

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Přírodovědecká fakulta

Ústav fyziky

**Opracování povrchů reaktivním plazmatem za
účelem odstranění organických sloučenin**

Bakalářská práce

Martin Malý

Školitel: Mgr. Petr Sezemský, Ph.D.

České Budějovice 2023

Bibliografické údaje:

M. Malý, 2023: Opracování povrchů reaktivním plazmatem za účelem odstranění organických sloučenin [Surface treatment by reactive plasma in purpose of removal of organic compounds, Bc. Thesis, in Czech] -41 p., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic

Anotace:

The aim of this thesis is preparation and optimisation of surface cleaning and surface altering processes. The cleaning is done using the surfatron powered by microwave source. Any changes in cleaned substance are to be observed using FTIR spectroscopy. Plasma diagnostics are measured by Langmuir probe and optical spectroscopy.

Prohlašuji, že jsem autorem této kvalifikační práce a že jsem ji vypracoval pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu použitých zdrojů.

České Budějovice,

dne

Podpis studenta

Martin Malý

Poděkování

Především děkuji svému vedoucímu práce Mgr. Petru Sezemskému, Ph.D. za jeho čas, rady a pomoc při tvoření této práce. Dále bych chtěl poděkovat doc. RNDr. Vítězslavu Straňákovi, Ph.D. za poskytnutí příležitosti k práci v Laboratoři aplikované fyziky plazmatu a nanostruktur na Přírodovědecké fakultě JU a sdílení jeho zkušeností s tématem této bakalářské práce. Jako další si díky zaslouží všichni zaměstnanci Laboratoře aplikované fyziky plazmatu a nanostruktur za jejich pomoc a poznámky při mém působení v laboratoři. Nakonec bych rád poděkoval rodině za všechnu podporu při studiu.

Obsah:

1. Úvod:	1
2. Plazma:	1
2.1. Debyeova stínící délka	2
2.2. Kvazi-neutralita	3
2.3. Plazmová frekvence elektronů	4
2.4. Rozdělení plazmatu	5
3. Diagnostika plazmatu	8
3.1. Invazivní diagnostické metody	8
3.2. Neinvazivní diagnostické metody	11
3.3. Vysokofrekvenční diagnostika	11
3.4. Optické metody	12
4. Mikrovlnami generované plazma	14
5. Metody analýzy povrchů	16
5.1. Elipsometrie	16
5.2. AFM	17
5.3. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	17
6. Cíle práce	22
7. Popis aparatury	23
8. Postup experimentu	25
8.1. Aplikace nečistot	25
8.2. Experiment čištění reaktivním plazmatem	27
8.3. FTIR diagnostika povrchu	29
8.4. Diagnostické metody plazmatu	30
9. Výsledky a diskuse	32
10. Závěr	39
11. Zdroje:	40

1. Úvod:

Tato práce se zaměřuje na mikrovlnami generované plazma za účelem čištění povrchů od aplikovaných nečistot. Nejdříve je čtenář seznámen se základními pojmy týkajícími se plazmatu, diagnostiky plazmatu a některých metod používaných k analýze čištěného povrchu. Dále jsou v kapitole 6. uvedeny cíle práce, na které se následně zaměřuje praktická část. Všechny výsledky jsou uvedeny a diskutovány v kapitole 9.

2. Plazma:

Plazma můžeme definovat jako kvazi-neutrální, ionizovaný systém částic s vlastnostmi tekutin a kolektivním chováním. Někdy je plazma dokonce nazýváno jako čtvrté skupenství hmoty. Skládá se z volných elektronů, iontů a často i neutrálních částic, atomů či celých molekul. [1]

Jedná se o velmi rozšířený stav hmoty, odhaduje se, že 95 – 99% vesmíru je tvořeno plazmatem. Na Zemi je však mnohem méně zastoupeno. Plazma je možné nalézt v přírodě ve formě blesků či polární záře. Člověkem vytvořené laboratorní prostředí umožňuje zkoumání plazmatu v různých experimentech, a jeho další průmyslové využití, kupříkladu v zářivkách. [2]

K popisu plazmatu používáme tři základní parametry:

- 1) hustota částic
počet částic na metr krychlový
- 2) teplota jednotlivých složek
tedy elektronů, iontů a neutrálů
- 3) magnetické pole

Jakékoli další vlastnosti jsou odvoditelné z těchto tří parametrů. Tím může být například plazmová frekvence, Debyeova stínící délka či jiné parametry. [3]

2.1. Debyeova stínící délka

Pro zavedení pojmu Debyeovy stínící délky si představme oblak nabitých částic, které se shlukují kolem vloženého náboje tak, aby jej svým výsledným nábojem vyrušily, přičemž náboj je dostatečně silný, aby zabránil rekombinaci. Tento oblak částic má určitý poloměr, a ten hledáme. Když uvažíme poměr hmotností iontů a elektronů $\frac{m_i}{m_e}$ jako velmi velké číslo, tak se ionty za působení setrvačnosti v rámci experimentu v podstatě nepohybují. Hledáme-li potenciál φ , je v jedné dimenzi vyjádřen Poissonovou rovnicí:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{e(n_i - n_e)}{\varepsilon_0}, \quad (1)$$

kde e je náboj elektronu, $n_i - n_e$ rozdíl počtu iontů a elektronů a ε_0 je permitivita vakua. Tím, že se ionty nepohybují, vytvářejí homogenní kladně nabitě pozadí, a tedy hustota v dostatečné vzdálenosti n_∞ je rovna hustotě iontů n_i . Elektronová rozdělovací funkce je pak:

$$f(u) = A e^{\frac{-(\frac{1}{2}m_e u^2 + q\varphi)}{kT_e}}, \quad (2)$$

kde A je konstanta vyjádřená rovnicí $A = n_e \sqrt{\left(\frac{m_e}{2\pi kT}\right)}$, k je Boltzmannova konstanta, T_e je teplota elektronů, u je rychlost elektronů, $q\varphi$ je potenciální energie zvoleného bodu. Tato rozdělovací funkce říká, že čím větší je potenciální energie v nějakém místě, tím méně částic tam nalezneme.

Pokud rovnici (2) integrujeme přes všechna u a uvažíme že $q = -e$ a

$n_e(\varphi \rightarrow 0) = n_\infty$, vyjde Boltzmannův vztah

$$n_e = n_\infty e^{\frac{e\varphi}{kT_e}} \quad (3)$$

Tedy je již možno dosadit za n_e a n_i do rovnice (1):

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{e}{\varepsilon_0} n_\infty \left(e^{\frac{e\varphi}{kT_e}} - 1 \right). \quad (4)$$

Pro hodnoty $\left| \frac{e\varphi}{kT_e} \right|$ mnohem menší než 1 lze exponenciálu rozvinout do Taylorovy řady. Když ponecháme pouze lineární člen Taylorovy řady dostaneme:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e^2 n_\infty}{\varepsilon_0 k T_e} \varphi. \quad (5)$$

Pokud stanovíme:

$$\lambda_D \equiv \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_0 k T_e}{e^2 n} \right)}, \quad (6)$$

když za n_∞ dosazujeme n , lze vyřešit rovnici (5) jako:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\frac{|x|}{\lambda_D}}. \quad (7)$$

λ_D je v Debyeova stínící délka, a určuje tloušťku stínící vrstvy okolo poruchy v plazmatu. Čím více roste hustota nabitých částic, tím více se zmenšuje délka stínění, jelikož na určitou poruchu je třeba vždy určité množství nabitých částic. To, že je vyšší hustota jen znamená, že jsou blíže k sobě. Za hranicí Debyeovy délky již považujeme plazma za neporušené. Aby stínění plazmatu mělo smysl, je třeba, aby Debyeova stínící délka byla mnohem menší než objem plazmatu. [4]

2.2. Kvazi-neutralita

Kvazi-neutralita znamená, že systém plazmatu se při pohledu na něj jako na celek ze vzdálenosti mnohem větší, než Debyeova stínící délka zdá být neutrálním, ale dochází k mírným fluktuacím v poměru nábojů. Pro úplnou neutralitu platí, že počet kladně nabitých částic a záporně nabitých částic je stejný. Pro kvazi-neutrální systém však platí:

$$n_e \cong n_i. \quad (8)$$

Od úplné rovnosti musí být fluktuace v poměru nábojů v tolerovatelné míře, tedy:

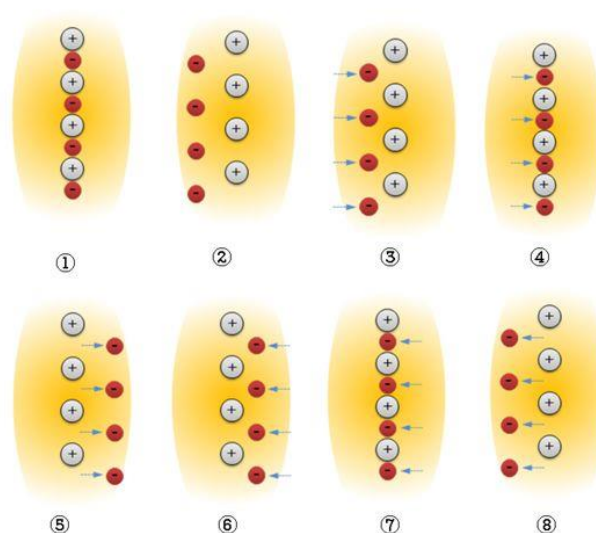
$$\frac{|\Delta n_e|}{n_{e0}} \leq \frac{\lambda_D}{L}, \quad (9)$$

kde Δn_e je rozdíl počtu elektronů v dokonale neutrálním systému n_{e0} a počtu elektronů v plazmatu n_e .

Kvazi-neutralita také vede k některým specifickým vlastnostem plazmatu, jako například to, že je elektricky vodivé. [1] [2]

2.3. Plazmová frekvence elektronů

Pro vysvětlení tohoto pojmu je nejideálnější simulovat poruchu v plazmatu vyvolanou vnější silou působící na částice tak, jak je naznačeno v obrázku č. 1, části 2. S tím, že jsou elektrony mnohem lehčí než ionty, je model reprezentován statickými ionty a pohyblivými elektrony. Často se můžeme setkat v různé literatuře s pojmem plazmová frekvence, čímž je myšlena právě plazmová frekvence elektronů.



Obrázek 1: Plazmová oscilace [5]

Pokud síla, která způsobila tuto poruchu zmizí, elektrony se vrací do původní polohy. Stejně jako se závaží na pružině však nedojde za podmínek s nízkým tlumením k zastavení elektronů, pokračují dále kolem iontů, ke kterým byly původně přitahovány. Toto výsledně vede na opakovaný jev tvorby nové poruchy a coulombickému přitahování iontů a oscilujících elektronů.

Matematicky lze plazmovou frekvenci vyjádřit jako tlumené harmonické kmity:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (10)$$

Takovéto chování plazmatu je pozorovatelné pouze v časech τ delších než perioda plazmatu, tedy $\tau_p \equiv \frac{1}{\omega_p}$. Pokud je přítomná vnější síla měnící podmínky s frekvencí vyšší než plazmová frekvence, pak je také znemožněno studování plazmové frekvence.

2.4. Rozdělení plazmatu

Plazma můžeme dělit podle teploty na:

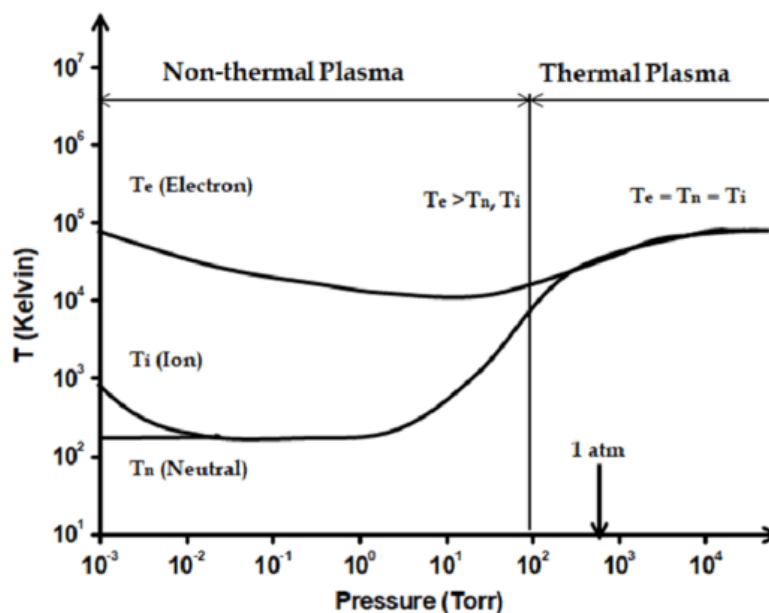
- nízkoteplotní

- stupeň ionizace je malý, obsahuje rychlé elektrony a pomalé ionty a neutrály

- vysokoteplotní

- neobsahuje neutrály, všechny částice jsou ionizovány, a všechny mají stejnou rychlost [1]

Toto rozdělení je vidět na obrázku č. 2.



Obrázek 2: Graf rozdělení plazmatu dle teploty. [6]

V této práci se věnuji nízkoteplotnímu plazmatu a jeho praktickému využití v experimentu.

Jak již bylo zmíněno výše, nízkoteplotní plazma obsahuje pouze jeden typ rychlých částic, a to jsou elektrony. Mají vysokou průměrnou hodnotu kinetické energie. Oproti elektronům jsou ostatní přítomné částice pomalé, nízkoenergetické. Teplota elektronů se často také uvádí v jednotkách energie. [1] Perioda τ_p v plazmové frekvenci nám dává ideu o délce dráhy oscilující částice. Délku této dráhy nazýváme Debyeovou délkou. Od testovacího bodového náboje nacházejícího se uvnitř plazmatu můžeme vytvořit sféru o poloměru Debyeovy délky, a tu nazýváme Debyeovou sférou. [2]

V plazmatu se může vyskytnout porucha, která vychýlí status kvazi-neutrality. Jako příklad lze uvést vložený iont. Tato porucha polarizuje své okolí, a pro vyrovnání náboje se elektrony a ionty plazmatu přeskupí, a tím poruchu odstíní. V prostoru, kde se tento efekt děje, nelze mluvit o plazmatu, a tento prostor je vymezen Debyeovou sférou o poloměru Debyeovy stínící délky. [1] Difúzní pohyby nabitých částic v plazmatu neovlivněném vnějším polem pozorujeme jako snahu o vytvoření neutrálů, nejčastěji na stěnách aparatury. Elektrony se snaží difundovat rychleji než ionty, ale elektrostatické pole tvořené nahromaděním náboje táhne ionty, a ty naopak zpomalují elektrony. Tento jev nazýváme ambipolární difúzí. [3]

Situace v těsné blízkosti stěny aparatury je velmi specifická. Dle Shottkyho teorie dochází na stěnách k rekombinaci, mnohem častější než opakovaná ionizace. Proto musí existovat zdroj ionizace, jinak by došlo k zániku plazmatu. Kvůli efektu ambipolární difúze se tedy nabitě částice pohybují směrem ke stěně, ale tam dochází k Debyeovu stínění. To zpomaluje přilétávající částice, a zpomaluje rekombinaci, tudíž zjemňuje situaci, kterou by vytvořil pouze samotný Coulombův potenciál.

$$\varphi_{(r)} = \frac{z \cdot e}{4\pi \cdot \epsilon_0 r} e^{\frac{-r}{\lambda_D}} \quad (11)$$

Takovýto potenciál $\varphi_{(r)}$ poblíž stěny se nazývá Debye-Hueckelův, kde λ_D je Debyeova stínící délka plazmatu. Říká, jak silně je nabitá částice přitahována či odpuzována stěnou. [7]

Tvorba plazmatu je velice různorodá. Můžeme použít elektrické pole, paprsky fotonů, nebo mikrovlny.

Stejnoseměrným proudem indukované plazma dává náhled na typický doutnavý výboj, ve kterém vidíme charakteristické regiony, které při takovém výboji vznikají.

Stálý proud je jedna možnost využití stejnosměrného proudu k buzení plazmatu, lze však využít i pulzů, což umožňuje pracovat s vyššími výkony, lépe kontrolovat kvalitu plazmatu a také minimalizovat tvorbu usazenin na aparatuře.

Radiofrekvenčně buzené plazma využívá střídavého proudu v rozmezí frekvence 1 - 100 MHz. Jedná se o metodu upravitelnou pro plejádu různých konfigurací, proto je hojně využívána v praxi. [1]

Při přesunu do jiných frekvencí a vlnových délek se dostaneme do oblasti mikrovln. Buzení plazmatu mikrovlnami je jedním z klíčových aspektů této práce.

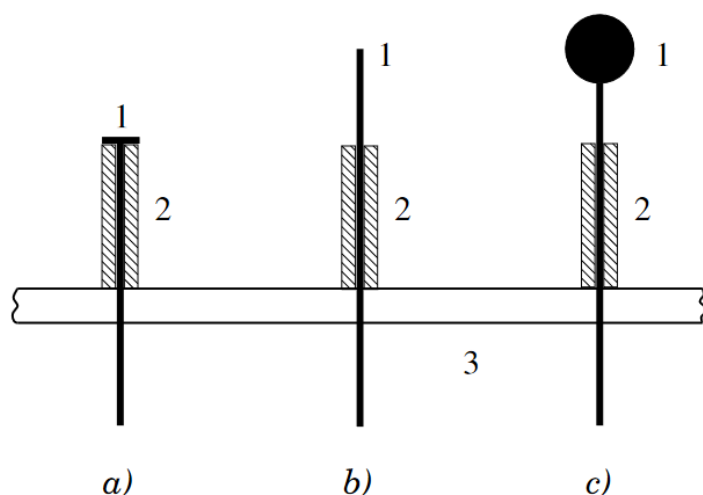
Vlnová délka 12,24 cm odpovídá velikosti aparatury určené pro ionizaci. Frekvence elektromagnetických vln se může pohybovat od 0,3 až po 300 GHz, ale nejrozšířeněji využívaná frekvence v laboratorním prostředí je 2,45 GHz. Různé plyny mají nejvyšší absorpci energie z mikrovlnného záření při rozdílných tlacích. Například pro He se pohybujeme v řádech tisíců až desetitisíců Pascalů, ale pro Ar to jsou nižší tlaky, okolo 200 Pa. [1]

3. Diagnostika plazmatu

Jedná se o soustavu metod pro určování parametrů plazmatu. Primárně je využíváno několik hlavních metod. Jsou děleny na invazivní nebo neinvazivní, tedy zda naruší plazma, či ne.

3.1. Invazivní diagnostické metody

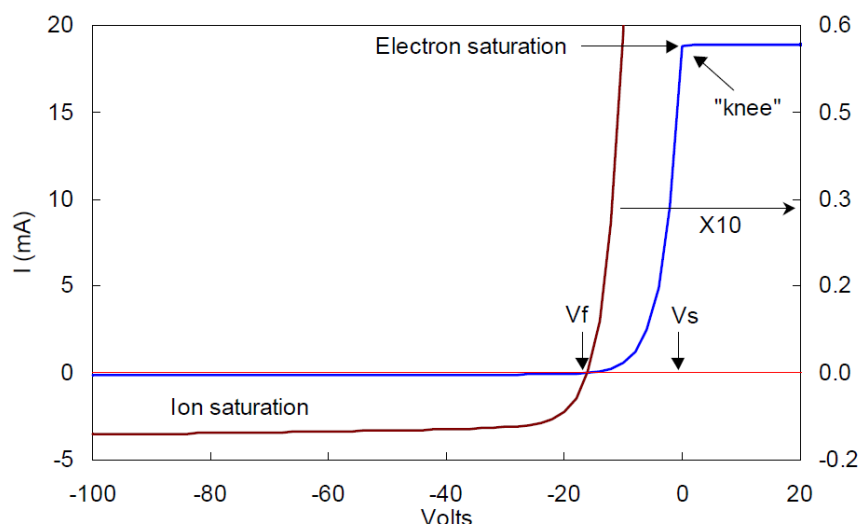
Z invazivních metod jsou nejznámější Langmuirova sonda a její modifikace, nebo další typy sond. Langmuirova sonda je nejpoužívanější převážně z důvodu jednoduchosti metody. Jedná se o elektricky vodivý kovový drát o průměru 0,1-1 mm vložený přímo do plazmatu, kde funguje jako elektroda. Konec drátu je opracován tak, aby měl speciální vlastnosti, je třeba aby nijak neovlivňoval plazma nebo aby nedošlo k poškození drátu, a tedy zničení sondy. Nejčastější typy materiálů jsou wolfram či platina, právě pro velikou odolnost vůči vysokým teplotám a nárazům rychle se pohybujících částic. Celý drát je obklopen keramickým obalem, aby byla plazmatu vystavena pouze malá koncová část drátu, zhruba 2-10 mm délky. Keramický obal by měl zůstat co nejtenčí, nejlépe méně než jeden milimetr v průměru, opět pro co nejmenší vliv na plazma. Na obrázku č. 3 lze vidět různá zakončení Langmuirovy sondy. Nejčastěji je používána válcová forma, jelikož není třeba nijak dále upravovat zakončení drátu.



Obrázek 3: Konstrukce Langmuirovy sondy: a) rovinná b) válcová c) kulová 1 – sonda, 2 – izolátor, 3 – stěna komory [8]

Langmuirova sonda měří voltampérovou charakteristiku plazmatu, jelikož funguje jako elektroda. Pro správnou funkčnost sondy je zapotřebí mít správné zapojení sondy v elektrickém obvodu. Uzavřený obvod můžeme zakončovat využitím elektrod uvnitř vakuové komory, ať by to byla anoda nebo katoda, nebo můžeme mít připravenou dvojitou sondu, tedy Langmuirovu sondu se zabudovanou referenční elektrodou.

Důležité je podotknout, že jakákoli sonda v plazmatu vytvoří poruchu, tedy se kolem ní utvoří stínící efekt o tloušťce Debyeovy délky. Proto potřebujeme rozdíl napětí v obvodu sondy, aby nabitě částice měly šanci projít skrz stínící vrstvu.



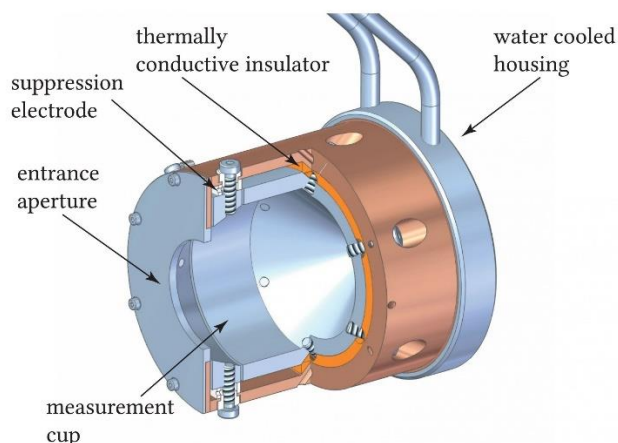
Obrázek 4: Ideální křivka voltampérové charakteristiky [9]

Správně fungující sonda zobrazí voltampérovou charakteristiku plazmatu. Graf, jenž vidíme na obrázku č. 4 nám řekne celou řadu důležitých informací ohledně zkoumaného plazmatu. Ion saturation, nasycení ionty, je region grafu, kdy aplikujeme napětí záporné vůči potenciálu plazmatu, tedy Langmuirova sonda přitahuje kladné ionty. Při zvyšování napětí dosáhneme bodu V_f , plovoucího potenciálu, kdy tok iontů a elektronů je vyrovnán, a tedy celkový proud je nulový. Od plovoucího potenciálu dále ke kladným hodnotám dopadají na povrch elektrody primárně elektrony. Nakonec V_s je potenciál, kdy v plazmatu probíhá nasycený elektronový proud. Ideální graf ukazuje, že nasycený proud elektronů se již nezvyšuje, v reálném případě je tomu však jinak. Hodnota proudu se bude nadále zvyšovat, i když jen velice pomalu, jelikož ne všechny elektrony pronikající do stínící sféry kolem sondy jsou schopny kvůli srážkám projít skrz. [8] [9]

Za zmínku stojí také další typ invazivní diagnostické metody, Faradayův hrnek (Faraday cup). Kovová součástka k zachytávání částic, a je používán k zjišťování proudu nabitých částic, nejčastěji iontů. Boční řez Faradayovým hrnkem je vidět na obrázku č. 6. Tím, že na stěně součástky ulpí určitý počet iontů, tak stěna nabude elektrického potenciálu. Při zapojení do elektrického obvodu dokážeme zjistit, kolik částic za jednotku času na stěnu hrnku dopadá. To dokážeme zjistit z jednoduché rovnice:

$$\frac{N}{t} = \frac{I}{e}, \quad (12)$$

kde N je počet dopadajících částic, t je čas trvání měření, I je proud změřený v elektrickém obvodu a e je náboj elektronu. S měnitelným napětím dokážeme zjistit voltampérovou charakteristiku plazmatu. Na obrázku č. 5 je vidět stavba Faradayova hrnku. Často je vyroben z materiálů odolávajících vysokým teplotám, ze stejných důvodů jako pro Langmuirovu sondu.



Obrázek 5: Faradayův hrnek [10]

3.2. Neinvazivní diagnostické metody

Abychom zachovali plazma tak, jak jej vytvoříme, ale zároveň chceme provést jeho diagnostiku, nabízí se široká škála diagnostických metod. Rozdělujeme je na vysokofrekvenční diagnostiku, optické metody a hmotnostní spektrometrii.

3.3. Vysokofrekvenční diagnostika

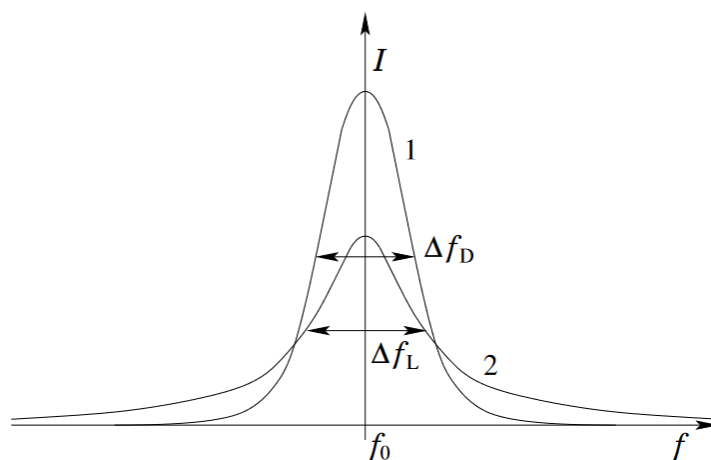
Jak název napovídá, studujeme plazma pomocí elektromagnetických vln o vysokých frekvencích. Ty pak v plazmatu vyvolávají reakci, kterou se snažíme detekovat. Sledováním kritické frekvence lze změřit plazmovou frekvenci, avšak tato metoda vyžaduje zdroj s širokým pásmem měnitelnosti frekvencí. Druhou možností je aplikace rezonátoru na komoru

s plazmatem. Rezonátor dokážeme aplikací vysokofrekvenčních elektromagnetických vln rozladit a sledovat reakci plazmatu. Jediný problém je ten, že nedokážeme touto metodou měřit koncentraci elektronů lokálně, ale pouze globálně pro celé plazma.

3.4. Optické metody

Ve své podstatě zde řešíme spektroskopii plazmatu. Buď lze uvažovat pasivní spektroskopii, tedy že sledujeme záření emitované plazmatem jako takovým, anebo aktivní, kdy provádíme buzení, podobně jako při vysokofrekvenční diagnostice, ale zde v jiných frekvencích a vlnových délkách elektromagnetického spektra.

Při pasivní optické analýze sledujeme fyzikální jevy jako Starkův efekt, kdy sledujeme rozdělování energetických hladin emitovaných fotonů vlivem elektrického pole. Tím určujeme lokální elektrické pole. Podobně jako vliv elektrického pole je zde Zeemanův jev pro pole magnetické, opět určované lokálně.



Obrázek 6: Rozšíření spektrální čáry Dopplerovým rozšířením, 1 – Gaussův profil, 2 – Lorentzův profil [8]

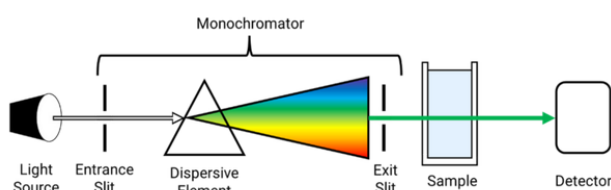
Při studiu spektrálních čar dopodrobna zjistíme, že z intenzity záření dopadajícího na detektor ve spektrometru dokážeme zjistit teplotu plazmatu. To způsobuje Dopplerův efekt, jak je naznačeno v obrázku č. 6. Dopplerovo rozšíření dle Gaussova Δf_D profilu užijeme v rovnici pro výpočet teploty:

$$\frac{\Delta f_D}{f_0} = 7,16 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M_m}}, \quad (13)$$

kde f_0 je základní hodnota frekvence a M_m je relativní atomová hmotnost plynu, ze kterého se plazma skládá. Musíme však mít na paměti, že pro tuto metodu je nutné používat velmi přesný přístroj, jelikož Dopplerovo rozšíření dosahuje pouze malých hodnot. [8]

Aktivní spektroskopie vyžaduje vnější stimul pro provedení měření. Sledováním ztrát intenzity světla procházejícího skrz plazma zjistíme absorpční spektrum. To nám řekne, jaké chemické složky jsou přítomny v plazmatu a díky tomu dokážeme určit chemické složení plazmatu, aniž bychom narušili jeho integritu. Pomocí změny vlnové délky světla ze spektroskopu můžeme ladit na jakoukoli složku přítomnou v plazmatu, a následně její vlastnosti.

Integrací optických rezonátorů a interferometrů lze určovat koncentraci elektronů v plazmatu. Toto provádíme ve vlnových délkách viditelného spektra elektromagnetického záření. To však s sebou nese jistou problematiku, ztrácíme přesnost a citlivost vysokofrekvenčních metod. S rozšířením na vlnové délky do ultrafialové a infračervené oblasti detekujeme deexcitačně emitované fotony, a tím provádíme spektroskopii plazmatu. [8] [11]



Obrázek 7: Komponenty UV-VIS spektrofotometru [12]

Jak je vidět na obrázku č. 7, pro aktivní spektroskopii v UV-VIS oblasti spektra elektromagnetického záření je zapotřebí zdroje, monochromátoru, který vyselektuje jednu vlnovou délku a detektoru. Náš vzorek je právě zkoumané plazma.

4. Mikrovlnami generované plazma

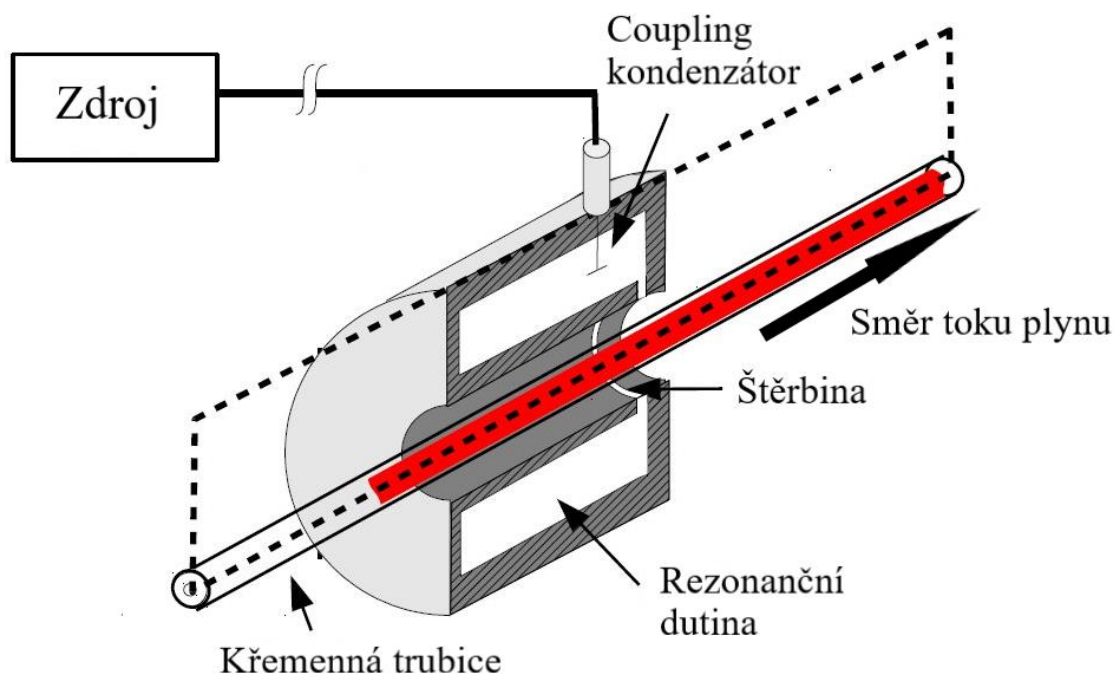
Tato práce se zaměřuje na čištění povrchů plazmatem. Na tvorbu plazmatu je na vakuovou komoru nainstalován Surfatron. Ten využívá mikrovlnné záření pro vytvoření a udržení plazmatu pomocí povrchových vln.

Pro generování plazmatu mikrovlnami obecně zahrnujeme jakékoli frekvence elektromagnetického záření nad 300 MHz, v této práci však vystupuje pouze jeden mikrovlnný zdroj, a to s frekvencí 2,45 GHz.

Interakce nabitě částice s mikrovlnným zářením způsobí oscilaci této nabitě částice. V nízkoteplotním plazmatu se specificky zaměříme na elektrony, a tedy plazmovou frekvenci elektronů za úmyslem vynucení rezonance. V momentě, kdy máme vysokoenergetické rezonující elektrony, dojde k ionizaci plynu a následně tvorbě plazmatu.

Z důvodu tvorby dvojvrstvy poblíž stěny trubice mikrovlny nedokáží projít do objemu ionizovaného plynu, proto se odráží zpět ke stěně trubice, ve které vedeme plyn určený k ionizaci. Následnými odrazy putuje elektromagnetické záření ve směru proudění plynu ve formě takzvaných povrchových vln. Fenomén rezonance, ionizace a následné neprůchodnosti pro mikrovlny se opakuje až do bodu, kdy trubice vedoucí plyn ústí do vakuové komory.

Abychom dosáhli prvotní rezonance, musí být využit rezonátor. V případě této práce se jedná o surfatron.



Obrázek 8: Boční řez surfatronem, převzato a upraveno z [13]

Jak je vidět na obrázku č. 8, celý rezonátor je postaven okolo trubice z křemenného skla, která slouží k vedení reaktivního plynu, jenž je používán pro tvorbu plazmatu. Konstrukce s dutinou, vlastní surfatron, je vyroben z kovu. Pevné tělo a dva posuvné soustředné písty tvoří rezonanční dutinu. Změnou poloh těchto pístů lze měnit tvar rezonanční dutiny tak, aby docházelo k rezonanci mikrovln uvnitř křemenné trubice s plynem. Mikrovlny jsou přivedeny od zdroje kabelem zakončeným kapacitním děličem, jinak nazývaným coupling kondenzátor nebo coupler.

Při správně nastavené velikosti rezonanční dutiny je tvořeno plazma, ústící až do prostoru vakuové komory. Tam se začne plazma rovnoměrně šířit do prostoru a tvoří takzvanou plazmovou bublinu. Tryskající plazma lze nyní zkoumat či měřit pomocí diagnostických metod, a také jej využívat k experimentům, jako je například čištění povrchu substrátu od nečistot.

Je třeba mít na paměti, že surfatron je součástka operovaná na vnější straně vakuové komory, jediná část pokračující dále skrz stěnu komory je křemenná trubice s již vytvořeným plazmatem. [14]

5. Metody analýzy povrchů

Při čištění povrchů je důležité zjistit, zda byl čistící proces opravdu úspěšný. Z toho důvodu je třeba analyzovat povrch substrátu s kontaminantem, aby mohlo dojít ke kvantitativnímu porovnání stavů před a po čištění.

K takovéto analýze povrchů se používá široká řada metod, z nichž některé stěžejní zde budou uvedeny.

5.1. Elipsometrie

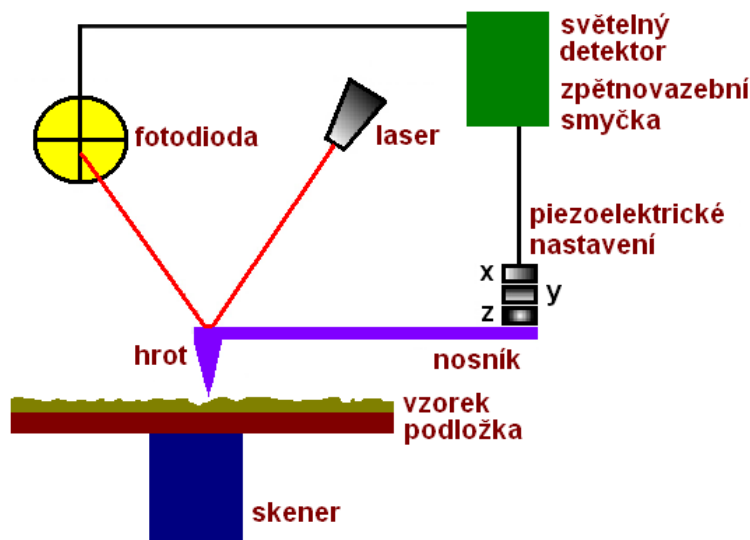
První metodou je elipsometrie. Optická metoda využívající odrazu světla od vzorku. Vlnová délka světla pro tuto metodu je nejčastěji v UV/VIS regionu, lze ale také vidět alternativní přístroje využívající infračervenou část spektra. Měříme změnu ve vlastnostech odraženého světla, specificky jeho polarizaci. Elipsometrie nalézá využití převážně u studia vzorků, které jsou ve formě velmi tenké vrstvy pokrývající substrát.

Po provedení měření máme v rukou dvě hodnoty, ψ , což je poměr amplitud, a Δ , fázový rozdíl. Z nich lze vytvořit optický model. Z něj přes studium tloušťky vrstvy nebo výpočtem optických konstant, jako jsou například absorpční koeficient nebo komplexní index lomu, dokážeme získat transmitanci a odrazivost. Podle použitého regionu vlnové délky světla je umožněno studium dalších vlastností vzorku. Za použití světla v UV/VIS rozsahu studujeme délku vazeb, teplotu či poměr chemických složek, když je vzorek víceatomární. Elipsometrie pomocí IR spektra nám řekne vodivostní vlastnosti vzorku, specificky koncentraci nosičů náboje či jejich pohyblivost.

Aby mohlo měření správně fungovat, nesmí být vzorky příliš hrubé, jinak by povrch špatně odrážel světlo, což by vedlo k velké chybovosti měření. V takových případech se používají jiné metody. [15]

5.2. AFM

Druhou metodou je AFM, neboli mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy). Zde místo světla hraje hlavní roli malý a velmi ostrý hrot.



Obrázek 9.: Schéma mikroskopu atomárních sil [16]

V závislosti na tvaru hrotu lze dosahovat různých rozlišení. Na obrázku č. 9 je vidět využití laseru a fotodiody. S jejich pomocí dokážeme sledovat pohyb hrotu, který mírně vtlačujeme do vzorku. Na hrot působí kombinace přitažlivých a odpuzivých meziatomárních sil. Jakákoli malá změna v poloze hrotu efektem těchto sil, a tedy celého cantileveru (pružné tyčinky s hrotem), je zaznamenána fotodiodou. Postupným skenováním celého povrchu získáme 3D model povrchu vzorku.

Nevýhody měření metodou AFM jsou hlavně malá plocha pokrytí a také relativně nízká rychlost měření. Fyzický kontakt hrotu se vzorkem také může způsobit deformaci povrchu vzorku a jeho nenávratné poškození.

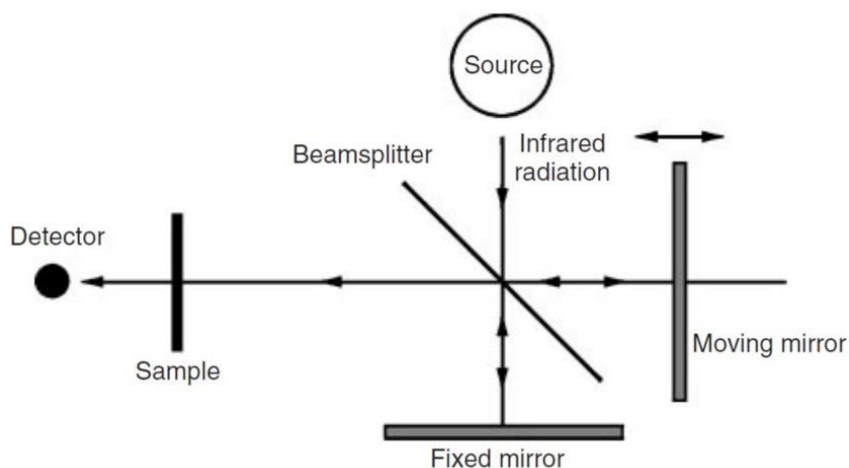
5.3. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Pro tuto práci byla zvolena metoda FTIR, Fourier Transform InfraRed spektroskopie, tedy spektroskopie využívající infračervené záření, kdy je signál ze vzorku následně

matematicky upraven pomocí Fourierovy transformace. Tím získáme absorpční či emisní spektrum vzorku. Vzorky mohou být jak pevné, kapalné, tak i plynné.

Pro tuto metodu je důležité znát, jak funguje interakce částic s infračerveným zářením, a jak tuto interakci lze následně interpretovat a měřit. V principu se jedná o absorpci. Molekula je excitována na vyšší energetickou, vibrační či rotační hladinu částí energie vlny elektromagnetického záření. Změna v intenzitě dopadajícího a procházejícího záření je změřena a vyhodnocena.

Různé vlnové délky světla excitují různé molekulární vazby, proto FTIR spektroskopy využívají širokou část infračerveného spektra. Jednotlivé atomy neabsorbují infračervené záření, jelikož nemají chemickou vazbu. Symetrické vazby také neinteragují s infračerveným zářením, nemají dipólový moment. [17] [18]



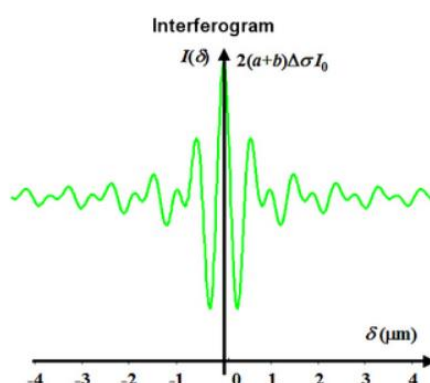
Obrázek 10: Michelsonův interferometr [19]

Pro použití různých vlnových délek je užito Michelsonova interferometru s pohyblivým zrcátkem (moving mirror), jak je vidět na obrázku č. 10. Světlo ze zdroje (source) putuje přes polopropustné zrcadlo (beamsplitter), kde se rozdělí do dvou směrů. V jednom se odrazí od pevného zrcátka (fixed mirror), a v druhém se nachází pohyblivé zrcátko (moving mirror).

Pohybem tohoto zrcátka lze docílit efektu interference s druhým světelným svazkem zpět na polopropustném zrcadle. Interferující vlna pak pokračuje až do vzorku (sample), kde se intenzita záření sníží díky absorpci některých meziatomárních vazeb. Zbývající část vlny

prochází až na detektor, kde je zaznamenán rozdíl v intenzitě oproti počátečnímu stavu, který je znám. [18]

Takto zaznamenaný signál se nazývá interferogram. Jedná se o závislost intenzity signálu na detektoru na poloze pohyblivého zrcadla.



Obrázek 11: Příklad typického interferogramu [20]

Data, jako jsou vidět na obrázku č. 11 jsou však mezikrokem k získání žádaných informací o zkoumaném vzorku. Interferogram je matematicky upraven Fourierovou transformací pomocí počítače.

Fourierova transformace jakožto operace S v tomto případě vypadá takto:

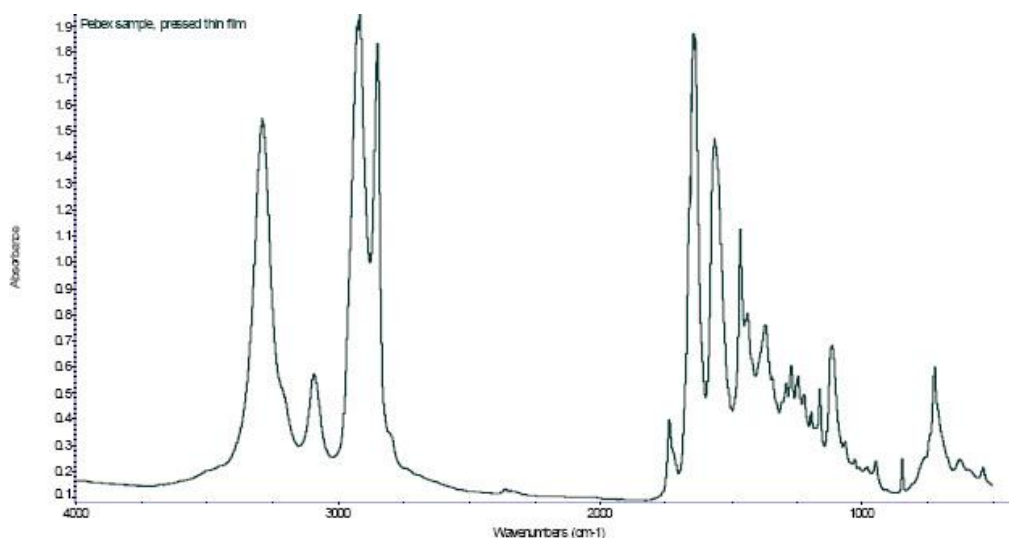
$$S(k \cdot \Delta\tilde{\nu}) = \sum I(n \cdot \Delta x) e^{\left(\frac{i2\pi nk}{N}\right)}, \quad (14)$$

kde I je intenzita, $\tilde{\nu}$ je vlnové číslo, N je počet diskretních bodů v digitálním signálu jdoucím z detektoru, n počet diskretních bodů interferogramu, k počet diskretních bodů spektra a Δx je posun pohyblivého zrcátka.

Běžně je Fourierova transformace definována pro spojitě funkce, avšak v případě digitální techniky s konečným počtem měřených hodnot lze používat pouze diskretní hodnoty.

Po transformaci hodnot je výsledkem absorpční či transmisní spektrum, tedy závislost absorbovaného elektromagnetického záření procházejícího skrz vzorek na vlnovém čísle $\tilde{\nu}$, tedy lomené hodnotě vlnové délky, protože:

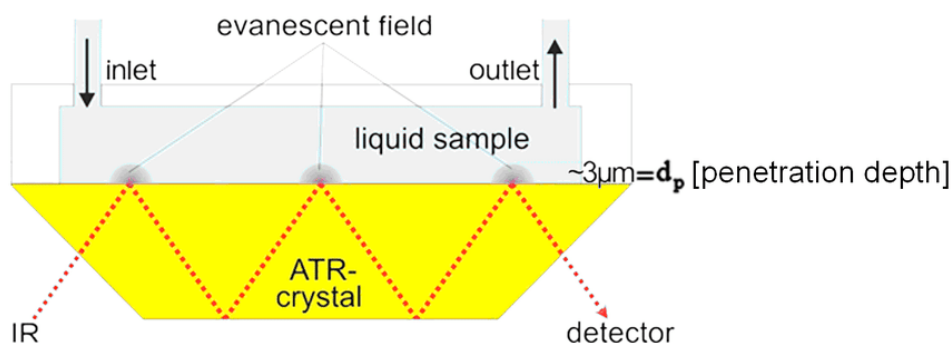
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (15)$$



Obrázek 12: Příklad typického absorpčního spektra [21]

Výsledek je třeba porovnat s původně naměřenými hodnotami absorbancí infračerveného spektra vzorku a ty odečíst. Výsledné spektrum následně může vypadat jako na obr. č. 12. Porovnáváním peaků odečtených z absorpčního spektra s tabulkovými hodnotami lze přiřadit každému peaku určitý typ vazby, tedy v jakém regionu infračerveného spektra tato vazba absorbuje fotony. Pokud zkoumáme spektrum jako celek a porovnáváme jej s již ověřenými spektry, lze velmi přesně definovat chemické složení vzorku. [18]

V této práci je pro zkoumání kapalných vzorků užito specifické formy FTIR spektroskopie, a to za pomoci ATR krystalu. Zkratka ATR znamená Attenuated Total Reflectance, tedy zeslabený úplný odraz. Tento krystal je nejčastěji vyroben z germania, křemíku, ZnSe nebo i z diamantu. Diamanty jsou ovšem méně časté kvůli vysoké pořizovací ceně. Oproti transmisní metodě je užito odrazu od zadní strany krystalu, kdy je vzorek v přímém kontaktu s povrchem krystalu.



Obrázek 13: ATR krystal se vzorkem [22]

Z obrázku č. 13 je vidět, jak lze sledovat změnu v záření procházející krystalem. Dochází k několikanásobným odrazům paprsku, a při každém kontaktu se vzorkem dojde k odrazu, avšak ten není dokonalý. Paprsek projde přibližně 3 μm do kapalného vzorku a vždy je absorbována určitá část energie z paprsku. Absorbovaná energie se šíří vzorkem formou takzvaných prchavých vln (evanescent waves). Oproti transmisním spektrům jsou ATR spektra mírně odlišná, protože delší vlnové délky snadněji pronikají hlouběji do vzorku. Po tomto kroku se vše odehrává stejně jako v běžném FTIR spektroskopu, jen je při výpočtu zohledněna kompenzace pro delší vlnové délky světla.

Hloubka průniku je dána rovnicí:

$$d_p = \frac{\frac{\lambda}{n_1}}{2\pi \sqrt{\sin^2 \Theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}, \quad (16)$$

kde $\frac{\lambda}{n_1}$ je vlnová délka infračerveného záření v krystalu, a tedy n_1 je index lomu krystalu. Θ je pak tedy úhel dopadu záření a n_2 je index lomu vzorku.

Díky nepříliš velké hloubce průrazu do objemu vzorku je tato metoda ideální i pro vzorky získatelné pouze v malých množstvích. [17]

6. Cíle práce

- Cílem této bakalářské práce je příprava a optimalizace procesu pro čištění povrchu materiálů a také jejich úpravu pomocí reaktivního plazmatu.
- Jako hlavní úkol práce je naučení se pracovat s vakuovým systémem a obsluhovat na něm nainstalovaný surfatron, tedy zdroj reaktivního plazmatu.
- Dalším cílem práce je provést a vyhodnotit diagnostiku plazmatu, ve kterém je experiment prováděn.
- Cílem práce je také měřit povrchové změny na vzorku pomocí FTIR.

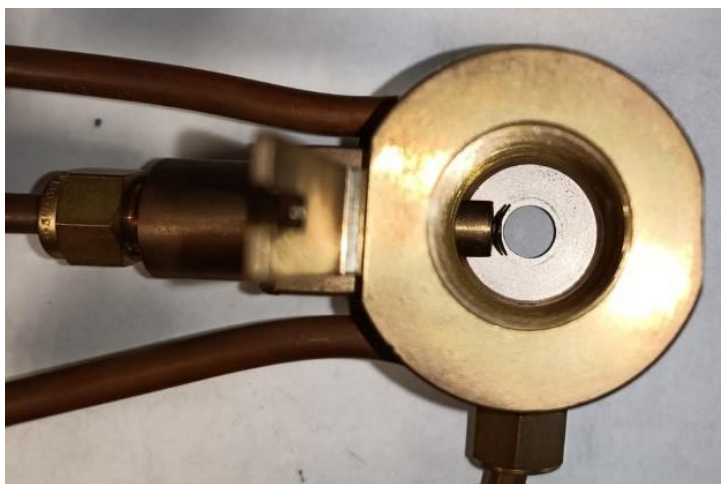
7. Popis aparatury

Experiment probíhal na vakuové komoře postavené z dílů z nerezové oceli. Objem celé komory je přibližně 200 L. Jednotlivé segmenty komory jsou spojeny CF přírubami s těsněním z měděných kroužků od firmy Kurt J. Lesker.

Vakuum je vytvářeno pomocí systému dvou vývěv. Primární scroll vývěva Edwards XDS 35i je určena pro čerpání z atmosférického tlaku až po jednotky pascalů. Následně je přepojen systém tak, aby obsahoval i sekundární vývěvu Pfeiffer Vacuum HiPace 700. Mezní tlak komory tak dosahuje přibližně $6 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Hodnoty tlaku byly kontrolovány tlakovými měrkami Pfeiffer Vacuum PKR 251 funkčními v plném rozmezí tlaků od $1 \cdot 10^3$ po $5 \cdot 10^{-9}$ hPa.

Surfatron, vyroben francouzskou firmou Sairem, má výšku vnitřní dutiny 47 mm a její průměr je 22,5 mm. Vnitřní aretační šroub má dolní přesah 14 mm. Trubice z křemenného skla je vyrobena s vnitřním průměrem 3,3 mm a vnějším 6 mm. Uprostřed této trubice je vytvořena plocha určená ke stabilizaci trubice a přiléhá na těsnění z obou stran. Náhled do vnitřního průřezu surfatronu je vidět na obrázku č. 14.



Obrázek 14: Vnitřní dutina surfatronu, pohled shora

Zdroj mikrovlnného signálu pro buzení výboje od firmy Sairem má frekvenci 2,45 GHz a maximálním výkon 300 W.

FTIR spektroskop používaný pro analýzu povrchů, byl vyroben firmou Bruker a je operován softwarem OPUS.

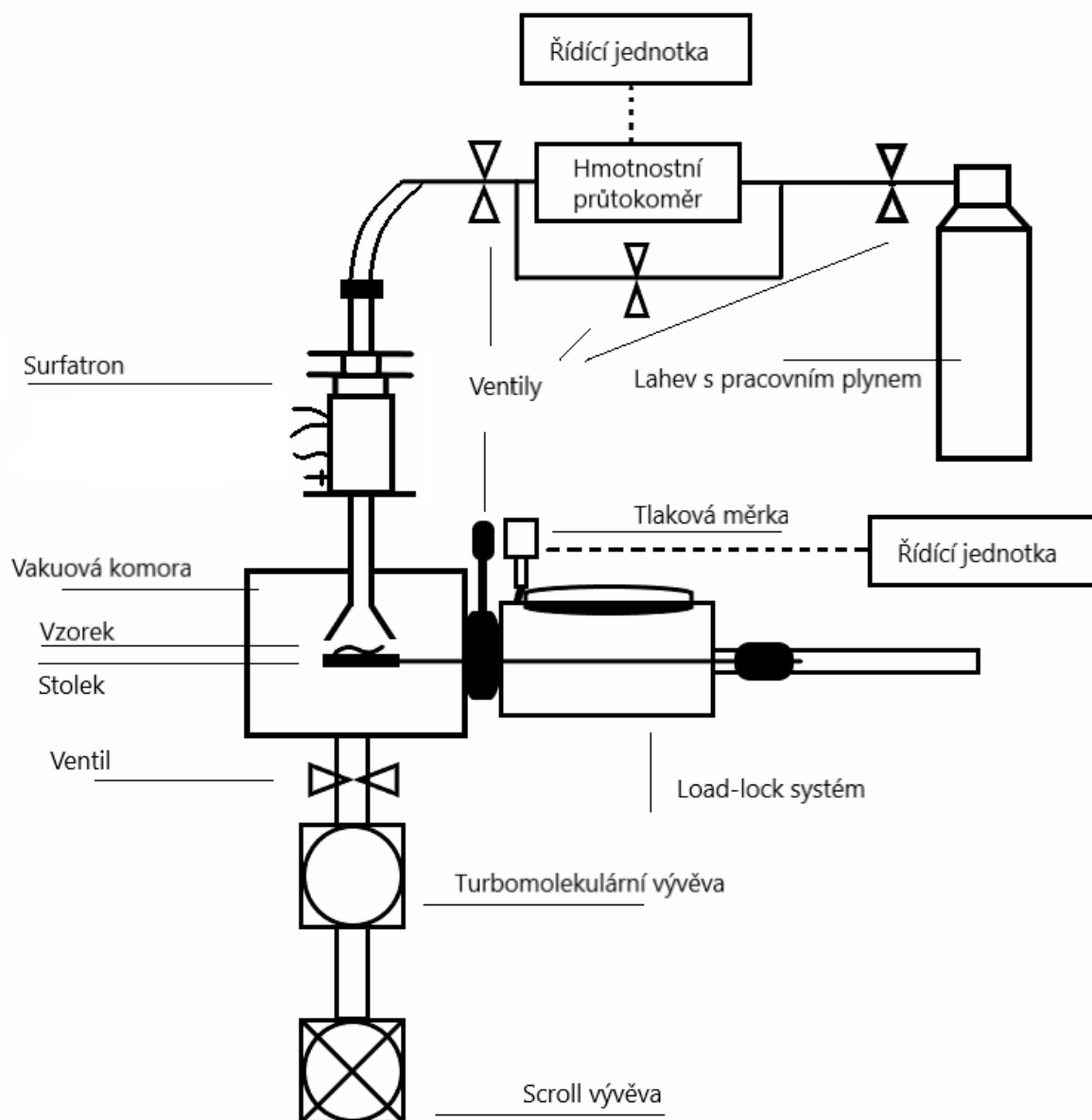
Jako finální nečistota byl vybrán olej do difúzní vývěvy Kurt J. Lesker 705BB. Přesné chemické složení je trimethyl-pentafenyltrisiloxan.

Všechny použité plyny mají čistotu 99,999% a byly dávkovány průtokoměry a řídicí jednotkou mks 647C.

Voltampérová charakteristika plazmatu byla měřena Langmuirovou sondou Impedans ALP 150.

Optické spektrum plazmatu bylo měřeno optickým spektrometrem Andor SR-500i-B1-R a ICCD senzorem Andor IStar.

Pro celou aparaturu vakuové komory a přidružených zařízení byl vytvořen nákres na obrázku č. 15.



Obrázek 15: Schéma aparatury

8. Postup experimentu

8.1. Aplikace nečistot

Jako první krok v rámci experimentu bylo třeba vyřešit, jak budou nečistoty aplikovány. Toto vedlo k několika dílčím experimentům. Důraz byl také kladen na případnou replikovatelnost podmínek experimentu.

Volba substrátu byla důležitá z důvodu užití metody FTIR pro sledování povrchových změn nečistot. Proto jakýkoli substrát vykazující problematické výsledky byl vyřazen z výběru. V tomto dílčím experimentu bylo užito dvou substrátů, křemenné destičky a hliníkové folie. Křemenná destička vykazovala nereálné hodnoty, tedy absorpční spektrum naprosto neodpovídající tabulkovému spektru křemíku, a to z důvodu průsvitnosti materiálu pro světlo v infračerveném spektru. Z toho důvodu byl zbytek experimentu prováděn s hliníkovou folií jako substrátem. Hliníková folie byla ustřižena do požadované velikosti a následně mírně ohnuta na jednom konci pro snazší manipulaci.

Druhým krokem byla tvorba systému pro aplikaci nečistot. Byl sestaven systém nakloněné roviny, kde je substrát po aplikaci špinidla umístěn na sací materiál. Jako sací materiál byla zvolena buničina jakožto nejideálnější typ k dispozici. Vzorek byl pak následně přikryt odstřížkem buničiny jen o málo větším než samotný vzorek. Malá přitlačná síla, kterou působilo válcovité závaží puštěné po nakloněné rovině, způsobila absorpci přebytečného množství špinidla. Náhled na aplikační systém je na obrázku č. 16.



Obrázek 16: Systém aplikace nečistot
(nakloněná rovina, válcové závaží, substráty, buničina, špinidlo)

Byl proveden vedlejší experiment, který měl za úkol zjistit, kdy je třeba přestat s odsáváním, aby na substrátu zůstala taková vrstva špinidla, která ani po vložení do FTIR přístroje, v tomto případě přitisknuta na ATR krystal, nebyla změněna.

Z dat tohoto vedlejšího experimentu vycházelo osminásobné odsátí. To zajistilo dostatečnou opakovatelnost vstupních vlastností vzorků pro jednotlivé experimenty. Takto připravená vrstva již byla připravena pro samotné čištění plazmatem. Jako poslední krok bylo třeba změřit vlastnosti vrstvy špinidla pomocí FTIR pro stanovení výchozích podmínek pro tento konkrétní vzorek.

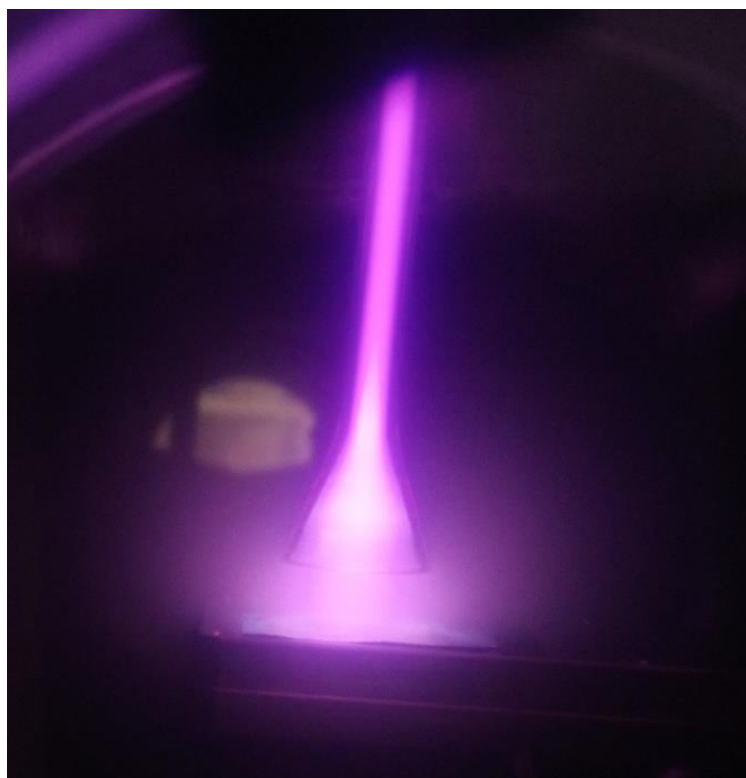
8.2. Experiment čištění reaktivním plazmatem

Jako první krok je samotná příprava aparatury, zapnutí potřebných přístrojů, přivedení pracovních plynů k vakuové komoře a případné přeladění přístrojů pro specifikaci podmínek aktuálně prováděného experimentu.

S takto připravenou aparaturou je již možné započít experiment. Připravený vzorek je vložen do prostoru vakuové komory. Pro zrychlení a zjednodušení přístupu k vakuu byl na vakuovou komoru nainstalován systém load-lock, tedy menší oddělená větev komory. V něm se nachází magneticky manipulovaná tyč, na jejímž konci je stolek. Ten slouží k umístění vzorku, a jeho následné manipulaci ve vakuu. Po upevnění vzorku na stolek, jak je vidět na obrázku č. 17, je load-lock zčerpán, aby bylo možné otevřít oddělovací ventil a tudíž vsunout vzorek pod tělo surfatronu. Vzdálenost vzorku od ústí surfatronu byla 1 cm.



Obrázek 17: Vzorek umístěný na posuvném stolku



Obrázek 18: Vzorek vystaven plazmovému výboji

Po zapálení plazmového výboje je třeba zkontrolovat, zda-li je výboj dostatečně kvalitní, v případě potřeby lze doladit pomocí aretačních šroubů na těle surfatronu. V tento moment již probíhá samotné čištění, pokud se vzorek nachází přímo uvnitř plazmatu tryskajícího z křemenné trubice. Experiment je následně proveden po požadovanou dobu, po jejímž skončení je plazmový výboj vypnut. Probíhající experiment může vypadat jako na obrázku č. 18.

V tento moment je již možné vzorek vyndat z komory, tedy posunout stolek se vzorkem zpět do prostoru load-lock systému, oddělit od hlavního těla vakuové komory a zavzdušnit.

Tento proces se opakuje pro každý vzorek, pouze podmínky jako čas čištění, výkon zdroje či složení pracovního plynu se mění dle aktuálního kroku v experimentu.

8.3. FTIR diagnostika povrchu

Vzorek již vystaven reaktivnímu plazmatu je považován za vyčištěn, je tedy třeba změřit, jaké změny ve vlastnostech špinidla se udály během čistícího procesu a případně jaké množství špinidla zůstalo.

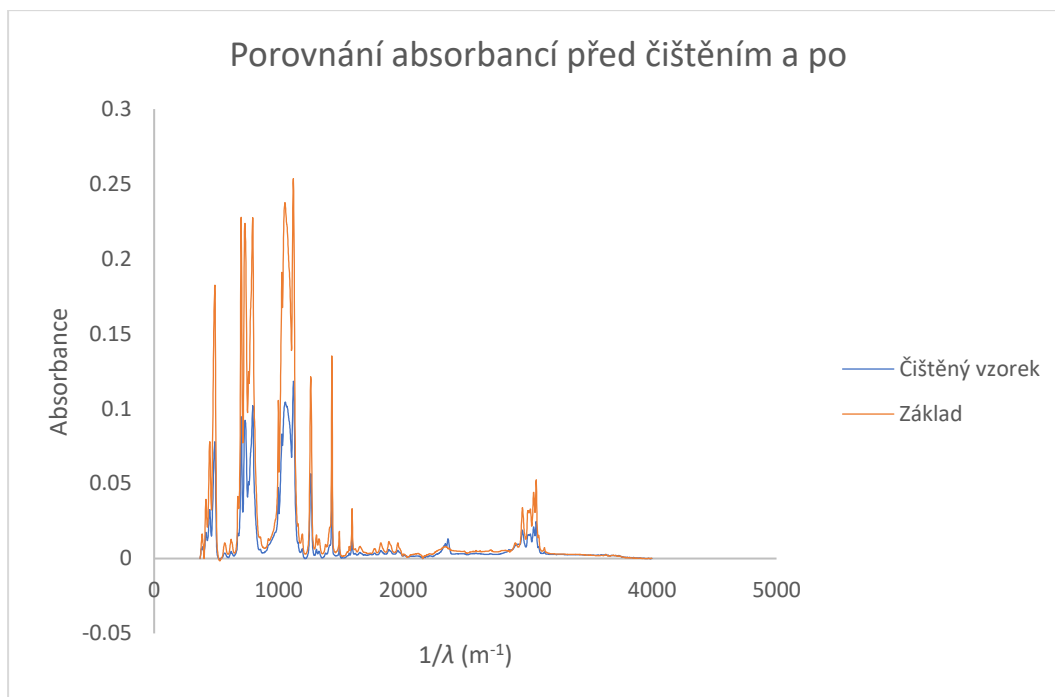
K tomu je nejdříve třeba připravit FTIR do aktivního stavu. FTIR je řízeno pomocí připojeného počítače, na kterém je přítomen ovládací software OPUS, určen k operování se spektrometrem.

V tento moment je již možné zkoumat vzorky. Ty jsou umístěny na ATR krystal a přitlačeny uchycovacím mechanismem, podobně jako na obrázku č. 19. V případě potřeby lze aretačním šroubem dopravit výšku přitlačného hrotu, ale pro tloušťku vzorků z expermientů prováděných v této práci stačí naladit výšku pouze před prvním měřením.



Obrázek 19: Vzorek ve FTIR spektroskopu

Spuštěním měření absorpčního spektra získáme graf, jako je například vidět na grafu č. 1, na hodnotách “Základ“. Následně lze porovnat hodnoty absorbance po měření s původními hodnotami před měřením načtením souboru a překrytím obou grafů.



Graf 1: Příklad výsledných absorpčních spekter vzorku

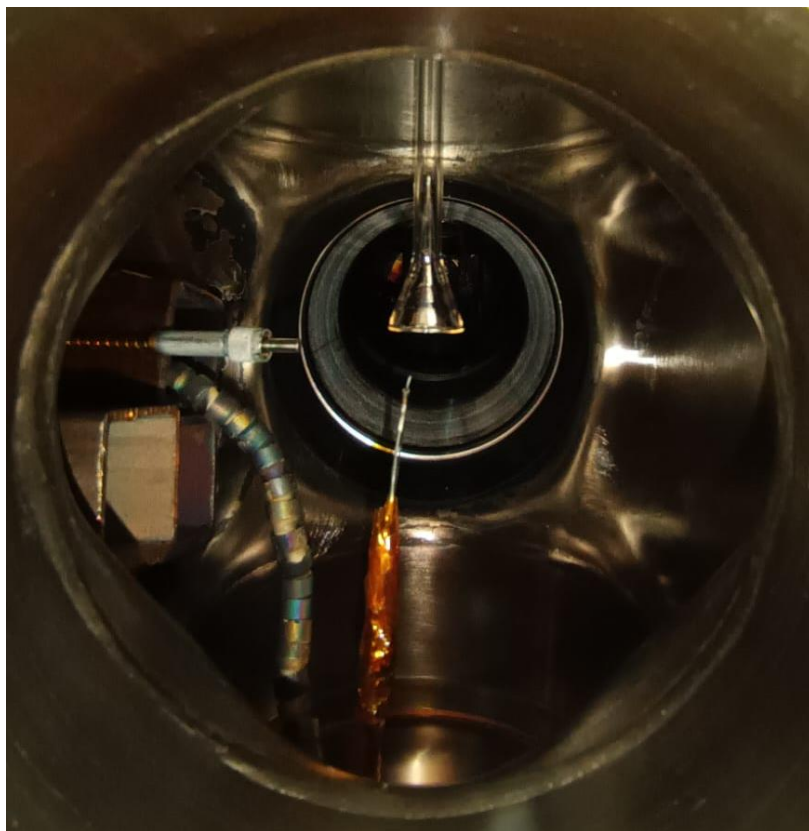
Porovnání hodnot lze provést kvalitativně, pohledem na podobnost křivek obou absorpčních spekter, kdy sledujeme, zda-li se spektrum mění jako celek, či jsou určité peaky ovlivněny separovaně. Druhá možnost je exportováním souboru s naměřenými údaji, lze tak získat exaktní číselné hodnoty pro každý bod grafu, vybrat nejvýraznější peak a ten následně sledovat, jak se mění hodnota absorbance v daném bodě.

8.4. Diagnostické metody plazmatu

Jako poslední část experimentu bylo zjistit, v jakých podmínkách čistící proces probíhá. K tomu bylo užito metod Langmuirovy sondy a optické spektroskopie. Kombinace těchto metod byla vybrána za účelem komplexní diagnostiky plazmatu.

Oba přístroje, po nainstalování do vakuové komory, byly zapnuty a k nim i příslušný software na počítači. Langmuirova sonda je po synchronizaci se softwarem plně funkční, avšak optická sonda vyžaduje další kroky. Je třeba počkat na dostatečné chlazení snímacího iCCD čipu, a také sondu správně naladit. To se provádí zkušebním změřením spektra intenzivního výboje. V tomto spektru se následně vyhledá nejvýraznější peak, při aktivním snímání je zaměřeno na tuto specifickou oblast a pomocí aretačního šroubu přítomného na těle přístroje je měněna velikost vstupní štěrby spektrometru tak, aby byl sledovaný peak stále

vysoký, avšak tenký. To zajistí, aby byla emisní spektra měřena s dostatečným rozlišením a zároveň aby nedošlo k saturaci iCCD senzoru. Takto naladěná optická sonda je již připravena na měření optických spekter zkoumaných výbojů.



Obrázek 20: Optická sonda (vlevo) a Langmuirova sonda (dole) uvnitř aparatury

Při aktivním výboji je Langmuirovou sondou proměřována voltampérová charakteristika plazmatu. Pomocí ní byly softwarem spočteny parametry plazmatu, jako například potenciál plazmatu V_p , teplota elektronů T_e a koncentrace elektronů a iontů n_e a n_i . Postup měření Langmuirovou sondou byl na základě nastavených podmínek plazmatu průběžně optimalizován pro získání parametrů s co nejmenší chybou.

Optická sonda je již schopná správně naměřit spektrum pomocí step-and-glue postupu, tedy spektrum je proměřeno po menších krocích s mírnými přesahy a softwarově navázáno v jedolitě spektrum. Toto spektrum bylo měřeno v rozmezí 365 – 950 nm.

Umístění Langmuirovy sondy i optické sondy ve vakuové komoře je vidět na obrázku č. 20.

Po exportování dat z obou diagnostických přístrojů je měření dokončeno.

9. Výsledky a diskuse

V této sekci budou prezentovány výsledky získané provedením experimentů pomocí surfatronu a diagnostických metod.

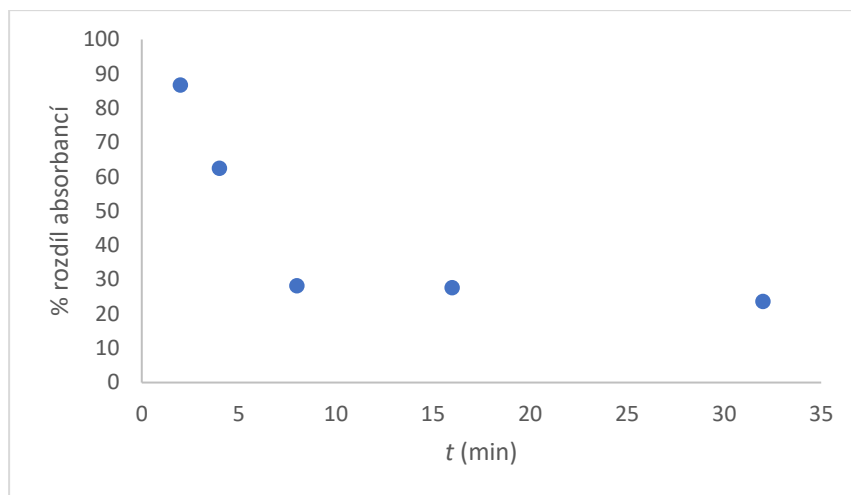
Všechny výsledky byly porovnávány pomocí rozdílu absorbancí mezi původní hodnotou vzorku před čištěním a následně po čištění. Je důležité podotknout, že procentuální tloušťka vrstvy špinidla nemusí přesně záviset na procentuálním poměru absorbance. Tato relace není součástí této práce.

V testovací fázi experimentu byly prováděny kalibrační otěry vzorků pro standardizaci vrstvy neporušitelné měřením pomocí FTIR spektroskopu. Tam vycházelo osminásobné otření, dále se již výstupní spektrum neměnilo a bylo identické pro všechny vzorky.

V hlavní části experimentu byly stanoveny standardní hodnoty času, tlaku plynu, výkonu a složení plynu, kdy každá z těchto veličin je následně měněna separovaně pro komplexní sledování závislosti kvality čistícího procesu na měnících se podmínkách. Standardní hodnoty byly voleny na základě testovacích experimentů v přípravné fázi. Jejich hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 1.

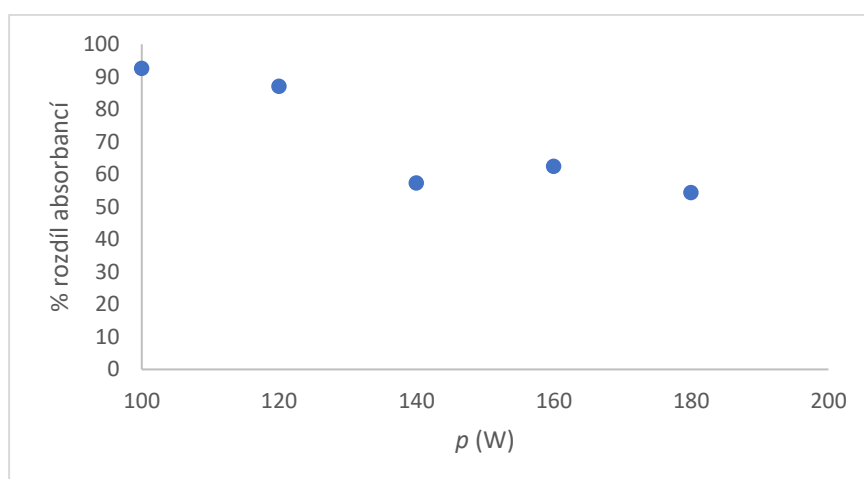
Tabulka 1: Standardizované hodnoty pro experiment

Čas t	4 min
Tlak plynu P	5 Pa
Výkon p	160 W
Složení plynu	150 sccm Ar



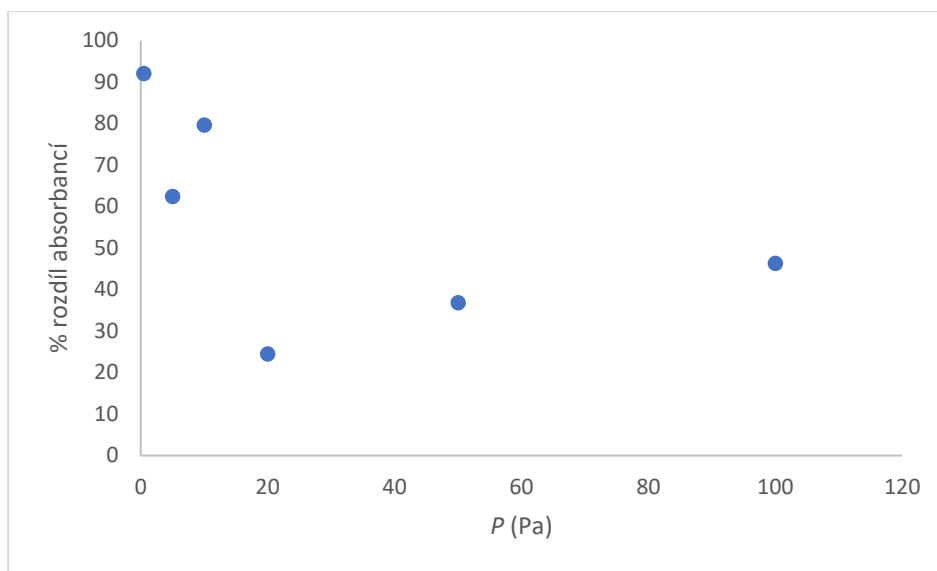
Graf 3: Závislost rozdílu absorbancí na čase

Jako první část experimentu bylo sledování závislosti efektivity čistícího procesu na délce vystavení vzorku plazmovému výboji. Z toho vycházela exponenciální závislost, jak je vidět na grafu č. 3. Lze předpokládat, že při velmi dlouhém čase by nezbylo špinidlo žádné, avšak to by mohlo být označeno jako neefektivní. Avšak jak ukázaly prvotní experimenty, efektivita čistícího procesu může být výrazně zvýšena přiblížením substrátu k ústí křemenné trubice, kde lze očekávat vyšší hustotu plazmatu.



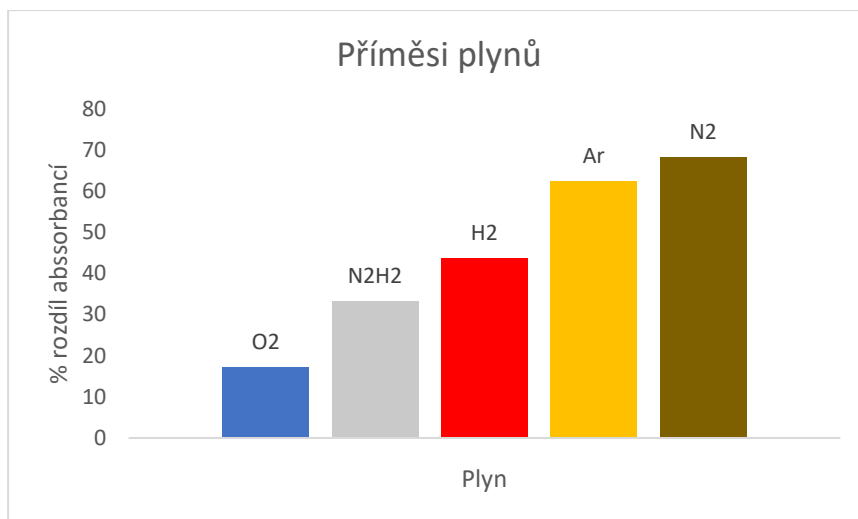
Graf 4: Závislost rozdílu absorbancí na výkonu

Druhá sledovaná veličina byl výkon, s výsledky zaznamenanými v grafu č. 4. Zde lineární závislost přímo odpovídá zvýšení dodávaného výkonu, stupni ionizace v pracovním plynu, tedy silnějšímu plazmovému výboji. Vyšších výkonů nebylo možné dosáhnout z několika důvodů: vysoká teplota, která by mohla ohrozit integritu křemenné trubice a nestabilní výboj nevhodný pro čistící proces.



Graf 5: Závislost rozdílu absorbancí na tlaku

V grafu č. 5 lze vidět nejdříve pokles procentuálního zbytku špinidla na substrátu až k hodnotě 20 Pa. Od tohoto bodu je již opět nárůst, tedy absorbance se zvyšuje a proporcionálně k tomu se snižuje kvalita čištění.



Graf 6: Závislost rozdílu absorbancí na složení pracovního plynu

V případě poslední závislosti bylo zvoleno variabilní složení pracovního plynu. Všechna měření byla provedena pouze jako příměs tak, aby byl zachován průtok 150 sccm plynu. Příměs byla vždy v poměru 145 sccm Ar a 5 sccm jiného plynu. Při vyšších průtocích příměsi docházelo k rapidnímu zhoršení výboje či naprostému vypnutí. I malá změna složení pracovního plynu však měla za následek razantní změny na výsledky čištění, jak je vidět v grafu č. 6. Kyslík se ukázal jako nejideálnější při pouhých 17% absorpance oproti hodnotě naměřené před započítáním čistícího procesu. Naopak dusík snižoval kvalitu výboje a zhoršoval ionizaci natolik, že výsledná hodnota čištění byla ještě méně kvalitní než v čistém argonu.

Pro lepší pochopení dějů uvnitř plazmového výboje a jejich vlivu na efektivitu čištění byla provedena diagnostika plazmatu, a to Langmuirovou sondou a optickou emisní spektroskopií. Z důvodu změny geometrie aparatury musely být změněny podmínky na nižší výkon a tlak, zde 80 – 120 W a 0,5 – 2 Pa. V těchto mezích však bylo možné provozovat výboj obdobné kvality a získat tak nápovědu, jak určit efekt jednotlivých parametrů plazmatu.

V rámci Argonu byla provedena měření pro sledování změn fyzikálních konstant v závislosti na tlaku a výkonu zdroje dle nově stanovených limit. Tyto konstanty byly čteny z voltampérové charakteristiky plazmatu a její druhé derivace, jak je popsáno v kapitole 3.1..

Porovnání výsledků vlastností plazmatu pro separované změny výkonu, tlaku a složení plynů jsou uvedeny v tabulkách č. 2, 3 a 4..

Tabulka 2: Hodnoty vlastností plazmatu pro Ar, 1 Pa, variabilní výkon

	80 W	100 W	120 W
Plazmový potenciál V_p (V)	16.2704	15.7576	15.7176
Plovoucí potenciál V_f (V)	-16.5821	-35.6238	-33.1521
Teplota elektronů kT_e (eV)	8.34628	14.2023	14.1511
Hustota elektronového proudu J_e (A/m ²)	2921.14	3194.35	2987.78
Hustota elektronů n_e (1/m ³)	$3.80 \cdot 10^{16}$	$3.18 \cdot 10^{16}$	$2.98 \cdot 10^{16}$
Hustota iontů n_i (1/m ³)	$5.99 \cdot 10^{16}$	$4.74 \cdot 10^{16}$	$5.12 \cdot 10^{16}$

Tabulka 3: Hodnoty vlastností plazmatu pro Ar, 100 W, variabilní tlak

	0,5 Pa	1 Pa	2 Pa
Plazmový potenciál V_p (V)	17.7153	15.7576	14.5948
Plovoucí potenciál V_f (V)	-35.1025	-35.6238	-18.0567
Teplota elektronů kT_e (eV)	13.4627	14.2023	8.83545
Hustota elektronového proudu J_e (A/m ²)	3475.48	3194.35	2403.25
Hustota elektronů n_e (1/m ³)	$3.56 \cdot 10^{16}$	$3.18 \cdot 10^{16}$	$3.04 \cdot 10^{16}$
Hustota iontů n_i (1/m ³)	$4.34 \cdot 10^{16}$	$4.74 \cdot 10^{16}$	$5.43 \cdot 10^{16}$

Tabulka 4: Hodnoty vlastností plazmatu pro různé plyny při 100 W, 1 Pa,
145 sccm Ar + 5 sccm plynu

	O ₂	N ₂ H ₂	H ₂	Ar	N ₂
Plazmový potenciál V_p (V)	16.5538	14.5419	16.4337	15.7576	10.0115
Plovoucí potenciál V_f (V)	4.53317	5.00874	6.13775	-35.6238	-62.4253
Teplota elektronů kT_e (eV)	3.16244	2.68104	2.9167	14.2023	3.45723
Hustota elektronového proudu J_e (A/m ²)	224.479	503.992	432.532	3194.35	18.8548
Hustota elektronů n_e (1/m ³)	$4.74 \cdot 10^{15}$	$1.16 \cdot 10^{16}$	$9.51 \cdot 10^{15}$	$3.18 \cdot 10^{16}$	$3.86 \cdot 10^{14}$
Hustota iontů n_i (1/m ³)	$1.05 \cdot 10^{16}$	$2.11 \cdot 10^{16}$	$1.49 \cdot 10^{16}$	$4.74 \cdot 10^{16}$	$2.59 \cdot 10^{14}$

Z hodnot výkonu v tabulce č. 2 je nejvíce patrná změna teploty elektronů, která je úměrná výkonu. Také ale s růstem výkonu dochází k poklesu n_e . Srovnáním s grafem č. 4 lze vyvodit předpoklad, že za zvýšenou efektivitou čistícího procesu s rostoucím dodávaným výkonem je právě zvýšená energie elektronů dopadajících na povrch vzorku. Tyto elektrony mohou vést k rozkladným reakcím nečistot na povrchu substrátu. Menší výkon produkuje menší kT_e a tedy hůře čistí substrát od nečistot.

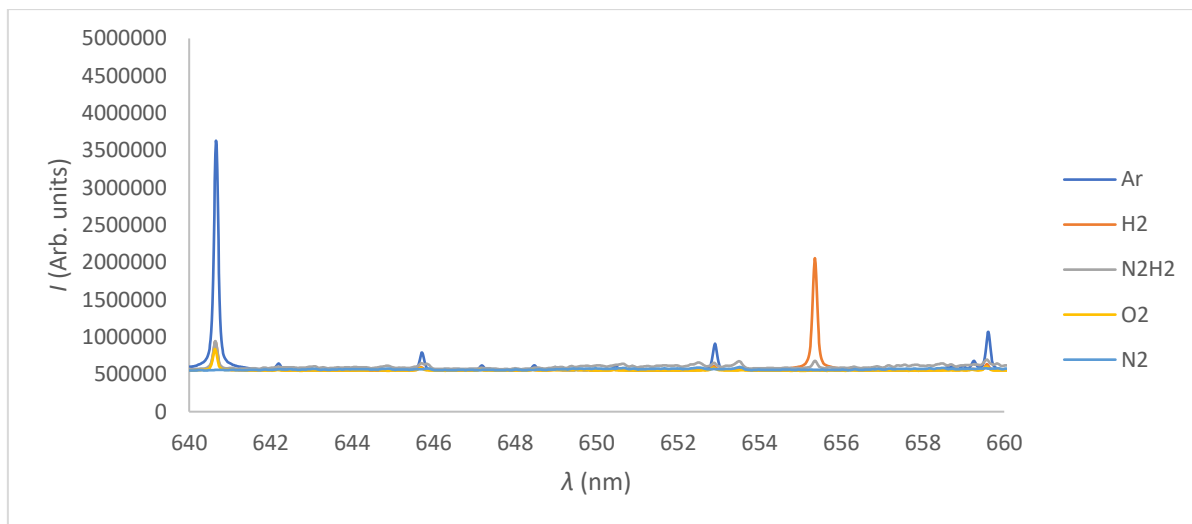
Hodnoty parametrů plazmatu pro variabilní tlak jsou uvedeny v tabulce č. 3. Také ukazují význam iontů pro čistící proces. Zatímco teplota a hustota elektronů s rostoucím tlakem spíše klesají, hustota iontů roste. Jak bylo uvedeno v grafu č. 5, je vidět razantní pokles procentuálních reziduí nečistot na povrchu substrátu s rostoucím tlakem až k hodnotě 20 Pa, kde je následně trend obrácen v mírný nárůst. Předpokládaný důvod je ten, že při velmi nízkých tlacích je v plazmatu příliš nízká koncentrace iontů urychlovaných směrem k povrchu vzorku, a tedy nedochází k tak efektivnímu odprašování nečistot. Naproti tomu při příliš vysokých tlacích je sice vyšší koncentrace iontů, ale také dochází k častějším srážkám neutrálních i nabitých částic, což vede ke ztrátě energie iontů i elektronů dopadajících na vzorek, a tedy nedokáží dostatečně efektivně narušovat vrstvu nanesené nečistoty. To odpovídá výsledkům v grafu č. 5 i výsledkům diagnostiky plazmatu uvedeným v tabulce č. 3.

Zajímavé výsledky představuje tabulka č. 4, kde je vidět vliv reaktivních příměsí na parametry plazmatu. Ve všech případech došlo k výraznému poklesu hodnot teploty elektronů i hustoty elektronů a iontů oproti čistému argonovému výboji. Přesto ve třech případech, příměs O_2 , N_2H_2 a H_2 , byla vykázána výrazně vyšší efektivita čištění oproti čistému argonu, viz. graf č. 6. To nasvědčuje výrazně odlišnému mechanismu čištění. Zatímco při použití čistého argonu je čištění založeno na odprašování nečistot argonovými ionty a rozkladnými reakcemi vyvolanými dopadem elektronů s vysokou energií, v případě příměsí je třeba zahrnout i vliv vznikajících vysoce reaktivních radikálů, které chemicky reagují s nečistotou nanesenou na povrch substrátu, přičemž produkty těchto reakcí jsou odvedeny čerpacím systémem vakuové komory. Zároveň vznik těchto radikálů způsobuje pokles energie a hustoty nabitých částic v plazmatu, protože část energie dodávané do výboje je spotřebována na disociaci a ionizaci molekul příměsí.

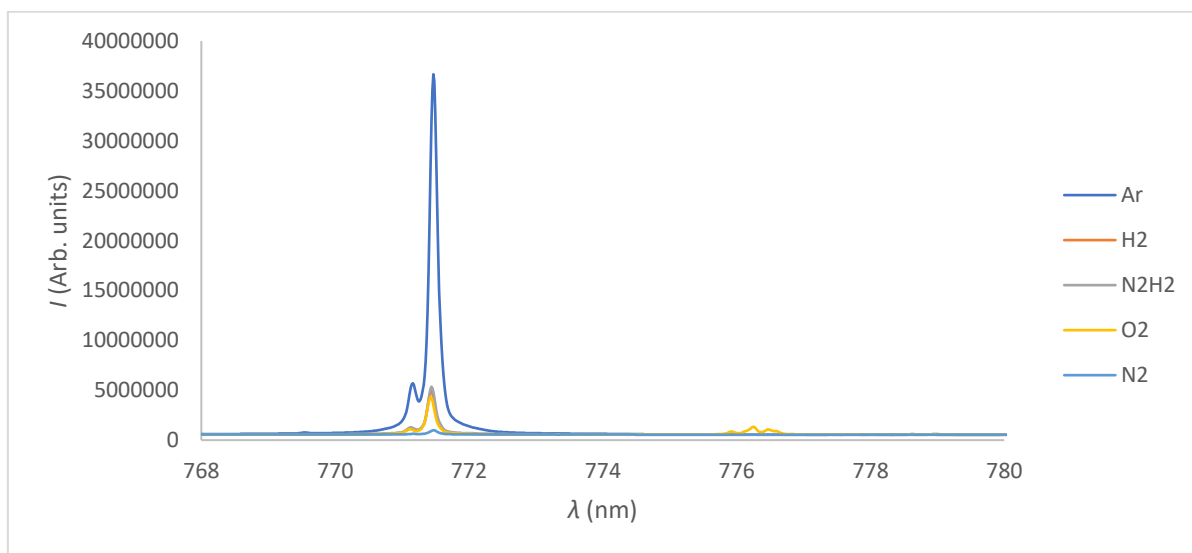
Grafy č. 7 a 8 obsahují zvětšené sekce optického spektra všech plazmových výbojů s různým složením plynů. Tyto dvě sekce jsou jediná místa, kde nejsou peaky shodné ve tvaru, až na intenzitu. Graf č. 7 ukazuje samostatný peak pro vodík o vlnové délce 655 nm. Dle

databáze atomárních spekter [23] se s největší pravděpodobností jedná o jednu ionizovaný vodík. Podobně v grafu č. 8 lze vidět peak pro jednu ionizovaný vodík, a to o vlnové délce 776 nm.

Zbývající křivka optického spektra je pro všechny plyny shodná, jen intenzity jsou pro všechny příměsi nižší. Žádný peak se oproti ostatním disproportionálně nemění, až na oba výše uvedené.



Graf 7: Přiblížení optického spektra plynů na 640 – 660 nm



Graf 8: Přiblížení optického spektra plynů na 768 – 780 nm

10. Závěr

Díky této práci jsem byl uveden do světa experimentální fyziky. Pochopil jsem na jakých fyzikálních principech funguje plazma. Naučil jsem se operovat s vakuovým systémem, pochopil principy tvorby plazmatu pomocí mikrovln, obsluhoval FTIR spektroskop a prováděl komplexní diagnostiku plazmatu. Takto získaná data jsem se naučil porovnávat a vyhodnocovat pomocí integrovaných programů a tabulkových hodnot.

Ladění a optimalizace funkčního výboje ze surfatronu se s cvikem stávala rychlejší a přesnější. Data, která jsem získal, jsou dobrým krokem k případnému používání surfatronu a mikrovlnami generovaného plazmatu jakožto čistícího principu substrátů nejen v laboratoři, ale i v průmyslu, což bylo také cílem této práce.

Výsledky odhalily zkvalitnění čistícího procesu zvyšováním výkonu, prodlužováním doby čištění a nastavením specifické limitní hodnoty tlaku. Příměsi plynů mají také velký vliv na čistící proces, avšak chemické procesy vlivem příměsí mění podstatu procesu čištění plazmatem, kde tyto efekty byly odhaleny provedením diagnostiky plazmatu Langmuirovou sondou a optickou spektroskopií.

Jako další možné pokračování experimentu bych uvedl změnu vzdálenosti konce křemenné trubice od vzorku, užití jiných substrátů a špinidel, či rozdílnou variaci diagnostických metod.

Všechny vytyčené cíle práce jsem splnil.

Dle mého názoru je ještě velmi mnoho dalších možností, jak tento projekt obohatit, avšak dokonalé porozumění a prozkoumání všech permutací zapojení, složení plynů či diagnostických metod by mohlo trvat roky či dekády.

11. Zdroje:

- [1] R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt a K. H. Schoenbach, Low Temperature Plasmas: Fundamentals, Technologies and Techniques, 2 editor, Greifswald: Institut für Physik, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Felix-Hausdorff-Str. 6, 2008.
- [2] R. Fitzpatrick, Plasma Physics, Austin: The University of Texas at Austin, 2014.
- [3] P. M. Bellan, Fundamentals of Plasma Physics, California Institute of Technology, 2012.
- [4] F. F. Chen, Úvod do fyziky plazmatu, 3 editor, Praha: Academia, 1984.
- [5] „Plasma Oscillation,“ [Online]. Available: <https://zhuanlan.zhihu.com/p/412092110>. [Přístup získán 4. 4. 2023].
- [6] K. C. Sabat, Physics and Chemistry of Solid State Direct Reduction of Iron Ore by Hydrogen Plasma, 2021.
- [7] J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider a H. E. Wagner, Nonthermal Plasma Chemistry and Physics, 2013.
- [8] V. MARTIŠOVITŠ, Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium, Bratislava: UK, 2006.
- [9] F. F. Chen, Lecture Notes on Langmuir Probe Diagnostics, Los Angeles: Electrical Engineering Department University of California, 2003.
- [10] „Faraday Cup,“ [Online]. Available: <https://www.dreebit-ibt.com/shop/high-current-faraday-cup.html>. [Přístup získán 4. 4. 2023].
- [11] I. H. Hutchinson, Principles of Plasma Diagnostics, 2 editor, Cambridge University Press, 2005.
- [12] „UV-Vis Spectrometer,“ [Online]. Available: <https://jascoinc.com/learning-center/theory/spectroscopy/uv-vis-spectroscopy/instrumentation/>. [Přístup získán 4. 4. 2023].
- [13] „Surfatron - boční řez,“ [Online]. Available: <https://plasimo.phys.tue.nl/applications/microwave/surfatron.php>. [Přístup získán 4. 4. 2023].
- [14] M. Moisan a J. Pelletier, Microwave Excited Plasmas, Elsevier Science, 1992.
- [15] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications, John Wiley and Sons Inc, 2007.
- [16] „Mikroskopie atomárních sil,“ [Online]. Available: <https://docplayer.cz/15282900-Uvod-mikroskopie-opticka-elektronova-skenujici-sondou-mikroskopie-je-metod->

- ktorej-dovoluje-sledovat-male-objekty-a-detaile-jejich-povrchu.html#. [Přístup získán 4. 4. 2023].
- [17] S. A. e. a. Khan, „Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterisation,“ v *Handbook of Materials Characterisation*, Springer, 2018, pp. 317-334.
- [18] Bruker Optik GmbH, OPUS 8.0.19 Bruker IR Introduction, Ettlingen: Bruker Optik GmbH.
- [19] „Michelsonův interferometr,“ [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Optical-diagram-of-a-Michelson-interferometer-in-FTIR-Reprinted-with-permission-from-1_fig3_332411127. [Přístup získán 4. 4. 2023].
- [20] „Interferogram,“ [Online]. Available: http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M02_C04/co/Contenu_11.html. [Přístup získán 4. 4. 2023].
- [21] „Ukázkové FTIR spektrum,“ [Online]. Available: <https://knowledge.ulprospector.com/1411/pe-ftir-analysis/>. [Přístup získán 4. 4. 2023].
- [22] Y. Adiguzel, ATR-FTIR spectroscopy of membrane-bound Ras protein, Researchgate, 2008.
- [23] „NIST databáze atomových spektrálních čar,“ [Online]. Available: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html. [Přístup získán 4. 4. 2023].
- [24] „Nízkoteplotní plazma,“ [Online]. Available: https://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_42_pla.php. [Přístup získán 4. 4. 2023].