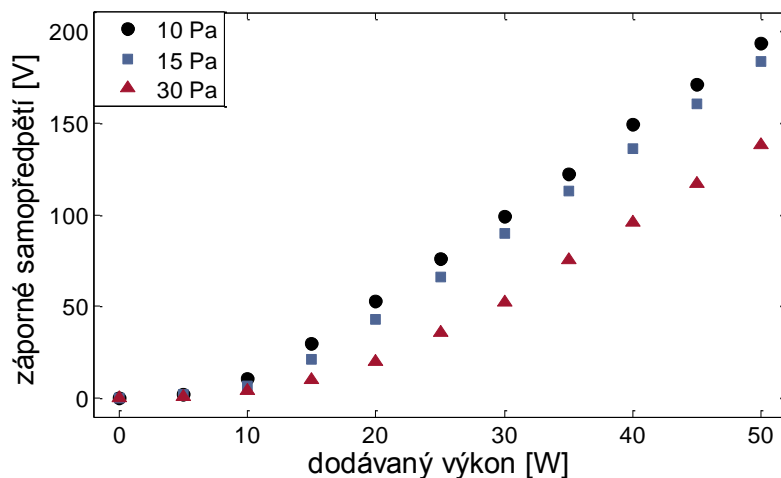
V případě použitých depozičních podmínek hodnota samopředpětí dosahovala maximální hodnoty 80 V pro kombinaci tlaku 10 Pa a výkonu 25 W. Nicméně za tlaků ≥ 10 Pa je již nutné uvažovat srážky iontů s neutrálními částicemi ve stěnové vrstvě, což energii dopadajících iontů podstatně snižuje. Množství srážek je funkcí tlaku [11]. Míra ztráty energie iontů předané neutrálním elastickými srážkami je pak daná přirozeně jejich počtem [56].

Hodnota samopředpětí byla měřená také během depozice, přičemž dosahovala hodnot $U_{bias} = - (2-3)$ V, neboť průměrný výkon dodávaný do plazmatu W_p v případě pulzního výboje lze vyjádřit jako

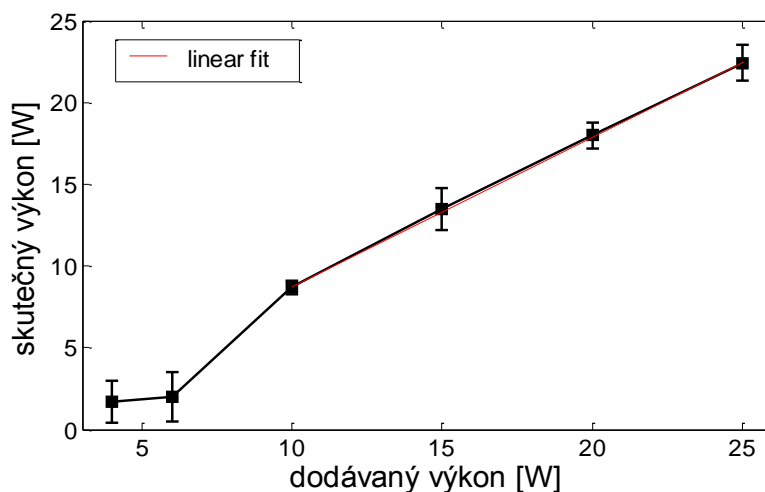
$$W_p = W \cdot DC \quad (4.1)$$

Dále byl sledován rozdíl mezi dodávaným výkonem (hodnotou na generátoru) a skutečným výkonem dodaným do plazmatu. Hodnota skutečně dodaného výkonu závisí na přizpůsobení zátěže, plazmatu. Část výkonu se také ztrácí v kabelech a přizpůsobovacím členu. Skutečně dodaný výkon se proto může od hodnoty uvedené na generátoru značně lišit, což může mít opět významný vliv na depoziční proces.

Na grafu 4.2 lze vidět, že závislost skutečného výkonu na dodávaném výkonu je pro rozsah 10-25 W lineární. Směrnice přímky, již byla tato část grafu proložena, je $(91 \pm 1) \%$. Skutečný výkon odpovídá přibližně 90 % z hodnoty uvedené na generátoru. V případě nižších výkonů je podíl skutečného výkonu pouze okolo 40 % a zatížen podstatně vyšší relativní chybou. Stabilita hodnoty skutečně dodávaného výkonu je tak podstatně menší. Za nižších výkonů se pravděpodobně více projevuje ztráta výkonu na cestě do plazmatu.



Obr. 4.1: Graf závislosti samopředpětí na dodávaném výkonu.



Obr. 4.2: Graf závislosti skutečného výkonu na dodávaném výkonu, $p = 15 \text{ Pa}$, $F(\text{AGE}) = 2 \text{ sccm}$ a $DC = 5 \%$.

4.2 Chemické složení vrstev

Chemické složení vrstev bylo studováno dvěma metodami, FTIR a XPS. FTIR představuje metodu, která by se dala zařadit spíše mezi objemové na rozdíl od XPS, která je výhradně povrchovou. Kombinací těchto dvou metod tak byla získána komplexní chemická analýza připravených vrstev.

4.2.1 FTIR analýza

Infračervená spektroskopie představuje skvělý nástroj pro identifikaci funkčních skupin nalézajících se ve vzorku. Střední oblast záření lze rozdělit do čtyř regionů. První je oblastí X-H vibrací v intervalu vlnočtů $4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, další dvě oblasti $2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ a $2000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ jsou charakteristické pro vibrace zahrnující trojné a dvojné vazby. Poslední oblastí nalézající se v rozmezí hodnot $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ je oblast tak zvaného *fingerprintu* (otisk prstu). Tato oblast zpravidla obsahuje velké množství absorpčních píků a je pro daný druh látky jedinečná, z čehož vyplývá název oblasti.

Před analýzou připravených vrstev byla naměřená spektra vzorků vydělena spektrem čistého křemíku, čímž bylo získáno spektrum relativní transmitance pro danou vrstvu. Takto získané spektrum bylo v programu Origin převedeno na absorpční spektrum podle vztahu (2.3) a normováno na tloušťku vrstvy, jejíž hodnota byla získána na základě fitu experimentálních dat z elipsometrie. Každý vzorek byl měřen třikrát na jiném místě.

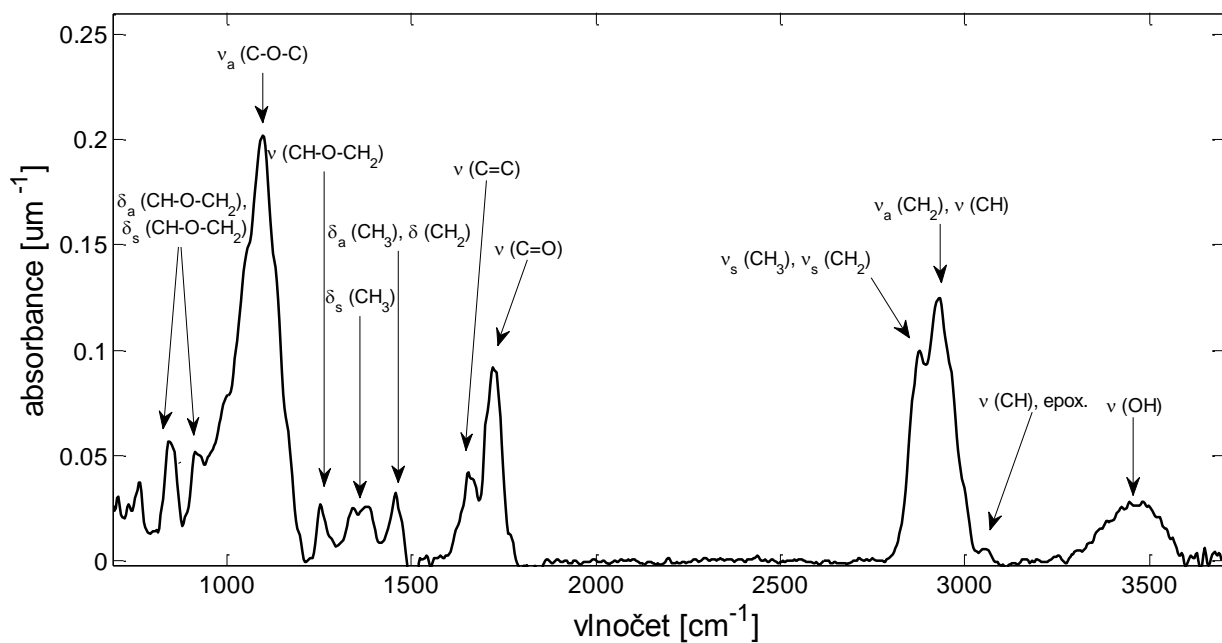
Absorpční spektrum vrstvy lze vidět na obr. 4.3. Analýza byla provedena na základě literatury [3, 4, 6, 7, 52, 57, 71]. Přehled vibračních módů pozorovaných ve spektru je v tab. 4.1.

Široký asymetrický pík v intervalu vlnočtů $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ pravděpodobně náleží valenční vibraci hydroxylové skupiny O-H. Dále se ve spektru nachází téměř nepatrný pík na hodnotě 3060 cm^{-1} , který pravděpodobně přísluší epoxidové funkční skupině a představuje valenční vibraci C-H. Tento pík je následován intenzitním širokým absorpčním pásem v intervalu $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, který je tvořen dvěma příspěvků představující opět vibrace C-H_x. Absorpční pík na hodnotě 2930 cm^{-1} lze pravděpodobně přiřadit k asymetrické valenční vibraci C-H₂ či valenční vibraci C-H. Druhý pík o vlnočtu 2870 cm^{-1} pak symetrické valenční vibraci C-H₃ anebo C-H₂.

Dále lze ve spektru pozorovat výrazný ostrý pík na hodnotě 1720 cm^{-1} , který lze pravděpodobně přisoudit valenční vibraci karbonylové skupiny, $\text{C}=\text{O}$. Tato funkční skupina je pravděpodobně výsledkem fragmentace molekuly monomeru a následných reakcí. Tak zvané rameno píku pak tvoří vibrace $\text{C}=\text{C}$, na vlnočtu 1660 cm^{-1} . Vzhledem k přítomnosti tohoto módu lze usuzovat, že proces plazmové polymerizace AGE neprobíhá výlučně prostřednictvím dvojné vazby, jenž by vedlo k maximálnímu udržení chemické struktury monomeru a zastoupení funkční skupiny jako v případě polymerizace chemické.

Dále následuje oblast *fingerprintu*, kdy se analýza spektra stává složitější, neboť obsahuje velké množství píků. Ve spektru lze rozeznat dva absorpční píky příslušící deformačním vibracím v C-H_x . První pík na hodnotě 1460 cm^{-1} lze přiřadit asymetrické vibraci C-H_3 a vibraci C-H_2 , druhý pík na 1360 cm^{-1} pak symetrické deformační vibraci C-H_3 .

Tři píky na hodnotách 1260 cm^{-1} , 910 cm^{-1} a 850 cm^{-1} náležejí vibracím epoxidové funkční skupiny. První pík představuje valenční vibraci epoxidového kruhu, která se označuje jako tak zvaný *breathing* (dýchání). Druhému píku odpovídá asymetrická deformační vibrace a poslednímu symetrická deformační vibrace epoxidového kruhu. Výrazný absorpční pík o vlnočtu 1100 cm^{-1} lze pravděpodobně přisoudit valenční vibraci etherové skupiny C-O-C , jež se také nalézá ve struktuře molekuly AGE.



Obr. 4.3: Absorpční spektrum vrstvy plazmového polymeru, vzorek Age35.

vlnově [cm⁻¹]	vibrační mód	funkční skupina
3500	v (O-H), valenční	hydroxylová
3060	v (C-H), valenční	epoxidová
2930	v _a (C-H ₂), valenční v (C-H), valenční	-CH ₂ - >CH-
2870	v _s (C-H ₃), valenční v _s (C-H ₂), valenční	-CH ₃ -CH ₂ -
1720	v (C=O), valenční	karbonylová
1660	v (C=C), valenční	-C=C-
1460	δ _a (C-H ₃), deformační δ (C-H ₂), deformační	-CH ₃ -CH ₂ -
1360	δ _s (C-H ₃), deformační	-CH ₃
1260	v (CH-O-C H ₂), valenční	epoxidová
1100	v _a (C-O-C), valenční	etherová
910	δ _a (CH-O-CH ₂), deformační	epoxidová
840	δ _s (CH-O-CH ₂), deformační	epoxidová

Tab. 4.1: Přehled vibračních módů absorpčního spektra vrstev plazmového polymeru.

Pro sledování závislosti depozičních podmínek na chemickém složení vrstvy, konkrétně zachování chemické struktury AGE, byl sledován vývoj intenzity píků příslušící epoxidové skupině. Pro lepší názornost byly v programu Origin integrovány plochy pod křivkou absorpčních spekter normovaných na tloušťku vrstev náležící výše uvedeným čtyřem píkům. Pro grafické vyjádření vlivu depozičních parametrů na intenzitu píku, tedy jeho plochu, byl vybrán pík náležící symetrické deformační vibraci epoxidového kruhu, $\nu = 840 \text{ cm}^{-1}$. Každý vzorek byl měřen třikrát na jiném místě.

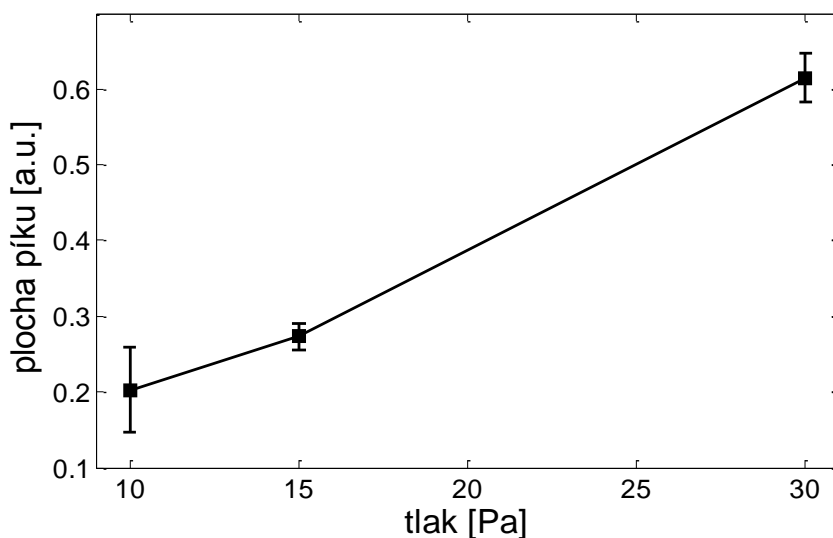
Depoziční podmínky byly voleny tak, aby výsledkem práce byl komplexní pohled na proces plazmové polymerizace AGE. Proto byl v první řadě sledován vliv vždy jednoho z parametrů, konkrétně tlaku, výkonu nebo hodnoty průtoku monomeru na strukturu výsledné vrstvy. Ostatní depoziční parametry nebyly v rámci dané série měněny. Nakonec byla také sledována závislost na parametru Y , viz vztah (1.8), jehož význam byl nastíněn v podkapitole 1.3. V tomto případě byl měněn výkon i střída plazmatu. Vzhledem k faktu, že v diplomové práci byl použit pulzní CCP výboj a pouze jeden druh monomeru, bude vynesena závislost plochy píku na $W_p/F [\text{Jcm}^{-3}]$, kde $W_p = W \cdot DC$.

Vliv tlaku na intenzitu píku (δ_s (CH-O-CH₂), $\nu = 840 \text{ cm}^{-1}$) ilustruje následující graf na obr. 4.4. Depoziční podmínky jsou zobrazeny v tab. 4.2. Vyšší tlak než 30 Pa, který by byl během celého času depozice konstantní, již bylo velmi těžké udržet. Na grafu lze pozorovat, že se zvyšujícím se tlakem intenzita píku roste. Vztah mezi tlakem a chemickou strukturou plazmového polymeru sledovaly i práce [7,34], v nichž bylo také pozorováno vyšší udržení struktury monomer za vyšších tlaků.

Možným důvodem vedoucím k růstu intenzity píku s tlakem je pokles hodnoty samopředpětí z hodnoty 76 V ($p = 10 \text{ Pa}$) na 36 V ($p = 30 \text{ Pa}$) a zvýšení počtu srážek iontů s neutrály ve stěnových vrstvách, což vede ke snížení energie dopadajících iontů.

vzorek	průtok [sccm]	výkon [W]	tlak [Pa]	DC [%]	dep. čas [min]	tloušťka [nm]
Age33	2	25	10	5,2	15	167
Age34	2	25	15	5,2	15	218
Age35	2	25	30	5,2	15	191

Tab. 4.2: Depoziční podmínky a výsledná tloušťka vrstev připravených za různých tlaků.



Obr. 4.4: Závislost plochy píku (δ_s (CH-O-CH₂), $\nu = 840 \text{ cm}^{-1}$) na tlaku pro F (AGE) = 2 sccm, $W = 25 \text{ W}$ a $DC = 5,2 \%$, viz tab. 4.2.

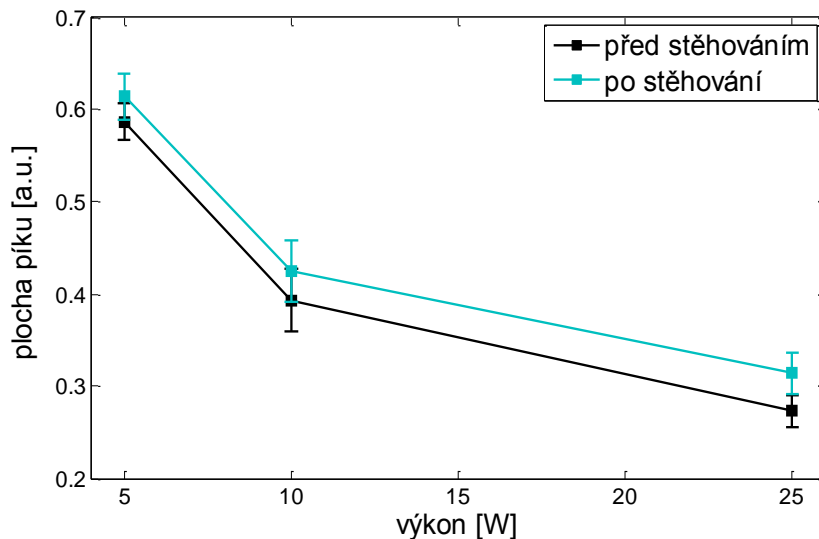
Zajímavý pohled na důvod vyšší zachování struktury monomery při vyšším tlaku přináší Saboohi v [58]. Na základě iontové hmotnostní spektrometrie v něm bylo ukázáno, že za vyšších tlaků je dominantním pík náležící protonované molekule prekurzoru, hmotnostní spektrum neutrálů naopak ukazovalo na vysokou fragmentaci. Za nízkého tlaku hoří kapacitně vázaný výboj v tak zvaném α -módu, jak bylo diskutováno v kapitole 1.2.2. Průměrná energie elektronů ≈ 3 eV odpovídá disociační energii vedoucí k rozštěpení chemických vazeb molekuly prekurzoru. Za vyššího tlaku byl pozorován přechod do γ -módu. Pro ten je typické, že u elektrod vzniká oblast bohatá na energetické elektrony, neboť jsou urychlovány zpět do plazmatu potenciálovým spádem ve stěnové vrstvě. Tyto energetické elektrony pravděpodobně primárně vedou k ionizaci prekurzoru v blízkosti substrátu. Plazmová polymerizace tak pravděpodobně probíhá i za přispění iontů o nízkých energiích a vysoké míře zachování struktury monomeru, nikoliv pouze radikálovým mechanismem, který je dominantní v případě nižšího tlaku.

Dále byl sledován vliv výkonu na plochu píku (δ_s (CH-O-CH₂), $\nu = 840$ cm⁻¹). Depoziční podmínky ilustruje tabulka 4.3. Z grafu na obr. 4.5 lze vyčíst, že se zvyšujícím se výkonem intenzita píku klesá. Tento průběh odpovídá očekávanému předpokladu na základě teorie mechanismu plazmové polymerizace uvedené v kapitole 1.3. Bylo tak potvrzeno, že vyšší výkon vede k vyšší hustotě elektronů a tedy i množství srážek mezi molekulami monomeru a elektrony, což má za následek vyšší fragmentaci monomeru doprovázené rozpadem epoxidové skupiny. Vyšší výkon také vede k většímu bombardování rostoucí vrstvy dopadajícími ionty. Podobná závislost byla také sledována v [6, 7].

Vzhledem k faktu, že během práce bylo nutné reaktor rozebrat a přesunout do jiné laboratoře, byla studována i reprodukovatelnost výsledků. To se týká série vzorků Age55-57 v tab. 3.1, které byly připraveny za stejných depozičních podmínek, jen vyšších depozičních časů, jako výše diskutované vzorky, které byly deponovány před přesunem reaktoru. Výsledek analýzy je zahrnut v grafu na obr. 4.5. Intenzity ploch píků byly v rámci chyby srovnatelné.

vzorek	průtok [sccm]	výkon [W]	tlak [Pa]	DC [%]	dep. čas [min]	tloušťka [nm]
Age44	2	5	15	5,2	15	91
Age37	2	10	15	5,2	15	109
Age34	2	25	15	5,2	15	168

Tab. 4.3: Depoziční podmínky a výsledná tloušťka vrstev připravených za různých výkonů.



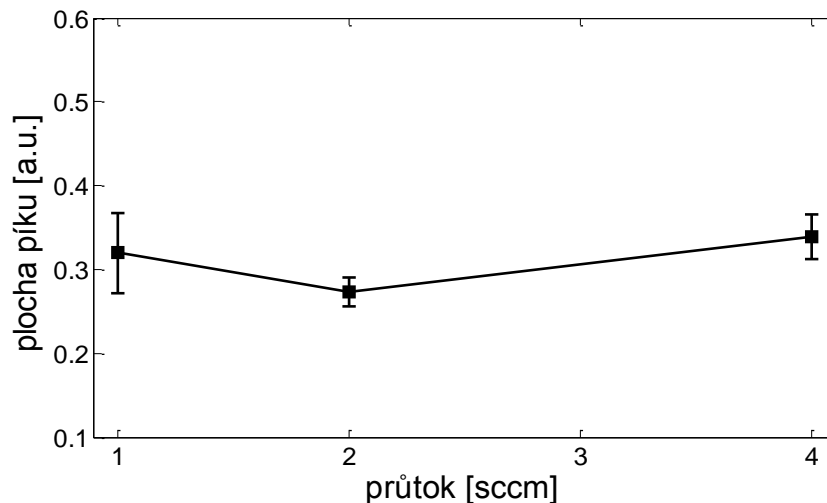
Obr. 4.5: Závislost plochy píku (δ_s (CH-O-CH₂), $\nu = 840 \text{ cm}^{-1}$) na výkonu pro F (AGE) = 2 sccm, $p = 15 \text{ Pa}$ a $DC = 5,2 \%$, viz tab. 4.3.

Sledován byl také vliv průtoku monomeru. Parametry depozice jsou v tabulce 4.4. Z grafu na obr. 4.6 lze vidět, že vliv tohoto parametru na intenzitu píků nemá výrazný vliv. To je v rozporu s teoretickým předpokladem. Za nízkých hodnot průtoků je zpravidla sledován růst deponiční rychlosti s přidáváním množství monomeru z důvodu vyšší produkce reaktivních částic. Za vysokých hodnot je pak pozorován pokles, neboť zaprvé klesá doba pobytu monomeru ve výboji a zadruhé je velké míra reaktivních částic odvedena vakuovým systémem před tím, než dosáhne substrátu [20, 24]. S tím souvisí i menší zachování struktury monomeru při nízkých průtocích, jak bylo pozorováno například v [7].

Možným důvodem, proč toto chování není pozorováno, je malý rozsah volených hodnot průtoků. Nicméně, vyšší průtok než 4 sccm a nižší než 1 sccm nebylo možné po celou dobu depozice udržet. Nebylo tak možné tuto teorii potvrdit.

vzorek	průtok [sccm]	výkon [W]	tlak [Pa]	DC [%]	dep. čas [min]	tloušťka [nm]
Age39	1	25	15	5,2	15	218
Age34	2	25	15	5,2	15	211
Age38	4	25	15	5,2	15	211

Tab. 4.4: Depoziční podmínky a výsledná tloušťka vrstev připravených za různých průtoků.



Obr. 4.6: Závislost plochy píku (δ_s (CH-O-CH₂), $\nu = 840 \text{ cm}^{-1}$) na průtoku pro $W = 25 \text{ W}$, $DC = 5,2 \%$ a $p = 15 \text{ Pa}$, viz tab. 4.4.

Nakonec byla sledována závislost na parametru W_p/F . V tomto případě byly během depozic měněny hodnoty výkonu v rozsahu 4-25 W a střídly 3-10 %, viz tabulka 4.5. Vrstvy deponované za výkonu 4 W byly velice tenké, $d \approx 10 \text{ nm}$, nebyly proto pro tuto analýzu použity a vyneseny do grafu 4.7.

Na obr. 4.7 lze pozorovat, že intenzita píku (δ_s (CH-O-CH₂), $\nu = 840 \text{ cm}^{-1}$) pro nejnižší hodnoty s rostoucím W_p/F nejprve mírně roste, dosahuje maxima pro hodnotu okolo 9 Jcm^{-3} a následně prudce klesá. Tento pokles pravděpodobně souvisí s vyšší fragmentací monomeru způsobenou vyšším dodávaným výkonem a vyšší hodnotou střídly, jak již bylo potvrzeno pracemi [3, 4, 6, 8], je však nutné diskutovat pokles intenzity v případě nízkých hodnot W_p/F .

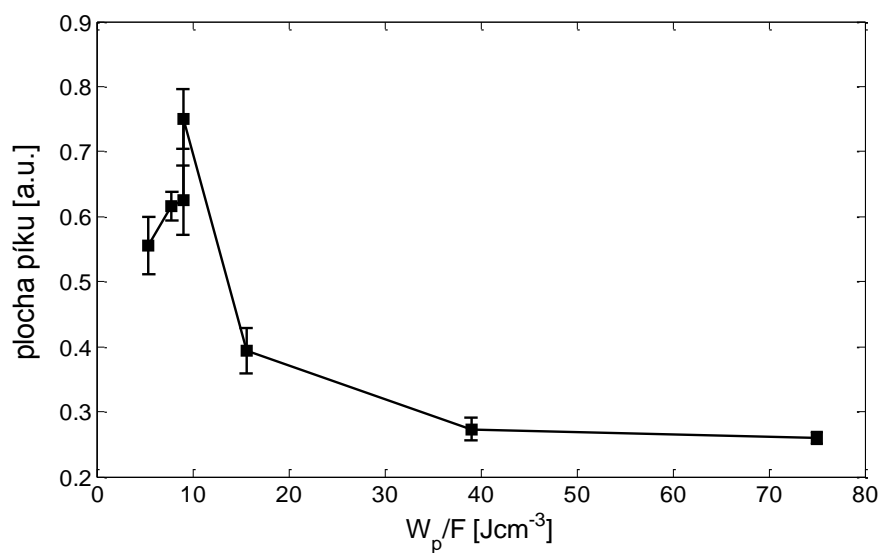
Podle teorie by měl být průběh závislosti plochy píku na W_p/F v celém rozsahu klesající. Tento vývoj však není v případě polymerizace AGE pozorován. Hodnotu parametru W_p/F lze převést z jednotek Jcm^{-3} na eV podle vztahu

$$\frac{W_p}{F} [\text{eV}] = \frac{W_p}{F} \frac{1}{N_A} \frac{1}{e} \quad (4.2)$$

kde N_A je Avogadrovo číslo a V_m molární objem plynu [59]. Z tohoto výpočtu vyplývá, že maxima bylo dosaženo pro hodnotu 2,2 eV, pro hodnoty $\geq 3,7 \text{ eV}$ pak došlo k výraznému poklesu.

vzorek	průtok [sccm]	výkon [W]	DC [%]	W_p/F [Jcm^{-3}]	dep. čas [min]	tloušťka [nm]
Age54	2	4	3	3,6	30	10
Age52	2	6	3	5,4	30	12
Age53	2	4	5	6,0	20	91
Age44	2	5	5,2	7,8	30	61
Age49	2	10	3	9,0	30	61
Age50	2	6	5	9,0	15	59
Age37	2	10	5,2	15,6	15	109
Age34	2	25	5,2	39,0	15	218
Age58	2	25	10	75,0	30	703

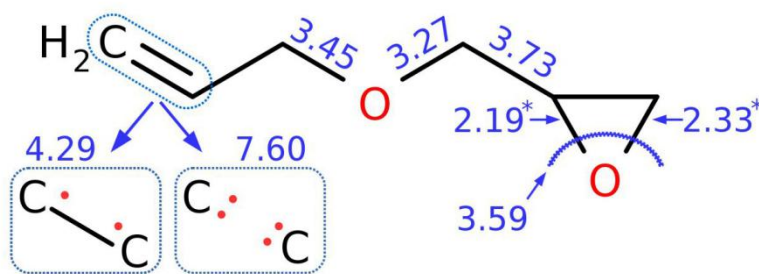
Tab. 4.5: Depoziční podmínky a výsledná tloušťka vrstev připravených za různých W_p/F .



Obr. 4.7: Závislost plochy píku (δ_s (CH-O-CH₂), $\nu = 840\text{ cm}^{-1}$) na W_p/F pro F (AGE) = 2 sccm a $p = 15\text{ Pa}$, viz tab. 4.5.

Pro lepší porozumění procesu plazmové polymerizace allyl glycidyl etheru byl proveden kvantový výpočet síly jednotlivých vazeb v molekule pomocí metody DFT¹⁴ [60] za použití GAMESS¹⁵ softwaru, jenž se využívá ve výpočetní chemii, na základě výpočtu fragmentace způsobené rozpadem různých chemických vazeb v rámci molekuly. Výsledek je zobrazen na obrázku 4.8.

Za vysokých hodnot W_p/F může dojít k rozštěpení libovolné vazby v molekule AGE a koncentrace epoxidových skupin je limitována rozsahem fragmentace monomeru, což je přirozeným jevem u procesu plazmové polymerizace. Za nízkých hodnot W_p/F však začíná hrát roli hodnota disociační energie jednotlivých vazeb. Vysoká reaktivita epoxidové skupiny má za následek velice nízkou hodnotu disociační energie vazby C-O tvořící epoxidový kruh. V ideálním případě vedoucím k maximálnímu udržení struktury monomeru by plazmová polymerizace proběhla za otevření dvojné vazby $H_2C=CR$. Obr. 4.8 však názorně ilustruje, že hodnota disociační energie vazby C-O je oproti ostatním vazbám více než o jeden elektronvolt nižší. Z toho vyplývá, že se jedná o primárně aktivovanou funkční skupinu. I přes snižování hodnoty W_p/F je proto koncentrace epoxidových skupin limitována jejich vysokou reaktivitou a křehkostí vazby. Tento fakt je pravděpodobným vysvětlením, proč není pozorován další růst intenzity píku u hodnot $W_p/F < 2,2$ eV.



Obr. 4.8: Hodnoty disociačních energií vazeb v molekule AGE.

¹⁴ z ang. *Density Functional Theory*

¹⁵ z ang. *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*

4.2.2 XPS analýza

Dále bylo chemické složení vzorků podrobeno analýze pomocí metody XPS. Vzhledem k faktu, že identifikace epoxidové skupiny v XPS spektru je vzhledem k blízkým hodnotám vazebných energií s hydroxylovou či etherovou funkční skupinou problematická, byla pro snazší identifikaci a kvantifikaci použita chemická derivatizace.

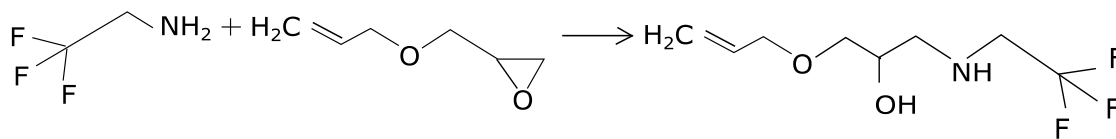
Vzorky byly měřeny po chemické reakci s 2,2,2-trifluoethylaminem (TFEA). Derivatizace byla provedena ihned po depozici. Během derivatizace byl vzorek umístěn do plastové uzavíratelné nádoby, na jejímž dně byla umístěna dnem vzhůru malá kádinka, na níž byl vzorek položen. Na dno nádoby byl následně pipetou přidán TFEA o objemu 150 ul. Poté byla nádoba uzavřena a vzorek vystaven po dobu 60 minut účinkům par TFEA. Poté byla nádoba otevřena a ponechána v digestoři po dobu 15 minut. V době mezi derivatizací a měřením na XPS byly vzorky uchovávány v mrazáku z důvodu zamezení jejich kontaminace a zpomalení případných povrchových změn.

Co se týče mechanismu reakce mezi TFEA a AGE, aminová skupina TFEA selektivně reaguje s epoxidovou skupinou AGE za inkorporace $-\text{CF}_3$ do vrstvy [62]. Schéma reakce je na obr. 4.9. V případě úspěšné reakce mezi TFEA a epoxidovými skupiny nacházející se ve vrstvě se tak v XPS spektru objeví pík náležící atomu fluoru a pík uhlíku C1s změní tvar v důsledku navázání $-\text{CF}_3$.

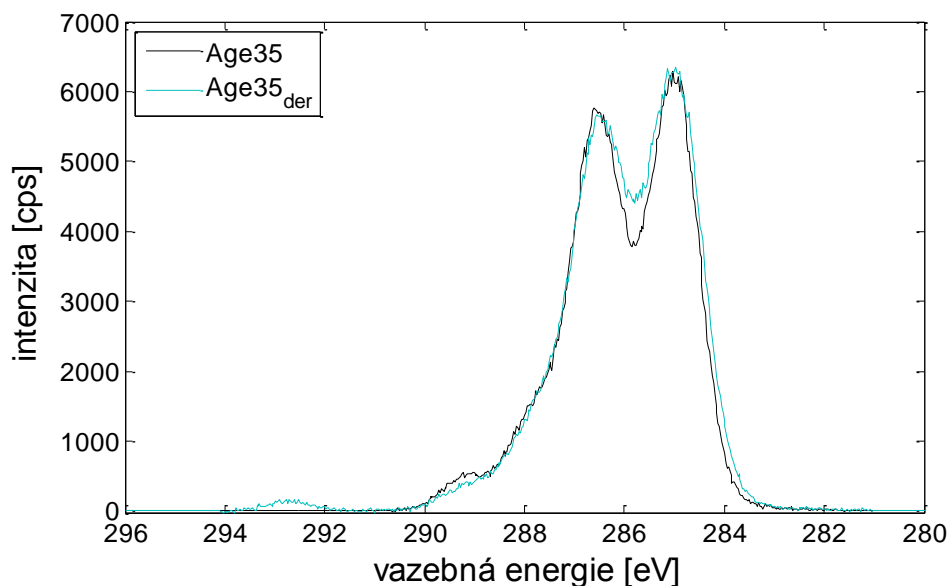
Na základě atomární koncentrace fluoru [F] a uhlíku [C] lze určit koncentraci epoxidových skupin [61] dle vztahu

$$[\text{epoxid. sk.}] = \frac{\frac{1}{3}[\text{F}]}{[\text{C}] - \frac{2}{3}[\text{F}]} \cdot 100 [\%] \quad (4.3)$$

Na obr. 4.10 je zobrazen pík náležící uhlíku C1s pro vzorek před derivatizací Age35 a po derivatizaci Age35_{der}. Lze pozorovat, že ve spektru C1s (Age35_{der}) se nově nachází nepatrný pík náležící CF_3 (293,3 eV), což potvrdilo reakci epoxidové skupiny s TFEA.



Obr. 4.9: Schéma reakce AGE s TFEA, upraveno z [62].



Obr. 4.10: Spektrum C1s vzorku Age35 před a po derivatizaci s TFEA.

Grafy na obr. 4.11-4.14 ilustrují závislosti koncentrace epoxidové skupiny vypočtené podle vztahu (4.3) na tlaku, průtoku, výkonu a W_p/F podobně jako v případě FTIR analýzy. Nutná je diskuze ohledně chyby měření. Každé XPS spektrum je přirozeně zatíženo náhodným šumem. Jeho zdrojem je převážně tok samotného rentgenového záření, nastavení apertury, volba průchozí energie, analyzovaná plocha vzorku apod. Tyto vlivy mohou způsobovat různé výsledky atomárního složení z vícekrát měřeného spektra stejného vzorku [63]. Vzhledem k faktu, že koncentrace epoxidové skupiny nebyla získána přímo ale výpočtem (4.3), je tento výsledek zatížen chybou obou odchylek atomových koncentrací, přičemž vzhledem k nízkým hodnotám [F] není vliv šumu na tuto hodnotu zanedbatelný.

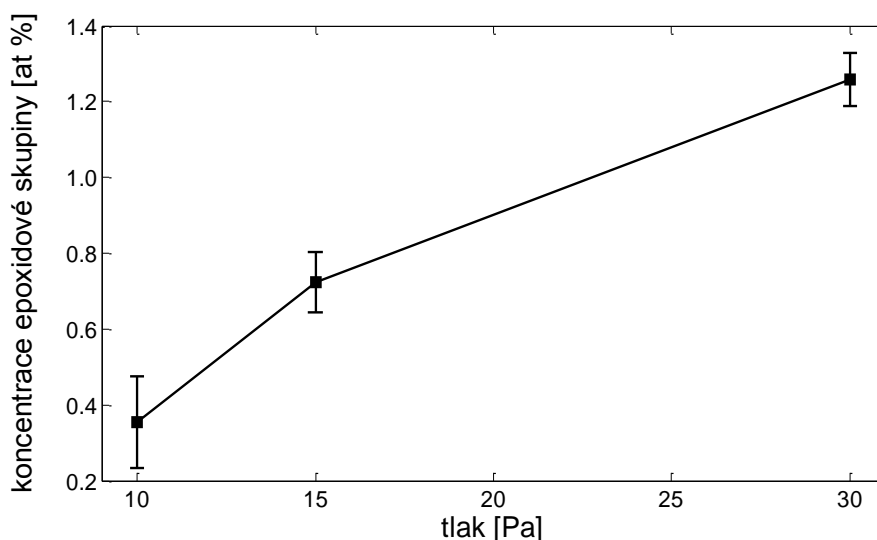
Na obr. 4.11 je vynesena závislost koncentrace epoxidové skupiny na tlaku. Depoziční podmínky a použité vzorky jsou uvedeny v tabulce 4.2. Průběh závislosti se shoduje s výsledkem z FTIR analýzy na obr. 4.4. Pravděpodobný důvod tohoto průběhu byl diskutován výše v podkapitole 4.2.1.

Graf na obr. 4.12 ukazuje vliv výkonu. Depoziční podmínky jsou uvedeny v tab. 4.3. V případě této závislosti byt očekáván růst koncentrace epoxidové skupiny se snižující se hodnotou výkonu, tento průběh však není pozorován. Rozptyl hodnot je v minimálním rozsahu, a to pouhých necelých 0,2 at %, v rámci chyby. Zanedbatelný vliv výkonu je nepravděpodobný, neboť odporuje experimentálním výsledkům [6, 7] i závěru z FTIR analýzy.

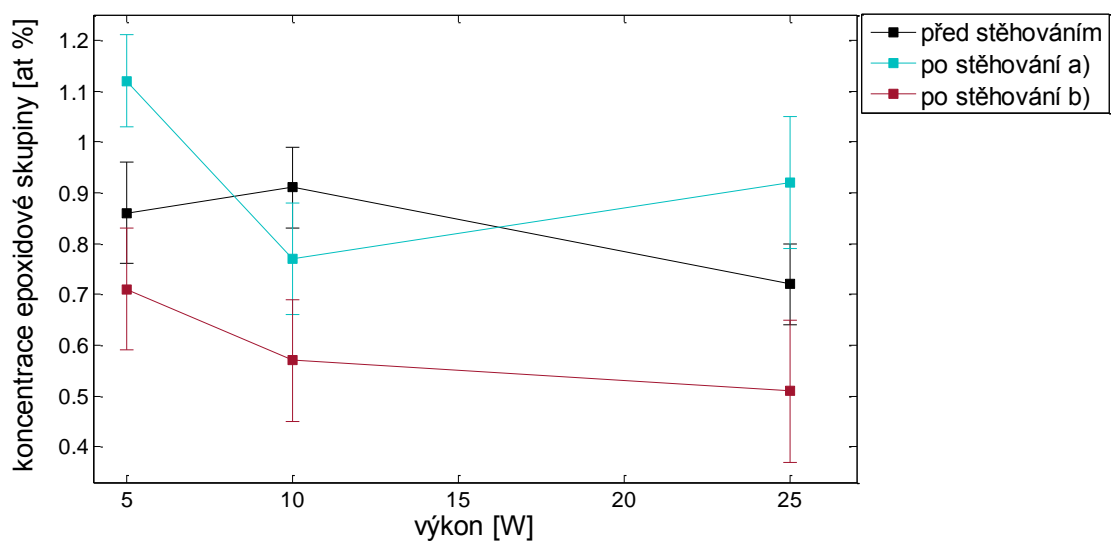
Na XPS byly změřeny i vzorky série Age55-57 připravené po stěhování aparatury. Výsledky koncentrací epoxidové skupiny jsou zahrnuty v grafu na obr. 4.12. Lze pozorovat, že výsledky u vzorků připravených po stěhování aparatury, po stěhování ^{a)}, jsou relativně porovnatelné s výsledky před stěhováním. Série vzorků Age55-57 pak byla po měsíční odmlce měřena ještě jednou, viz po stěhování ^{b)}. Během této doby byly vzorky ponechány na vzduchu. Hodnoty v tomto případě jsou o něco nižší. Možným důvodem jsou chemické změny na povrchu vzorku v důsledku reakce se vzdušnou vlhkostí, ale i opětovné vystavení vrstvy rentgenovému záření a vysokému vakuu [64].

Závislost koncentrace epoxidů na průtoku monomeru pro depoziční podmínky uvedené v tab. 4.4 je vynesena na obr. 4.13. Lze pozorovat, že se zvyšujícím se průtokem koncentrace skupiny klesá. Tento výsledek odpovídá očekávanému teoretickému průběhu, není však v souladu se závěrem získaným na základě FTIR měření, jenž ukazuje obr. 4.6.

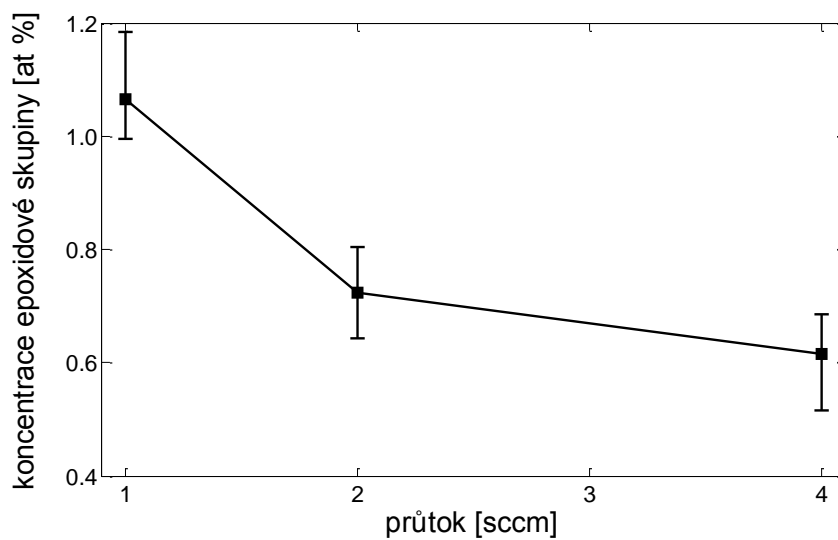
V případě závislosti na parametru W_p/F zobrazené na obr. 4.14 je pozorován nejasný průběh. Tento výsledek může být způsoben nízkou hodnotou disociační energie vazby C-O epoxidového kruhu. Důsledek této skutečnosti byl diskutován výše v podkapitole 4.2.1. Depoziční podmínky použitých vzorků jsou uvedeny v tab. 4.5.



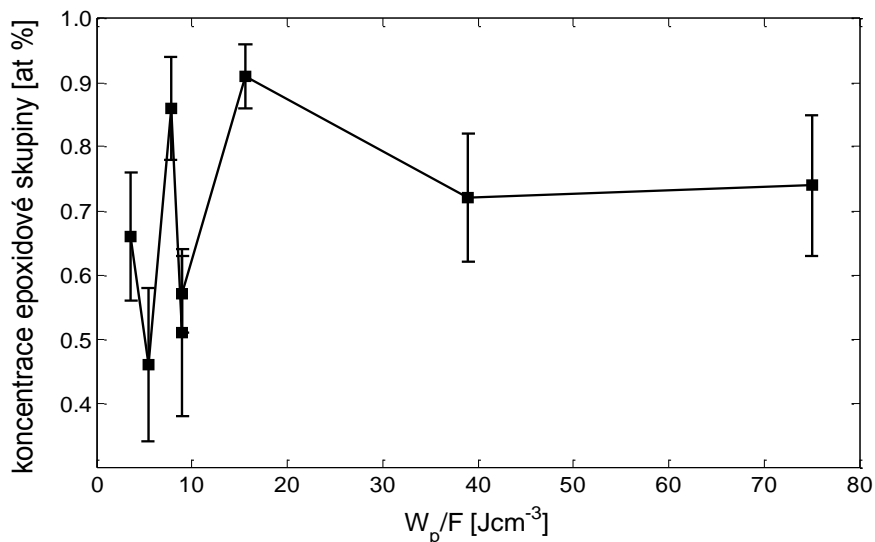
Obr. 4.11: Závislost koncentrace epoxidové skupiny získané dle vztahu (4.3) na tlaku pro $F(\text{AGE}) = 2 \text{ sccm}$, $W = 25 \text{ W}$ a $DC = 5,2 \%$, viz tab. 4.2.



Obr. 4.12: Závislost koncentrace epoxidové skupiny získané dle vztahu (4.3) na výkonu pro vzorky připravené za stejných depozičních podmínek před a po stěhování reaktoru pro $p = 15 \text{ Pa}$, $F(\text{AGE}) = 2 \text{ sccm}$ a $DC = 5,2 \%$, viz tab. 4.3.



Obr. 4.13: Závislost koncentrace epoxidové skupiny získané dle vztahu (4.3) na průtoku pro $p = 15 \text{ Pa}$, $W = 25 \text{ W}$ a $DC = 5,2 \%$, viz tab. 4.4.



Obr. 4.14: Závislost koncentrace epoxidové skupiny získané dle vztahu (4.3) na W_p/F pro $p = 15$ Pa a $F(AGE) = 2$ sccm, viz tab. 4.5.

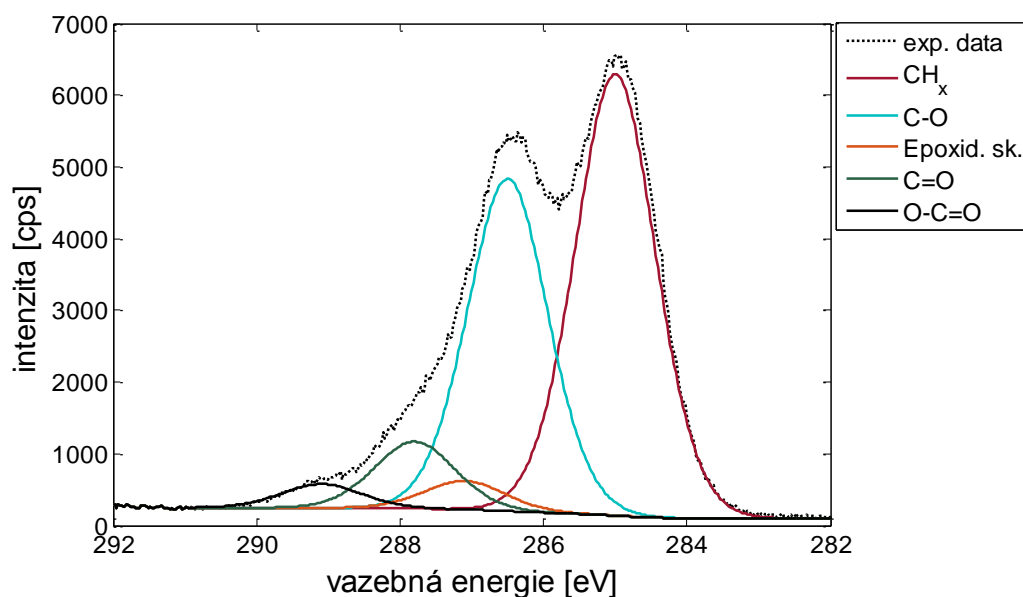
Dále je nutné diskutovat velice nízké hodnoty atomární koncentrace fluoru a tedy i epoxidové skupiny $\leq 1,2$ at %. Pravděpodobným vysvětlením tohoto výsledku je nedokonalá derivatizace. Ačkoliv během reakce došlo k inkorporaci fluoru a $-CF_3$ do vrstvy, viz obr. 4.10, koncentrace fluoru, a tedy i epoxidové skupiny získané dle vztahu (4.3) byla velice nízká a variovala v malém rozsahu hodnot, a to i přes značnou pestrost depozičních podmínek. Jednou z možností je, že koncentrace epoxidů ve vrstvách byla opravdu natolik nízká a jakákoliv změna depozičních parametrů neměla za výsledek jejich zvýšení. Druhou, pravděpodobnější možností je, že derivatizace neproběhla kompletně. Chemická derivatizace představuje komplexní nástroj pro kvantitativní analýzu vzorku. Pro její úspěšnost je nutné zamezit jakékoliv možné kontaminaci a vhodné zvolení chemického činidla [64].

V minulosti byly pro chemickou derivatizace epoxidových skupin použita různá činidla, ethanolamin [6], anhydrid kyseliny trifluoroctové či 4-(trifluormethyl)-benzylamin [65], diethylamin [5]. Tato činidla však byla primárně použita pro studium reaktivity epoxidových skupin, nikoliv pro kvantitativní analýzu. Ačkoliv byl TFEA za stejných podmínek úspěšně použit pro derivatizaci plazmových anhydridových vrstev v [66], jeho využití pro derivatizaci s epoxidovými skupinami nebylo dosud blíže studováno. Možných důvodů vedoucích k neúspěšné derivatizaci je tedy spousta, například nevhodná volba činidla, špatně zvolené podmínky pro chemickou reakci, nedostatečný čas pro reakci a další.

Na základě předpokladu, že derivatizace pomocí TFEA neproběhla kompletně a zúčastnila se jí jen minoritní část epoxidových skupin $\leq 1,2$ at %, byla provedena další analýza spekter na základě literatury [3, 4, 5, 67]. Ačkoliv byla v podkapitole 2.1.1 diskutována problematika identifikace epoxidové skupiny CH-O-CH_2 na základě rozkladu píku $\text{C}1s$ do jednotlivých překrývajících se funkcí, byl tento postup ve většině výše uvedených prací pro kvantifikaci epoxidové skupiny použit.

Hlavním problémem takovéto analýzy je fakt, že vazebná energie epoxidové skupiny CH-O-CH_2 (≈ 287 eV) je blízká C-O ($\approx 286,5$ eV). Rozlišení XPS je přitom omezeno několika faktory, například přirozeným rozšířením svazku záření, rozlišením analyzátoru a přirozenou šířkou emisní čáry fotoelektronů. Energiové rozlišení XPS tak dosahuje v nejlepším případě okolo hodnoty 0,3 eV [68].

S využitím [3, 4, 5] byl pík uhlíku $\text{C}1s$ rozdělen do pěti následující komponent, alifatický uhlík CH_x (285,0 eV), uhlík vázaný ke kyslíku jednoduchou vazbou C-O ($286,5 \pm 0,03$ eV), uhlík tvořící epoxidovou skupinu ($287,0 \pm 0,03$ eV), uhlík vázaný ke kyslíku prostřednictvím dvojné vazby C=O ($287,8 \pm 0,03$ eV) a uhlík nacházející se ve vazbě O-C=O ($289,1 \pm 0,03$ eV). Fit píku je zobrazen na obrázku 4.15. Chemický posun jednotlivých funkčních skupin vůči alifatickému uhlíku byl volen jako konstantní pro všechna spektra. FWHM pro všechny píky byla volena jako $1,4 \pm 0,1$ eV. Pík náležící CF_3 (293,3 eV) do analýzy zařazen nebyl. Pro odhad chyby přesnosti fitu byla použita metoda *Monte Carlo*. Tato metoda pracuje na principu fitu dat ze simulace modelem použitým pro experimentální výsledky. Výstupem jsou průměrné hodnoty a odchylky parametrů fitu [63].



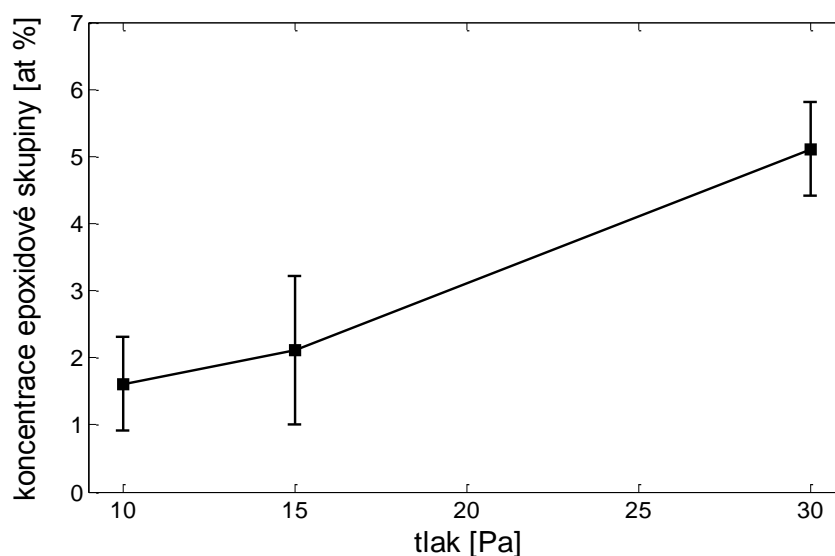
Obr. 4.15: Fit píku $\text{C}1s$ funkcemi jednotlivých komponent (funkčních vazeb), vzorek Age37.

Na obrázcích 4.16-4.18 jsou vyneseny závislosti koncentrace epoxidové skupiny získané fitem píku C1s na tlaku, výkonu, průtoku. V závislosti na depozičních podmínkách koncentrace epoxidové skupiny variuje v rozmezí 1-10 at %, ačkoliv je nutné brát do úvahy chybu způsobenou provedením chemické derivatizace, čímž nelze považovat získané hodnoty epoxidové skupiny za konečné, ale pravděpodobně nižší.

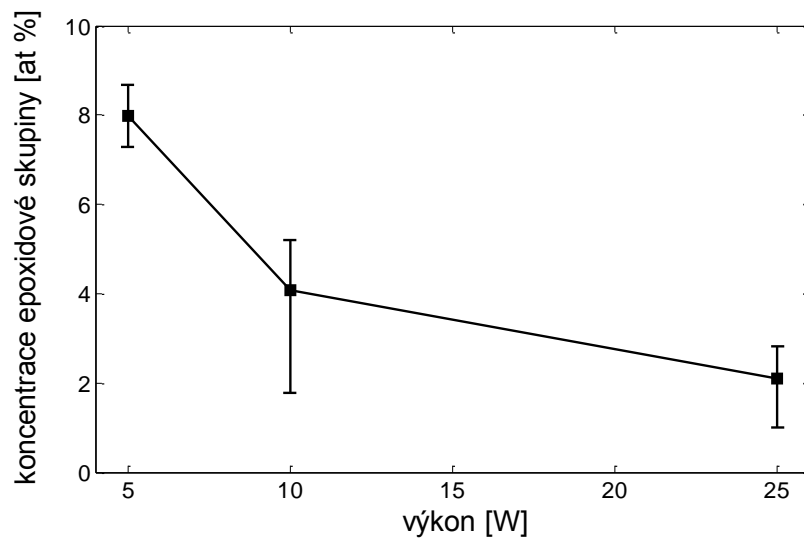
V případě závislosti na tlaku na obr. 4.16 se opět ukázat pozitivní vliv vyššího tlaku. Zvýšení hodnoty z 15 Pa na 30 Pa mělo za následek 2,5krát vyšší koncentraci epoxidové skupiny. Tento průběh je v souladu s výsledkem z infračervené spektroskopie na obr 4.4, a potvrzuje, že v případě vyššího tlaku dochází k vyššímu zachování struktury monomeru, pravděpodobně způsobené snížením hodnoty samopředpětí a tedy nižší energií dopadajících iontů a možným přispěním mateřských iontů monomeru do depozičního procesu, viz [58].

Závislost koncentrace epoxidových skupin na výkonu je zobrazena na obr. 4.17. Snížení výkonu vedlo k prokazatelnému zvýšení koncentrace epoxidových skupin dosahující hodnoty 8 atomárních procent pro výkon 5 W a DC = 5,2 %. Tento výsledek odpovídá výsledkům získaným z infračervené spektroskopie na obr. 4.5 a prací [6, 7]. Důvodem je pravděpodobně fakt, že snížení výkonu vede k menší hustotě elektronů a nižší frekvenci srážek s molekulami monomeru způsobující jeho fragmentaci. Mimo jiné vede snížení výkonu k poklesu hodnoty samopředpětí, konkrétně z hodnoty 66 V na 7 V pro tlak $p = 15$ Pa.

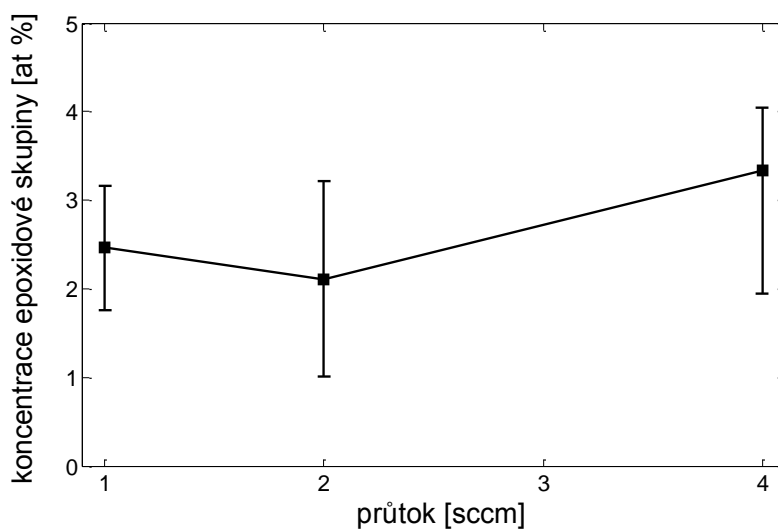
Vliv průtoku, jenž se ukázal být minimálním, je zobrazen na obr. 4.18. Výsledný průběh je shodný s výsledky z FTIR ilustrující obrázek 4.6. Jak bylo diskutováno v podkapitole 4.2.1, tento výsledek je pravděpodobně dán malým rozptylem použitých hodnot.



Obr. 4.16: Závislost koncentrace epoxidové skupiny získané fitem píku C1s na tlaku pro $F(\text{AGE}) = 2$ sccm, $W = 25$ W a $DC = 5,2$ %, viz tab. 4.2.



Obr. 4.17: Závislost koncentrace epoxidové skupiny získané fitem píku C1s na výkonu pro $F(\text{AGE}) = 2 \text{ sccm}$, $p = 15 \text{ Pa}$ a $DC = 5,2 \%$, viz tab. 4.3.

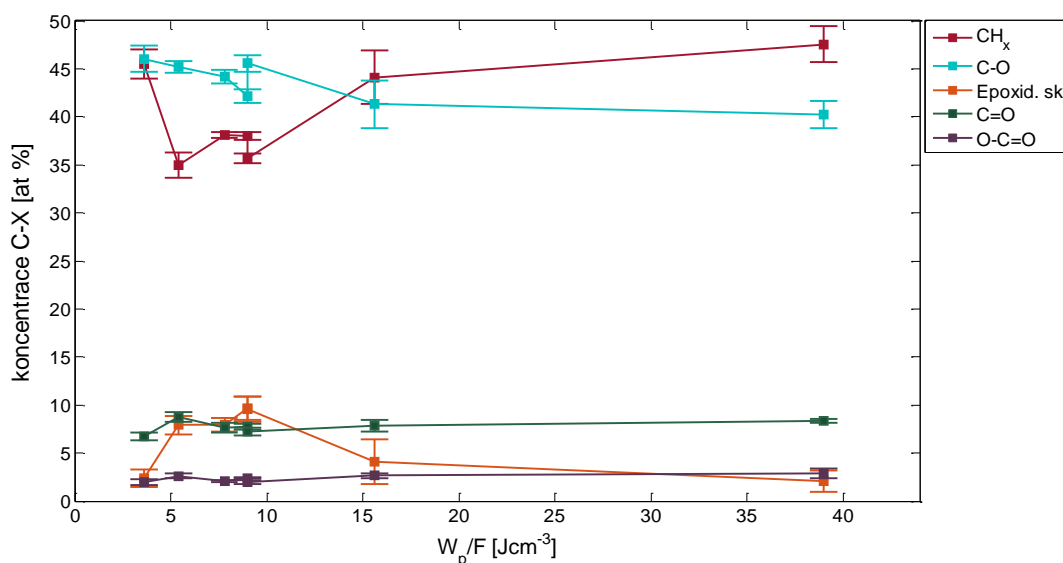


Obr. 4.18: Závislost koncentrace epoxidové skupiny získané fitem píku C1s na průtoku pro $W = 25 \text{ W}$, $p = 15 \text{ Pa}$ a $DC = 5,2 \%$, viz tab. 4.4.

Na obrázku 4.19 je nakonec vynesena závislost koncentrace jednotlivých funkčních skupin na parametru W_p/F . Do grafu byly opět použity vzorky uvedené v tab. 4.5 vyjma posledního vzorku (Age58), který se nepovedlo nafitovat. Maximální koncentrace epoxidových skupin se pohybovala okolo 10 at % pro $W_p/F = 9 \text{ Jcm}^{-3}$, po překročení hodnoty došlo k výraznému poklesu koncentrace na 4 at %, pro nejvyšší hodnotu dokonce na pouhé 2 at %. Pokles koncentrace byl pozorován i na straně nižších hodnot. Tento průběh kopíruje výsledek infračervené spektroskopie na obr. 4.7.

Tento vývoj potvrdil výše uvedený předpoklad vycházející z výpočtu síly chemické vazby C-O tvořící epoxidový kruh. Snížení dodávané energie do plazmatu sice vedlo k vyšší koncentraci epoxidové skupiny, její hodnota však nepřekročila hranici 10 % ani pro nejnižší hodnoty dodávané energie. I přes snižování dodávané energie tak pravděpodobně dochází ve velké míře k rozpadu epoxidového kruhu a ztrátě této funkční skupiny způsobené faktem, že disociační energie C-O ve struktuře RC-O-CH₂ je více než o 1 eV nižší než ostatních vazeb tvořící molekulu AGE.

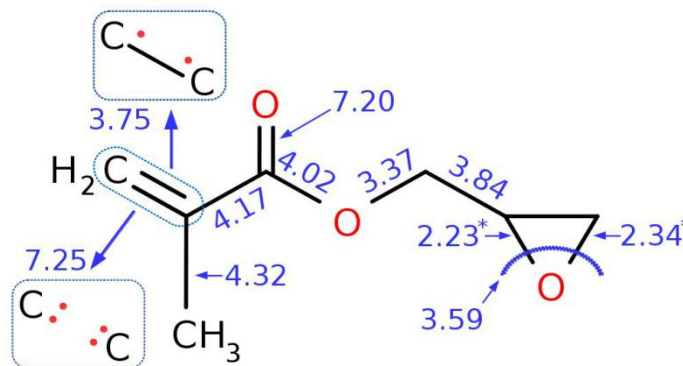
Co se týče vývoje ostatních komponent, koncentrace alifatického uhlíku po překročení hranice 9 Jcm^{-3} stoupla z 35 at % na 44 at %, koncentrace C-O mírně klesla. Tento vývoj souvisí s rozpadem molekuly. Vývoj zbývajících dvou funkčních skupin byl relativně konstantní. Funkční skupiny C=O a O-C=O nejsou součástí molekuly AGE, proto nemohly být do vrstvy zavedeny prostřednictvím polymerizačního procesu, nýbrž jsou produktem fragmentace molekuly v plazmatu a následných reakcí.



Obr. 4.19: Závislost koncentrace jednotlivých funkčních skupin získané fitem píku C1s na W_p/F pro $p = 15 \text{ Pa}$ a $F(\text{AGE}) = 2 \text{ sccm}$, viz tab. 4.5.

Ačkoliv bylo prokázáno, že snížení hodnoty výkonu a střídy vede v určitém intervalu W_p/F k vyšší koncentraci požadované funkční skupiny ve vrstvě, maximální získaná koncentrace však přibližně dvakrát nižší, než v [4, 5], kdy byl použit monomer GMA. Tento fakt potvrzuje pravděpodobně značný vliv tlaku na proces depozice, neboť v uvedených pracích byly vrstvy připraveny za atmosférického tlaku [4] a tlaku 27 Pa [5]. Snížení hodnoty W_p za doprovodu zvýšení tlaku je tak pravděpodobně cestou k získání povrchů o vysoké koncentraci epoxidové skupiny. Nevýhodou výše uvedených prací je absence podrobnější diskuze ohledně stability vrstvy.

Pro ještě lepší pochopení plazmové polymerizace za účasti GMA byl proveden výpočet síly chemických vazeb jako pro molekulu AGE. Výsledek je zobrazen na obr. 4.20. Oproti molekule AGE je energie přechodu dvojně vazby C=C na C-C pouze 3,75 eV, tedy o více než 0,54 eV nižší. Tento fakt tedy pravděpodobně ještě více přispívá k vyšší koncentraci epoxidové skupiny v připravených vrstvách, neboť polymerizace skrze otevření dvojně vazby může probíhat snáze.

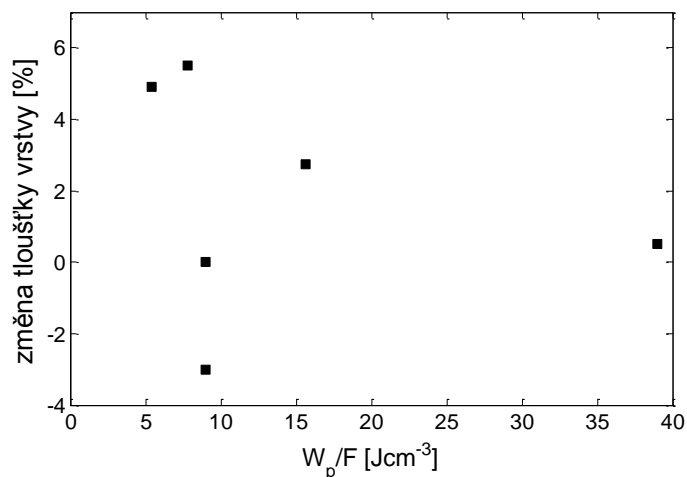


Obr. 4.20: Hodnoty disociačních energií vazeb v molekule GMA.

4.3 Stabilita vrstev

Stabilita plazmového polymeru je důležitým parametrem, neboť většina aplikací v sobě zahrnuje vystavení funkcionalizovaného povrchu vodnímu prostředí nebo jinému kapalnému médiu. Pro studium stability byly vzorky vystaveny po dobu 24 hodin vodě, což je příklad nejběžnějšího polárního rozpouštědla. Stabilita vrstvy byla sledována na základě změny tloušťky vrstvy Δd .

Bylo pozorováno, že připravené vrstvy jsou vysoce stabilní. Ztráta tloušťky byla ve většině případů do 5 %, přičemž tloušťka vrstev se pohybovala v rozmezí 10–220 nm. Změna tloušťky vrstvy v závislosti na parametru W_p/F je zobrazena na obr. 4.21. Za tlaků ≤ 15 Pa nebyl vliv depozičních parametrů na stabilitu vrstvy pozorován. Výjimku tvořily vrstvy připravené za vyššího tlaku, $p = 30$ Pa. Vyšší ztráta byla pozorována u vzorku připraveném za vyššího průtoku AGE, kdy ztráta dosahovala 20 %, viz tabulka 4.6.



Obr. 4.21: Závislost změny tloušťky vrstvy na W_p/F po vystavení vrstev vodě na dobu 24 hodin pro $F(\text{AGE}) = 2$ sccm a $p = 15$ Pa.

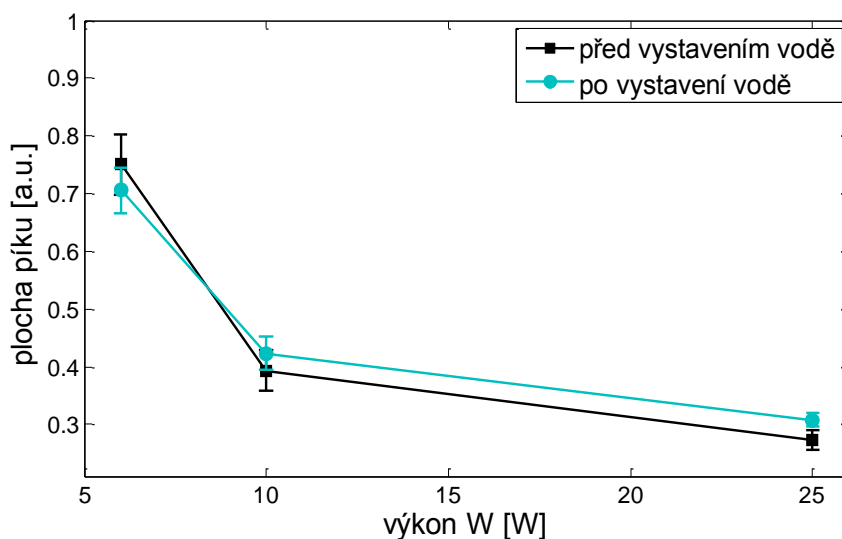
vzorek	průtok [sccm]	výkon [W]	DC [%]	d [nm]	$d_{\text{H}_2\text{O}}$ [nm]	Δd [%]
Age35	2	25	5,2	187	168	10
Age41	4	25	5,2	191	153	20

Tab. 4.6: Depoziční podmínky a ztráta tloušťky vrstev připravených za tlaku 30 Pa.

Vysoká redukce tloušťky vrstvy (40 %) po vystavení vzorků účinkům metanolu byla pozorována v [6], v níž byl pro plazmovou polymerizaci taktéž použit monomer AGE. Tyto vrstvy byly připraveny za velice obdobných podmínek, tlaku 27 Pa, výkonu 25 W, střídy 5 %. Výsledky obou prací jsou tedy v dobré shodě a potvrzují negativní vliv vyššího tlaku na stabilitu vrstvy v polárních rozpouštědlech.

Redukce tloušťky vrstvy je důsledkem odloučení nízkomolekulárních komponent, které jsou výsledkem náhodné rekombinace fragmentů monomeru a které jsou součástí struktury plazmového polymeru. Snížení tohoto jevu lze dosáhnout vyšším sífováním polymeru [69,70]. Možným vysvětlením nižší stability vrstev připravených za vyššího tlak je pokles hodnoty samopředpětí a zvýšení srážkové frekvence mezi ionty a neutrály. Energetické dopadající ionty mohou mít za následek vysokou míru sífování plazmového polymeru, snížení tohoto efektu tak může mít nepříznivý vliv na stabilitu vrstvy. Role vyššího průtoku na vyšší redukci vrstvy je diskutabilní. Obvykle je stabilita vrstev pozitivně ovlivněna rostoucí hodnotou W_p/F [69], tento vývoj však nebyl pro $p \leq 15$ Pa pozorován, jak ukazuje obr. 4.21. S vyšší hodnotou průtoku však může souviset menší míra disociace monomeru a tedy ještě větší pokles sífování polymeru.

Stabilita vrstvy byla dále sledována i pomocí FTIR. Na základě analýzy absorpčního spektra nebyl pozorován pokles intenzity píků příslušící epoxidové skupině, viz obr. 4.22. Změna intenzity se pohybovala v rámci chyby kromě výše uvedených dvou vzorků, u nichž byla ztráta 7 % a 18 %. Pomocí metody FTIR tak byl potvrzen výše uvedený závěr, a to že připravené vrstvy jsou stabilní a nedochází u nich ke ztrátě funkční epoxidové skupiny.

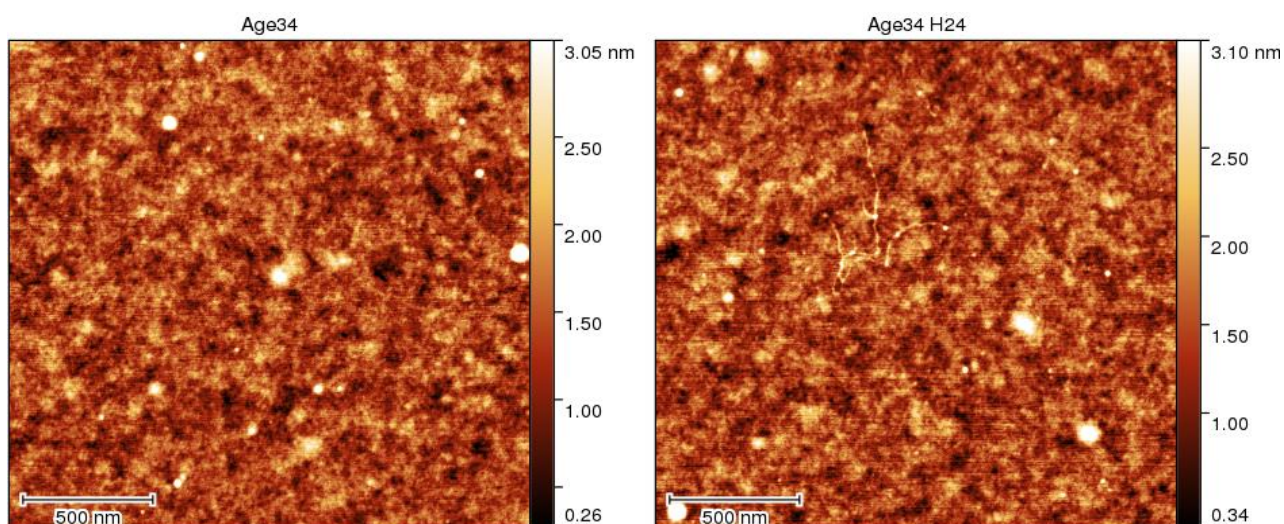


Obr. 4.22: Závislost plochy píku (δ_s (CH-O-CH₂), $\nu = 840$ cm⁻¹) na výkonu před a po vystavení vrstev vodě pro $F(\text{AGE}) = 2$ sccm, $p = 15$ Pa a $DC = 5,2$ %.

4.4 Morfologie vrstev

Morfologie vrstev byla sledována pomocí metody AFM. Na základě měření bylo zjištěno, že všechny připravené vrstvy byly hladké a homogenní, o drsnosti $R_{\text{rms}} \leq 1 \text{ nm}$, bez zjevných rozdílů. Změna ve struktuře vrstvy nebyla viditelná ani to vystavení vzorků vodě, a to včetně vrstev připravených za tlaku 30 Pa. Tento výsledek je v souladu s výsledkem práce, v níž byly vrstvy vystaveny metanolu [6].

Minimální rozdíl v morfologii vrstev před a po vystavení vodě ilustruje obr. 4.23.



Obr. 4.23: Výsledek AFM měření před vystavením vrstvy vodě (nalevo) a po vystavení vrstvy vodě (napravo) pro vzorek Age34, $p = 15 \text{ Pa}$, $F(\text{AGE}) = 2 \text{ sccm}$, $W = 25 \text{ W}$ a $DC = 5,2 \%$.

Závěr

Plazmová polymerizace vrstev s epoxidovými skupinami je tématem, kterému se doposud z důvodu vysoké reaktivity epoxidové funkční skupiny věnovalo jen minimum vědeckých prací. Z toho důvodu byly v rámci diplomové práce voleny depoziční podmínky tak, aby byl získán široký přehled o parametrech ovlivňujících výslednou strukturu a stabilitu vrstev.

Na základě výsledků z chemické analýzy byl pozorován minimální vliv průtoku monomeru. Naopak bylo zjištěno, že zvýšení tlaku na hodnotu 30 Pa a snížení dodávaného výkonu vede k vyšší koncentraci epoxidové skupiny. Nevýhodou vrstev připravených za vyššího tlaku však byla vyšší redukce tloušťky vrstvy ve vodním prostředí. Oproti vrstvám připravených za tlaků ≤ 15 Pa, kde se redukce pohybovala do 5 %, vykazovaly tyto vrstvy až 20% ztrátu. Pravděpodobným důvodem tohoto výsledku je pokles hodnoty samopředpětí a vyšší frekvence srážek iontů s neutrály, což vede ke snížení energie dopadajících iontů. Tento fakt může mít výrazný vliv na míru síťování vrstvy polymeru, které stabilitu vrstvy zvyšuje.

Zajímavý průběh vykazovala závislost koncentrace epoxidové skupiny na parametru W_p/F , u níž bylo pozorováno maximum činící přibližně 10 at % pro hodnotu 9 Jcm^{-3} . Snížení i zvýšení hodnoty W_p/F vedlo k poklesu zastoupení epoxidů. Pravděpodobným vysvětlením tohoto chování je nízká hodnota disociační energie epoxidové skupiny. Disociační energie vazeb C-O, jež tvoří strukturu epoxidového kruhu RC-O-CH₂, jsou o více než o 1 eV nižší oproti ostatním vazbám tvořící molekulu AGE. I přes snížení dodávané energie tak pravděpodobně dochází ve vysoké míře k disociaci této vazby a tak ztrátě funkční skupiny. Na základě této kalkulace vyplývá, že plazmochemická příprava funkcionalizovaného povrchu o vysokém zastoupení epoxidů je velice problematickou. Ačkoliv lze míru koncentrace epoxidové skupiny ve vrstvě zvýšit volbou vyššího tlaku, tento nárůst je na úkor stability vrstvy v polárních rozpouštědlech.

Možným způsobem zvýšení koncentrace epoxidových skupin ve vrstvě je volba monomeru o vhodné chemické struktury obsahující ve své struktuře další vazby o nízké disociační energii, případně monomeru s obsahem více epoxidových skupin jakým je například 1,3-butadien diepoxid.

Otázkou zůstává také reaktivita epoxidových skupin. Epoxidy jsou vysoce reaktivní chemickou skupinou. Z toho důvodu byla před měření XPS provedena chemická derivatizace vzorků pomocí 2,2,2-trifluoethylaminu. Na základě analýzy XPS spektra derivovaných vzorků byla koncentrace epoxidových skupin určena $< 1,2$ at % bez zjevného vlivu změn depozičních parametrů. Tato skutečnost mohla být výsledkem nesprávně zvoleného chemického činidla či nevhodných podmínek provedení chemické reakce. Reaktivita epoxidy funkcionalizovaných povrchů je však klíčová z hlediska jejich aplikací například pro imobilizaci molekul či diagnostiku, proto by měla být podrobena dalšími studiu.

Literatura

- [1] A. Manakhov, E. Makhneva, P. Skládal, D. Nečas, J. Čechal, L. Kalina, M. Eliáš, L. Zajíčková, *The robust bio-immobilization based on pulsed plasmopolymerization of cyclopropylamine and glutaraldehydecoupling chemistry*. Applied Surface Science, vol 360., p. 28-36, 2016.
- [2] K.S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H.J. Griesser, *Plasma methods for the generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization—a review*. Plasma Processes and Polymers, vol. 3, p. 392–418, 2006.
- [3] N. D. Boscher, F. Hilt, D. Duday, G. Frache, T. Fouquet, P. Choquet, *Atmospheric Pressure Plasma Initiated Chemical Vapor Deposition Using Ultra-Short Square Pulse Dielectric Barrier Discharge*. Plasma Processes and Polymers, vol. 12, p. 66-74, 2015.
- [4] G. Camporeale, M. Moreno-Couranjou, S. Bonot, R. Mauchauffe, N. D. Boscher, C. Bebrone, C. Van de Weerd, H.-M. Cauchie, P. Favia, P. Choquet, *Atmospheric-Pressure Plasma Deposited Epoxy-Rich Thin Films as Platforms for Biomolecule Immobilization—Application for Anti-Biofouling and Xenobiotic-Degrading Surfaces*. Plasma Processes and Polymers, vol. 12, p. 1208-1219, 2015.
- [5] C. Tarducci, E. J. Kinmond, J. P. S. Badyal, S. A. Brewer, C. Willis, *Epoxide-Functionalized Solid Surfaces*. Chemistry of Materials, vol. 12, p. 1884-1889, 2000.
- [6] B. Thierry, M. Jasieniak, L.C. P. M. de Smet, K. Vasilev, H. J. Griesser, *Reactive Epoxy-Functionalized Thin Films by a Pulsed Plasma Polymerization Process*. Langmuir, vol. 24, p. 10187-10195, 2008.
- [7] X. P. Zou, E. T. Kang, K. G. Neoh, Y. Zhang, K. L. Tan, C. Q. Cui, T. B. Lim, *Plasma polymerization and Deposition of Glycidyl Methacrylate on Si(100) Surface for Adhesion Improvement with Polyimide*. Polymer for Advanced Technologies, vol. 12, p. 583-595, 2001.
- [8] C.-P. Klages, K. Hopfner, N. Klake, R. Thyen, *Surface Functionalization at Atmospheric Pressure by DBD-Based Pulsed Plasma Polymerization*. Plasmas and Polymers, vol. 5, p. 79-89, 200.

- [9] J. H. Myung, K. A. Gajjar, J. Chen, R. E. Molokie, S. Hong, *Differential Detection of Tumor Cells Using a Combination of Cell Rolling, Multivalent Binding, and Multiple Antibodies*. Analytical Chemistry, vol. 86, p. 6088–6094, 2014.
- [10] J. A. Bittencourt. *Fundamentals of plasma physics*. 3rd ed. New York, N.Y.: Springer, 2004. ISBN 978-1-4419-1930-1.
- [11] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 2nd ed. Hoboken, N.J.: John Wiley, 2005, ISBN 0-471-72001-1.
- [12] F.F. Chen, J. P. Chang. *Lecture notes on principles of plasma processing*. New York, N.Y.: Kluwer Academic/Plenum publishers, 2003, ISBN 0-306-47497-2.
- [13] V. A. Godyak, R. B. Piejak, and B. M. Alexandrovich. *Measurement of electron energy distribution in low-pressure rf discharges*, Plasma Sources Science and Technology, vol. 1, p. 36-58, 1992.
- [14] M.V. Alves, M. A. Lieberman, V. Vahedi, C. K. Birdsall. *Sheath voltage ratio for asymmetric rf discharges*. Journal of Applied Physics, vol. 69, p. 3823-3829, 1991.
- [15] C. M. Deegan, J. P. Goss, D. Vender, B. Hopkins, *Measurement of the electron energy distribution function in an argon radio-frequency discharge in the γ mode*. Applied Physics Letters, vol. 74, p. 1969-1971, 1991.
- [16] R. J. Roth, *Industrial plasma engineering. Volume 2, Applications to nonthermal plasma processing*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2001. ISBN 0-7503-0544-4.
- [17] K. Seshan. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications*. 2nd ed. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, 2002, ISBN 0-8155-1442-5.
- [18] J. Friedrich. *The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design*. Weinheim: Wiley-VCH. 2012. ISBN 978-3-527-31853-7.
- [19] V. Ducháček. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.

- [20] D. Thiry, S. Konstantinidis, J. Cornil, R. Snyders. *Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review*. Thin Solid Films, p.19-44, 2016.
- [21] N. Inagaki, *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster: Technomic publishing, 1996. ISBN 1-56676-337-1.
- [22] H. K. Yasuda. *The Competitive Ablation and Polymerization (CAP): Principle and the Plasma Sensitivity of Elements in Plasma Polymerization and Treatment*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, vol. 38, p. 943–953, 2000.
- [23] H. K. Yasuda. *Some important aspects of plasma polymerization*. Plasma Processes and Polymers, vol. 2, p. 293–304, 2005.
- [24] F. S. Shi, *Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization: Synthesis, structural characterization, properties and application*. Surface and Coating Technology, vol. 82, p. 1-15, 1996.
- [25] D. Hegemann. *Macroscopic control of plasma polymerization process*, Pure and Applied Chemistry, vol. 80, p. 1983-1990, 2008.
- [26] D. Hegemann, E. Korner, S. Guimond, *Plasma polymerization process of Acrylic Acid Revisited*. Plasma Processes and Polymers, vol. 6, p. 246-254, 2009.
- [27] D. Hegemann, E. Körner, N. Blanchard, M. Drabik, S. Guimond, *Densification of functional plasma polymers by momentum transfer during film growth*, Applied Physics Letters, vol. 101, 2012.
- [28] G. Grundmeier, P. Thiemann, J. Carpentier, V. Barranco, *Tailored thin plasma polymers for the corrosion protection of metals*, Surface and Coating Technology, vol. 174–175, p.996-1001, 2003.
- [29] M. Deilmann, S. Theiß, P. Awakowicz, *Pulsed microwave plasma polymerization of silicon oxide films: application of efficient permeation barriers on polyethylene terephthalate*, Surface and Coating Technology, vol. 202, p. 1911–1917, 2008.
- [30] L. M. H. Groenewoud, G. H. M. Engbers, J. G. A. Terlingen, H. Wormeester, J. Feijen. *Pulsed plasma polymerization of thiophene*. Langmuir, vol. 16, p. 6278–6286, 2000.

- [31] J.F. Friedrich, R. Mix, G. Kühn. *Functional groups bearing plasma homo and copolymerlayers as adhesion promoters in metal-polymer composites*. Surface and Coating Technology, vol. 174-175, p. 811-815, 2003.
- [32] K. Fricke, P.-L. Girard-Lauriault, K.-D. Weltmann, M. R. Wertheimer. *Plasma polymers deposited in atmospheric pressure dielectric barrier discharges: Influence of process parameters on film properties*. Thin Solid Film, vol. 603, p. 119-125, 2016.
- [33] H.-U. Poll, S. Schreiter, *Problems of large scale deposition of thin plasma polymer film*. Surface and Coating Technology, vol. 93, p. 105-111, 1997.
- [34] S. Swaraj, U. Oran, A. Lippitz, J.F. Friedrich, W.E.S. Unger, *Study of influence of external plasma parameters on plasma polymerised films prepared from organic molecules (acrylic acid, allyl alcohol, allyl amine) using XPS and NEXAFS*. Surface and Coating Technology, vol. 200, p. 494-497, 2005.
- [35] B. R. Coad, M. Jasieniak, S. S. Griesser, H.J. Griesser, *Controlled covalent surface immobilisation of proteins and peptides using plasma methods*. Surface and Coatings Technology, vol. 233, p. 169-177, 2013.
- [36] S. Sarapiroma, L.D. Yua, D. Boonyawana, C. Chaiwong, *Effect of surface modification of poly(lactic acid) by low-pressure ammonia plasma on adsorption of human serum albumin*. Applied Surface Science, vol. 310, p. 42-50, 2014.
- [37] P. A. Ramires, L. Mirengi, A. R. Romano, F. Palumbo, G. Nicolardi, *Plasma-treated PET surfaces improve the biocompatibility of human endothelial cells*. Journal of Biomedical Materials Research, vol. 51, p. 535-539, 2000.
- [38] A. Bhattacharyaa, B.N. Misra, *Grafting: a versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications*. Progress in Polymer Science, vol. 29, p. 767-814, 2004.
- [39] D. Theirich, K. P. Ningel, J. Engemann, *A novel remote technique for high rate plasma polymerization with radio frequency plasmas*. Surface and Coatings Technology, vol. 86-87, p. 628-633, 1996.

- [40] A. Harsch, J. Calderon, R.B. Timmons, G.W. Gross, *Pulsed plasma deposition of allylamine on polysiloxane: A stable surface for neuronal cell adhesion*. *Journal of the Neuroscience Methods*, vol. 98, p. 135-144, 2000.
- [41] A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, M. Trchova, A. Hollander, *The influence of pulse parameters on film composition during pulsed plasma polymerization of diaminocyclohexane*. *Surface and Coating Technology*, vol. 174–175, p. 863-866, 2003.
- [42] A. Contreras-García, M.R. Wertheimer, *Low-pressure plasma polymerization of acetylene–ammonia mixtures for biomedical applications*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 33, p. 147–163, 2012.
- [43] S. Ricciardi, R.Castagna, S. M. Severin, I.Ferrante, F. Frascella, E.Celasco, P. Mandracc, I. Vallini, G. Manter, C. F. Pirri, P. Rivolo, *Surface functionalization by poly-acrylic acid plasma-polymerized films for microarray DNA diagnostics*. *Surface and Coatings Technology*, vol. 207, p. 389–399, 2012.
- [44] J. Svoboda, *Organická chemie I*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005. ISBN 80-7080-561-7.
- [45] L.-Q. Chu, W. Knoll, R. Forch, *Plasma polymerized epoxide functional surfaces for DNA probe immobilization*. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 24, p. 118-122, 2008.
- [46] L. G. Harris, W. C. E. Schofield, J. P. S. Badyal, *MultiFunctional Molecular Scratchcards*. *Chemistry of Materials*, vol. 19, p. 1546-1551, 2007.
- [47] A. Macanovic, C. Marquette, C. Polychronakos, M. F. Lawrence, *Impedance-based detection of DNA sequences using a silicon transducer with PNA as the probe layer*. *Nucleic Acids Research*, vol. 32, 2004.
- [48] T. Bocking, K. A. Kilian, K. Gaus, J. J. Gooding, *Single-Step DNA Immobilization on Antifouling Self-Assembled Monolayers Covalently Bound to Silicon (111)*. *Langmuir*, vol. 22, p. 3494-3496, 2006.
- [49] J. F. Watts; J. Wolstenholme. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. ISBN 978-0-470-84713-8.
- [50] N. Vandencastele, F. Reniers, *Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 178–179, p. 394–408, 2010.

- [51] Y. Xing, N. Dementev, E. Borguet, *Chemical labeling for quantitative characterization of surface chemistry*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 11, p. 86-91, 2007.
- [52] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. ISBN 0-470-85428-6.
- [53] H.G. Tompkins, E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew Publishing, 2005. ISBN 0-8155-1499-9.
- [54] V. L. Mironov, *Fundamentals of scanning probe microscopy*. Moscow: Technosfera, 2004.
- [55] J. K. Olthoff, K. E. Greenberg, *The Gaseous Electronics Conference RF Reference Cell—An Introduction*. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 100, p. 327-339, 1995.
- [56] T. E. Sheridan, J. Goree, *Collisional plasma sheath model*. *Physics of Fluids*, vol. 3, p. 2796-2804, 1991.
- [57] D. W. Mayo, F. A. Miller, R. W. Hannah, *Course Notes of Interpretation of Infrared and Raman Spectra*. John Wiley & Sons, 2003. ISBN 0-471-24823-1.
- [58] S. Saboohi, B. R. Coad, H. J. Griesser, A. Michelmore, R. D. Short, *Synthesis of Highly Functionalised Plasma Polymer Films from Protonated Precursor Ions via the Plasma α - γ Transition*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, p. 5637-5646, 2017.
- [59] A. Manakhov, L. Zajíčková, M. Eliáš, J. Čechal, J. Polčák, J. Hnilica, Š. Bittnerová, D. Nečas, *Optimization of Cyclopropylamine Plasma Polymerization toward Enhanced Layer Stability in Contact with Water*. *Plasma Processes and Polymers*, vol. 11, p. 532-544, 2014.
- [60] C. Fiolhais, N. Nogueira, M. Marques, *A primer in Density Functional Theory*. New York, N.Y.: Springer, 2003. ISBN 3-540-3082-2.
- [61] N.P. Zschoerpera, V. Katzenmaier, U. Vohrera, M. Haupta, Ch. Oehra, T. Hirtha, *Analytical investigation of the composition of plasma-induced functional groups on carbon nanotube sheets*. *Carbon*, vol. 47, p. 2174-2185, 2009.

[62] V. R. Machavaram, L. Wang, S. D. Pandita, S. Hellmann, F. N. Bogonez, G. F. Fernando, *Multi-Point Monitoring of Cross-Linking Reactions*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 131, 2014.

[63] CasaXPS Manual 2.3.15, dostupné z www.casaxps.com

[64] P.-L. Girard-Lauriault, P. Dietrich, T. Grossa, W.E. S. Ungera, *Is quantitative chemical derivatization XPS of plasma deposited organic coatings a valid analytical procedure?* Surface and Interface Analysis, vol. 44, p. 1135–1140, 2012.

[65] C. Nietzold, P. M. Dietrich, S. Ivanov-Pankov, A. Lippitz, T. Gross, W. Weigelb, W. E. S. Ungera, *Functional group quantification on epoxy surfaces by chemical derivatization (CD)-XPS*. Surface and Interface Analysis, vol. 46, p. 668–672, 2014.

[66] A. Manakhov, M. Michlíček, A. Feltend, J.-J. Pireaux, D. Nečas, L. Zajíčková, *XPS depth profiling of derivatized amine and anhydride plasma polymers: Evidence of limitations of the derivatization approach*. Applied Surface Science, vol. 394, p. 578–585, 2017.

[67] Ch. Perruchot, J. F. Watts, Ch. Lowe, R.G. White, P. J. Cumpson, *Angle-resolved XPS characterization of urea formaldehyde–epoxy systems*. Surface and Interface Analysis, vol. 33, p. 869–878, 2002.

[68] B. Nisol, R. Reniers, *Challenges in the characterization of plasma polymers using XPS*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 200, p. 311–331, 2015.

[69] A. Manakhov, M. Michlíček, D. Nečas, J. Polčák, E. Makhneva, M. Eliáš, L. Zajíčková, *Carboxyl-rich coatings deposited by atmospheric plasma co-polymerization of maleic anhydride and acetylene*. Surface and Coatings Technology, vol. 295, p. 37–45, 2016.

[70] A. Abbas, C. Vivien, B. Bocquet, D. Guillochon, P. Supiot, *Preparation and Multicharacterization of Plasma Polymerized Allylamine Films*. Plasma Processes and Polymers, vol. 6, p. 593–604, 2009.

[71] L. Zajíčková, D. Franta, D. Nečas, V. Buršíková, M. Muresan, V. Peřina, Ch. Cobet, *Dielectric response and structure of amorphous hydrogenated carbon films with nitrogen admixture*. Thin Solid Films, vol. 519, p. 4299–4308, 2011.

[72] E. Semmler, P. Awakowicz, A. von Keudel, *Heating of a dual frequency capacitively coupled plasma via the plasma series resonance*. *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 16, p. 839–848, 2007.