

Hybridfilmer basert på N-hetrocykliske forbindelser

Ina Aune Grosås



Masteroppgave ved Kjemisk institutt og Fysisk institutt

60 studiepoeng

UNIVERSITETET I OSLO

Mai 2016

© Ina Aune Grosås – Kjemisk institutt og Fysisk institutt, Det matematisk-
naturvitenskapelige fakultet, Universitetet i Oslo

2016

Hybridfilmer baser på N-hetrocykliske forbindelser

Ina Aune Grosås

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Forord

Arbeidet med denne masteroppgaven er utført ved forskningsgruppen Nanostrukturer og funksjonelle materialer (NAFUMA) på kjemisk institutt, Universitetet i Oslo. Oppgaven er en del av arbeidet for Master of Science ved studieprogrammet Materialer, Energi og Nanoteknologi, påbegynt august 2014, og avsluttet juni 2016.

Jeg er så takknemlig for all hjelp jeg har fått av de fantastiske menneskene på NAFUMA og tynnfilmgruppa i disse to årene. Først og fremst takk til min veileder, Ola Nilsen, for å ha gitt meg muligheten til å jobbe med denne oppgaven. Du har alltid hatt døren åpen for både store og små spørsmål, og ditt store engasjement for fagfeltet har vært veldig smittende om motiverende.

En stor takk går til Øystein Slagtern Fjellvåg, Amund Ruud, Kristian Weibye, Jon Einar Bratvold, Henrik Hovde Sønsteby og Kristian Blindheim Lausund, som har hjulpet med eksperimentelt arbeid og tålmodig svart på alle spørsmål jeg har kommet med. En hyggeligere gjeng å henge med skal man lete lenge etter. Takk til Ketil Støren og Elina Melteig for gode samtaler og hyggelige dager på kontoret, og alle medstudenter, MENAmasters, som har bidratt til et fantastisk studiemiljø, både faglig og sosialt. En spesiell takk går til jobbkona mi, Ingvild Wiik, for alle de lange dagene og kveldene vi har hatt sammen, både på og utenfor Blindern.

Familie og venner må takkes for all støtte under utdannelsen min, og ikke minst for å ha gitt meg et liv ved siden av academia. Hjertelig takk til alle som har bidratt til korrekturlesing.

Den største takken går til min samboer, kommende ektemann og beste venn, Jørgen Eikjeland. Takk for at du alltid er der for meg.

Ina Aune Grosås

Sammendrag

Formålet med denne oppgaven har vært å utforske og fremstille nye hybridmaterialer i form av tynne filmer. Hybridmaterialer kombinerer de mekanisk sterke egenskapene til uorganiske materialer med de duktile egenskapene til organiske materialer. Samtidig er deres egenskaper mer enn summen av bidragene til de individuelle delene. Egenskapene kan justeres ved å variere forholdet mellom de organiske og uorganiske komponentene, noe som åpner for en rekke ulike applikasjoner. Fremstillingen av materialene ble gjort ved atom-/molekylsavsavsetning (ALD/MLD). Teknikken er basert på selvbegrensende reaksjoner mellom en fast overflate og forløpere i gassfase, hvilket gjør det mulig å kontrollere tykkelsen av det avsatte materialet på et atomært/molekylært nivå.

2D hybridmaterialer er en forholdsvis ny materialklasse som gir store muligheter for å skape nye materialer. Denne masteroppgaven er utført med et ønske om å utvide fagfeltet ytterligere. Det er blant annet fremstilt binære tynne filmer av de organiske forbindelsene melamin (ME) og cyanursyre (CA) i kombinasjon med de metallorganiske forløperne dietylsink (DEZ) og trimetylaluminium (TMA). Vekstraten har vist seg temperaturavhengig, hvor økt avsetningstemperatur har gitt lavere vekstrate. Et unntak ble observert for systemet basert på DEZ og ME, hvor vekstraten viste seg uavhengig av avsetningstemperatur. Gjennom kvartskrystallmikrovekt (QCM) er det bekreftet selvbegrensende vekst for samtlige systemer.

Materialene som er avsatt i dette arbeidet har vist ulik stabilitet i luft og i kontakt med vann, avhengig av den metallorganiske forløperen som ble benyttet. Generelt viste filmene avsatt med TMA å være reaktive i luft, uavhengig av den funksjonelle gruppen til den organiske forløperen, mens filmene basert på DEZ har vist seg stabile. Det ble også forsøkt å fremstille tynne filmer av melamincyanurat, en forbindelse basert på hydrogenbindinger, ved kombinasjon av ME og CA. Det har imidlertid ikke lyktes med avsetning av dette materialet.

De elektriske egenskapene til de binære hybridmaterialene ble undersøkt, og samtlige materialer viste seg å være isolatorer. Det ble også forsøkt å introdusere ulike mengder av hybridsystemene basert på DEZ i ZnO. De elektriske egenskapene til materialene ble undersøkt ved 4-punktsmålinger, hvor det viste seg at introduksjon av små mengder hybridmateriale gav økt ledningsevne sammenlignet med ren ZnO. Videre er det vist vellykkede avsetninger av ternære hybridsystemer, der de to organiske forløperne er kombinert med TMA eller DEZ.

Forkortelser

ALD	-	Atomlagsdeponering (engelsk, <i>Atomic Layer Deposition</i>)
CA	-	Cyanursyre (engelsk, <i>Cyanuric Acid</i>)
DEZ	-	Dietylsink
EDX	-	Engelsk, Energy Despersive X-ray
FT-IR	-	Fourier transform infrarød spektroskopi
GIXRD	-	Gracing incident X-ray diffraction
HIM	-	Heliumion Mikroskopi
IR	-	Infrarød stråling
I-V	-	Strøm-spenning
ME	-	Melamin
Mel-Cyn	-	Melamincyanurat
MLD	-	Molekylærlagsdeponering
MOF	-	Metall-organiske rammeverk (engelsk, <i>Metal Organic Frameworks</i>)
QCM	-	Kvartskrystall mikrobalanse (engelsk, <i>Quartz Crystal Microbalance</i>)
SEM	-	Sveipelektronmikroskop (engelsk, <i>Scanning Electron Microscope</i>)
TGA	-	Termogravimetrisk analyse
TMA	-	Trimetylaluminium
TOF-ERDA	-	Engelsk, Time-Of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis
UV-VIS	-	Ultrafiolett- og synlig-lys-spektroskopi (engelsk, <i>ultraviolet-visible spectroscopy</i>)
v.e.	-	Vilkårlig enhet
VPS	-	Vekst per syklus

XPS	-	Røntgen-fotoelektronmikroskopi (engelsk, <i>X-ray Photoelectron Spectrometry</i>)
XRD	-	Røntgendiffraksjon (engelsk, <i>X-ray diffraction</i>)
XRR	-	Røntgenreflektometri (engelsk, <i>X-Ray reflectometry</i>)

Skrivekonvensjoner

De ulike systemene som avsettes i denne oppgaven navngis etter forløperne som inngår i filmene. For de binære systemene vil følgende benyttes:

TMA/ME	-	Fremstilles av trimetylaluminium og melamin
DEZ/ME	-	Fremstilles av dietylsink og melamin
TMA/CA	-	Fremstilles av trimetylaluminium og cyanursyre
DEZ/CA	-	Fremstilles av dietylsink og cyanursyre

Generelt i teksten vil det benyttes forkortelser for de aktuelle hybridsystemene og forløperne. I figurer og tabeller vil forkortelser benyttes i for hybridsystemene, mens forløperne i sin rene form vil betegnes med sine respektive navn. I grafer hvor det er benyttet vilkårlig enhet vil betegnelsen v.e. brukes.

Innholdsfortegnelse

Forord	III
Sammendrag	V
Forkortelser	VII
Innholdsfortegnelse	IX
1. Introduksjon	1
1.1 Motivasjon og definisjon av oppgaven.....	1
1.2 Forløpere.....	3
1.3 Hybridmaterialer.....	5
1.4 Atomlagsavsetning – et allsidig verktøy for todimensjonale nano-materialer	6
1.5 Hybridmaterialer og tynne filmer	7
2. Teori og metode	11
2.1 Analyse av forløpere.....	11
2.1.1 Termogravimetrisk analyse	11
2.1.2 Forløpertester	11
2.2 Atom/molekyl-lagsdeponering	12
2.3 In-situ kvartskrystallmikrovekt.....	15
2.4 Karakteriseringsteknikker.....	17
2.4.1 Spektroskopisk ellipsometri	18
2.4.2 Røntgenkarakterisering	20
2.4.3 Time-Of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis	24
2.4.4 Absorpsjonsspektroskopi	25
2.4.5 Sveipelektronmikroskop.....	27

2.4.6	Heliumion Mikroskopi	29
2.4.7	Goniometri	30
2.4.8	Elektriske målinger	31
3.	Eksperimentelt.....	33
3.1	Fellingssyntese av Melamincyanurat.....	33
3.2	Analyse av forløpere.....	34
3.2.1	Termogravimetrisk analyse	34
3.2.2	Forløpertester	34
3.3	Avsetting av tynne filmer	34
3.3.1	Reaktor for ALD/MLD	35
3.3.2	Substrater.....	36
3.3.3	Forløpere	39
3.3.4	Usikkerhet	40
3.4	Kvartskrystall mikrovekt	40
3.5	Karakterisering av tynne filmer	42
3.5.1	Spektroskopisk ellipsometri	42
3.5.2	Røntgenkarakterisering	42
3.5.3	Time-Of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis	43
3.5.4	Fouriertransformert infrarød spektroskopi	44
3.5.5	Ultrafiolett- og synlig lys spektroskopi	44
3.5.6	Sveipelektronmikroskop.....	45
3.5.7	Heliumion Mikroskopi	45
3.5.8	Goniometri	45

3.5.9	Strøm-spenning målings.....	46
4.	Resultater.....	47
4.1	Fellingssyntese av Melamincyanurat.....	47
4.2	Forløpere og deres egenskaper	48
4.3	Tynne filmer	50
4.3.1	Pulse og renseparametere	51
4.3.2	ME/CA-systemet.....	57
4.3.3	Melaminsystemene.....	57
4.3.4	Cyanursyre- systemet	72
4.3.5	Elektriske egenskaper.....	82
4.3.6	Ternære hybridssystemer; ME-CA-TMA/DEZ.....	83
5.	Diskusjon.....	87
5.1	Avsetning av ME/CA med MLD.....	87
5.2	Binære hybridssystemer	87
5.2.1	Analyse ved QCM.....	87
5.2.2	Vekstrate for binære hybridssystemer	89
5.2.3	Kjemisk sammensetning	90
5.2.4	Stabilitet og strukturell analyse	91
5.2.5	Bindingsforhold.....	94
5.2.6	Biokompatibilitet.....	99
5.3	Elektriske egenskaper	100
5.4	Ternære systemer.....	100
6.	Konklusjon	103

7. Videre arbeid	105
Vedlegg 1: Substrater	107
Vedlegg 2: Kjemikalieliste	108
Vedlegg 3: Forløpertester	109
Vedlegg 4: FTIR.....	110
Vedlegg 5: UV-Vis.....	111
Vedlegg 6: XRD	112
Vedlegg 7: TOF-ERDA Histogram.....	114
Vedlegg 8: I-V målinger	115
Referanseliste	117

1. Introduksjon

Vi ønsker å lære barna våre at menneskets ytre har liten betydning – det er det indre som teller! Dette er nødvendig vis ikke gjeldende i naturen. Materialer reagerer med sine omgivelser gjennom overflaten, som dermed påvirker våre liv. At vi holder oss på beina når vi beveger oss over glattisen, at vannet preller av regnjakka og at bakteriene vokser på kjøkkenkluten; alt avhenger av overflater. Ved å endre materialers overflater, vil reaksjonene med omgivelsene også forandres. Vi kan styre egenskaper som fukting, ripebestandighet, biokompatibilitet, farge og refleksjon, samt mye mer gjennom kontrollerte endringer av overflatene.

Å avsette tynne materiallag for å endre egenskaper har vist seg nyttig for flere enn gateselgere som vil tjene penger på «gullklokker» av titannitrid [1] [2]. Dette inkluderer antirefleksive overflater [3], solceller [4], datalagring [5], miljø og helseapplikasjoner [6] og mye mer. Overflatebehandling har derfor fått stor betydning innen medisin og medisinsk forskning. Regenerativ medisin har som mål å gjenopprette, vedlikeholde eller forbedre skadet vev eller hele organer, inkludert selvheling. Her bruker kroppen sine egne systemer, noen ganger ved hjelp av «fremmede» biologiske materialer, til å danne celler og gjenoppbygge vev og organer. Fordi det arbeides med levende organismer, er egenskapene til materialet som benyttes helt avgjørende. Materialet som skal være i kontakt med cellene må blant annet være biokompatibelt og legge til rette for celleforankring. Felles for alle disse teknologiområdene er at de er avhengig av en avsetningsmetode som kan levere materialer med nøyaktig sammensetning og arkitektur.

Teknikken *atomlagsavsetning* (Atomic Layer Deposition, ALD) eller *molekylagsavsetning* (Molecular Layer Deposition, MLD) oppfyller disse kravene til punkt og prikke. Teknikken gjør det mulig å designe overflater etter spesifikke ønsker, med presisjon på et atomært/molekylært nivå [7]. Denne masteroppgaven vil omhandle avsetning av tynne filmer av forhåpentligvis biokompatible materialer ved bruk av ALD/MLD. Teksten videre i kapitlet vil introdusere leseren for bakgrunn relevant for oppgaven, og plassere arbeidet i en noe bredere sammenheng.

1.1 Motivasjon og definisjon av oppgaven

Hovedfunksjonen til en blodåre er å frakte blod fra hjertet ut i hele kroppen. Blodets viktigste oppgave er å forsyne vev og organer med oksygen og næring. Utviklingen av vår sivilisasjon

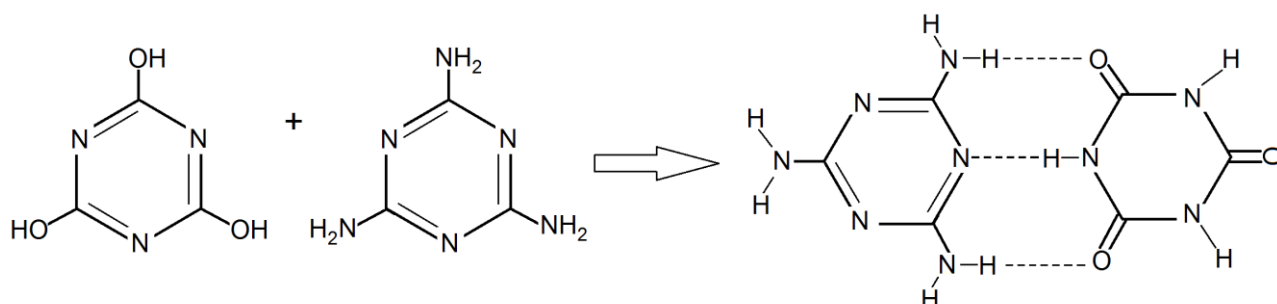
har ført til fri tilgang på mat for mange. Vi spiser mer enn noen gang, og i dag er hjerte- og karsykdommer hovedårsaken til invaliditet og død blant oss i den vestlige verden. Grunnet åreforkalkninger og andre vaskulære sykdommer må blodårer/vener transplanteres eller rekonstrueres. Ved transplantasjoner er det alltid en risiko for avvisning av det transplanterte vevet. Det er mulig å flytte årer fra et sted i kroppen til et annet, men det er ikke en selvfølge at det finnes årer som tilfredsstillende nødvendige kvalitetskrav. Verden i dag har derfor et stort behov for kunstige blodårer.

Det er allerede gjennomført vellykkede transplantasjoner av hjerteklaffer, hofter og tannproteser. Utviklingen av biomaterialer er ingen ny teknologi, men den har ekspandert de siste 20 årene. Likevel finnes det mange utfordringer. For, som tidligere nevnt, naturen er «overfladisk». En hyppig årsak til komplikasjoner under eller i etterkant av et medisinsk inngrep er betennelsesreaksjoner fra upassende overflater til et implantat. For et vellykket resultat stilles det derfor en rekke krav til de kunstig fremstilte blodårene, inkludert materialene de lages av.

En av utfordringene er å designe strukturer som kan støtte opp om biologiske systemer og fremme forankring og funksjon av ulike celler. Disse strukturene kalles *stillas*. Material/celle-grensesnittet er en av de viktigste avveiningene ved konstruksjon av stillas. De levende organismene forholder seg kun til overflaten, og den er derfor dommer over deres skjebne [8, 9]. Men interaksjonene mellom materialet og dets omgivelser kan kontrolleres hvis stillaset belegges med en tynn film. Design av overflater er derfor et sentralt tema innen forskning på biomaterialer. Her kan ALD/MLD-teknikken gjøre en vesentlig forskjell sammenlignet med andre teknikker. ALD/MLD benytter forløpere i gassfase, noe som gjør det mulig å avsette overflater etter spesifikke ønsker med presisjon på et atomært/molekylært nivå.

Den innledende tanken bak prosjektet var syntese av organiske tynne filmer basert på hydrogenbindinger avsatt med MLD. Dersom vellykket ville dette være det første eksemplet hvor slik vekst ble demonstrert ved bruk av teknikken. Prosessen ville også være den ideelle MLD-prosessen, hvor ingen biprodukter ville dannes. Oppgaven var derfor spennende i seg selv. Forberedende forsøk hadde vist at de to organiske forbindelsene melamin (ME) og cyanursyre (engelsk cyanuric acid, CA) sublimerte ved henholdsvis ~230 og 260 °C. Sammen danner disse forbindelsen melamincyanurat (Mel-Cyn) som var rapportert stabil opp til 300 °C [10]. Dette var resultater som tilsa at det var mulig å benytte forløperne sammen for å danne en film basert på hydrogenbindinger (se Figur 1). I tillegg til at Mel-Cyn er meget stabil

i vann, vil filmene være aktuelle som hydrofile overflater, noe som er nødvendig for vekst av celler.



Figur 1: Illustrasjon av reaksjon mellom (fra venstre) cyanursyre og melamin til forbindelsen melamincyanurat. De organiske molekylene i produktet holdes sammen av hydrogenbindinger.

Å kombinere organiske og uorganiske materialer for å fremme spesifikke egenskaper har tiltrukket seg stor oppmerksomhet det siste tiåret. Dette er en svært interessant gruppe materialer hvor det viser seg at en rekke ulike egenskaper kan finjusteres på bestilling. Dette inkluderer elektriske og optiske karaktertrekk, samt egenskaper med tanke på anvendelse mot biologiske systemer. Prosjektet ble derfor utvidet til å inkludere uorganiske kationer for fremstilling av hybridmaterialer. Videre er ME og CA ringstrukturer med ulike elektronegenskaper, og det er derfor håp om å kunne bruke disse molekylene til å påvirke elektroniske egenskaper til andre materialer.

Syntese og kontroll over vekstmekanisme av tynne filmer er sentralt i dette arbeidet, i tillegg til et fokus på karakterisering av materialene som fremstilles for å kartlegge deres egenskaper. Materialene er karakterisert ved bruk av teknikker som spektroskopisk ellipsometri og røntgendiffraksjon, samt teknikker for elektriske målinger og kontaktvinkler. Et av målene med oppgaven var å utvide forståelsen og muligens bruksområdene for den spennende materialgruppen *hybridmaterialer*.

1.2 Forløpere

Forløperne ME og CA er godt egnede forløpere, da de ikke er farlige eller giftige og stabile i luft. CA, også kjent som 1,3,5-triazinetriol eller S-triazintriol, er en heterosyklisk trimer av cyansyre. Den består av en s-triazinring (C_3N_3) og tre $-OH$ grupper. Forbindelsen er en svak syre, med $pK_{a1} = 6,88$, $pK_{a2} = 11,40$ og $pK_{a3} = 13,5$. ME er en lignende forbindelse som

består av en s-triazinring og tre $-NH_2$ grupper. ME er en svak base med $pK_b = 9,0$. Både $-OH$ og $-NH_2$ er elektron-donerende funksjonelle grupper som kan donere elektroner til konjugerte π -systemer.

ME og CA er nitrogenrike forbindelser som har den egenskapen at de kan ligne proteiner. I det daglige er mange opptatt av eller tilstreber et sunt og sammensatt kosthold, både for mennesker og for kjæledyr. Som forbrukere har vi i hovedsak tillit til at maten vi spiser ikke er helseskadelig, eller at produkter som er merket og godkjent trygt kan spises. I mars 2007 ble hundrevis av sekker med dyrefôr trukket tilbake fra markedet i USA, da det ble oppdaget hyppige tilfeller av nyresvikt hos dyrene som spiste det aktuelle fôret. Det viste seg at ME og CA var tilsatt fôret, for å score høyt på proteininnhold i en analyse av næringsinnhold [11, 12]. ME og CA begrenset ikke sin «berømmelse» til dette tilfellet. I desember 2009 fikk de fornyet oppmerksomhet da det ble konstatert at nevnte forbindelser var årsaken til at tusenvis av barn i Kina hadde fått sykdommen nyresten. Omfanget var enormt. Mer enn 294.000 tilfeller av nyresten ble registrert, hvorav 50.000 spedbarn ble innlagt på sykehus. Seks dødsfall ble rapportert. Det var flere faktorer ved denne hendelsen som minnet om episoden med dyrefôret. Undersøkelser viste at ME og CA var tilsatt morsmelkerstatning, og at proteininnholdet i produktet var forfalsket [13]. Både ME eller CA er godt løselige i vann og ikke særlig giftige separat. Sammen danner de en forbindelse med en gitterstruktur som holdes sammen av multiple hydrogenbindinger, noe som gjør det lite løselig i vann. Forbindelsen kalles melamincyanurat. Grunnet dens lave løselighet i vann vil krystaller kunne felles ut i nyrene, noe som kan forklare de mange utbruddene av nyresten.

De organiske forløperne er også brukt i nyttige applikasjoner. Derivatene av CA benyttes i dag i flere områder av industrien, blant annet som bleke- og desinfeksjonsmiddel [14] og ugressmiddel [15]. ME benyttes som et flammehemmende middel [16] og for fremstilling av melaminplast i kombinasjon med formaldehyd. ME-plast er slitesterkt og brukes i plasttallerkener, eller som belegg i form av laminater [17].

ME er også benyttet i brenselceller. Biologiske brenselceller er enheter som produserer elektrisk energi fra organisk avfall ved å bruke bakterier som katalysatorer ved anoden. Til dette kreves det elektrokjemiske og biologisk stabile elektrodematerialer med høyt overflateareal og god elektrisk ledningsevne. En rekke karbon-baserte materialer har vært undersøkt til dette formålet. Videre viser studier at et økt nitrogen/karbon forhold og et avtagende forhold mellom karbon og oksygen ved overflaten gir økt bakterieadhesjon, som

igjen gir økt energiproduksjon. Trolig på grunn av økt fukting. Det er også vist at nærvær av aminogrupper ved overflaten tilrettelegger for ønskede elektronoverføringer mellom bakterie og elektrodematerialet [18]. I 2015 publiserte J. Qiao et al. en artikkel hvor de undersøkte ulike metoder for aktivering av grafittanode ved bruk av blant annet ME, urea, $ZnCl_2$ og H_3PO_4 . Blant disse materialene viste ME de beste egenskapene med økt cellespenning på hele 26,8 %, sammenlignet med ubehandlet grafitt [19]. Flere ulike triaziner er også benyttet som elektrokatalysatorer for ikke-biologiske brenselceller [20, 21].

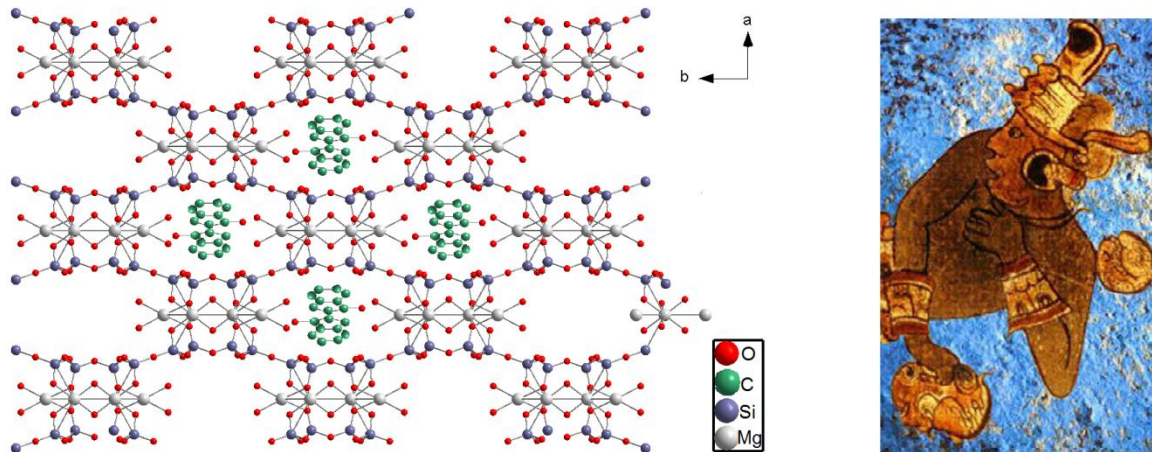
Dietylsink (DEZ) og trimetylaluminium (TMA) er metallorganiske forløpere og kjente kilder til sink og aluminium til bruk i ALD [22, 23]. Deres termiske stabilitet og tilstrekkelige damptrykk ved romtemperatur er gode argumenter for å benytte forbindelsene. Forløperne er meget allsidige, da metall-karbon bindingen gjerne brytes til fordel for en binding med oksygen. Dette gjør dem også meget reaktive i luft, og de må behandles deretter. Både DEZ og TMA er tidligere benyttet for avsetning av hybridmaterialer i forskningsgruppen [24, 25]. De ble derfor valgt som forløpere for de uorganiske komponentene aktuelle i denne oppgaven.

1.3 Hybridmaterialer

Hybridmaterialer inkluderer en stor og noe uoversiktlig materialgruppe med uorganiske og organiske byggesteiner. Judeinstein og Sanchez foreslo i sin artikkel fra 1996 en inndeling i to ulike grupper, klasse 1 og 2. I klasse 1 materialer er de organiske- og uorganiske komponentene bundet sammen av svake bindinger som hydrogen-, van der Waal- eller ioniske-bindinger. I klasse 2 materialer vil de bindes sammen av sterke kovalente bindinger [26]. Uavhengig av en slik klassifisering kan de generelt defineres som materialer bestående av organiske molekyler bundet sammen av metallatomer som koordinerende koblinger (engelsk, linkere). Denne typen materiale har tidligere blitt omtalt som *koordinasjonspolymere* [27], og i tilfeller ved tredimensjonal ordnede nettverk for *metallorganiske rammeverk* (Metal Organic Frameworks, MOF) [28]. For ikke å utelukke noen deler av fagfeltet, vil betegnelsen *hybirdmaterialer* benyttes videre i oppgaven.

Koordinasjonspolymere skiller seg fra tradisjonelle komposittmaterialer ved at de ulike komponentene samhandler på et molekylært nivå. Hybridmaterialers egenskaper er noe mer enn summen av bidragene til de individuelle komponentene. I tillegg kan egenskapene justeres ved å variere forholdet mellom de organiske og uorganiske komponentene, noe som åpner for en rekke ulike applikasjoner.

Det å kombinere organiske og uorganiske materialer for å fremme spesifikke egenskaper er ikke et nytt fenomen. Maya-indianere blandet uorganiske leirer og det organiske fargestoffet indigo for å produsere en varig blå farge. Fargestoffet blir fanget i kanaler i leiren, Figur 2, hvor det beskyttes mot å brytes ned. Fargen, maya-blå, fremstår i dag like klar som for 1200 år siden [29].



Figur 2: Venstre: Skjematisk beskrivelse av blåfargen laget av Mayaindianerne. Indigo legger seg i rørkanalene til leireforbindelsen palygorskitt. Figuren inkluderer ikke vannmolekyler. Høyre: Veggmaleri av kriger fra 700-tallet. Bakgrunnen er malt med maya-blå. Kilde: Wikimedia Commons.

1.4 Atomlagsavsetning – et allsidig verktøy for todimensjonale nano-materialer

Kontrollert fremstilling av tynne filmer er relativt ny teknologi, men filmene i seg selv har vært utnyttet og observert i mange år. For mer enn 11.000 år siden ble gull oppdaget av mennesket [Greene, 2014 #3294]. Men sammenlignet med kobber og bronse er gull et mykt materiale, ubrukelig som redskap og våpen. Det ble istedenfor brukt i handel og i form av tynne lag for å dekorere religiøse statuer og smykker, på samme måte som det gjøres i dag. Et eksempel på en tynn film er oljesøl i vann, hvor alle regnbuens farger kan observeres. I dag vet vi at dette skyldes interferensmønster som skapes ved at lys reflekteres mellom vannet og oljen. En av de første uhndersøkelsene av dette fenomenet fant sted på 1600-tallet av Robert Hooke. Han oppdaget at en vandrdåpe forstyrret de vakre fargene til fjærene av en påfugl, og spekulerte i tanken om at tynne lag med materiale og luft reflekterte lyset [Schuichi Kinoshita, 2005 #3293]. På begynnelsen av det nittende århundret var store deler applikasjonsområdene for tynne filmer begrenset til metalliske filmer. Justus von Liebig utviklet en prosess for å

belegge glass med metallisk sølv, noe som dannet grunnlaget for hvordan vi lager speil i dag [Greene, 2014 #3294].

Atomlagsavsetning har vært kjent som en teknikk for avsetning av tynne filmer i mer enn 50 år. Den blir ansett for å være utviklet under navnet engelsk: Atomic Layer Epitaxy på 1970-tallet av T. Suntola, som patenterte teknikken i 1977 [30]. Den ble først brukt til produksjon av elektroluminescerende skjermer, men er i dag mest kjent for produksjon av dielektriske materialer i nåtidens minste transistorer. Navnet ble etter hvert byttet ut med et mer generelt begrep, da ordet «epitaxy» kunne misforstås. Det mer generelle navn ALD ble derfor innført for å understreke at teknikken ikke begrenset seg til avsetning av filmer med epitaksiell vekst.

ALD er basert på selvbegrensende reaksjoner mellom en fast overflate og forløpere i gassfase. Prosessen gjør det mulig å kontrollere tykkelsen av det avsatte materialet på et atomært nivå, også på tredimensjonale- og store strukturer. Det er ikke prosessen i seg selv som er begrensningen når det gjelder størrelse og struktur, men reaktoren og reaksjonskammerets kapasitet. En mer utfyllende beskrivelse av teknikken er gitt i avsnitt 2.2..

Til tross for alle fordelene med teknikken, har den likevel vært kjent for å være lite tidseffektiv. Dette har gjort den mindre attraktiv for industriell bruk. Men på 1990-tallet steg interessen kraftig da mikroelektronikkindustrien ble interessert i tynne lag av materialer. Den unike muligheten til å kontrollere vekst og avsetning på små komponenter gjorde syntesens hastighet mindre viktig. I dag benytter flere store selskaper seg av teknologien, blant annet Samsung, IBM og Intel [31] [32].

I tillegg til teknologisk utvikling har det også foregått en utvidelse av ulike materialer som kan fremstilles, blant annet gjennom introduksjon av nye typer organiske forløpere for molekylæragsavsetning. Syntesemetoden har fått sitt navn fordi den kontrollerer veksten av den tynne filmen på et molekylært nivå, men skiller seg ellers ikke fra ALD-teknikken. MLD brukes til å avsette organiske tynne filmer [33]. Noe som er enda mer attraktivt er muligheten til å kombinere disse to variantene og konstruere helt nye hybridmaterialer med varierte og spennende egenskaper [34-37].

1.5 Hybridmaterialer og tynne filmer

I 2004 publiserte Kiyagawa et al. en kjent oversiktsartikkel om funksjonelle, porøse koordinasjonspolymere. På dette tidspunktet var det ingen som hadde fremstilt 2D

hybridmaterialer, men artikkelen nevner dem som et interessant forskningsområde for fremtiden [38].

Mye har skjedd siden 2004. I en ny oversiktsartikkel fra 2011 tar Shekhah et al. for seg utviklingen av MOFer som tynne filmer [39]. Her diskuteres syntesemetoder basert på væsker, som sol-gel, solvotermal og flytende-fase epitaksi (engelsk, liquid-phase epitaxy). Teknikker basert på forløpere i gassfase nevnes ikke som et alternativ. Shekhah tar også for seg nåværende og fremtidige bruksområder av MOFer. Fordi materialene er porøse, kan de blant annet fylles med fargestoffer. Hvis dette gjøres i et bestemt mønster, kan de utnyttes til optisk datalagring og sensorer.

Grunnet omfanget av ulike hybridmaterialer som kan lages, har materialgruppen et meget bredt bruksområde. Dette inkluderer elektronikk [40], sensorer [41], katalysatorer [42] og funksjonalisering av partikler [43]. Videre har Yoshimura et al. brukt hybridmaterialer innen kreftforskning [44]. Her blir materialer inneholdende luminescerende forbindelser benyttet til avbildning av kreftceller. Det finnes i dag flere måter å fremstille hybridmaterialene på. Som nevnt baserer flere av dem seg på væsker, slik som sol-gel [45] og Langmuir-Blodgett-metoden [46]. En ulempe med disse teknikkene er at løsemidler ofte blir integrert i strukturen, og når løsemidlene fjernes, er det fare for at materialet kollapser. Eksempler på teknikker som benytter forløpere i gassfase er «chemical vapor deposition» (CVD) og ALD.

ALD/MLD ble benyttet til å avsette tynne hybridmaterialer første gang i 2004 [47]. Siden da er en rekke forskjellige materialer fremstilt. En klar fordel med ALD/MLD-teknikken er at den ikke benytter noen løsemidler, samt at den lett kan kombinere mange typer forløpere under avsetningen. Dette gjør det mulig å danne homogene eller multilagsfilmer i variasjoner av binære, ternære eller kvartære systemer, uten at det påvirker kontroll av vekstmekanismen. ALD/MLD kan også benyttes til å belegge pulver og nanopartikler. Liang et al. benyttet en «fluidized bed reaktor» til å avsette alukonfilmer, fra TMA og etylenglykol, på nanopartikler av silka og titan. Sammensetningen av den avsatte filmen viste seg å være meget jevn [48].

Sunberg et al. presenterte en oversiktsartikkel innen feltet i 2014 [49], hvor det kom frem at store deler av litteraturen innen hybridmaterialer og ALD/MLD omfattet såkalte metalkoner. I disse materialene danner den organiske liganden, en fenol eller alkohol, alkoksider med ulike metallioner. Sink, sinkon, og aluminium, alukon, er hyppig brukt som metaller i slike filmer, trolig på grunn av de gunstige forløpereregenskapene til DEZ [50] [51, 52] og TMA [53-56].

Alukoner basert på TMA og glykol er undersøkt for å redusere spenninger mellom teflonsubstrat og filmer av oksider, som aluminiumoksid. Den termiske utvidelseskoeffisienten er en størrelsesorden større for teflon enn for Al_2O_3 . Dette kan føre til sprekkdannelse under oppvarming, men ved å benytte en alukon-film som et heftelag mellom teflonet og aluminiumsoksidet, synker sannsynligheten for sprekkdannelse betraktelig [57]. Alukoner kan også fremstilles fra en ternær ALD/MLD-prosess, ved bruk av TMA, etanolamin og maleinsyreanhydrid [58], som gir temperaturavhengig men relativt høy vekstrate ($\sim 24 \text{ \AA/syklus}$ ved $90 \text{ }^\circ\text{C}$ og $\sim 4 \text{ \AA/syklus}$ ved $170 \text{ }^\circ\text{C}$). Alukonene er også brukt som offermaterialer i produksjon av mikroelektromekaniske systemer [59]. Ved å etse bort alukonen, kan tynne spalter på bare noen nanometer skapes på en kontrollert måte.

Yoon et al. har undersøkt hybridfilmer av sinkoner ved å vekselvis avsette ZnO (ved bruk av DEZ og H_2O), og benzen-1-4-diol ved 150°C . Det viste seg at et 2:2 forhold gav elektrisk ledningsevne lik 170 S/cm . Til sammenligning er ledningsevnen til filmer av ren ZnO avsatt med ALD 14 S/cm [60]. Hybridfilmen foreslås som en mulig erstatte av indiumtinnoksid i solceller, da som en transparent leder.

Det er rapportert om avsetning av hybridmaterialer ved bruk av alkoholer og aminer sammen med TMA og DEZ [24]. Men ME og CA er ikke tidligere benyttet som forløpere, verken separat eller kombinert, i forbindelse med ALD/MLD-teknikken. 1,3,5-benzen trikarboksylsyre og phloroglucinol er forbindelser med lignende karaktertrekk som CA og ME – ringstruktur med tre funksjonelle grupper. Klepper et al. har undersøkt karboksylsyren og TMA som forløpere i et hybridsystem [25]. Ved undersøkelser med QCM viste systemet selvbegrensende vekst, og et ALD-vindu ble bestemt til $270\text{-}330 \text{ }^\circ\text{C}$. $330 \text{ }^\circ\text{C}$ var øvre temperaturen systemet ble undersøkt ved, og vinduet kan derfor tenke seg å være større. Systemet var stabilt i luft og tettheten var $\sim 2,25 \text{ g/cm}^3$. Videre har Nilsen et al. arbeidet med avsetting av phloroglucinol og TMA [24]. Dette systemet viste seg å være ustabil i luft, og en uke etter uttak av reaktoren økte filmens tykkelse med 9 %. Systemet viste ikke selvbegrensende vekst ved undersøkelser gjort med QCM, men lineær vekst i forhold til antall sykluser som pulser. I samme artikkel presenteres et alukonsystem basert på hydrokinon. Dette er en annen organisk forløper som har likhetstrekk med CA; to OH- grupper, plassert i para-posisjon, på en benzenring. Dette systemet har VPS $\sim 0,35 \text{ nm/syklus}$, og er ikke stabil i luft. Ved behandling i luft synker filmens tykkelse med 25 %.

Huang et al. har avsatt zinkoner ved bruk av hydrokinon og DEZ. Zinkonen viste selvbegrensende vekst, med en synkende trend av VPS som funksjon av økt avsetningstemperatur. Fra hall-målinger ble materialet bestemt til å være en n-halvleder og en kandidat innen halvlederteknologi [52].

2D hybridmaterialer er en forholdsvis ny materialklasse, og det er av den grunn viktig å kartlegge deres ulike egenskaper. Arbeidet er påbegynt, men det gjenstår mye. Denne masteroppgaven er utført med et ønske om å utvide dette fagfeltet.

2. Teori og metode

Dette kapittelet gir innsikt i teori som er relevant for oppgaven. Syntese og kontroll av vekstmekanismen av tynne filmer har stått sentralt i arbeidet, og kapittelet vil derfor beskrive teknikken atom/molekylsavsavsetning mer detaljert. I tillegg gir kapittelet bakgrunn for karakterisering av materialene som er fremstilt og teknikkene som er brukt.

2.1 Analyse av forløpere

For at en forbindelse skal kunne brukes som en forløper i ALD/MLD, må den oppfylle visse krav. Den må ha tilstrekkelig damptrykk, og bør være termisk stabil i ønsket temperaturområde. I dette kapittelet beskrives analysemetoder som er benyttet for å undersøke de aktuelle forløperne.

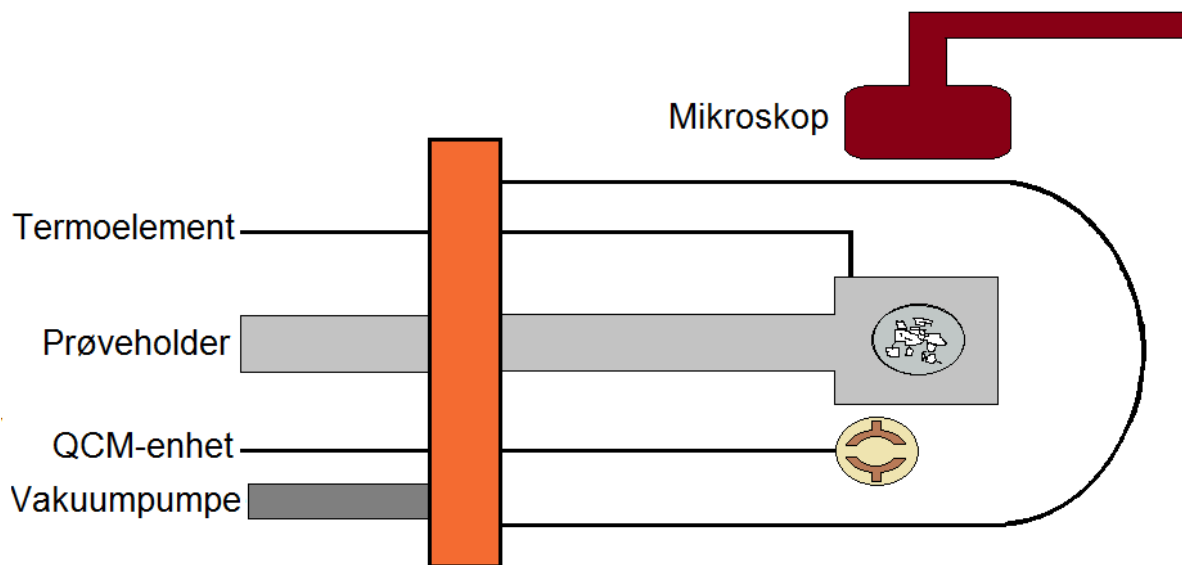
2.1.1 Termogravimetrisk analyse

Termogravimetrisk analyse (TGA) er en teknikk som registrerer masseendring i et gitt temperaturområde. Prinsippet er enkelt; prøven varmes opp eller kjøles ned på en kontrollert måte, og endringen i dens masse registreres. Under oppvarming vil prøven kunne tape masse grunnet sublimasjon eller fordampning. Ut fra dette er det mulig å anslå en nedre temperaturgrense som forløperen kan benyttes ved. Teknikken kan også gi informasjon om forbindelsen dekomponerer trinnvis eller sublimerer fullstendig i ett steg.

2.1.2 Forløpertester

Bruksområdet for instrumentet er nettopp hva navnet tilsier, teste egnetheten til forbindelser som vurderes som forløpere. Her blir en liten mengde av forløperen plassert på innsiden av et glasskammer i en prøveholder av aluminium. Det pumpes så vakuum på systemet for å etterligne forholdene i en ALD-reaktor. Et kamera er plassert direkte over prøveholderen på utsiden av kammeret, og en QCM-krystall plasseres ved siden av prøveholderen i selve reaksjonskammeret. Temperaturen til prøveholderen økes og kontrolleres av et termoelement. Både bilder av forløperen, endring av resonansfrekvens i QCM-enheten og temperatur registreres som funksjon av tid. I likhet med TGA kan forløpertesten gi informasjon om sublimeringstemperatur og mulige smelting og dekomponeringsprosesser. Illustrasjon av oppsettet vises i Figur 3. Det er en stor fordel at oppsettet er lite. Dette gjør at den kan tas med

inn i en hanskeboks og fylles med forløper under inerte betingelser. På denne måten kan luftssensitive forbindelser undersøkes.



Figur 3: Illustrasjon av oppsettet til forløpertesteren. Forløperen er lagt i en prøveholder laget av aluminium. Temperaturen i prøveholderen kontrolleres av et termoelement. En QCM-enhet er plassert i kammeret, og et kamera er plassert på utsiden, direkte over prøveholderen.

2.2 Atom/molekyl-lagsdeponering

Atomlagsavsetning (Atomic Layer Deposition, ALD) er en teknikk som brukes for å avsette tynne filmer ved bruk av reaktanter, ofte kalt forløpere, i gassfase. Avsetningen skjer gjennom selvbegrensende overflatereaksjoner. Teknikken gjør det mulig å kontrollere filmens tykkelse på et atomært nivå, ved at ett og ett atomlag avsettes på overflaten. ALD skiller seg fra andre teknikker, som for eksempel eng: chemical vapor deposition, ved at substratet som skal belegges bare eksponeres for én enkelt forløper til enhver tid. Fordelen med dette er at det aldri vil oppstå uønskede reaksjoner mellom forløperne i gassfasen.

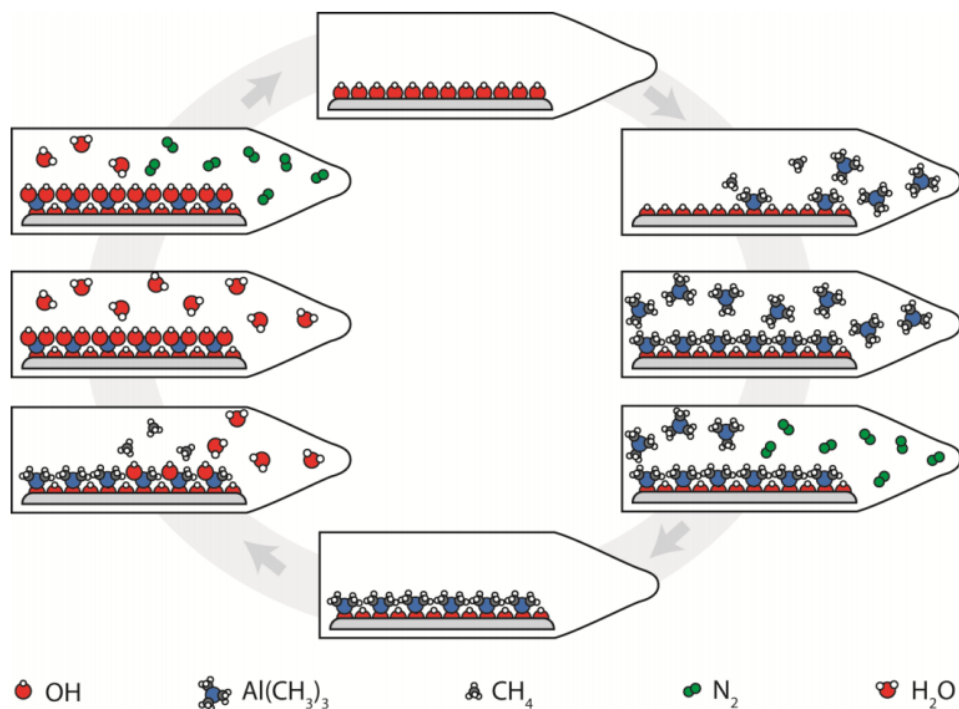
Fordi reaksjonene er selvbegrensende, kan usikkerheten rundt en eventuell ikke-uniform tilførsel av forløper elimineres. Dette gjør at teknikken er en av få som egner seg til å avsette filmer på porøse materialer [1]. Teknikken passer også for avsetning på store og komplekse overflater med variert topografi. Begrensningen ligger ikke i selve teknikken eller substratet, men i reaksjonskammerets kapasitet. Fordi det aldri vil finnes to forløpergasser i reaksjonskammeret på samme tid, åpnes det også for muligheter til å arbeide med reaktive forløpere [2].

Avsetning av Al_2O_3 ved bruk av TMA og vann er godt beskrevet i litteraturen [3], og den brukes gjerne for å illustrere vekstmekanismen for en binær prosess, Figur 4. Denne deles inn i fire steg, kalt en syklus, og kan beskrives på følgende måte:

1. Forløper A pulses inn i reaksjonskammeret. Forløperen reagerer med overflaten i en gassfase- faststoffreaksjon, og biprodukter kan dannes. Dette kalles en puls.
2. En inert gass, som N_2 eller Ar, tilføres reaksjonskammeret for å fjerne overflødig forløper A og biprodukter. Dette kalles rens, og vil etterlate et A'-overflateterminert substrat.
3. Forløper B pulses inn i reaksjonskammeret, puls. Forløperen reagerer med overflaten i en gassfase- faststoffreaksjon, og biprodukter kan dannes.
4. Reaksjonskammeret tømmes, rens, for forløper B og eventuelle biprodukter. Et B'-overflatedeterminert lag er avsatt, og totalt er et A'B'-lag etterlatt på substratets overflate.

En avsetning vil bestå av et gitt antall sykler, avhengig av hvor tykk film man ønsker å produsere. Teknikken kan også benyttes for ternære [4] og kvartære [5] systemer. I slike tilfeller utvides antall steg i en syklus til henholdsvis 6 eller 8 steg.

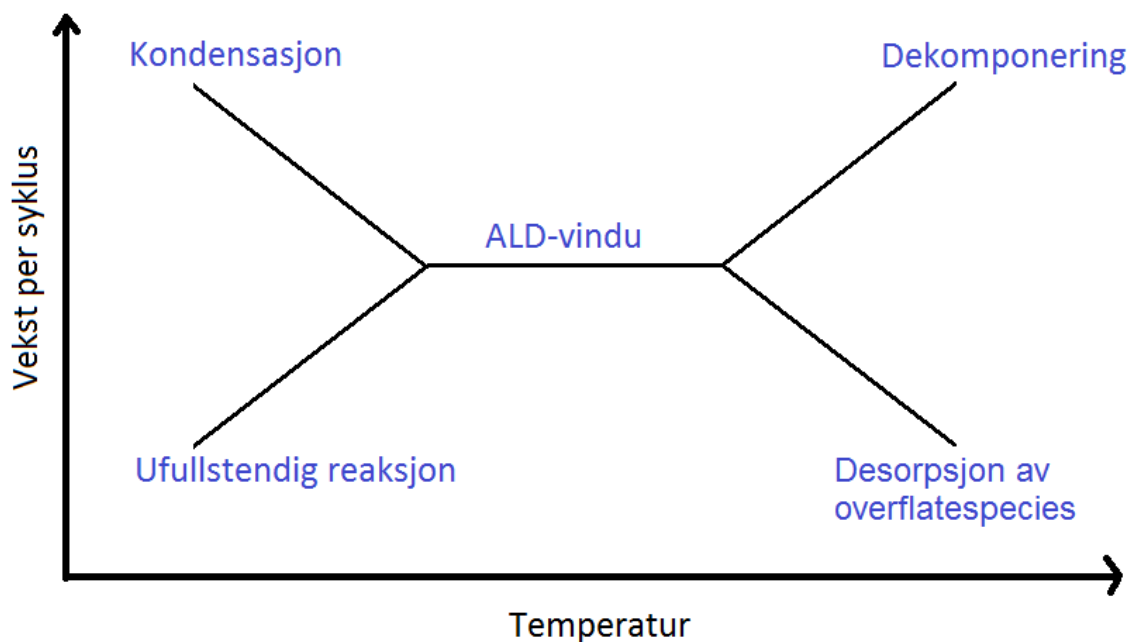
En helt lignende teknikk er molekyllagsavsetning (eng: Molecular Layer Deposition, MLD). Denne skiller seg fra ALD på ett område; hele molekyler avsettes på overflaten. Altså kan veksten kontrolleres på et molekylært nivå. Avsetning av organiske tynne filmer ble første gang utført på tidlig 1990-tallet [7], men da oftest med relativt trege reaksjoner. Det har vist seg enda mer attraktivt å kombinere disse to variantene, ALD og MLD, og konstruere helt nye organiske-uorganisk hybridmaterialer. Denne typen vekst er ofte mye hurtigere enn ren ALD og vekst av organisk materiale. For syntese av slike hybridmaterialer brukes terminologien ALD/MLD. Jeg vil benytte denne betegnelsen videre, da store deler av oppgaven omhandler avsetning av hybridmaterialer. Et bredt spekter av egenskaper fremstilles for hybridmaterialer fordi sammensetningen kan varieres vidt ved å bestemme forholdet mellom ALD og MLD-prosessen. Dette inkluderer egenskaper som varierende tetthet, mekanisk styrke, brytningsindeks og dielektrisk konstant.



Figur 4: Skjematisk fremstilling av vekstmekanismen til en binær ALD-prosess. Prinsippet illustreres her ved bruk av TMA ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) og H_2O som forløper, N_2 som inert gass og metan (CH_4) som biprodukt [6].

Det er flere faktorer som påvirker veksten til en film som avsettes med ALD/MLD. For det første er valget av forløper viktig. Det er avgjørende at forløperen ikke reagerer med seg selv eller dekomponerer i ønsket temperaturområde. Spesielt for organiske forløpere er at flere reaksjoner katalyseres av syre-base-reaksjoner eller påvirkes av løsemidler. Disse forholdene er fraværende og kan være vanskelige å rekonstruere i gassfase [8]. Det er ønskelig at de organiske forløperne som benyttes skal besitte minst to funksjonelle grupper. På denne måten vil det være mulig å danne et nettverk med gjentakende struktur. Dette er likevel ikke en absolutt nødvendighet. Nilsen et al. har vist at det er mulig å erstatte en funksjonell gruppe med svake π -bindinger mellom aromatiske ringer [9]. Videre er pulse- og rensetidene essensielle. Det er viktig at pulsetidene ikke er for korte. Dette kan føre til at forløperne ikke rekker å reagere med alle aktive seter på substratets overflate. Samtidig, hvis renseteget er for kort, vil uønskede reaksjoner mellom forløperne i gassfasen kunne oppstå. Hvis disse faktorene ikke er riktig regulert, vil det kunne gi opphav til økt eller redusert vekstrate (vekst per syklus, VPS).

Hvert ALD/MLD-system har et temperaturområde hvor det observeres selvbegrensende vekst. Dette er det optimale temperaturintervallet for syntesen, og kalles ALD/MLD-vinduet. Figur 5 illustrerer hvilke konsekvenser avsetning utenfor dette området kan gi. Hvis temperaturen er for lav, kan man risikere at de kinetiske barrierene for overflatereaksjonen ikke overkommes, eller at forløperen kondenserer i reaksjonskammeret. Er temperaturen derimot for høy, kan dekomponering av forløperen eller desorpsjon av absorberte molekyler forekomme. Som et resultat av uriktig avsetningstemperatur, vil alle fire konsekvensene kunne føre til økt eller redusert VPS.



Figur 5 Illustrasjon av VPS som funksjon av avsetningstemperatur. Konsekvenser ved avsetning utenfor optimalt temperaturområde skisseres. Det ideelle området kalles ALD/MLD-vindu.

2.3 In-situ kvartskrystallmikrovekt

Dielektriske materialer vil polariseres i et elektrisk felt. Noen vil også kunne utvide seg eller trekke seg sammen, avhengig av retningen og størrelsen på det elektriske feltet - de er piezoelektriske. Kvant er et slikt materiale.

I denne oppgaven er den piezoelektriske effekten til kvartskrystaller brukt som en mikrovekt, ved at egenfrekvensen som krystallene oscillerer ved varierer lineært med massen til hele krystallen. Oppsettet for en slik kvartskrystall er vist i Figur 6. Her vil resonansfrekvensen til

den oscillerende, piezoelektriske krystallen måles kontinuerlig etter hvert som film avsettes på krystallen. Teknikken er meget sensitiv, og med presist utstyr kan det registreres masseendringer ned til 10^{-13} g/cm² [10]. Ved hver puls i ALD/MLD-syklusen vil masse kunne avsettes på krystallen, og endring i resonansfrekvens detekteres. QCM er en in-situ teknikk. Det vil si en teknikk som utfører målinger i det øyeblikket gassfase- faststoffreaksjonen finner sted, uten å endre de originale forholdene. Frekvensendringen som funksjon av masseendring kan uttrykkes ved Sauerbrey's ligning (Ligning 1) [11].

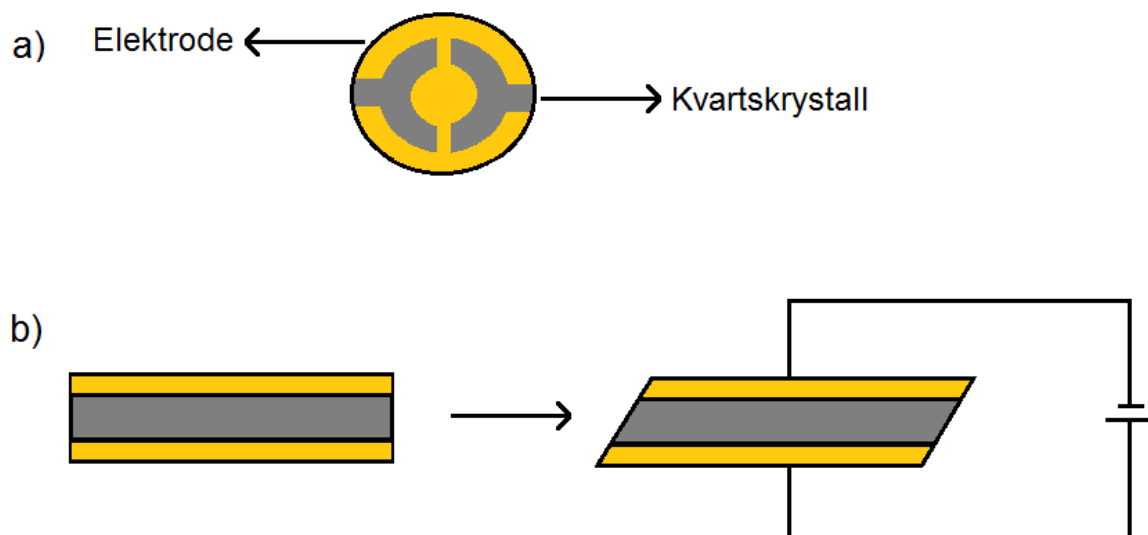
$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu\rho}} = -C\Delta m \quad \text{Ligning 1}$$

Hvor f er kvartskrystallens egenfrekvens, f_0 er krystallens frekvens før masse er avsatt, m er avsatt masse, A er overflatearealet, μ er skjæremodulusen til krystallen og ρ er tettheten til kvarts. Disse er alle konstante og slås sammen til sensitivitetsfaktoren, C .

Som Ligning 1 tilsier, er frekvensendring proporsjonal med masseendring. Fordi overflateruheten til QCM-krystallen kan variere, er krystallens faktiske overflateareal ukjent. Grunnet dette må en kalibreringsfaktor bestemmes, slik at frekvensendringen kan relateres til faktisk avsatt masse. Til dette benyttes en standardfilm hvor vekstrate og tetthet er kjent. Denne filmen avsettes ved jevne mellomrom for å ta høyde for variasjoner i overflateruhet. I denne oppgaven er kalibreringen gjort ved Ligning 2.

$$\Delta m = \left(\frac{\rho \cdot r \cdot t}{f'} \right)_{\text{standard}} \cdot \Delta f = k \cdot \Delta f \quad \text{Ligning 2}$$

Hvor ρ er tettheten til standardprøven, r er vekstraten til standardprøven, t er tiden en ALD syklus tar for standardprøven og f' er frekvensendringen til per sekund for standardprøven. Videre er Δm masseendring, Δf frekvensendring og k kalibreringsfaktoren.



Figur 6: Illustrasjon av QCM-krystall. a) sett ovenfra, b) sett fra siden, i fravær og nærvær av elektrisk felt, i form av påført spenning. Spenningen medfører mekanisk deformasjon.

QCM blir brukt til å bestemme vekstdynamikken, samt optimale pulse- og renssetider for ulike ALD/MLD-systemer. Da hybridmaterialer potensielt er luft-sensitive, vil en slik in-situ måling kunne gi unik og verdifull informasjon uten å eksponere filmene for luft. QCM-teknikken er godt kjent i litteraturen, og vellykkede observasjoner av vekstmekanismen til flere hybridmaterialer er beskrevet tidligere [12, 13].

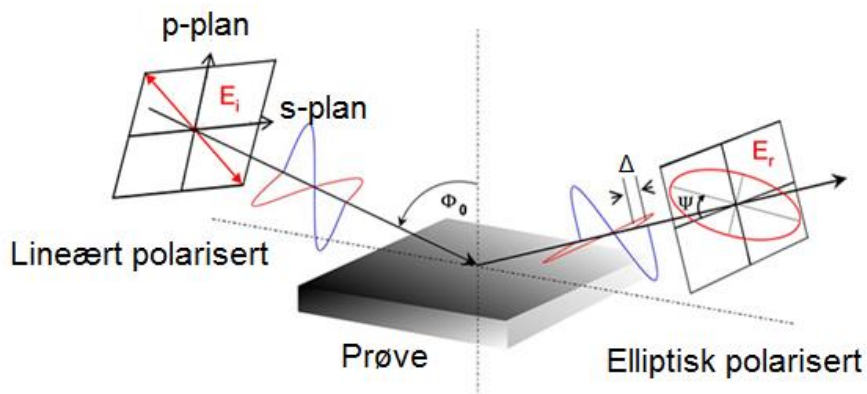
Det finnes noen feilkilder forbundet med teknikken. Det er viktig å være klar over at metoden er sensitiv for temperaturvariasjoner. Økt temperatur kan føre til økt svingefrekvens, som kan feiltolkes som massetap. På grunn av dette bør man være oppmerksom på at svært endoterme eller eksoterme reaksjoner vil kunne føre til unøyaktigheter. Kvarts vil miste sine piezoelektriske egenskaper ved 573 °C, men praktisk øvre grense oppgitt fra produsenten er 300 °C, grunnet spenninger i krystallen. En annen utfordring vil være dersom det avsettes ledende materiale, som kan føre til at elektrodene kortslutter.

2.4 Karakteriseringsteknikker

Karakterisering av materialene har stått meget sentralt i oppgaven. I dette kapittelet beskrives de aktuelle teknikkene som er benyttet, hvor både mekaniske-, bølge- og partikkel-teknikker er representert.

2.4.1 Spektroskopisk ellipsometri

Spektroskopisk ellipsometri, ofte referert til som ellipsometri, er en ikke-destruktiv, optisk teknikk som benytter elektromagnetisk stråling. Instrumentet kan brukes til å undersøke tykkelse, optiske og dielektriske egenskaper, samt brytningsindeks og ruhet til et gitt prøvemateriale. For et transparent materiale kan filmtykkelser mellom 0.1nm til 200µm bestemmes, mens absorberende filmer må være meget tynne for å kunne analyseres på denne måten. Fordeler med teknikken er at den er enkel i bruk, billig og meget rask. Den er også fleksibel når det gjelder prøvens form og størrelse. En skisse av prinsippet illustreres i Figur 7.



Figur 7: Grunnleggende prinsipp bak ellipsometri. Planpolarisert lys sendes mot prøve og reflekteres. Refleksjonen gir elliptisk polariserte bølger som analyseres av en detektor. Figuren er basert på [14].

Det lineære, monokromatiske lyset som sendes mot prøven består av to komponenter. Disse to komponentene står vinkelrett på hverandre, og er markert med rødt og blått i Figur 7. Komponenten som er orientert normalt på eller parallelt med substratplanet kalles henholdsvis S- og P-polarisert. Når disse komponentene reflekteres, vil de påvirkes av overflaten, men ikke nødvendigvis på samme måte [15]. Det er kjent at amplituden vil endres, og dette kan skje før og etter refleksjonen. Forholdet mellom innkommende og utgående amplitude kalles reflektans, R . Som nevnt ovenfor kan endringen være ulik for S- og P-komponenten av bølgen. Forholdet mellom disse størrelsene betegnes Ψ , og kan uttrykkes ved Ligning 3.

$$\tan(\Psi) = \frac{|R_p|}{|R_s|} \quad \text{Ligning 3}$$

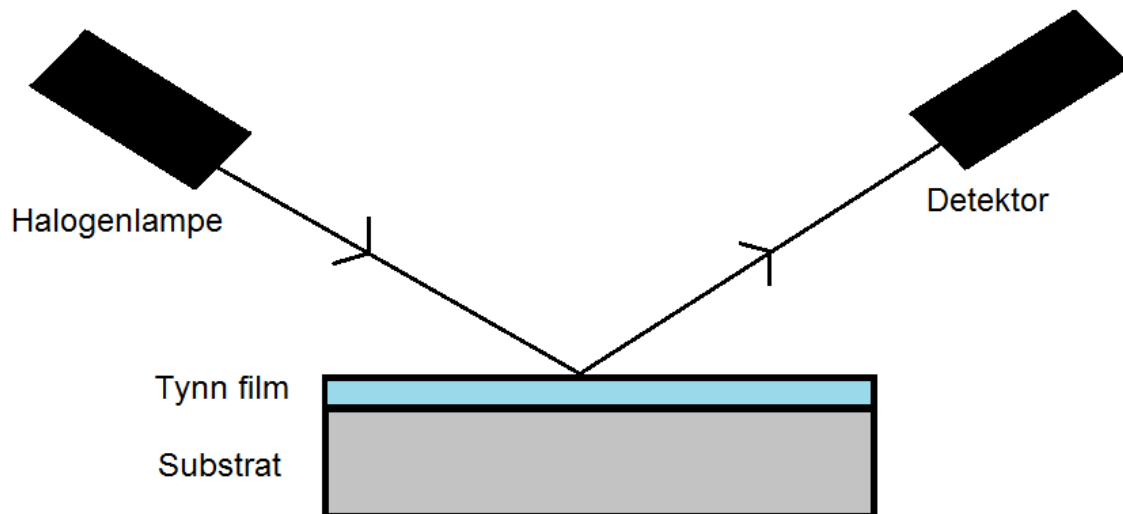
Videre kan bølgens fase endres. Dette kan også skje før, δ_1 , eller etter refleksjonen, δ_2 . Differansen mellom disse faseskiftene betegnes Δ , og kan uttrykkes ved Ligning 4.

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad \text{Ligning 4}$$

Det er Ψ og Δ som måles med ellipsometri. For å nyttiggjøre seg av informasjonen, må dataene tilpasses en modell. Modellen representerer prøvens struktur, og justeres slik at modellert data passer over ens med rådata. Dersom modellen ikke passer rådataene, må den justeres ytterligere. I denne oppgaven er det blant annet brukt en Cauchy-funksjon, beskrevet ved Ligning 5.

$$n(\lambda) = A_0 + \frac{B_1}{\lambda^2} + \frac{C_2}{\lambda^4} \quad \text{Ligning 5}$$

Hvor n er brytningsindeksen tilhørende det aktuelle materialet, A , B og C er Cauchy-koeffisientene, og λ er fotonets bølgelengde. Mer om de ulike modellene og teknikken i seg selv finnes her: [16]. En enkel skisse av et ellipsometer er gitt i Figur 8.



Figur 8: Et forenklet oppsett av et ellipsometer. En halogenlampe bestråler en prøve med polariserte fotoner, hvor så en detektor registrerer endring i polarisering. Endringen i polarisering oppstår som et resultat av vekselvirkninger mellom fotonstrålen og prøvematerialet.

2.4.2 Røntgenkarakterisering

Røntgenstråler benyttes i dag innen mange ulike fagfelt. Sikkerhetspersonell på flyplasser bruker dem til å forhindre at jeg som reisende ikke tar med meg væske om bord på fly. Helsepersonell bruker dem til å finne tumorer, infeksjoner og benbrudd. I denne oppgaven utnyttes de til karakterisering av materialer. En rekke teknikker baserer seg på røntgenstrålenes egenskaper, og videre i kapittelet vil noen av dem beskrives.

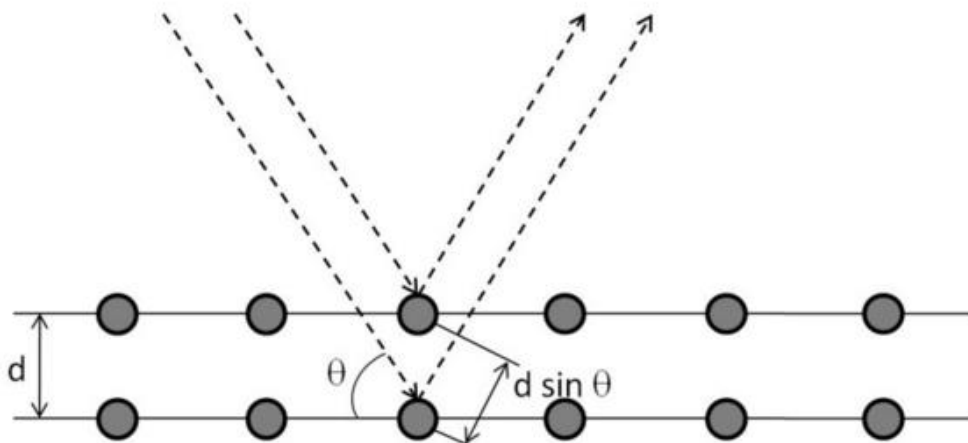
2.4.2.1 Røntgendiffraksjon – XRD - GIXRD

Teknikken røntgendiffraksjon (X-Ray Diffraction, XRD) brukes til å studere strukturen til krystallinske materialer, hvor den tredimensjonale strukturen består av repeterende plan (hkl). Fra XRD kan blant annet gitterparametere og materialets krystallinske faser identifiseres. Fordi avstanden mellom planene er i samme størrelsesorden som røntgenstrålenes bølgelengde, 0.01-10 nm, vil fotoner spres elastisk. Avhengig av innfallende vinkel, planavstand og røntgenstrålens bølgelengde, vil refleksjonen fra planene gi opphav til konstruktiv eller destruktiv interferens. Ved hjelp av Braggs lov, gitt ved Ligning 6 og illustrert ved Figur 9, er det mulig å bestemme avstanden mellom gitterpunktene. Dette forutsetter at man kjenner vinkelen prøven bestråles fra. Det er mulig å benytte teknikken for pulverprøver, polykrystallinske- og énkrytallstrukturer.

$$2d\sin(\theta) = n\lambda$$

Ligning 6

Hvor d er avstanden mellom gitterplan, θ vinkelen mellom den innkommende bølgen og gitterplanet, n et heltall og λ bølgelengden til røntgenstrålen.

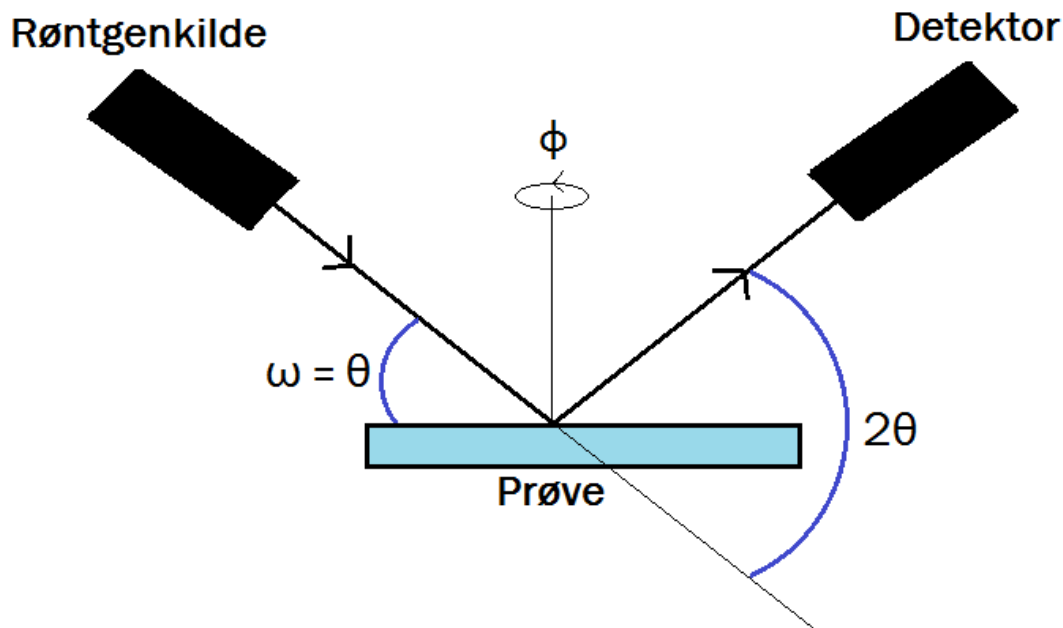


Figur 9: Illustrasjon av Braggs lov, i tilfelle av konstruktiv interferens [17].

Det vanligste diffraksjonseksperimentet for polykrystallinske og tynnfilmprøver er et ω - 2θ - eller θ - 2θ -skann, som vist i Figur 10. Ved bruk av denne geometrien, vil den innkommende strålen treffe prøven med en innfallende vinkel, $\omega = \theta$. Den vil videre spes og reflekteres fra prøven med en vinkel lik 2θ . Prøven vil hele tiden rotere rundt egen overflatenormal, ϕ . Dette kalles også et symmetrisk skann, fordi røntgenkilden og detektoren alltid beveger seg likt i forhold til hverandre.

I blant annet lagdelte strukturer kan vi finne fenomenet preferert orientering. Dette betyr at ulike spektre vil oppstå ved å bestråle prøven fra ulike vinkler. For å minimere denne effekten, kan kapillær-XRD benyttes. Dette er også meget hensiktsmessig hvis mengden tilgjengelig materiale er begrenset, da teknikken krever lite prøvemateriale.

Et annet oppsett som kan brukes for å karakterisere tynne filmer er eng: gracing (Gracing Incident X-Ray Diffraction, GIXRD). I GIXRD holdes vinkelen mellom innfallende stråle og planet prøven ligger i konstant og ved en lav verdi. Denne vinkelen vil være nær materialets kritiske vinkel, θ_K . Den kritiske vinkelen er vinkelen hvor total refleksjon oppstår, fordi ingen stråler vil spres gjennom materialet. Videre beveger detektoren seg uavhengig av røntgenkilden. Tynne filmer har begrenset tykkelse og materiale som kan spre røntgenstrålene. Ved bruk av GIXRD vil strålen bevege seg lenger gjennom materialet, som igjen vil gi et bedre signal-til-støy-forhold, sammenlignet med XRD.



Figur 10: Skisse av geometrien som kan benyttes for et diffraksjonseksperiment. Her vises oppsettet for et symmetrisk, θ - 2θ , skann. Røntgenkilden og detektoren beveger seg likt i forhold til hverandre, slik at vinkelen mellom innkommende stråle og prøveplanet alltid er θ , og vinkelen mellom røntgenkilden og detektoren er 2θ .

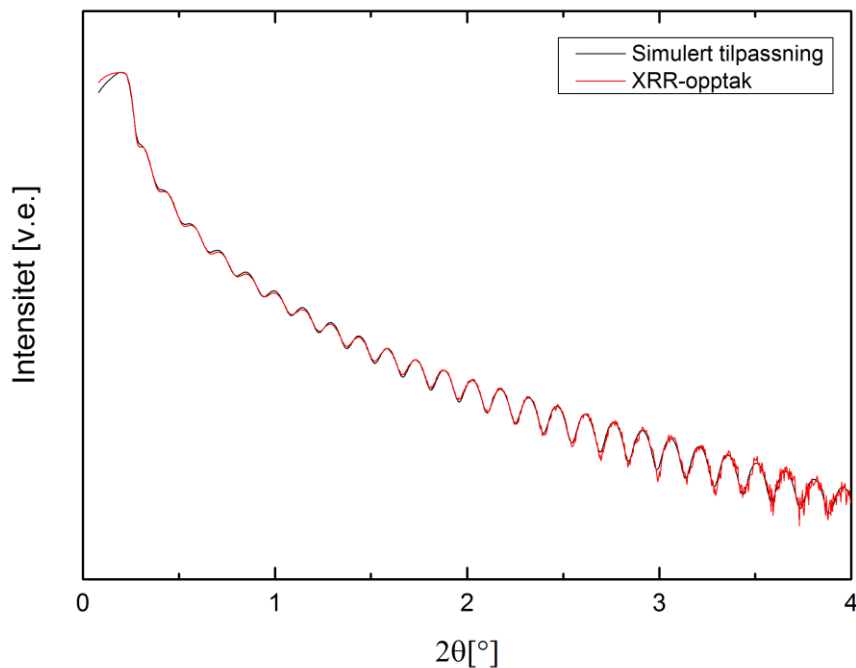
2.4.2.2 Røntgenreflektometri

For å undersøke tynne filmer eller multilagsmaterialer, kan den ikke-destruktive teknikken røntgenreflektometri (eng: X-ray reflectometry, XRR) benyttes. Den tar for seg refleksjon av stråling mellom ulike grensesnitt og skanner symmetrisk, som beskrevet i avsnittet om XRD. Teknikken er mye brukt for analyse av materialers tykkelse, tetthet og ruhet.

Monokromatiske røntgenstråler sendes mot en prøve med lav innkommende vinkel, $\omega = 0.1$ - 4° , hvor så reflektert intensitet ved vinkelen 2θ registreres av en detektor. Hvis innkommende vinkel er lavere enn materialets kritiske vinkel, θ_K , vil total refleksjon oppstå. Ved vinkler større enn θ_K vil strålen gå inn i prøven. Da refleksjon mellom ulike grenseoverganger har en direkte relasjon til materialenes elektrontetthet ved overflaten, kan informasjon om materialets tetthet hentes ut. Refleksjon fra ulike grenseflater vil kunne interferere med hverandre. Dette vil gi opphav til oscillasjoner i registrert intensitet, også kalt intensitet-frynser.

Filmens tykkelse kan relateres til oscillasjonenes periodisitet, hvor tykke filmer viser høyere oscillasjonsfrekvens enn tynne. Prøvens ruhet relateres til grafens stigningstall. Høyt stigningstall og liten amplitude i oscillasjonene indikerer høy ruhet. Et eksempel på et

karakteristisk XRR-opptak er vist i Figur 11. Rådata tilpasses en matematisk modell, gitt ved den sorte kurven.



Figur 11: Graf fra XRR-måling av systemet DEZ/CA. Den røde grafen viser faktisk målte data, mens den sorte grafen viser tilpasset data. Skalaen for intensitet er logaritmisk.

2.4.2.3 Røntgen-fotoelektronmikroskopi

Røntgen-fotoelektron spektroskopi (eng: X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) er en overflatesensitiv, ikke-destruktiv analysemetode som gir informasjon om kjemisk sammensetning. Her sendes røntgenstråler mot en faststoff-prøve slik at kjerneelektroner, fotoelektroner, slås løs. Elektronenes kinetiske energi kan beskrives ved Ligning 7.

$$E_k = hv - E_B - \omega \quad \text{Ligning 7}$$

Hvor hv er røntgenstrålens energi, E_B er elektronets bindingsenergi og ω er arbeidsfunksjonen tilhørende materialet. Når kjerneelektroner slås løs, vil et hull etterlates, og et elektron fra et overliggende energinivå relaksere. Energien som tilsvarer denne overgangen vil kunne sendes ut i form av en røntgenstråle, eller overføres til et annet elektron som igjen vil emitteres. Den sistnevnte energioverføringen vil gi opphav til Auger-elektroner. Energien til et fotoelektron er, som vist med Ligning 7, en funksjon av dets bindingsenergi og karakteristisk for det unike

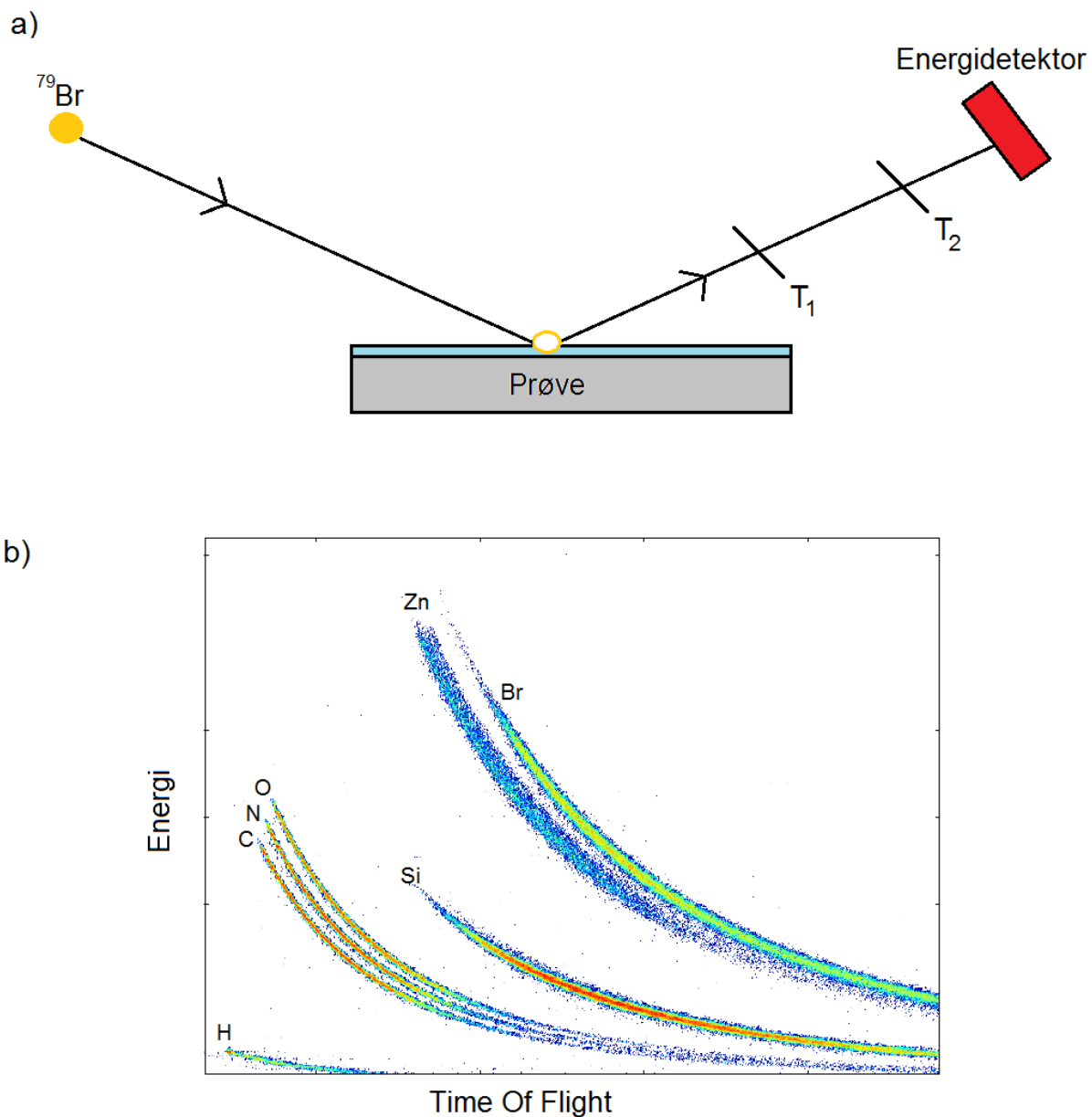
miljøet elektronet ble slått løs fra. Ved å detektere elektronets kinetiske energi, vil det være mulig å finne informasjon om kjemiske bindinger og materialets sammensetning som helhet.

For å unngå et underskudd av elektroner ved overflaten, når foto- og auger-elektroner forsvinner, må nye elektroner tilføres. Om prøven er elektrisk ledende, kan dette enkelt gjøres ved å sende en strøm av elektroner fra undersiden av prøveholderen til materialet. Ledende film på et isolerende substrat kan tilføres elektroner ved at en leder plasseres på overflaten, mens for helt isolerende prøver kan lavenergielektroner kontinuerlig sendes ned på prøven.

Da den kinetiske energien til elektronet er svært liten, er det avgjørende at de ikke påvirkes før de når detektoren. Ultrahøyt vakuum i analysekammeret er derfor en nødvendighet. Vakuum i størrelsesorden 10^{-12} mbar kan oppnås, og det stilles krav om at prøven målingen ønskes utført på ikke er sensitiv og fordamper under analysen.

2.4.3 Time-Of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis

Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis (TOF-ERDA) er en destruktiv analysemetode som brukes til bestemmelse av elementsammensetning i tynne filmer som funksjon av dybden i filmen. Teknikken har tilnærmet lik følsomhet for samtlige atomer, uavhengig av deres masse, og er derfor meget nyttig i analyse av særlig lettere elementer. I TOF-ERDA vil ioner med kjent energi, eksempelvis Cl, Cu, Br eller Au, akselereres mot en prøve. Ionene vil elastisk slå løs atomer fra filmen, og sendt mot to «tids-porter» og en energidetektor. Mellom de to portene vil hastigheten til atomene bli målt før deres energi blir detektert. Dette gjør det mulig å separere ulike grunnstoffer [18]. En skjematisk fremstilling av oppsettet og resultatet fra en klassisk elementanalyse, histogram, for DEZ/CA er vist i Figur 12.



Figur 12: Skjematisk oppsett av Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis. En Br-stråle slår løs atomer fra en tynn film og atomene sendes mot to porter, T_1 og T_2 . Her registreres atomenes hastighet før deres energi registreres i en energidetektor. b) Elementanalyse, histogram, for en tynn film av DEZ/CA-systemet.

2.4.4 Absorpsjonsspektroskopi

Når et kontinuerlig spekter av stråler sendes gjennom et transparent materiale, vil en del av strålingen kunne absorberes. Som et resultat av absorpsjonen, vil atomer eller molekyler kunne endre tilstand fra grunntilstand til en eksitert tilstand. Dette er en kvantisert prosess, og den elektromagnetiske strålingen som absorberes svarer til energidifferansen mellom to

tilstander. UV-stråling har høyere energi og kan føre til elektroniske overganger, mens IR-stråling har lavere energi og fører bare til vibrasjonelle overganger. Siden forskjellige atomer, molekyler og bindinger har ulike omgivelser, vil absorpsjonsspekteret for ulike typer forbindelser aldri være like. På denne måten kan teknikken brukes for identifisering av molekyler, slik fingeravtrykk brukes for identifikasjon av mennesker.

2.4.4.1 Fouriertransformert infrarød spektroskopi

Nesten alle forbindelser med kovalente bindinger, både organiske og uorganiske, absorberer ulike frekvenser av elektromagnetisk stråling i det infrarøde (IR) området. Dette svarer til den delen av det elektromagnetiske spekteret som ligger mellom synlig lys og mikrobølger. Det er vanlig å bruke benevnningen bølgetall, ν , istedenfor bølgelengde, λ , som enhet for strålingen i IR-regionen av spekteret. Hovedårsaken til dette er at den er direkte proporsjonal med energi, hvor høyt bølgetall svarer til høy energi. Bølgetall er den inverse av bølgelengde, vist ved Ligning 8.

$$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\lambda \text{ (cm)}} \quad \text{Ligning 8}$$

Som ved absorpsjon av annen stråling, vil molekyler eksiteres til en høyere energitilstand når de absorberer IR-stråling. Absorpsjonsprosessen er kvantifisert, og molekyler absorberer kun selektive frekvenser. Energien svarer til en endring på 8 – 40 kJ/mol, og samsvarer med området som omfatter strekk- eller bøyings- vibrasjonsfrekvenser i kovalente molekyler. Likevel er det ikke alle bindinger i molekyler som er IR-aktive, selv om frekvensen tilsvarer en vibrasjonsbevegelse. Det er kun bindinger som skaper endring i molekylets dipolmoment som er IR-aktive. Eksempler på molekyler som ikke vil vise denne type aktivitet er symmetriske bånd som H₂ og Cl₂.

Det mest moderne IR-spektrometeret er en Fourier Transform Infrarød spektrometer (FT-IR). Teknikken bestråler prøven med alle typer bølgelengder samtidig, og benytter ingen monokromator. Den største fordelen med FT-IR er den korte tiden det tar å måle prøvene. Instrumentet kan operere under ulike moduser. Den som er benyttet for oppgaven er transmisjon, hvor strålen passerer gjennom prøven. Dette kan gi opphav til noen utfordringer i arbeidet med tynne filmer, da substratet filmen er avsatt på er vesentlig tykkere enn filmen i seg selv. Det kreves derfor at et blankt substrat måles som bakgrunn, før prøven måles. Disse

to målingene deles på hverandre slik at det resterende signalet kun stammer fra den avsatte filmen. Anbefalt minimumstykkelse på tynne filmer som måles med FT-IR er 70 nm.

Området mellom 1500-500 cm^{-1} kalles fingeravtrykkregionen. Denne delen av spekteret inneholder mer kompliserte serier av absorpsjon, hvor det kan være vanskelig å bestemme individuelle bånd. Likevel er området svært viktig, da ulike forbindelser produserer ulike mønstre nettopp her[19].

2.4.4.2 Ultrafiolett- og synlig-lys-spektroskopi

I tilfellet for UV- og synlig lys-spektroskopi, vil absorpsjon av EM-stråling føre til overganger mellom elektroniske energinivå. Her vil den mest sannsynlige overgangen for et elektron være fra høyeste okkuperte molekylorbital til laveste uokkuperte molekylorbital. Denne energiforskjellen kan variere fra 125 til 650 kJ/mol. Atomer som absorberer i UV- eller synlig lys-området av EM-spekteret vil vise et spekter bestående av meget skarpe linjer. Når det gjelder molekyler, vil absorpsjonen finne sted over et bredere område av bølgelengder. Dette skyldes at molekyler gjerne har flere eksiterte moduser av vibrasjon og rotasjon ved romtemperatur. Energinivåene til de ulike tilstandene ligger veldig nær hverandre i energi, noe som gir opphav til bredere absorpsjonsbånd for molekylet.

Det er mulig å bestemme hvor stor del av strålingen som transmitteres gjennom materialer, og hvor stor del som reflekteres ved overflaten. Ved å detektere disse parameterne, kan absorpsjonen regnes ut ved bruk av Ligning 9.

Ligning 9

$$A = 100\% - T - R$$

Hvor A er absorpsjon, T er transmisjon og R er refleksjon. Dette kan gi innsikt i materialets elektroniske egenskaper.

2.4.5 Sveipelektronmikroskop

I sveipelektronmikroskopi (eng: Scanning Electron Microscope, SEM) blir elektroner fra en kilde akselerert av et spenningsfelt på flere kV. Ulike signaler oppstår når elektronene vekselvirker med prøven. Disse kan detekteres og brukes for å undersøke prøvens sammensetning og topografi. En SEM kan forstørre bilder fra 10 til 1 000 000 ganger,

avhengig av instrumentet, med oppløsning godt under hva som er mulig med optisk mikroskopi.

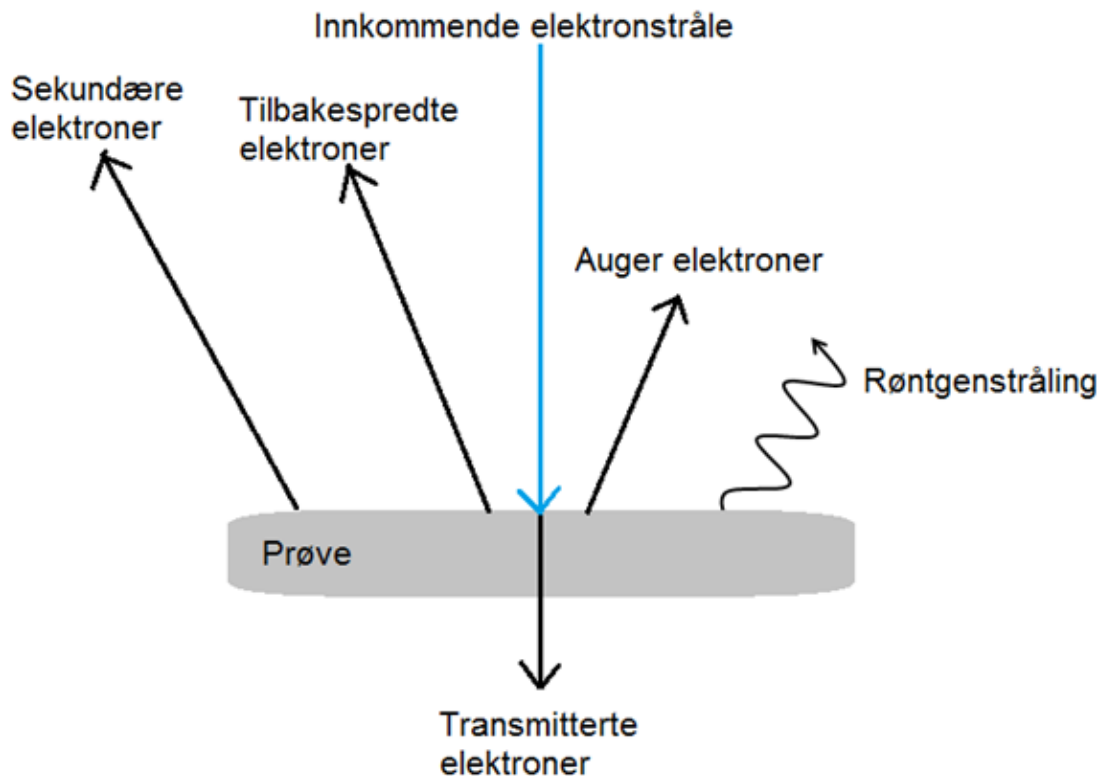
Elektronstrålen fokuseres mot et lite område av prøven ved hjelp av en rekke elektromagnetiske linser. Strålen skannes over prøvens overflate, og ulike typer signaler registreres ettersom elektronene interagerer med prøven. De ulike typene signaler er vist i Figur 13 og forklares nærmere under.

Sekundære elektroner: Elektronstrålen treffer prøven og gir opphav til at andre elektroner slås løs fra materialet. Disse nye elektronene kalles sekundære elektroner, og stammer ordinært fra prøvens k-orbital. De genereres ved at innkommende og svakt bunnet elektroner i materialet kolliderer uelastisk med hverandre.

Dette er det vanligste signalet som detekteres i en SEM, og det gir opphav til et bilde av prøvens overflatetopografi. Områder med stort overflateareal, som kanter, rygger og nåler, vil fremstå som lysere grunnet et stort antall sekundære elektroner.

Tilbakespredte elektroner: Når elektronene treffer prøvens overflate, kan de reflekteres direkte tilbake mot elektronkilden, eller spres med en vinkel. Disse elektronene har høy energi, og kalles tilbakespredte elektroner. Det er en nær relasjon mellom forbindelsens masse og antall tilbakespredte elektroner; Tyngre grunnstoffer genererer flere tilbakespredte elektroner enn lette grunnstoffer. Derfor vil tilbakespredte elektroner gi opphav til et kontrastbilde, hvor de tyngre grunnstoffene fremstår som lysere enn de lette på avbildningen.

Røntgenstråling: Når kjerneelektroner sendes ut av et atom, vil andre elektroner relaksere og sende ut karakteristiske røntgenstråler. Dette utnyttes i en SEM ved bruk av «energy dispersive x-ray» (EDX). Fordi røntgenstrålingen har karakteristisk energi, kan den analyseres, og prøvens sammensetning kan bestemmes. Analysemetoden er noe begrenset, og kan ikke detektere lettere elementer som H, He, Li og Be.



Figur 13: Skjematisk representasjon av elektronets interaksjoner med en prøve i SEM. Figuren viser ulike signaler som kan genereres som et resultat av interaksjoner mellom elektronstrålen og prøven.

2.4.6 Heliumion Mikroskopi

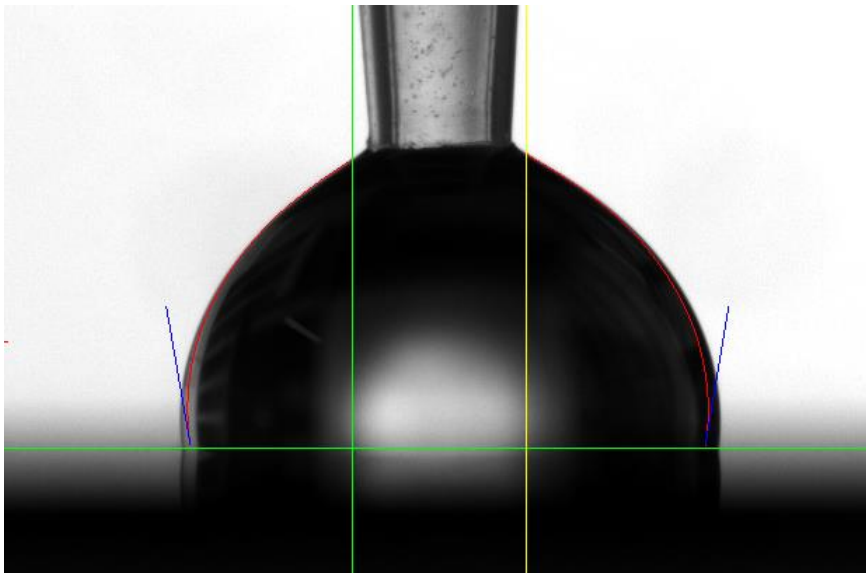
Heliumion mikroskopi (HIM) er et mikroskop som benytter heliumioner for å analysere og avbilde overflater. Teknikken kan minne om SEM på mange måter, se avsnitt 2.4.5, men i motsetning til SEM er ikke HIM avhengig av at prøven er elektrisk ledende. Dette gir unike muligheter til å avbilde biologiske og generelt isolerende prøver uten å måtte belegge dem med et metall. Teknikken kan deles inn i fire deler, som omfatter ionisering og akselerering av heliumatomer, fokusering av stråle, strålens interaksjon med prøven og deteksjon av signal. Når en fokusert stråle treffer prøven, vil en rekke ulike signaler kunne oppstå.

- Sekundære elektroner
- Tilbakespredte heliumioner
- Fotoner
- Sputrede atomer fra prøve

Bruken av He-ioner for overflateavbildninger generer mange flere SE sammenlignet med SEM. I tillegg er interaksjonsradien i en HIM 1nm, halvparten av den i en SEM, noe som gir teknikken en høy grad av presisjon. Dette gir opphav til ypperlig materialkontrast og informasjon om prøvens topografi. Teknikken kan være noe destruktiv, men den relativt lette atommassen til He gjør at ødeleggelsene er begrensede [20].

2.4.7 Goniometri

Når en dråpe avsettes på en fast overflate og den ikke spres fullstendig, vil den danne en vinkel med overflaten. Teknikken som går ut på å måle disse vinklene, goniometri, er rask og enkel. Den benyttes innen ulike fagfelt som tar for seg overflater og overflatereaksjoner, som fukting og adhesjon. Ved å måle vinkelen, θ , som dannes mellom væske-fast stoff- og væske-atmosfære-grensesnittet, kan det sies noe om overflatens egenskaper. Denne vinkelen kalles en kontaktvinkel. Hvis θ er større enn 90° , vil overflaten anses som hydrofob. Hvis θ er mindre enn 90° , vil væsken delvis spres over overflaten og anses som hydrofil. Ved fullstendig spredning, dannelse av en tynn film på overflaten, vil θ være lik null [21]. Figur 14 illustrerer en vanddråpe avsatt på et substrat belagt av DEZ/ME, hvor kontaktvinkelen måles.



Figur 14: Illustrasjon av kontaktvinkelen, θ , mellom en DEZ/ME-overflate og en vanddråpe.

2.4.8 Elektriske målinger

Elektrisk konduktivitet er et mål på hvor godt et materiale leder elektrisitet. Konduktans gir forholdet mellom strømmen i et materiale og spenningen over den. En leder med gitt resistans, R , har konduktans $1/R$, og enheten for konduktans er siemens (S). En god elektrisk leder vil lede strøm godt, en halvleder vil lede strøm dårlig og en isolator vil ikke lede strøm i det hele tatt. Ved å variere spenningen over et materiale og undersøke strømmen som går gjennom det, strøm-spenning måling/I-V-måling, kan man si noe om materialets elektriske ledningsevne.

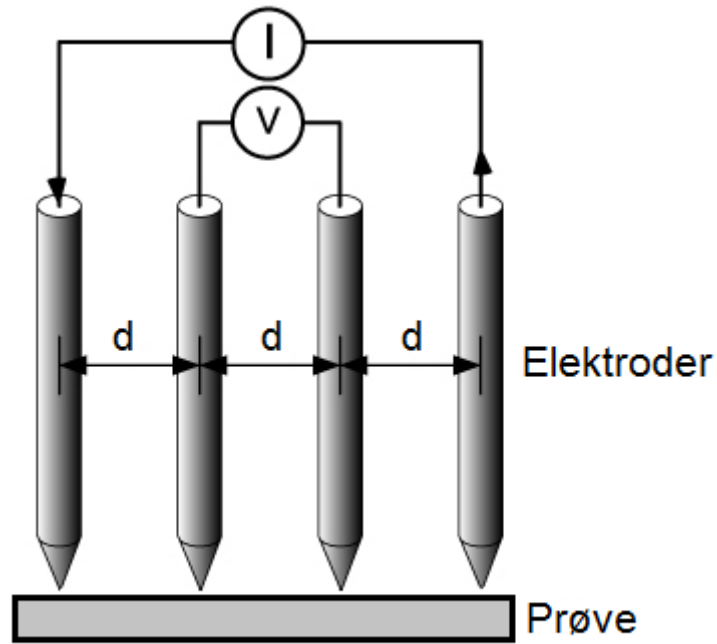
Dersom det er grunn til å tro at motstanden mellom kontaktene og prøven utgjør en betydelig del av motstanden som måler, er det mulig å gjøre en fire-punkts måling. I dette tilfellet vil fire spisse elektroder presses ned på prøvens overflate. Avstanden mellom alle elektrodene er den samme. Deretter vil det sendes strøm mellom de to ytterste spissene, samtidig som potensialforskjellen måles over de to i midten. Dette er illustrert i Figur 15. På denne måten vil motstanden mellom elektrodene og prøvematerialet elimineres.

Hvis materialets tykkelse er veldig liten sammenlignet med avstanden mellom elektrodene, d , vil resistiviteten, ρ , være som Ligning 10.

$$\rho = G \frac{V}{I}$$

Ligning 10

Der G er en geometrisk faktor, V er potensiale og I er påsatt strøm. Den geometriske faktoren er avhengig av prøvens form og dimensjoner. For å få reproduserbare målinger, bør derfor en måling utføres i prøvens senter hver gang, for å unngå såkalte «kanteffekter» [22].



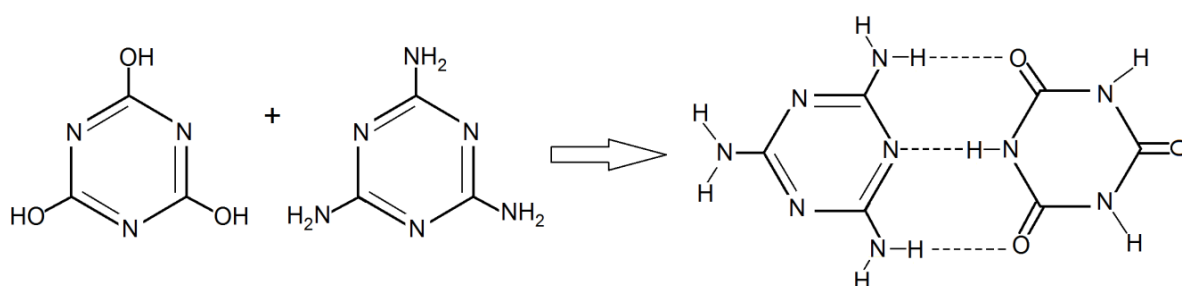
Figur 15: Illustrasjon av oppsettet for en fire-punkt måling. De fire elektrodene er plassert med lik avstand mellom hverandre. Det går strøm mellom de to ytterste elektrodene, og potensialforskjellen måles over de to i midten.

3. Eksperimentelt

I dette kapitlet presenteres utstyr og teknikker brukt til gjennomføring av det eksperimentelle arbeidet i oppgaven. Dette omfatter fellingssyntese av Mel-Cyn, fremgangsmåte for avsetting av tynne filmer og spesifikk informasjon om utstyr og programmer som er benyttet for karakterisering og analyse av materialene.

3.1 Fellingssyntese av Melamincyanurat

Da oppgavens opprinnelige mål var å fremstille tynne filmer av Mel-Cyn, ble det tidlig i arbeidet gjennomført en fellingssyntese av nevnte forbindelse. Både ME og CA ble benyttet som levert fra leverandør. ME (89,44 mg, 0,709 mmol) ble løst opp i 25 mL destillert vann, og CA (91,90 mg, 0,712 mmol) ble løst opp i 50 mL destillert vann i to separate begerglass. Løsningene ble satt til omrøring og varmet opp til 50 °C. Etter 10 minutter var innholdet i begerglassene oppløst, og under konstant omrøring ble løsningen av ME tilsatt løsningen av CA. Produktet felte umiddelbart ut, og løsningen ble filtrert med en vannstrålepumpe. Det faste stoffet ble samlet på et urglass, dekket med aluminiumsfolie og tørket i varmeskap, med luft som atmosfære, på 100 °C i 12 timer. Det tørkede produktet ble overført til et dramsglass og lagret ved romtemperatur (174,08 mg, 0,681 mmol, 96 %). Fellingsreaksjonen er illustrert i Figur 16.



Figur 16: Skjematisk fremstilling av fellingssyntesen mellom cyanursyre og melamin til produktet melamincyanurat.

3.2 Analyse av forløpere

3.2.1 Termogravimetrisk analyse

Termogravimetrisk analyse var et nyttig hjelpemiddel for å undersøke forløpernes sublimeringstemperatur. Analysen ble gjennomført på en Netzsch 209 G1 Libra. Oppvarmingsprofilen som ble benyttet var 10 K/min fra romtemperatur til 400 °C. Deretter ble temperaturen holdt stabil i 10 minutter før eksperimentet ble avsluttet. Analysen ble gjort for ME, CA og Mel-Cyn. Målingene ble utført under vakuum, ~1 mBar, men med noe strøm av N₂ over vekten for å etterligne forholdene i ALD-reaktoren. Oppsettet hadde ingen permanent trykkmåler, så trykket ble anslått ut fra en tidligere kalibrering.

3.2.2 Forløpertester

Instrumentet som ble benyttet er laget ved Universitetet i Oslo. Det bør nevnes at oppsettet er relativt nytt, og at det fortsatt var under utarbeidelse for optimalisering den tiden det ble benyttet. Det ble brukt en QCM-krystall levert av Inficon/Maxtek, og mikroskopet (DinoLite XXX) ble satt til time-laps-modus med bilde hvert 30. sekund. Forløperne ble varmet opp fra romtemperatur til 250 °C. Analysen ble gjort for ME, CA og Mel-Cyn.

Som nevnt opererer også dette instrumentet under vakuum, for å etterligne forholdene i en ALD-reaktor. Men på samme måte som for TGA var det ikke mulig å måle det faktiske trykket. Det anslås imidlertid å være noe under trykket det opereres under for TGA, ~1 mBar, da forløpertesten ikke benytter seg av N₂ strøm gjennom kammeret.

3.3 Avsetting av tynne filmer

For å sikre en fullstendig metning av overflaten, ble pulse- rensparameteren, som vist i Tabell 1, benyttet for forløperne ME, CA, DEZ og TMA. Dette ble brukt for samtlige avsetninger hvor de respektive forløperne var involvert. Bakgrunnen for dette diskuteres i kapittel 4.

Tabell 1: Pulse og rensetider benyttet i arbeidet

Pulse-/rensetid for TMA og DEZ [s]	Pulse-/rensetid for ME og CA [s]
0,4/1	2/2

Filmer ble forsøkt avsatt på Si-substrater ved ulike temperaturer, for å undersøke hvilken effekt avsetningstemperatur hadde på vekstrate, vekst per syklus (VPS), og brytningsindeks. Det organiske ME/CA-systemet ble forsøkt avsatt i temperaturområdet mellom 255 og 230 °C. Avsetningene ble gjennomført med temperaturintervaller lik 5 °C. For de binære systemene basert på ME og CA ble henholdsvis temperaturområdene 230-430 °C og 250-400 °C undersøkt. Avsetningene ble gjennomført med temperaturintervaller lik 50 °C. Da TMA/ME-systemet viste seg å være meget reaktivt i luft, ble disse filmene forsøkt innkapslet med Al₂O₃ (fra 200 sykler TMA + H₂O). Dette for å forhindre eksponering for luft.

Ved undersøkelser av ternære systemer ble de organiske forløperne, og DEZ eller TMA, introdusert til reaksjonskammeret på følgende måte; DEZ/TMA, ME, DEZ/TMA og CA. Avsetningene ble utført ved 250 °C, hvor 500 sykler ble benyttet for DEZ-systemet og 1000 for TMA-systemet.

For å forsøke påvirke ledningsevnen til ZnO, ble ulike mengder hybridmateriale, DEZ/CA eller DEZ/ME, introdusert i ZnO. De ulike forholdene mellom ZnO og hybridmateriale som ble undersøkt er vist i Tabell 2. ZnO ble fremstilt ved bruk av forløperne DEZ og H₂O. Pulse/rensetider for vann ble satt til 1/2 s. Samtlige filmer ble avsatt ved 250 °C, og beregnet til å være ~100 nm tykke.

Tabell 2: Det ble forsøkt å endre ledningsevnen til ZnO ved introduksjon av hybridmaterialer (DEZ/CA eller DEZ/ME). De ulike forholdene mellom ZnO og hybridmateriale som ble undersøkt er gitt i tabellen.

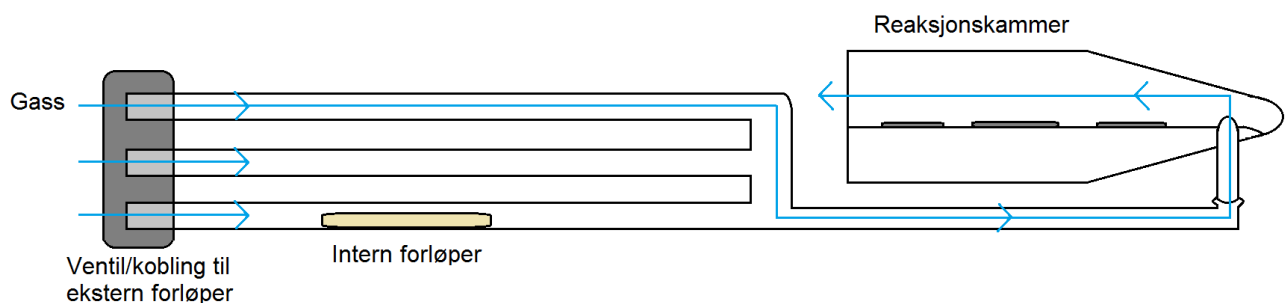
ZnO	DEZ/CA eller DEZ/ME
20	1
10	1
5	1
1	0

3.3.1 Reaktor for ALD/MLD

Alle filmene i prosjektet ble avsatt med ALD/MLD teknikken, og reaktoren som ble benyttet var en F-120 Sat, ALD#3. Den ble produsert av instrumentverkstedet på Kjemisk Institutt ved UiO, og var basert på en tilsvarende reaktor fra ASM Microchemistry. Den hadde 8 soner for varmeregulering, og var av typen varmveggreaktor, som betyr at hele reaksjonskammeret ble

varmet opp under avsetningen. Dette bidro til god temperaturkontroll av substratene, samt minimering av eventuelle temperaturgradienter.

Temperatursonene i reaktoren er plassert langs en linje med økende temperatur mot reaksjonskammeret, for å hindre at forløperen kondenserer før reaksjonskammeret. I tillegg er det mulig å benytte forskjellige sublimeringstemperaturer for ulike forløpere under samme avsetning. Forløpere som plasseres inni selve reaktoren kalles interne forløpere. Det er også mulig å plassere forløpere som har tilstrekkelig damptrykk ved romtemperatur i en beholder på utsiden av reaktoren. Disse kalles eksterne forløpere. Beholderen vil igjen kobles til ventiler, som markert i Figur 17. Reaktoren har muligheter for seks individuelle forløpersystemer. Figur 17 illustrerer også mulig plassering av interne forløpere, samt flyten av gass i reaktoren.



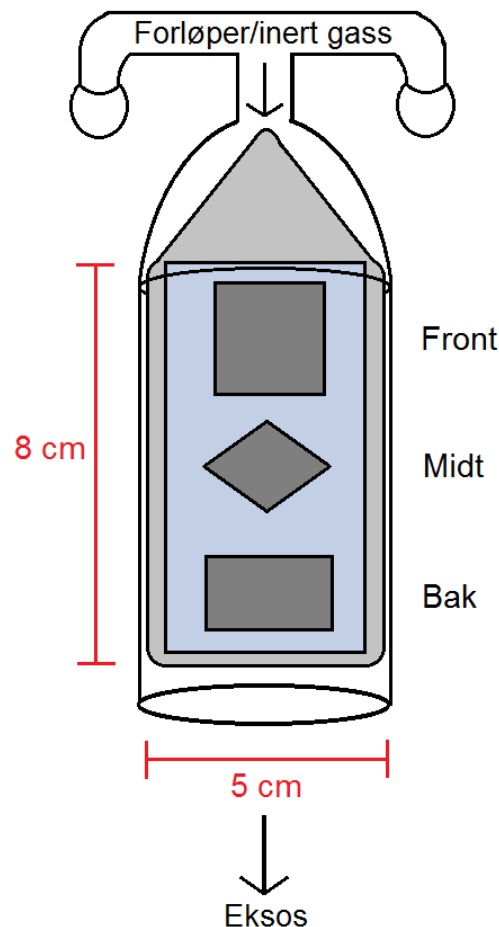
Figur 17: Skisse over gassflyt og plassering av interne og eksterne forløpere i en F-120 Sat – reaktor. Skissen er inspirert av [82].

Syntesen av de tynne filmene ble utført ved $\sim 5\text{-}6$ mbar, hvor gassflyten i og utenfor reaksjonskammeret var 300 og $200\text{ cm}^2\text{min}^{-1}$. N_2 ble benyttet som rense- og bærergass, og ble produsert av en Schmidelin-Sirroco 5 generator. O_2 innholdet i gassen ble målt til <1 ppm, for prøvene diskutert i denne oppgaven. Det oppstod noen problemer med nitrogenkilden underveis i arbeidet. På et tidspunkt viste generatoren seg å produsere uakseptable mengder O_2 , og den måtte byttes ut. Det midlertidige systemet besto av en helt lik generator. I tillegg til et system som leverte N_2 -gass fra flaske. (Leverandør av flaskegassen var AGA, $<99,999\%$, H_2O og $\text{O}_2 \leq 3\text{ ppm}$).

3.3.2 Substrater

Generelt er det benyttet enkrystallsubstrater av bor-dopet silisium (100). Disse har et lag med naturlig silisiumoksid på overflaten, hvor tykkelsen til dette laget ble bestemt ved bruk av

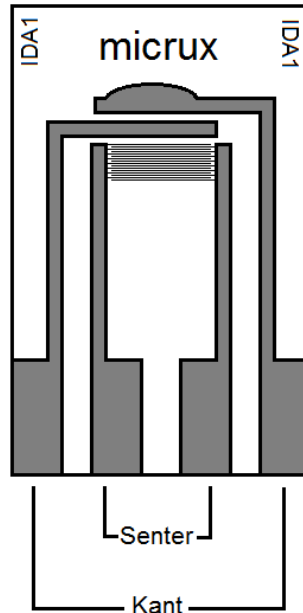
spektroskopisk ellipsometer før bruk. Laget viste seg å være tilnærmet 2 nm for samtlige substrater. Tre substrater ble benyttet ved hver avsetning. Disse ble plassert som illustrert i Figur 18, front, midt og bak, for å vurdere veksten på flere steder i reaksjonskammeret. Substratene ble lagt på en glassplate, på bakgrunn av at omgivelsene skulle være så like som mulig for samtlige forsøk. Hele reaksjonskammeret er ~5 cm bredt og 17 cm langt, men substratene ble plassert innenfor et område på ~5x8 cm².



Figur 18: Illustrasjon av reaksjonskammer og posisjonering av substrater for en standard deponering i en F-120 Sat – reaktor. Figuren viser reaksjonskammeret sett ovenfra. Kammeret i seg selv er laget av glass, og substratene er plassert på en glassplate, som igjen ligger på en aluminiumsplate. Posisjonene til substratene kalles front, midt og bak.

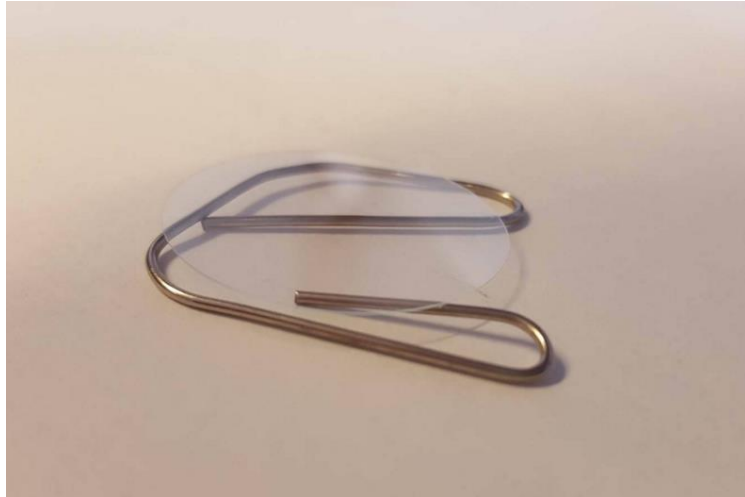
Til I-V målinger ble det benyttet substrater av den typen som er vist i Figur 19. Selve substratet er laget av glass, og elektrodematerialet er platina. Substratet har to sett med

elektroder. Et sett fingerelektroder, bestående av 15 fingre med avstand lik 10 μm , og et sett plateelektroder, med avstand lik 10 μm . Til 4-punkt- og Hall-målinger ble det benyttet dekkglass.



Figur 19: Substrat benyttet for å undersøke elektriske egenskaper. Substratet har to sett med elektroder. Et sett med fingerelektroder, merket *senter*, og et sett plateelektroder merket *kant*. Substratets dimensjoner er 10 x 6 mm².

For FT-IR analyse ble det benyttet enkrystallssubstrater av Si(100) med etset bakside. Disse substratene er ikke dopet, noe som gjør at lite IR-stråling vil absorberes. Kvartskrystaller med elektroder av gull ble benyttet for QCM-analysen. For å undersøke vekst av celler, ble materialene avsatt på runde dekkglass. Da filmen som ble avsatt var tilnærmet transparent, var det ønskelig å belegge begge sidene av substratet, så en senere ikke skulle være i tvil om at cellene var i kontakt med riktig overflate. Dette ble gjort ved å plassere substratet på en utbrettet binders, som vist i Figur 20. Mer informasjon om de ulike substratene benyttet i oppgaven er gitt i vedlegg 1



Figur 20: Glassubstrat for undersøkelse av cellevekst på holder (binders) som sikrer vekst på begge sidene av substratet.

3.3.3 Forløpere

Totalt er det benyttet fem ulike forløpere, ME, CA, TMA, DEZ og vann. Sporbar informasjon om kjemikaliene er gitt i tabell vedlegg 2. I dette prosjektet har TMA, DEZ og H₂O vært eksterne forløpere, da de alle har tilstrekkelig damptrykk ved romtemperatur. ME og CA har vært brukt som interne forløpere i åpne forløperbåter, som vist i Figur 21.



Figur 21: Åpen forløperbåt fylt med melamin. Denne typen båt ble benyttet for alle avsetninger hvor melamin eller cyanursyre inngikk. Dimensjonene til forløperbåten er $\sim 7 \times 1 \text{ cm}^2$.

Sublimeringstemperaturer ble satt til 230 og 210 °C, for henholdsvis CA og ME. Bakgrunnen for dette diskuteres i avsnitt 4.2. Ved avsetninger gjennomført ved høyere temperaturer, opp mot 400 °C, ble det observert noe dekomponering av begge de organiske forløperne. Dette kom til syne ved at et tynt, luftig lag med materiale lå igjen i forløperbåten etter avsetning.

For å minimere effekten av dekomponeringen, ble forløperbåtene tatt ut av reaktoren mellom hver gang den ble benyttet, og det tynne laget med luftig forløper ble fjernet.

3.3.4 Usikkerhet

For analysen av vekstrate som funksjon av temperatur, ble det gjennomført beregninger av standardavvik. I tillegg til at tykkelsen ble undersøkt på tre ulike steder i reaksjonskammeret etter hver avsetning, ble det også utført tre målinger på forskjellige steder for hvert substrat. Dette ble gjort for å oppnå et representativt resultat ved beregning av vekstrate. Fra disse målingene ble det beregnet standardavvik, som er gitt ved Ligning 11.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} \quad \text{Ligning 11}$$

Hvor σ standardavviket, X er en gitt måling, \bar{X} er gjennomsnittet av alle målingene og N er antall målinger som er gjennomført. I kapittel 4, hvor resultatene legges frem, vil ikke standardavviket presenteres for hver individuelle måling, men som et generelt avvik for systemet. Det er valgt å presenteres på denne måten da de tynne filmene viste meget jevn vekst, og standardavviket for tykkelsesgradientene var små. Senere i oppgaven vil det bli vist at TMA/ME-systemet ikke var stabilt i luft. På bakgrunn av dette ble det prioritert å måle substratene i de ulike kammerposisjonene fremfor målinger innad på samme substrat. Det vil derfor ikke foreligge standardavvik for analysen av vekstrate for dette systemet.

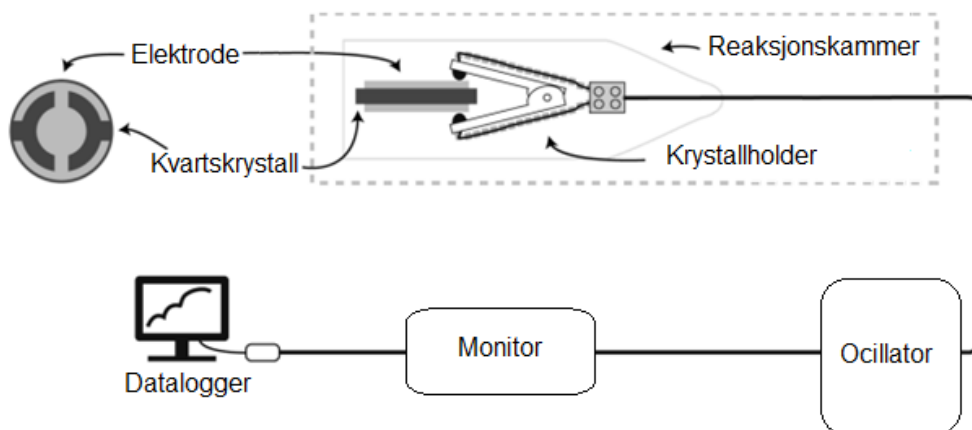
3.4 Kvartskrystall mikrovekt

QCM ble brukt for å kartlegge nødvendige pulse og renseparametere. Ved hvert forsøk ble det benyttet to QCM-enheter, hvor en krystall var plassert foran og en bak i reaksjonskammeret, som vist i Figur 22. I tillegg ble forsøkene gjennomført to ganger for hvert system, noe som totalt ga fire datasett. Unntaket er systemet TMA/ME, hvor signalet fra den bakerste krystallen, av ukjente årsaker, forsvant. For dette systemet vil derfor bare to datasett ligge til grunn for valg av pulse-/rense-parametere. Krystallene ble holdt på plass i reaksjonskammeret av hjemmelagde krystallholdere. Disse gjorde det mulig å avsette film på begge sider av krystallen. Krystallholderen var koblet til en PLO-10i fase-låser-oscillator fra Maxtek, som igjen var koblet til en TM-400 tykkelsesmonitor (Figur 23). Et hjemmelaget LabVIEW-program ble benyttet for å loggføre frekvensendringene. I forsøk på å kompensere for

endringer i frekvens, som et resultat av temperaturfluktasjoner, ble det lagt inn én times ekstra stabilisering etter at reaktoren hadde nådd ønsket temperatur. Samtlige eksperimenter ble gjennomført ved 255 °C.



Figur 22: To QCM-enheter plassert i reaksjonskammer.



Figur 23: Forenklet skisse av QCM-oppsett: En QCM-enhet i en hjemmelaget holder, PLO oscillator, tykkelsesmonitor og datalogger. Figuren er basert på [66].

QCM ble også benyttet for undersøkelser av masseendring per syklus. Som ved tidligere forsøk ble det brukt to QCM-krystaller, og pulse- og renseparameterne ble satt til 10/10 s og 1/5 s for puls/rens av henholdsvis organiske og metallorganisk forløpere. Dette er forholdsvis lange pulse- og rensetider, og betegnes derfor som *langkjøring*.

Resultatene fra XRR ble benyttet for å bestemme kalibreringsfaktoren som gjør det mulig å relatere frekvensendringen til faktisk avsatt masse, som beskrevet i avsnitt 2.3 og ligning 1. Som standarder ble 40 sykluser TMA/ME, TMA/CA, DEZ/ME og DEZ/CA benyttet.

3.5 Karakterisering av tynne filmer

3.5.1 Spektroskopisk ellipsometri

Det ble benyttet et ellipsometer av typen Woolham Alpha SE fra J. A. Woollam Co., inc, sammen med programmet CompleteEASE, til å bestemme tykkelse og brytningsindeks for alle filmene deponert på Si(100)-substrater. Instrumentet benytter bølgelengder i intervallet 380 - 890 nm, med mulighet for å velge innfallsvinkel lik 65, 70, 75 og 90°. For dette arbeidet ble 70 ° brukt. Brytningsindeksen ble notert ved 632.8 nm, da det er blitt vanlig å oppgi den for denne frekvensen.

Målinger ble alltid utført så raskt det lot seg gjøre etter avsetning, samt på ulike tider etter uttak av reaktoren. Dette for å undersøke prøvenes stabilitet. Målingene ble tilpasset en modell for å bestemme de optiske parameterne. Cauchy-modellen ble først benyttet, men andre alternativer som tar hensyn til anisotropi, absorpsjon og at materialer kan være ustabile i luft ble også undersøkt.

Prøvene diskutert i denne oppgaven har vært visuelt uniforme ved uttak av reaktoren. I noen tilfeller ble det observert en liten fargegradient, fremst og bakerst i kammeret. Grensen for hva som kan kalles en uniform film kan være vanskelig å bestemme, og varierer også noe for ulike systemer. Men generelt for oppgaven er det at prøver med mer enn 10 % tykkelsesgradient, mellom front og bak, ikke er vurdert. Merk at noen unntak ble gjort for prøver som ikke var stabile i luft.

3.5.2 Røntgenkarakterisering

3.5.2.1 Røntgendiffraksjon

Faseidentifikasjon av de tynne filmene ble gjort i refleksjonsoppsett med et Bruker AXS D8 Advance diffraktometer med LynxEye detektor, og en Ge(111) fokuserende monokromator for $\text{CuK}_{\alpha 1}$ med θ - 2θ -geometri. Det ble benyttet stråling med bølgelengde lik 1,5406 Å. Til

analyse og behandling av data ble programmene Eva, Origin 9.1 og Pearson's crystal data brukt. ME, CA og Mel-Cyn ble undersøkt ved bruk av pulver-holder. Mel-Cyn ble også analysert ved bruk av kapillær-holder. I dette arbeidet ble en Bruker D8-A25 diffraktometer med Lynxeye detektor, og en Ge(111) Johanssen monokromator og $\text{CuK}_{\alpha 1}$ stråling benyttet.

For GIXRD ble et PANalytical Empyrean instrument med kobberstråling benyttet. Prøvene ble målt med innfallende vinkel lik $0,3$ og $0,5$ °. Resultatene viste identiske diffraktogram, og det er derfor bare data fra $0,3$ ° som er vurdert og presentert. Målingene er utført en måned etter uttak av reaktoren.

3.5.2.2 Røntgenreflektometri

For målinger av ruhet og tetthet ble det brukt et PANalytical Empyrean instrument med kobberstråling. Filmene som ble analysert var alle under 100 nm tykke. Av optikk ble det benyttet et parallelt strålespeil med $1/32^\circ$ divergensslitt, en $0,27^\circ$ parallell plate kollimator med kollimatorsnitt, $0,04$ rad sollerslits, automatisk nikkel attenuator og punktdetektor. For analyse av rådata ble programmet X'Pert Reflectivity benyttet. Ved tilpassing av data ble det tatt høyde for fire ulike materiallag, da noen av systemene var ustabile i luft. De aktuelle lagene var: Si-substratet, et tynt lag SiO_2 , ett lag med avsatt materiale som ikke reagerte med luft og et annet tynt lag med tilsvarende materiale som hadde reagert med luft nær overflaten.

3.5.2.3 Røntgen-fotoelektronspetrokopi

Analyse av grunnstoffsammensetning ble gjort ved XPS. Eksperimentet ble utført på MiNaLab i Forskningsparken, og det ble benyttet et Thermo Scientific Theta Probe vinkel-oppløst røntgen-fotoelektronspetrokop. Instrumentet er utstyrt med et ultrahøyt vakuum-kammer, hvor både prøven og røntgenkilden, Al $\text{K}\alpha$ -anode, er plassert. Pass-energien ble satt til 100 eV for et fullt skann, og til 60 eV for det høyoppløselige detaljskannet. Databehandling ble gjort i Advantage, en programvare levert av instrumentprodusent. Målinger og analyse ble utført av Kristian Weibye og Henrik Sønsteby.

3.5.3 Time-Of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis

Analysen av sammensetning ved bruk av TOF-ERDA ble utført ved *University of Jyväskylä*. Det ble her benyttet en 8.515MeV ^{79}Br -stråle, og en 1,7 MV Pelletron akselerator. Ved bruk

av denne teknikken ble hele prøvens elementsammensetning kvantifisert, inkludert urenheter hvor konsentrasjonen var større enn 0,1 at %. Imidlertid kan kvantifiseringen av Al være noe uriktig. Dette skyldes at Al og Si ligger svært nær hverandre i atomvekt, og signalene er derfor meget like. Målinger og analyse ble utført av Amund Ruud og prof. Timo Sajavaara.

3.5.4 Fouriertransformert infrarød spektroskopi

Kjemiske bindinger ble undersøkt ved hjelp av FTIR-analyse. Her ble det benyttet et Bruker VERTEX 80 FTIR spektrometer med nitrogen flushing. Målingene ble gjort i transmisjonsmodus så raskt det lot seg gjøre etter uttak av reaktor, og etter at materialene var oppbevar en uke i luft. Prøvene var da eksponert for luft. Et blankt substrat ble brukt som bakgrunn. Dataene ble behandlet ved bruk av programvaren OPUS, og videre analysert i Origin.

Posisjonene til de ulike funksjonelle gruppene er hentet fra referansene [83-85] [86]. Litteraturen innen hybridmaterialer er begrenset, hvilket har gjort analysen noe vanskelig.

3.5.5 Ultrafiolett- og synlig lys spektroskopi

Elektroniske overganger i området 180-3300nm ble undersøkt med et Shimadzu UV-3600-instrument. Det ble benyttet tre ulike detektorer for å dekke hele området. Disse er gitt i Tabell 3.

Tabell 3: Oversikt over ulike detektorer benyttet for ultrafiolett-synlig lys spektroskopi.

Detektor	Fotomultiplikator tube	InGaAs fotodiode	PbS fotodiode
Bølgelengdeområde	180-900	900-1700	1700-3300
[6]			

Programvaren som ble benyttet for analyse var UVProbe. Prøvene ble avsatt på glass som absorberer noe stråling i UV-området. Dette kan dessverre ha gitt noe upresise resultater, til tross for at et rent glasssubstrat ble målt som referanse/bakgrunn.

3.5.6 Sveipelektronmikroskop

En Hitachi SU8230 field Emission SEM ble benyttet for å undersøke overflaten til et utvalg av TMA/ME- og DEZ/CA prøvene. For å unngå forurensinger, ble det under hele prøvepreparasjonen benyttet hanske. Prøvene ble festet til prøveholderen med karbontape, og videre lagt i reaktorkammeret. Det ble deretter pumpet vakuum i kammeret, før analysen av prøven ble gjennomført. Det ble arbeidet under deceleration mode, hvor spenningen var 0,5 kV og strømmen lik 10,0 μA .

Det ble også utført en EDX-analyse ved bruk av oppsettet beskrevet over, for å analysere elementsammensetning. Det ble gjort ved bruk av en Bruker XFlash 6|10-detektor. Analysen ble gjennomført ved hjelp av programvaren QUANAX, og eksitasjonsspenningen som ble benyttet var 10 kV. Prøvene ble analysert om lag 5 måneder etter uttak av reaktoren. Det eksperimentelle arbeidet ble utført av Kristian Lausund.

3.5.7 Heliumion Mikroskopi

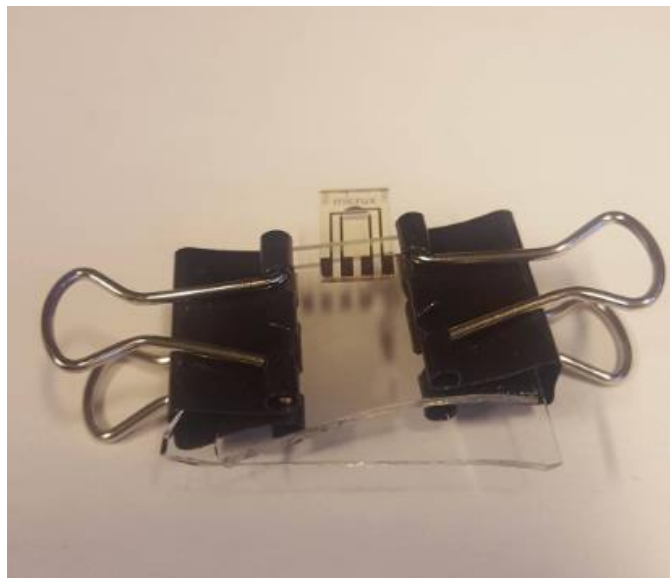
Undersøkelser av overflatemorfologi utført med helium mikroskopi ble utført ved *University of Jyväskylä*. En Orion NanoFab fra Carl Zeiss Microscopy med objektivapparat lik 20 μm ble benyttet, hvor stråle-energi og strøm ble satt til 30 keV og 0,2-0,4 pA. Analysen ble utført under $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Det eksperimentelle arbeidet ble utført av Amund Ruud og dr. Kai Arstila.

3.5.8 Goniometri

Kontakvinkler for systemene DEZ/CA, DEZ/ME og DEZ/CA/ME ble undersøkt ved hjelp av et goniometer. Instrumentet er laget ved Universitetet i Oslo, der det er benyttet deler fra Ramé-Hart Instruments. Beregninger ble utført ved bruk av programmet *DROPimage advanced*. En liten mengde vann ble trukket opp i en pipette og plassert direkte over substratet, før høyde og fokus ble justert. Deretter ble en dråpe på 10 μl avsatt på overflaten, før en skjematisk sekvens med målinger ble gjennomført. Mellom hver måling ble det tilført 10 μl til den aktuelle dråpen, hvilket fortsatte til måleresultatene av vinklene var stabile. For å oppnå et representativt resultat, ble det avsatt en dråpe vann på tre forskjellige steder av substratet.

3.5.9 Strøm-spenning målings

De elektriske egenskapene til hybridmaterialene ble undersøkt ved å utføre I-V målinger. Målingene ble gjort på substrat med to sett elektroder, kalt *senter* og *kant*. For avsetningen av hybridssystemene ble et substrat plassert mellom to glassplater, hvor platene dekket kontaktene. Dette skulle forhindre avsetning av film i det aktuelle området. Dette er vist i Figur 24. Spenningskilden benyttet for målingene var et KITHLEY 2635B SYSTEM SourceMeter®. Spenningskilden ble kontrollert ved bruk av programvaren LabVIEW. Fire-punkt-målinger ble gjort på belagte glasssubstrat i en lystett boks. Nevnte spenningskilde og analyseprogram ble benyttet.



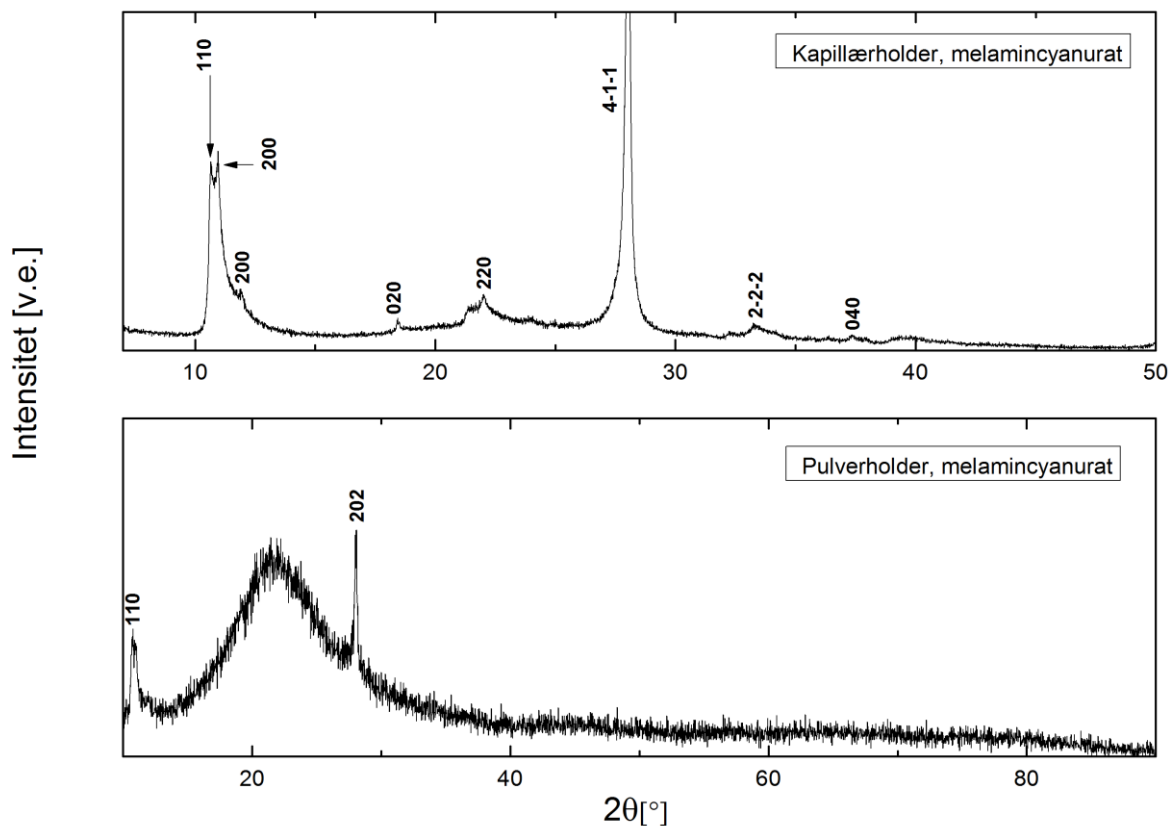
Figur 24: Elektrodesubstrat for undersøkelse av elektriske egenskaper. Substratet er plassert mellom to glassplater, for å forhindre avsetning av materiale på kontaktene.

4. Resultater

I dette kapitlet vil resultatene av det eksperimentelle arbeidet bli presentert. Dette inkluderer både syntesen av tynne filmer, kartlegging av forløpere, samt ulike karakteriseringsteknikker. Store deler av kapitlet vil omhandle binære hybridssystemer av forløperne ME og CA i kombinasjon med TMA og DEZ. Mot slutten av kapitlet vil en mindre omfattende analyse av ternære systemer, samt noen elektriske egenskaper legges frem.

4.1 Fellingssyntese av Melamincyanurat

Syntesen av Mel-Cyn er beskrevet i avsnitt 3.1 og utbyttet av reaksjonen samsvarer med forventet resultat (96 %). Produktet ble undersøkt med pulver-XRD, hvor to refleksjoner (110) og (202) kom tydelig frem. Disse stemte godt over ens med verdier fra litteraturen (Cambridge Structural Database, QACSUI01 [87]). Da Mel-Cyn har en lagdelt struktur, ble det også gjennomført kapillær-XRD for å undersøke eventuell preferert orientering. Diffraktogram fra de ulike prøveholderne er gitt i Figur 25.

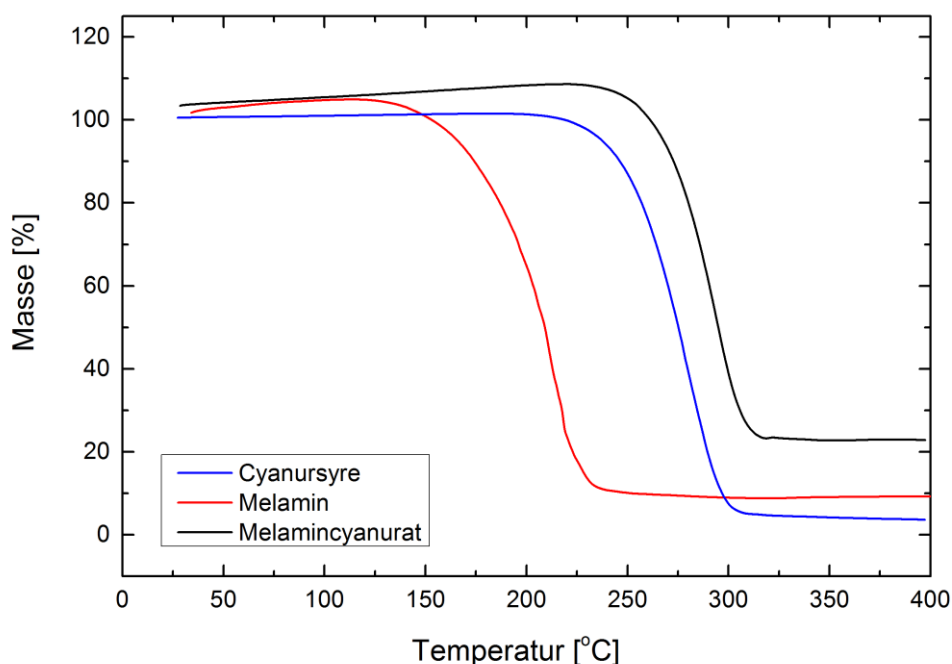


Figur 25: XRD av melamincyanurat med ulike prøveholdere. Fra øverst; kapillær- og pulver-holder. Grafen viser intensitet som funksjon av 2θ . Refleksjoner tilhørende

materialet er indekset fra referansen: [87] (Camebridge Structural Database, QACSUI01).

4.2 Forløpere og deres egenskaper

Før avsetningen av de tynne filmene startet, ble den termiske stabiliteten til de aktuelle forbindelsene undersøkt. Dette ble gjort ved bruk av både TGA og forløpertesteren. Masseendringen som funksjon av temperatur for TGA er gitt i Figur 26.



Figur 26: Termogravimetrisk analyse benyttet for å bestemme sublimeringstemperaturen til forbindelsene melamin, cyanursyre og melamincyanurat, henholdsvis ved rød, blå og svart kurve. Grafen viser masseendring som funksjon av temperatur i området 25 - 400 °C, 10 K/min. At grafene ikke synker helt til 0 % masse kan indikere noe dekomponering av forbindelsene.

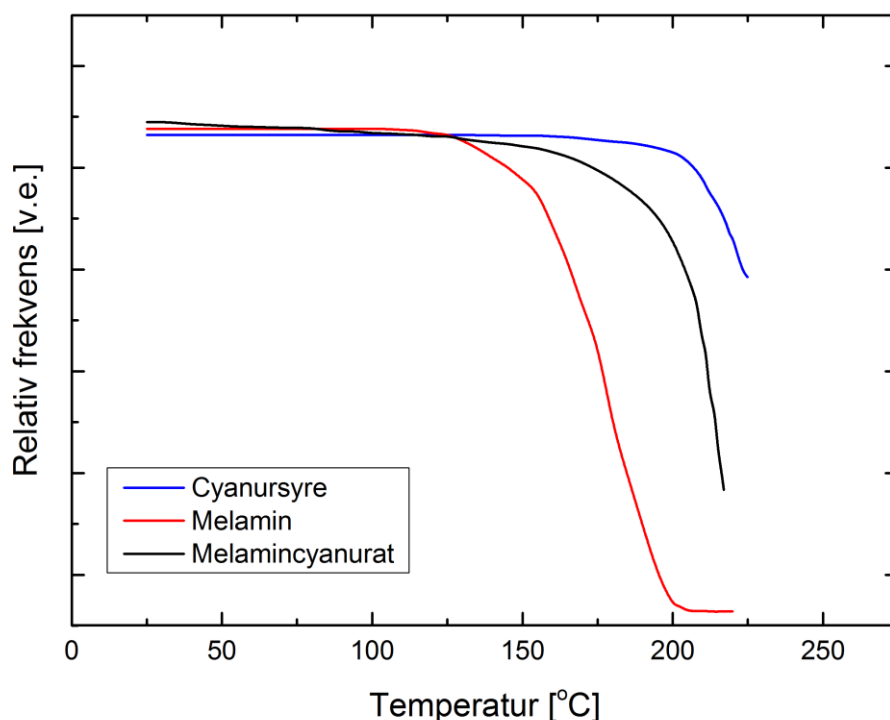
Alle forbindelsene sublimerer i ett trinn med begynnende fordampning, onset, som vist i Tabell 4. Mel-Cyn viste noe mer rest etter fordampningen enn utgangsmaterialene. Dette ble ikke analysert videre, men kan indikere at forbindelsen dekomponerer til noe mindre flyktig.

Fordelen med forløpertesteren er muligheten til observasjon av forløperen in situ. Et eksempel er gitt i Figur 27. Her dokumenteres første synlige endring av Mel-Cyn under oppvarming, rundt 170 °C. Bildet til venstre er tatt 30 sekunder før bildet til høyre. Figur 28 viser relativ frekvensendring for en QCM-enhet som funksjon av temperatur for ME, CA og Mel-Cyn, ved henholdsvis rød, blå og svart kurve. Samtlige kurver er rekonstruert fra rådata (vedlegg 3).

Dette skyldes at temperatursignalet i rådataene bærer preg av støy. Årsaken til dette er ikke fullstendig fastslått, men det antas å være relatert til elektrisk støy.



Figur 27: Dokumentering av første synlige endring av melamincyanurat under oppvarming, markert med blå sirkel. Bildet til venstre er tatt 30 sekunder før bildet til høyre, og temperaturen er 170 °C. Dimensjonene i bildet er tilnærmet 1,0 x 0,7 cm².



Figur 28: Frekvensutslag registrert med en QCM-krystall i forløpertester benyttet for å kartlegge termisk stabilitet for forbindelsene cyanursyre, blå kurve, melamin, rød kurve og melamincyanurat, svart kurve. Frekvensutslaget er negativt proporsjonalt med massen som avsettes på krystallen. Dataene er gjenskapt av rådata, da disse bar preg av støy. Rådata finnes i vedlegg 3.

I Figur 28 ser vi at CA tilsynelatende er den mest stabile forbindelsen, med begynnende avbøyning av kurven rundt 165 °C. Onset for samtlige forbindelser er gitt i Tabell 4. Av de tre forbindelsene er det bare kurven til ME som flater ut mot slutten av oppvarmingsprofilen. Det observeres også at noe stoff ligger tilbake i prøveholdere etter endt eksperiment, noe som kan skyldes dekomponering. Da forløpertesteren kun varmer prøveholderen opp til 225 °C, og kurvene til CA og Mel-Cyn ikke flater ut, er det vanskelig å kommentere en eventuell dekomponering av disse forbindelsene.

Tabell 4: Resultat fra termogravimetrisk analyse (TGA) og forløpertesteren av melamin, cyanursyre og melamincyanurat. Informasjon er hentet fra Figur 26 og Figur 28.

Forbindelse	Onset TGA [°C]	Onset forløpertester [°C]
Melamin	120 - 160	110 - 155
Cyanursyre	210 - 235	165 - 200
Melamincyanurat	225 - 250	160 - 195

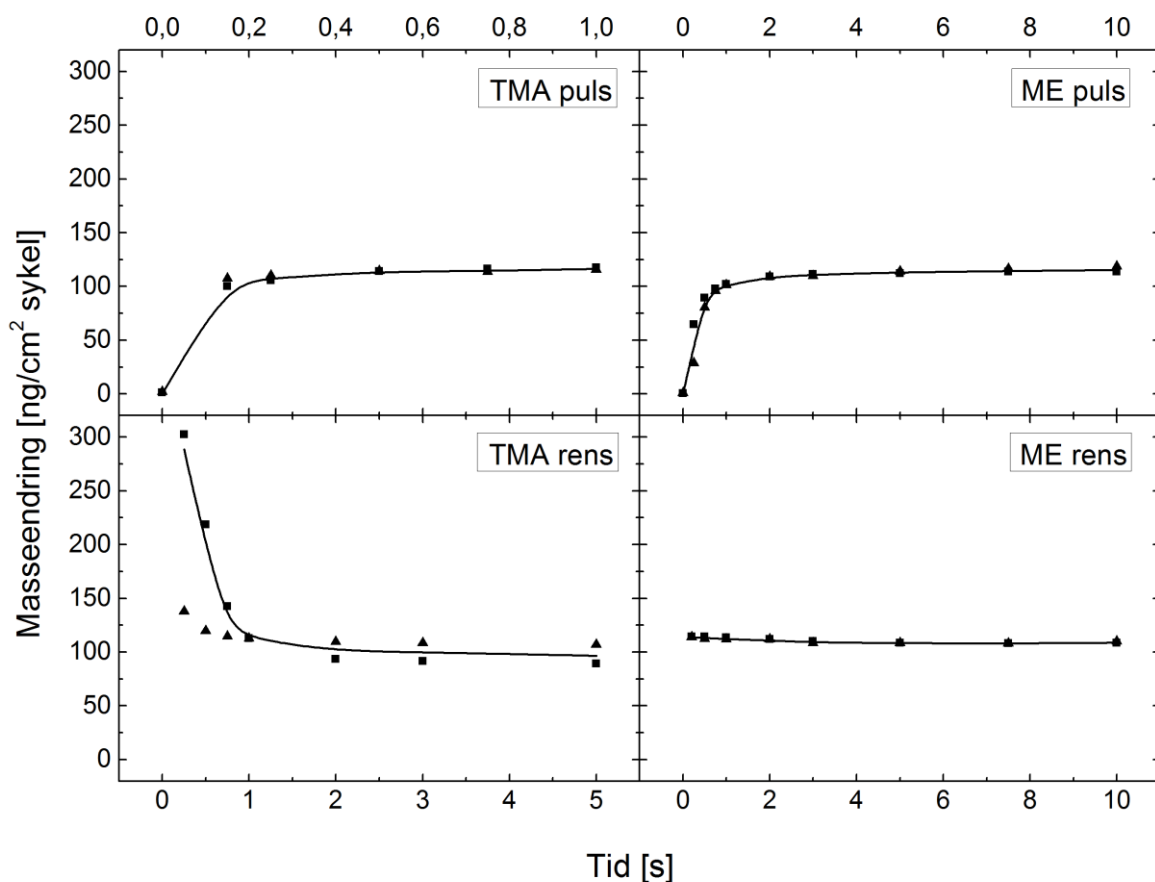
Basert på resultatene fra TGA og forløpertesteren, ble 210 og 200 °C forsøkt som sublimeringstemperaturer for henholdsvis CA og ME. Dette viste seg å være for lav temperatur for begge forbindelsene, da det ikke ble observert betydelig massetap eller tilbakesublimering fra forløperbåten. Temperaturen ble derfor økt med 5 °C for hver avsetning frem til 230 °C for CA og 210 °C for ME, hvor det ble observert akseptabel massetap fra forløperbåten og tilbakesublimering. Temperaturene ble bestemt til å være 230 °C for CA og 210 °C for ME, og aktuelle temperaturer er benyttet for samtlige avsetninger hvor forløperne er involvert.

4.3 Tynne filmer

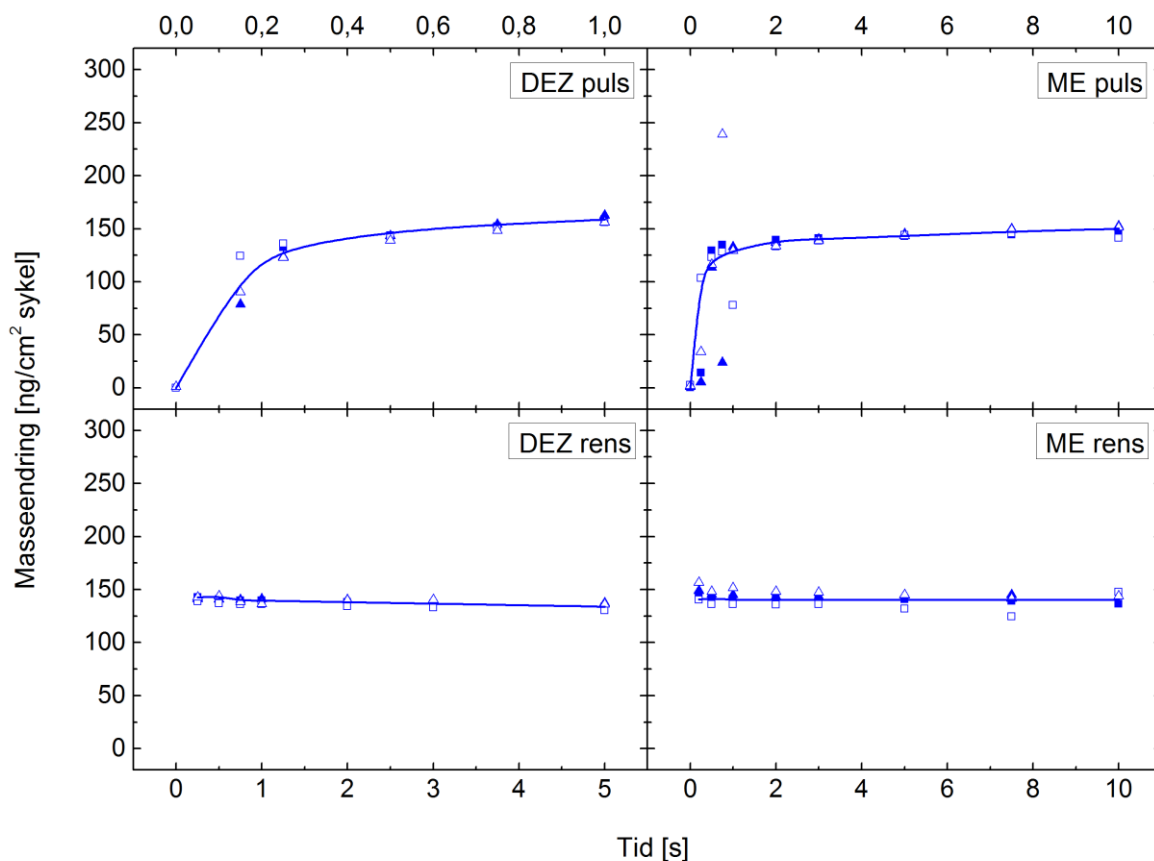
I denne delen av oppgaven presenteres resultater fra atom/molekyllagsavsetningen for de binære systemene. Dette inkluderer både det organiske systemet, ME/CA, samt systemene av hybridkarakter. Det ble fremstilt hybridfilmer ved å kombinere TMA eller DEZ, med DE eller ME. For ordens skyld er de forskjellige systemene gitt fargekoder: svart for TMA/ME-, blå for DEZ/ME-, rød for TMA/CA- og grønn for DEZ/CA-systemet.

4.3.1 Pulse og renseparametere

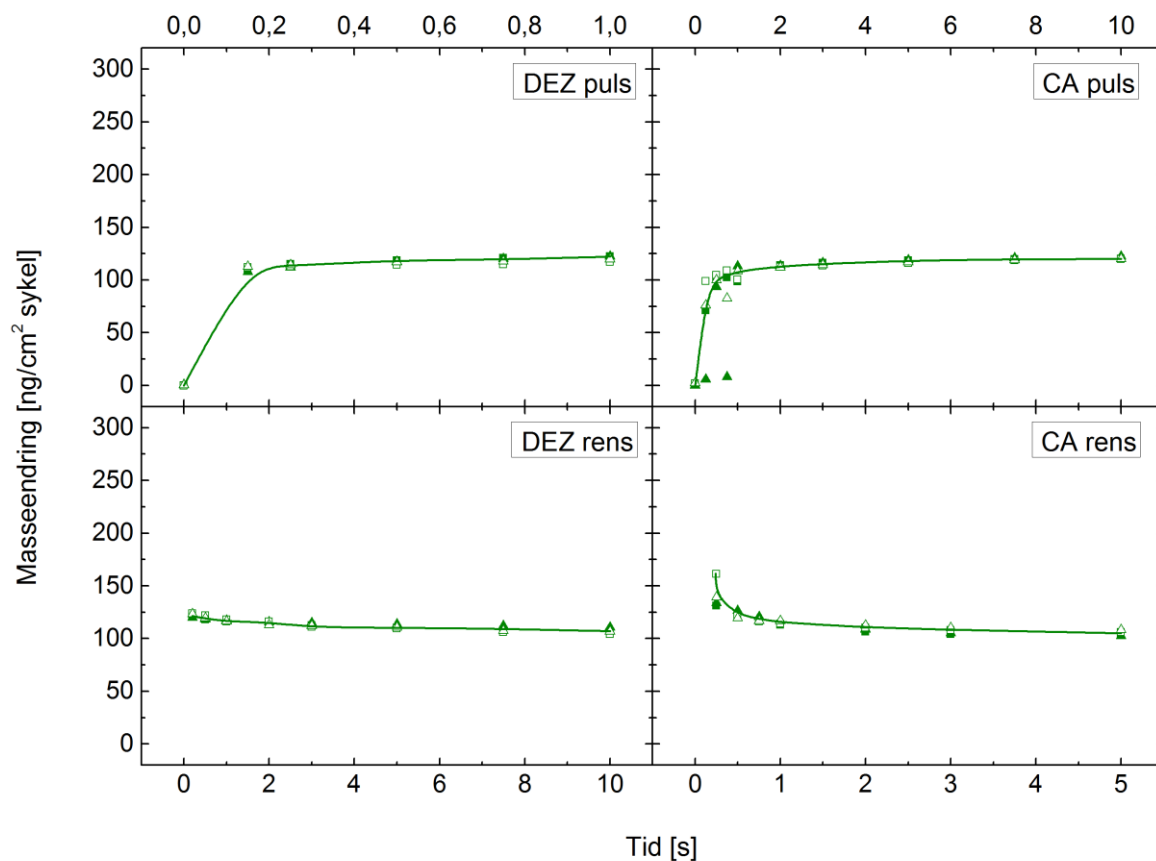
De aktuelle systemene var ikke kjent fra tidligere, og det var derfor nødvendig å gjøre omfattende arbeid rundt bestemmelse av avsetningsparametere. QCM-analyse ble benyttet tidlig i prosjektet for å etablere optimale pulse- og rensedager. Ved hvert forsøk ble det brukt to QCM-enheter, og forsøket ble gjennomført to ganger. Av ukjente årsaker forsvant signalet fra den ene krystallen for TMA/ME-systemet. For dette systemet vil derfor bare to datasett ligge til grunn for analysen. Resultatene for TMA/ME-, DEZ/ME-, DEZ/CA og DEZ/ME er henholdsvis i Figur 29, Figur 30, Figur 31 og Figur 32. Her vises masseendring som funksjon av ulike puls-/rense-tider. Hjelpelinjen er lagt til i etterkant og viser en generell trend.



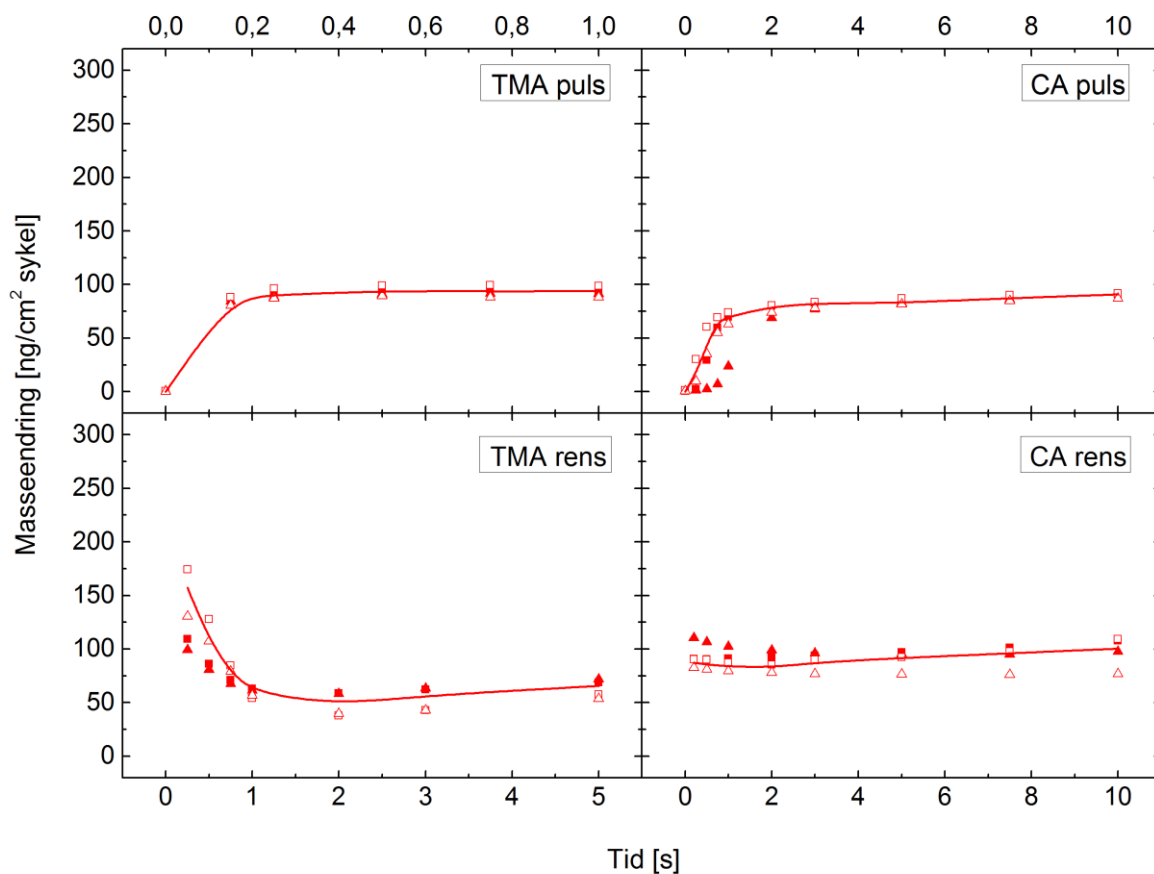
Figur 29: Pulse- og rensedager som funksjon av masseendring per syklus for TMA/ME-systemet. Fra venstre: TMA-puls, ME-puls, TMA-rens og ME-rens. Forsøket er gjennomført to ganger, hvor datapunktene markert med firkant svarer til den første, og trekanten til den andre gjennomføringen. Hjelpelinjen viser en generell trend. Merk at verdier for X-aksen til TMA-puls og rens skiller seg fra de andre grafene.



Figur 30: Pulse- og rens-tider som funksjon av masseendring per syklus for DEZ/ME-systemet. Fra venstre: DEZ-puls, ME-puls, DEZ-rens og ME-rens. Forsøket er gjennomført to ganger, hvor fylte symboler svarer til den første, og tomme symboler til den andre gjennomføringen. Det er videre benyttet to QCM-krystaller. Datapunkter markert med kvadrater svarer til den fremste, og trekanten til den bakerste krystallen. Hjelpelinjen er lagt til for å vise en generell trend. Merk at verdier for X-aksen til DEZ-puls og rens skiller seg fra de andre grafene.



Figur 31: Pulse- og rene-tider som funksjon av masseendring per syklus for DEZ/CA-systemet. Fra venstre: DEZ-puls, CA-puls, DEZ-rens og CA-rens. Forsøket er gjennomført to ganger, hvor fylte symboler svarer til den første, og tomme symboler til den andre gjennomføringen. Det er videre benyttet to QCM-krystaller. Datapunkter markert med kvadrater svarer til den fremste, og trekanten til den bakerste krystallen. Hjelpelinjen viser en generell trend. Merk at verdier for X-aksen til DEZ-puls og rens skiller seg fra de andre grafene.

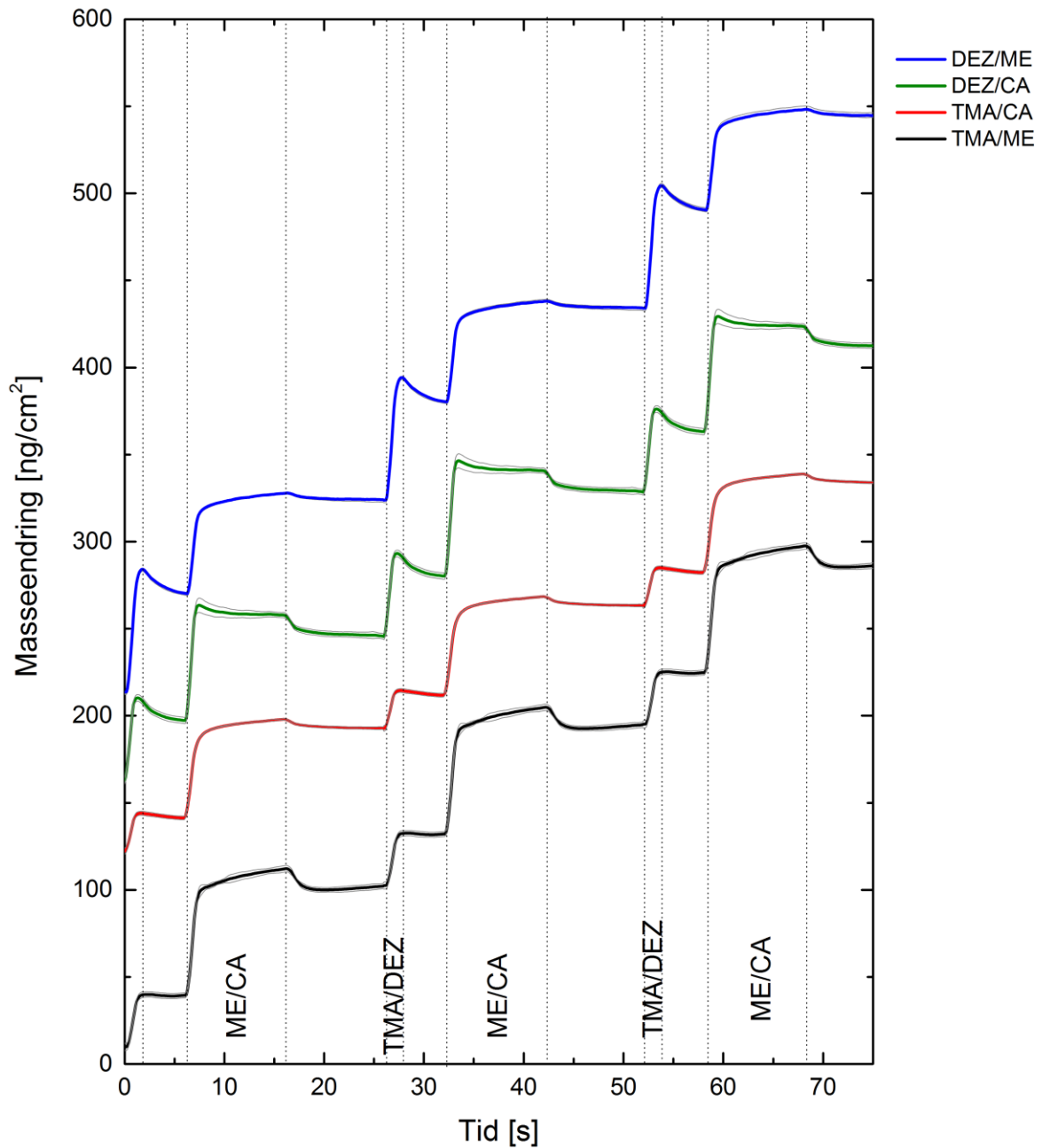


Figur 32: Pulse- og rens-tider som funksjon av masseendring per syklus for TMA/CA-systemet. Fra venstre: TMA-puls, CA-puls, TMA-rens og CA-rens. Forsøket er gjennomført to ganger, hvor fylte symboler svarer til den første, og tomme symboler til den andre gjennomføringen. Det er videre benyttet to QCM-krystaller. Datapunkter markert med kvadrater svarer til den fremste, og trekanten til den bakerste krystallen. Hjelpelinjen er lagt til for å vise en generell trend. Merk at verdier for X-aksen til TMA-puls og rens skiller seg fra de andre grafene.

Kartlegging av pulseparametere viser relativt lik trend for alle fire systemene. Både TMA- og DEZ-pulsene oppnår konstant vekst etter 0,2 s. For å sikre en fullstendig metning av overflaten, ble pulseparametere for TMA og DEZ satt til 0,4 s i de påfølgende forsøkene. For både ME og CA var det tilstrekkelig med om lag 1,5 s for å oppnå konstant vekst. 2 s ble benyttet for disse forløperne i de påfølgende forsøkene. Forsøket viste at det var behov for noe rensetid etter TMA-pulsen, men ikke i like stor grad som for DEZ-pulsen. 1 s ble benyttet som rensetid etter TMA og DEZ i de påfølgende forsøkene. Tilsvarende ble 2 s benyttet som rensetid etter ME og CA. Ved undersøkelser av rensetider, ser vi at det kreves lenger rensetid for TMA sammenlignet med DEZ. Dette kan indikere at TMA absorberes i filmen i større grad enn DEZ.

QCM-teknikken ble også benyttet for å undersøke masseendring per syklus noe nærmere for lange pulse- og rensetider. Resultatet av langkjøringene er gitt i Figur 33, hvor hvert system er representert med tre vekstsykluser. Disse er et gjennomsnitt av totalt 40 gjennomførte langkjøringssykluser, og standardavviket til denne midlingen er gitt som to grå kurver for hvert system. Disse overlapper i stor grad med gjennomsnittet. Merk at kurvene er forskjøvet i forhold til hverandre for å gi en ryddig oversikt.

I Figur 33 observeres metning av overflaten, ved at kurvene når er platå ved hver puls av forløper. Dette indikerer selvbegrensende vekst for samtlige systemer. Generelt observeres det at systemene basert på ME gir noe høyere masseøkning per syklus sammenlignet med tilsvarende systemer basert på CA. På samme måte viser systemene basert på DEZ å gi noe større massending sammenlignet med TMA per syklus. Det observeres også et massetap under rense-tiden. Dette er spesielt stort for den metallorganiske forløperen DEZ. At grafen synker og masse forsvinner under rense-tiden kan skyldes at noe forløper kan være fysisorbent til overflaten. En analyse av de individuelle massendingene for de ulike systemene er gitt i Tabell 5 og resultatene diskuteres videre under diskusjon.



Figur 33: Masseendring som funksjon av tid for langkjøringer. Fra toppen; DEZ/ME, DEZ/CA, TMA/CA og TMA/ME. Parametre for pulse-/rense-tid for TMA og DEZ er satt til 1/5s, og for ME og CA til 10/10 s. Områdene som ikke er indeksert svarer til rens med N_2 -gass, mens de indekserte områdene svarer til puls av forløpere. De organiske forløperne er her representert som anioner, og de metall-organiske som kationer. Merk at grafene er forskjøvet i forhold til hverandre for å gjøre fremstillingen mer oversiktlig.

Tabell 5: Massendring, Δm , ved pulse- og rense-tider for systemene TMA/CA, TMA/ME, DEZ/ME og DEZ/CA. Tabellen gir også total masseendring per syklus for gitte systemer. Anion representerer de organiske, og kation de metalorganiske forløperne. Figur 33 er utgangspunktet for tabellen.

System	Δm anion	Δm anion	Δm kation	Δm kation	Total Δm [ng/cm ² ·syklus]
	puls	rens	puls	rens	
	[ng/cm ²]	[ng/cm ²]	[ng/cm ²]	[ng/cm ²]	
DEZ/ME	57,96	-4,48	70,98	-13,92	110,54
DEZ/CA	60,32	-12,09	47,63	-12,89	82,97
TMA/CA	56,61	-4,88	21,27	-2,53	70,47
TMA/ME	72,09	-9,06	38,08	-0,55	100,56

4.3.2 ME/CA-systemet

Det første materialet som ble forsøkt fremstilt var melamincyanurat. Kammertemperatur ble satt til 255 °C, men ingen film ble avsatt. Temperaturen i reaksjonskammeret ble derfor senket med 5 °C for hvert forsøk til 230 °C var nådd. Dette var den nedre mulige grensen for avsetningen, da sublimeringstemperaturen for CA ble satt til 230 °C. Ingen av forsøkene gav avsatt film. En siste undersøkelse av systemet ble gjort ved å introdusere både ME og CA til reaksjonskammeret på samme tid. En resulterende film ville ikke være av MLD-karakter, men tanken bak eksperimentet var å undersøke om reaktantene ville reagere med hverandre i det hele tatt. Forsøket gav negativt utfall; heller ikke denne gangen ble det avsatt materiale. På bakgrunn av dette ble fokuset flyttet til avsetning av hybridfilmer.

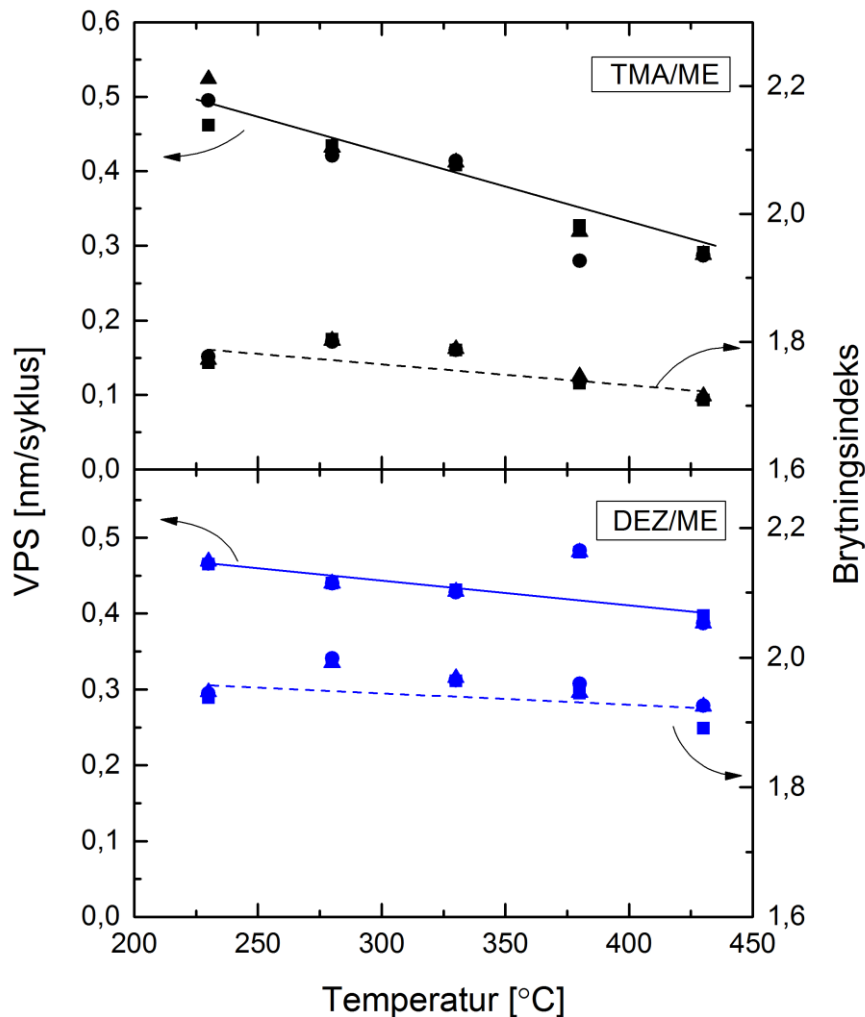
4.3.3 Melaminsystemene

I det sublimeringstemperaturer for forløperne, samt pulse og rensetider, var bestemt, kunne avsetning og kartlegging av hybridsystemene begynne.

4.3.3.1 Vekstrate og brytningsindeks

Både tykkelse og brytningsindeks som funksjon av avsetningstemperatur ble analysert ved bruk av ellipsometri, Figur 34. Data for front, midt og bak er gitt for å illustrere vekst på flere steder i reaksjonskammeret, henholdsvis ved sirkler, trekantene og kvadratiske symboler.

Vekstraten synker ved økt avsetningstemperatur for TMA/ME-systemet, mens brytningsindeksen beholdes relativt konstant.



Figur 34: Vekst per syklus (VPS) og brytningsindeks, ved 632,8 nm, som funksjon av avsetningstemperatur. Fra øverst: TMA/ME- og DEZ/ME-systemet. Filmtykkelse og brytningsindeks er bestemt ved ellipsometri. Heltrukket linje svarer til VPS, og stiplet linje til brytningsindeks. Data for front, midt og bak er plottet for å illustrere vekst på flere steder i reaksjonskammeret, markert med henholdsvis sirkel-, trekant- og kvadrat-symbol. Standardavviket for DEZ/ME $\sim 10^{-3}$ nm/syklus.

Figur 34 viser at filmene er avsatt med meget små tykkelsesgradienter. TMA/ME avsatt ved 230 og 330 °C skiller seg litt ut da det observeres noe spredning i målingene gjort for front, midt og bak. Men generelt viser målingene av tykkelse å samsvare godt mellom de ulike substratposisjonene. Videre holder brytningsindeksen seg relativt konstant, både som funksjon

substratplassering og avsetningstemperatur. Dette indikerer at materialet som er avsatt endres lite med avsetningsbetingelser.

4.3.3.2 Stabilitet

Filmene av TMA/ME viste tidlig tendenser til å endres i luft. Prøvene var visuelt jevne i det øyeblikket de ble tatt ut av reaktoren, men ved undersøkelser gjort med ellipsometri viste filmene ulik tykkelse. Dette til tross for at målingen ble gjennomført så raskt det lot seg gjøre etter uttak av reaktoren. For å undersøke filmenes stabilitet over tid, ble et utvalg prøver målt med ellipsometri på forskjellige tidspunkt etter uttaket. Fra målingene kom det tydelig frem at TMA/ME-systemet ikke var stabilt i luft. Etter en uke hadde prøvene nesten doblet sin tykkelse. Det må nevnes at det ble meget vanskelig å finne en passende modell til å passe ellipsometridataene etter som tiden gikk, og det ligger derfor en viss usikkerhet i resultatene. Likevel bekrefter målingene en endring over relativt kort tid. Det ble også observert en klar visuell endring, da filmen gikk fra å være metallisk blank til matt i løpet av to dager. Samme analyse ble gjort for DEZ/ME-systemet, men ingen endring ble observert. Tykkelsesendring som funksjon av tid for et utvalg prøver er gitt i Tabell 6.

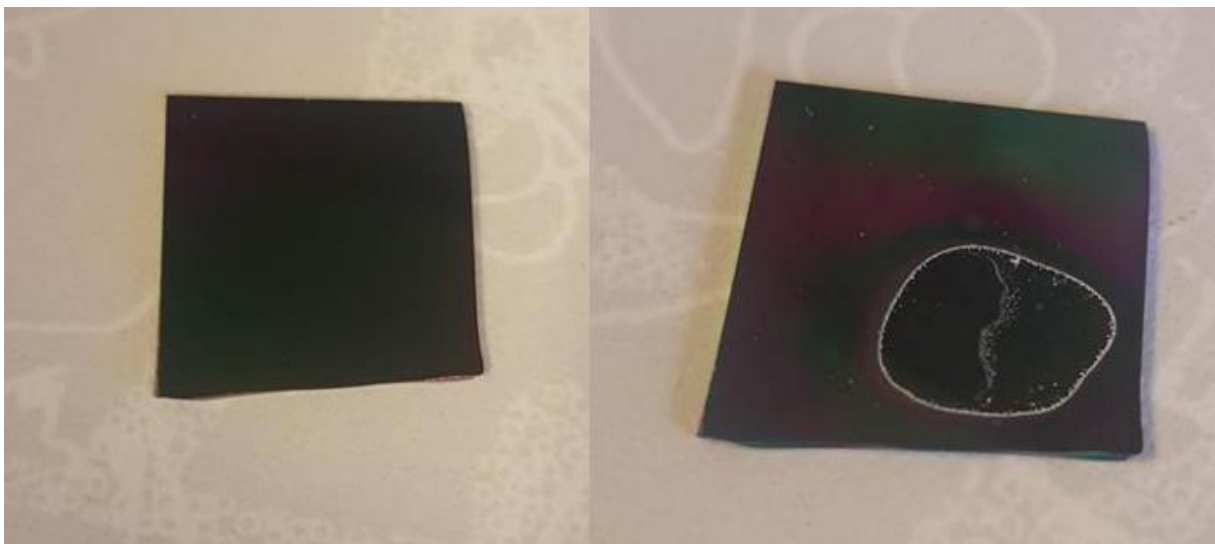
Tabell 6: Eksempler på endring av tykkelse som funksjon av tid for systemene TMA/ME og DEZ/ME. Prøvene, avsatt ved 230 °C, er målt så raskt som mulig etter uttak av reaktor, etter 5 og 20 minutter, samt etter 1 og 7 dager. Merk at det ble vanskeligere å tilpasse en god matematisk modell for prøvene etter som tiden gikk. Det ligger derfor en viss usikkerhet i resultatene. «*» markerer at det ikke lyktes å tilpasse en matematisk modell til systemet.

System	T ved avsetning [°C]	Tykkelse etter uttak [nm]	Tykkelse etter 5 min [nm]	Tykkelse etter 20 min [nm]	Tykkelse etter 24 timer [nm]	Tykkelse etter 1 uke [nm]
TMA/ME	230	375	544	570	1022	*
DEZ/ME	230	453	454	454	453	452

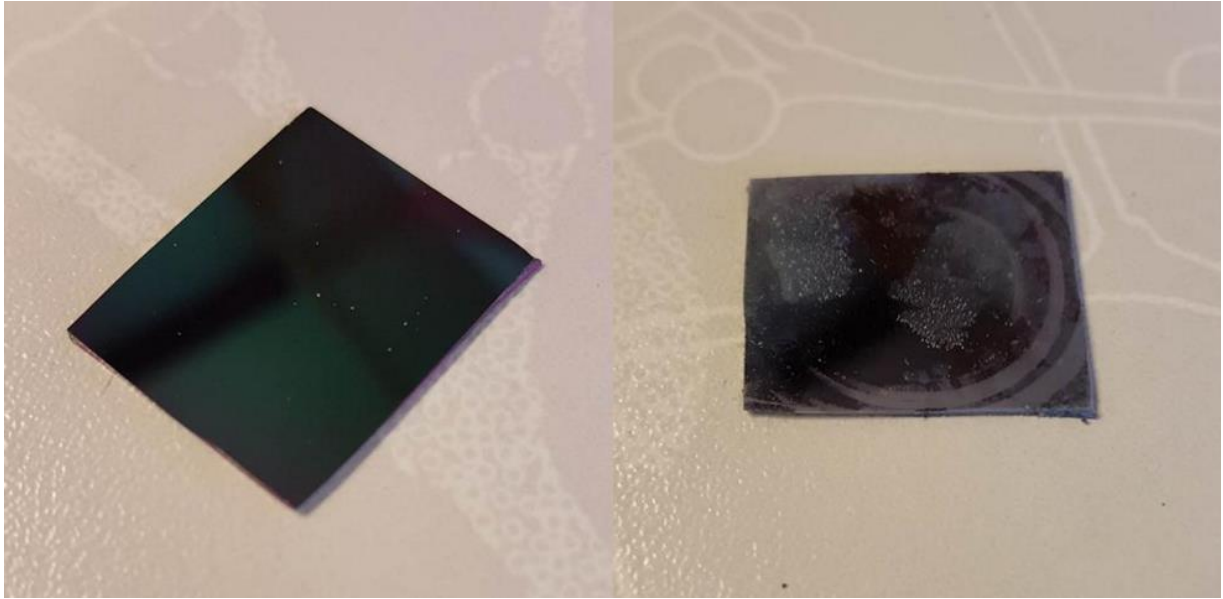
Etter å ha vært eksponert for luft i om lag 2 måneder, ble prøvene lagt i en eksikkator sammen med silikagel. Dette for å undersøke om reaksjonen med omgivelsene, luft, var reversibel. Det ble pumpet vakuüm på eksikkatoren, og den ble oppbevart i romtemperatur. Etter 6 måneder hadde det ikke skjedd noen endringer i filmenes visuelle utseende. Tykkelsen ble også målt med ellipsometri, men i likhet med den gangen prøven ble lagt i eksikkatoren var det også nå

vanskelig å finne en passende modell til dataene. Men modellen for dataopptaket gjort før og etter oppbevaring i eksikkatoren hadde meget likt form, og reaksjonen antas å være irreversibel ved gitte betingelser.

Ytterligere undersøkelser ble gjort ved å eksponere prøver avsatt ved ulike temperaturer for vann. TMA/ME-systemet viste ulik oppførsel for film avsatt ved lav og høy temperatur. Et utvalg prøver er vist i Figur 35 og Figur 36. Prøven avsatt ved 380 °C vistes ingen umiddelbar reaksjon med vandrdråpen. Etter noen minutter begynte filmen imidlertid å gå i oppløsning, og en gradient bredte seg ut fra kontaktområdet. Som eneste prøve viste systemet avsatt ved 230 °C en umiddelbar reaksjon med vannet. Reaksjonen spredte seg raskt til hele substratet. Filmen synes å løses opp, og gassutvikling ble observert. En video av prosessen er gitt ved [88]. Ingen endring ble observert for DEZ/ME-systemet.



Figur 35: Prøve av TMA/ME avsatt ved 380 °C. Bildet til venstre viser prøven før den ble utsatt for en dråpe vann, og bildet til høyre viser samme prøve fem minutter senere. Området som har vært i direkte kontakt med vandrdråpen ser ut til å løses opp, og en gradient brer seg ut fra kontaktområdet. Substratets dimensjoner er $\sim 1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$.



Figur 36: Prøve av TMA/ME avsatt ved 230 °C. Bildet til venstre viser prøven før den ble eksponert for en dråpe vann, og bildet til høyre viser samme prøve umiddelbart etter kontakten. Filmen løser seg tilsynelatende helt opp. Substratets dimensjoner er ~1,5 x 1,5 cm².

Da DEZ/ME systemet viste seg stabilt i kontakt med vann, ble kontaktvikler undersøkt ved bruk av goniometri. Det ble avsatt tre dråper vann på ulike steder av et substrat der hybridfilmen var avsatt ved 380 °C (Figur 37). Fra gjennomsnittet av disse målingene ble kontaktvinkelen mellom substratet og vanddråpen bestemt til 101°.

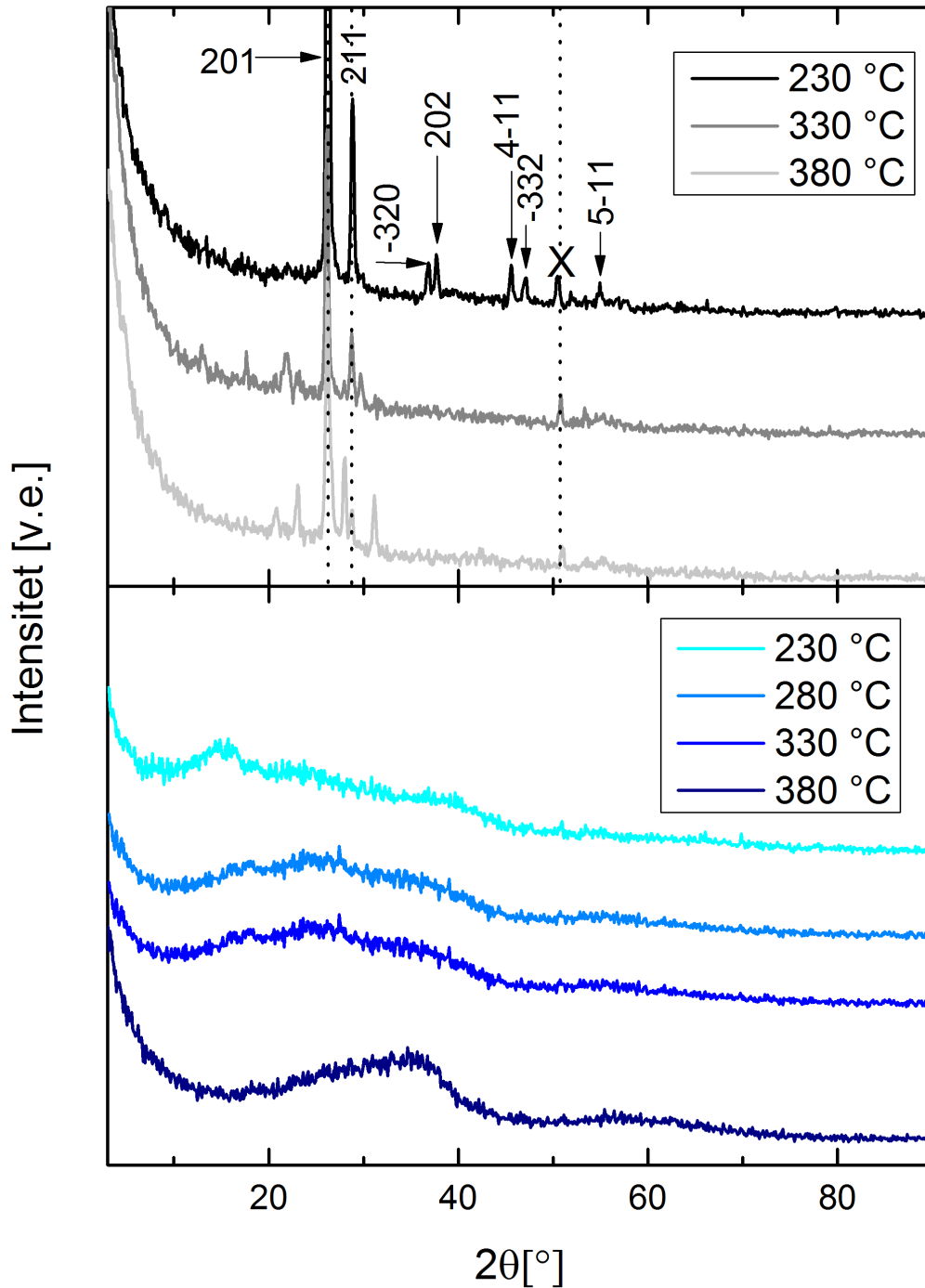


Figur 37: Målinger gjort med goniometri for å undersøke kontaktvinkler. Figuren viser vanddråpe på en film av DEZ/CA avsatt ved 380 °C.

4.3.3.3 Strukturell analyse

Systemene ble karakterisert ved XRD for strukturell analyse. Til sammenligning ble det også gjort pulver XRD av forløperen ME og et Si-substrat uten avsatt film som referanse. Dette er gitt i vedlegg 6. I diffraktogrammet tilhørende TMA/ME avsatt ved 380 °C kom en refleksjon til syne, mens filmen avsatt ved 230 °C og DEZ/ME-systemet var tilsynelatende amorft. Det observeres imidlertid brede «humper», ~15°, for samtlige systemer.

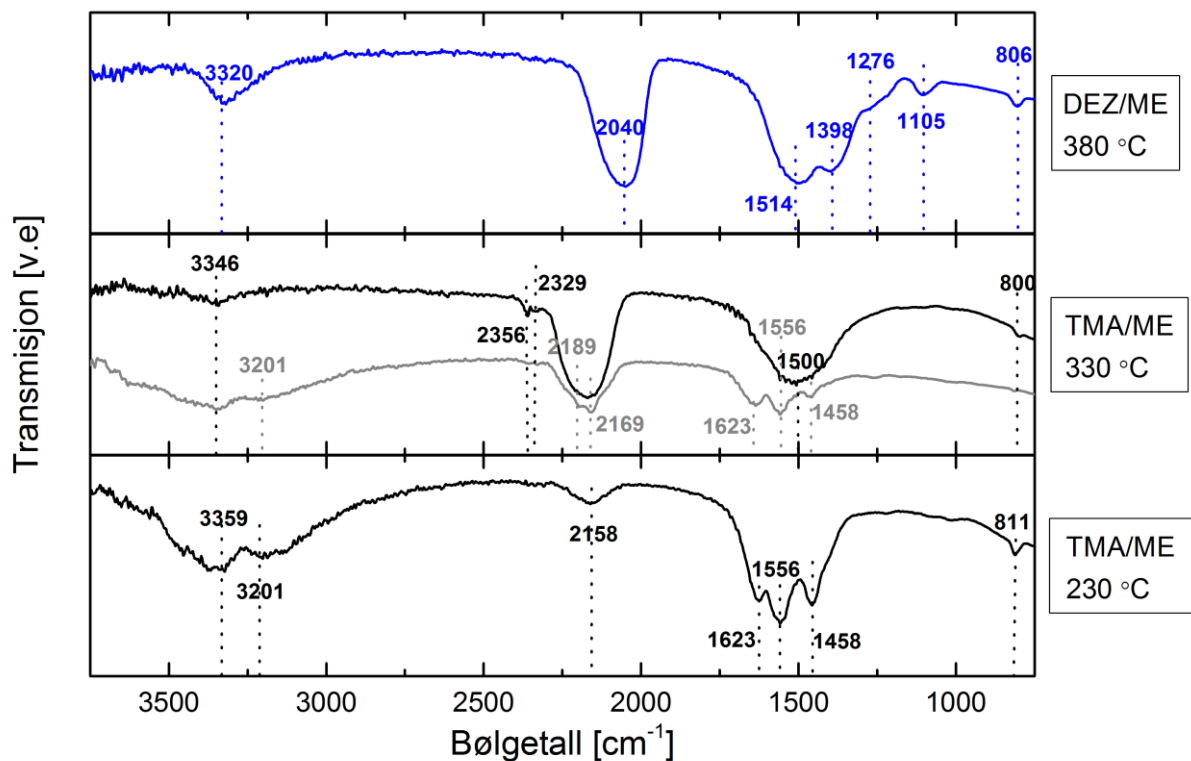
GIXRD ble benyttet for videre strukturell analyse, da den er mer egnet for tynne filmer. Figur 38 viser GIXRD diffraktogrammer av TMA/ME- og DEZ/ME-filmer. Refleksjonene tilhørende TMA/ME-systemet som er indeksert viser seg å samsvare med diffraktogrammet for rent ME. Refleksjonene som ikke er indeksert har ukjent opphav, men det ble fastslått at de ikke stammer fra Al₂O₃. Refleksjonene markert med «X» indikerer en kjent instrumentell feil. DEZ/ME-systemet viste seg å være amorft, men de brede «humpene» kom godt til syne, spesielt for systemet avsatt ved høy temperatur. Det ble også gjennomført GIXRD av innkapslede filmer av TMA/ME-systemet avsatt ved 230 og 380 °C. Disse viste seg i midlertid å være amorfe.



Figur 38: Diffraktogram (GIXRD) av, fra øverst, TMA/ME- og DEZ/ME-systemet. Indekserte refleksjoner svarer til refleksjoner for rent melamin (gitt i vedlegg 6). Refleksjonen markert «X» indikerer en kjent instrumentell feil, og refleksjoner som ikke er markert har ukjent opphav. Innfallende vinkel (ω) er $0,3^\circ$.

4.3.3.4 FTIR-spektroskopi / optiske egenskaper

FTIR ble benyttet for å undersøke bindingsforhold i filmene. Figur 39 viser spekteret for TMA/ME-systemet avsatt ved 230 og 380 °C, og DEZ/ME avsatt ved 330 °C. Prøvene er målt så raskt det lot seg gjøre etter uttak av reaktoren, representert ved blå og svarte kurver, samt etter å ha vært eksponert for luft i en uke, representert ved grå kurve. Da det bare var TMA/ME avsatt ved høy temperatur som viste nevneverdig endring over tid, er det kun dette systemet som er representert ved to kurver. Indekserte områder markerer de mest fremtredende absorpsjonene i spektrene. Disse er listet i Tabell 7, hvor det også gis en oversikt over litteraturverdier og tolkning av deres opphav. Det er verdt å merke seg at noen av absorpsjonene overlapper, og at noen av båndene funnet i denne oppgaven er meget brede. Dette gjør det vanskelig å fastslå absorpsjonens opphav med sikkerhet.



Figur 39: FTIR spekter for, fra øverst, DEZ/ME avsatt ved 330 °C, TMA/ME avsatt ved 380 °C og TMA/ME avsatt ved 230 °C. Blå og svarte kurver representerer prøver som er målt så raskt som mulig etter uttak av reaktor, og den grå kurven representerer den samme filmen eksponert for luft i en uke. Samtlige systemer er målt to ganger, men kun TMA/ME avsatt ved 380 °C viste nevneverdig endring over tid. Indekserte områder svarer til de mest fremtredende absorpsjonene.

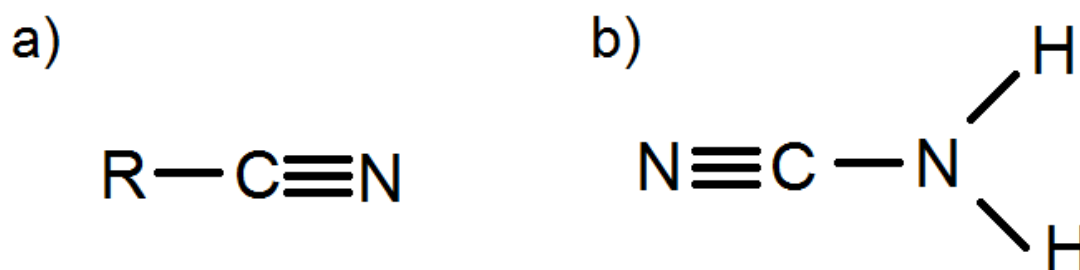
Tabell 7: Liste over absorpsjoner fra FTIR måling gjort for TMA/ME avsatt ved 230 og 380 °C og DEZ/ME avsatt ved 330 °C. Absorpsjonsspekteret vises i Figur 39. Litteraturverdier med tilhørende tolkning er inkludert og basert på referansene: [83-85] [86]

Gruppe	Kommentar	Intensitet	Teoretisk posisjon [cm ⁻¹]	TMA/ME 230 °C [cm ⁻¹]	TMA/ME 380 °C [cm ⁻¹]	DEZ/ME 330 °C [cm ⁻¹]
O-H	Strekk		3400-2400	3359, 3201	3346, 3201	3320
N-H (primært amin)	Strekk	Variierende	3500-3100	3359, 3201	3346, 3201	3320
CO₂			2400-2290		2356, 2329	
C≡N	Strekk, bred, nitril	Sterk	2260-2220	2158	2189, 2169	2040
C=N	Strekk ring		1690-1640	1623	1623	
Metall-ammin			1650-1550		1500	1514
C=N (S-Triazin)	Strekk	sterk	1600-1500	1556	1556, 1500	1514
S-Triazin	Deformasjon av ring	Variierende	1490-1350	1458	1458	1398
C-N	Strekk		1350-1100			1276, 1105
Zn-CH₃	Strekk	Medium	1340-1200			1276
S-Triazin	Deformasjon av ring	Medium	825-800 eller 795-750	811	800	806

Fra Figur 39 observeres det tre karakteristiske bånd ved 1623, 1556, 1458 cm⁻¹, samt en absorpsjon ved 811 cm⁻¹, for TMA/ME avsatt ved 230 °C. Disse stammer fra s-triazin, den aromatiske ringen i ME. Absorpsjonen rundt 3500-3000 cm⁻¹ stammer trolig fra N-H bindinger (merk at O-H bindingen ligger i det samme området). Det samme observeres for

TMA/ME-systemet avsatt ved 380 °C som har vært eksponert for luft en uke. Denne prøven viser imidlertid ikke de karakteristiske båndene for s-triazin i fingeravtrykksområdet i det den blir målt første gang, men heller en meget bred absorpsjon rundt 1500 cm⁻¹. Bredden på absorpsjonen gjør det vanskelig å fastslå dens opphav med sikkerhet. De tre karakteristiske båndene for s-triazin ligger i det aktuelle området. Det kan derfor tenkes at ringen er opphavet til deler av båndet, men at Zn eller Al påvirker bindingsforholdet i ringen, som gjør at de tre karakteristiske båndene endres. Absorpsjonen rundt 2200 cm⁻¹ er lignende den funnet for nitril eller cyanamid. For enkelhets skyld er strukturene til nitril og cyanamid gitt i Figur 40. Denne absorpsjonen finnes for prøven avsatt ved både høy og lav temperatur, men er sterkere for filmen avsatt ved høy temperatur. Boken «Infrared and raman characteristic group frequencies» [86] beskriver også metall-ammin kompleks ved blant annet tre karakteristiske bånd, 1650-1550 cm⁻¹ og 1370-1000 cm⁻¹ og 950-590 cm⁻¹. Førstnevnte bånd kan stemme med absorpsjonen som vises rundt 1500 cm⁻¹. Områdene indekser med 2329 og 2356 cm⁻¹ for prøven avsatt ved 380 °C, hvilket høyst sannsynlig skyldes overflatekarbon.

Et lignende stekt bånd, som kan svare til nitril eller cyanamid, observeres også for DEZ/ME, ved 2040 cm⁻¹. Zn-CH₃ bindingen skal ligge ved 1340-1200 cm⁻¹, og kan svare til absorpsjonen rundt 1398 cm⁻¹. Den brede absorpsjonen rundt 1500 cm⁻¹ kan stamme fra ringstrukturen, som diskutert for TMA/ME systemet over. Absorpsjonen ved 3320 cm⁻¹ er skarpere definert, og stammer trolig fra N-H bindinger.

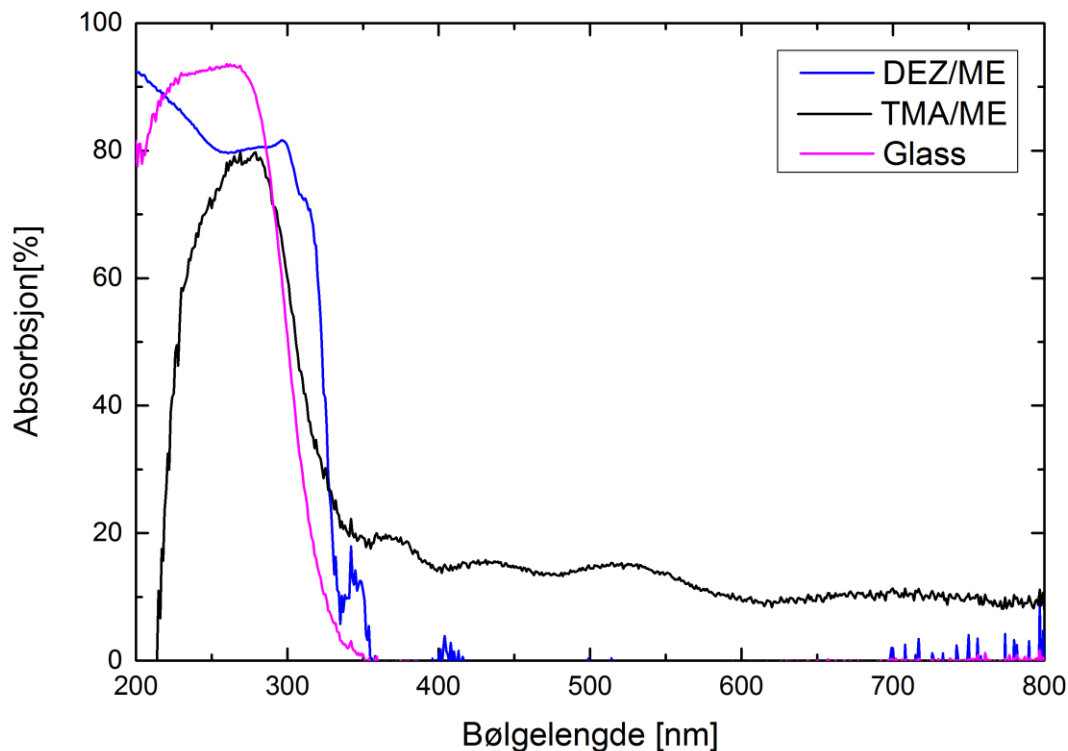


Figur 40: Molekylstruktur av a) nitril og b) cyanamid.

4.3.3.5 UV-Vis

Figur 41 viser resultatene fra UV-Vis-analysen gjort for TMA/ME og DEZ/ME avsatt ved 330 °C, illustrert ved henholdsvis svart og blå kurve. Den lilla kurven representerer bakgrunn, som i dette tilfelle er et rent kvartssubstrat. Det observeres noe absorpsjon rundt 325-350 nm

for begge hybridfilmene. Videre, ved sammenligning av området mellom 200 og 300 nm for bakgrunn og avsatte filmer, kan det ses at filmen påvirker absorpsjonen til substratet. Det ble fastslått at dette skyldes økt reflektans. Videre absorberer TMA/ME-systemet noe i hele det undersøkte området, og det observeres oscillasjoner rundt 300-1000 nm. Slike oscillasjoner kan stamme fra filmtykkelsen, men oppsettet benyttet for målingen skal i teorien kansellere denne type interferens. Det er videre kjent at filmen bør være helt jevn, slik at den optiske tykkelsen (den lengden en stråle kan trenge gjennom et materiale før styrken reduseres med 2/3) blir lik for hele lysstrålen. Hvis dette ikke er tilfelle, vil ikke interferensen kanselleres fullstendig. Dette er trolig tilfellet for målingen.



Figur 41: Utsnitt av UV-Vis av TMA/ME, DEZ/ME og kvartssubstrat, henholdsvis illustrert ved svart, blå og lilla kurve. Filmene er avsatt ved 330 °C. Fullstendig spekter finnes i vedlegg 5.

4.3.3.6 XRR

XRR ble benyttet for å undersøke ruhet og tetthet for systemene, og Tabell 8 gir en oversikt over parametere som ble bestemt ut i fra analysen. Da TMA/ME-systemet viste seg meget ustabil i luft, ble det forsøkt å lage prøver hvor hybridfilmen ble innkapslet av et ~25 nm tykt

Al₂O₃ lag. Prøvene som ble innkapslet ble også undersøkt på nytt etter 24 timer. Da analysene viste seg å gi et tilnærmet likt resultat, antas det at innkapslingen var vellykket. En prøve av TMA/ME ble også analysert uten forsegling, for å undersøke hvilken innvirkning luft hadde på systemet. Samtlige prøver ble målt så raskt som mulig etter uttak av reaktoren.

Tabell 8: Tetthet og ruhet bestemt fra XRR analyse for TMA/ME avsatt ved 255 °C, og DEZ/ME avsatt ved 255 °C. * indikerer at prøven var innkapslet av ~25 nm Al₂O₃ for å forhindre lufttilførsel. ** markerer en prøve som er innkapslet og målt 24 timer etter uttak av reaktor.

System	Avsetningstemperatur [°C]	Tetthet [g·cm ⁻³]	Ruhet [6]
DEZ/ME	230	3,03	0,57
TMA/ME	230	1,75	1,32
TMA/ME*	230	1,66	0,55
TMA/ME**	230	1,63	0,61
TMA/ME*	330	1,75	0,45

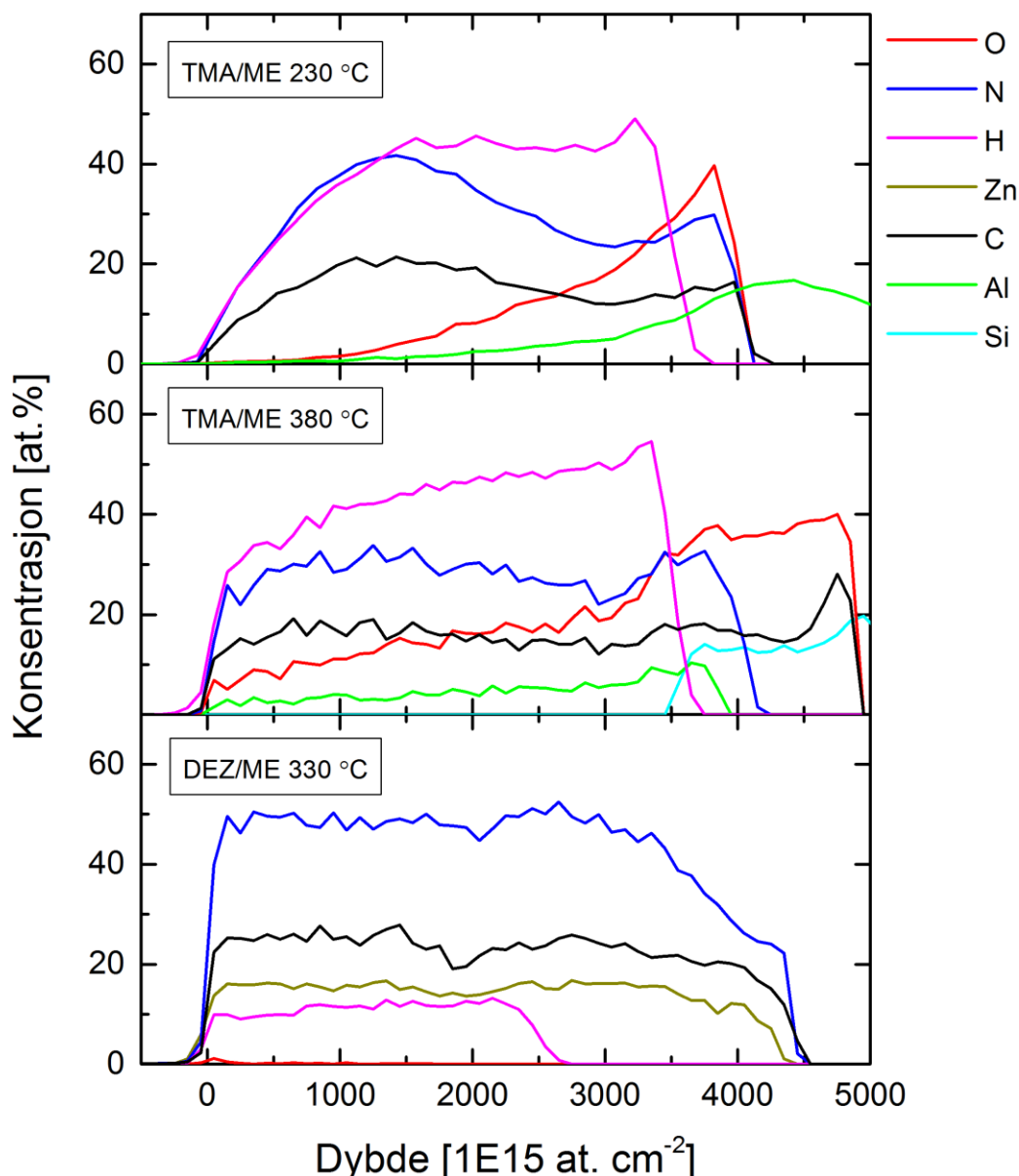
4.3.3.7 Kjemisk sammensetning

Hybridsystemene viste seg å gi opphav til relativt tykke og jevne filmer. For å undersøke filmenes sammensetning ble det benyttet XPS, hvor en prøve avsatt ved lav og en avsatt ved høy temperatur (230 og 380 °C) ble analysert. Noe overraskende viste XPS-analysen at TMA/ME-systemene inneholdt lite aluminium. For prøven avsatt ved 230 °C ble det påvist 0 % aluminium. Forholdet mellom C og N var over ens med ME-molekylet. Det samme forholdet mellom C og N ble observert for prøvene av DEZ/ME, men disse systemene inneholdt også forventede mengder Zn.

Da XPS er en overflatesensitiv teknikk, ble det også gjennomført TOF-ERDA for å undersøke sammensetningen i hele filmen. Dybdeprofilen for de gitte elementene er vist i Figur 42. Merk at x-aksen ikke er gitt i nm men 10¹⁵ at cm⁻². Tilhørende histogram for samtlige prøver finnes i vedlegg 7. For TMA/ME-systemet observeres følgende: Prøven avsatt ved 230 °C har ingen skarpt bestemt overflate (kurvene for N og C krummes mot høyre), og ingen Al registreres ved overflaten. For samme prøve ser vi også at bidraget fra Al stiger betydelig fra 3500 10¹⁵ at cm⁻². Dette signalet kan tenkes å stamme fra Si-substratet, da Al og Si ligger svært nær hverandre i atomvekt. For filmen avsatt ved 380 °C er overflaten bedre definert. For begge prøvene ser vi at konsentrasjonen av det uønskede oksygenet, noe overraskende,

øker innover i filmen. Begge filmene viser et fint forhold mellom C og N, 1:2, med tanke på ME-molekylet.

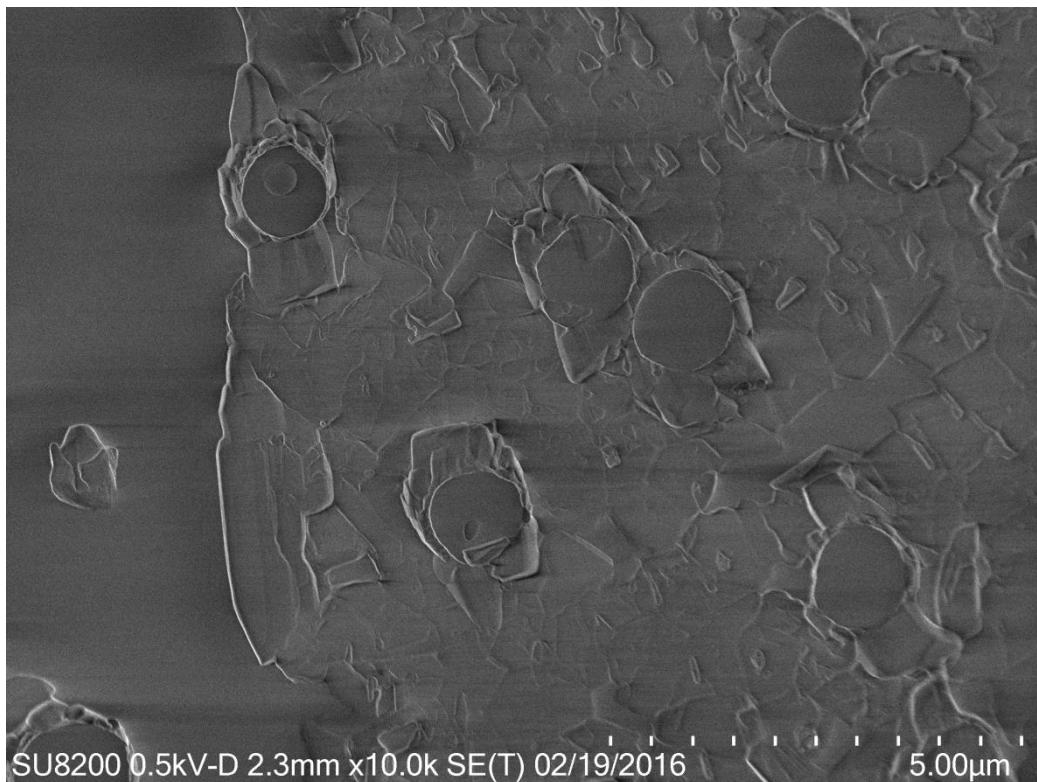
DEZ/ME systemet viser seg, som forventet, å bestå av N, C, H, og Zn. Meget gledelig er det at filmen nesten ikke inneholder O. Kun små mengder ved overflaten observeres. Forholdet mellom N og C er et kroneksempel på 2:1 forhold, med tanke på ME-molekylet, og en konstant konsentrasjon av Zn observeres. Vi ser en endring av H ved $25001E15 \text{ at cm}^{-2}$, uten at dette tilsynelatende endrer den øvrige sammensetningen i prøven.



Figur 42: Dybdeprofil av ME-systemene fra TOF-ERDA. Fra øverst; TMA/ME avsatt ved 230 °C, TMA/ME avsatt ved 380 °C og DEZ/ME avsatt ved 330 °C. For TMA/ME avsatt ved høy temperatur kan det tenkes at deler av Al-bidraget lengst til høyre egentlig er Si, da disse har nærliggende atomvekt. Merk at enheten på x-aksen ikke er gitt i nm.

4.3.3.8 Overflatemorfologi

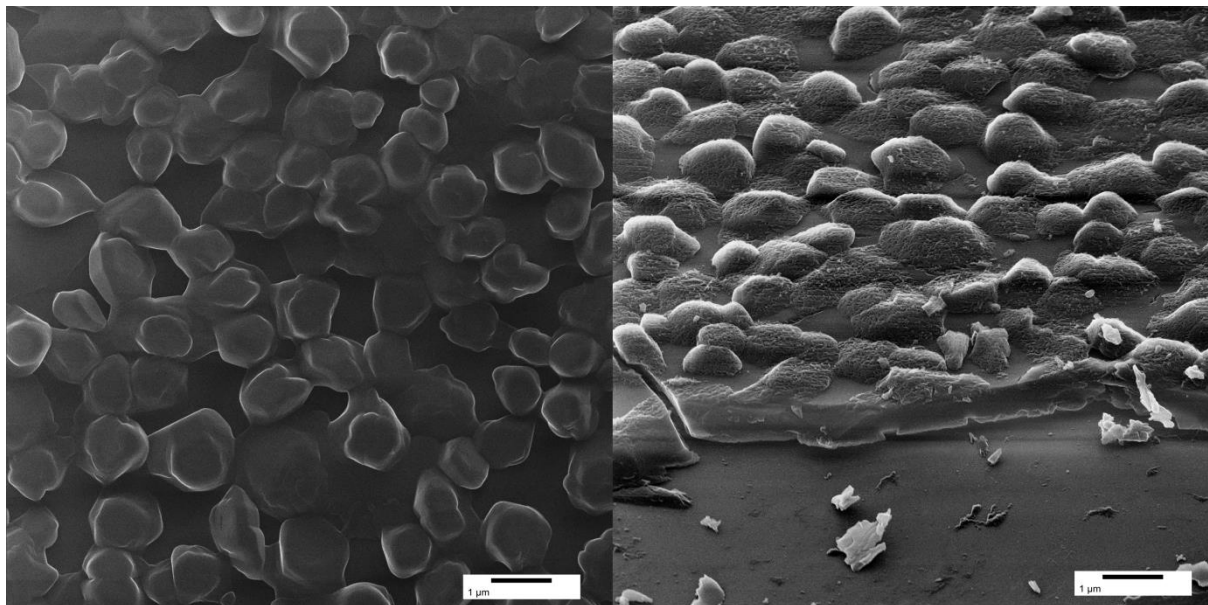
Studier av TMA/ME-systemets overflate, samt en prøve av DEZ/ME, ble gjennomført ved bruk av SEM. Det viste seg at teknikken ikke var optimal for prøvene, og at den ga meget uklare bilder, spesielt for DEZ/ME-prøven og TMA/ME-prøven avsatt ved 230°C. TMA/ME-systemet avsatt ved 380°C viste seg noe lettere å undersøke, som vist i Figur 43. Fra bildet observeres det områder med og uten «pillarer». Ved videre undersøkelser, gjort med EDX, ble det tydelig at pillarene i hovedsak besto av nitrogen og karbon. Merk at prøven er målt fem måneder etter uttak av reaktoren.



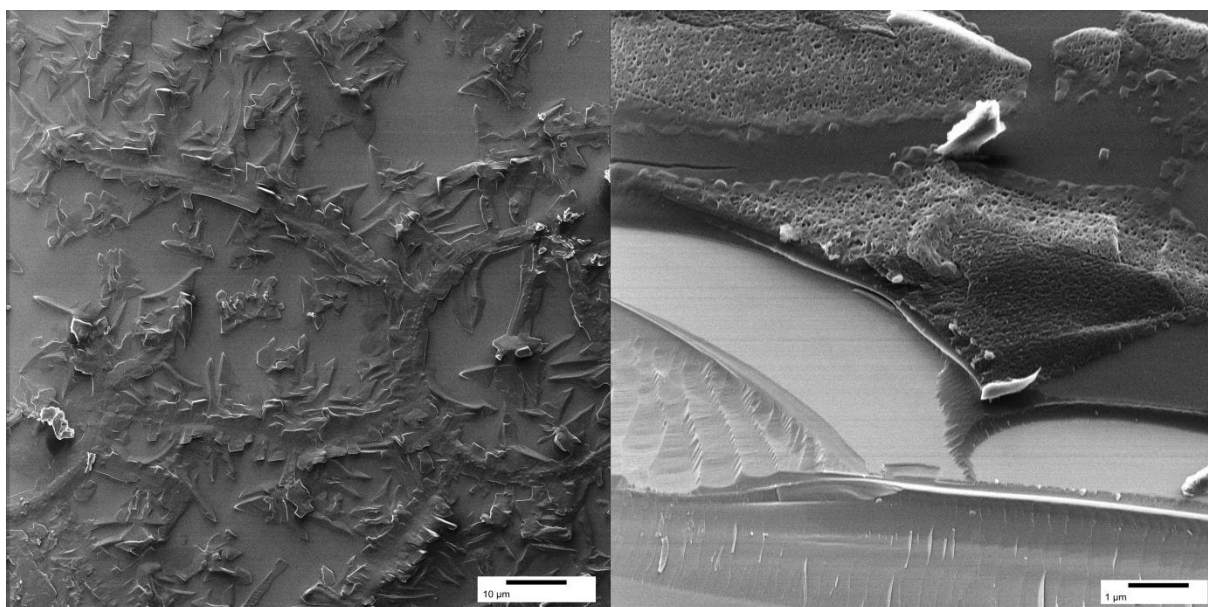
Figur 43: SEM bilde av TMA/ME-film avsatt ved 380°C. Krystaller og pillarer kommer til syne på filmens overflate. Pillarene har en diameter ~1 µm. Prøven er analysert fem måneder etter uttak av reaktoren.

En annen teknikk som kartlegger overflatemorfologi er HIM. I arbeidet med denne teknikken kom det frem at prøven avsatt ved 230 °C bestod av både film og partikler (Figur 44). Prøven ble ripet i for å undersøke et tverrsnitt nærmere, også vist i Figur 44. Her kan det se ut som partiklene på overflaten har porer. Dette vises imidlertid ikke på førstnevnte bilde. Porene antas å være et resultat av at Br-strålen som benyttes under analysen ødelegger partiklene. Diameteren på partiklene er ~0,5-1µm. Figur 45 viser at prøven avsatt ved 380 °C består av en film med krystaller på overflaten. På samme måte som prøven avsatt ved lav temperatur, blir

også denne filmen ripet i for å undersøke et tverrsnitt. Det antas å være samme opphav til porene i denne prøven, som nevnt over. Prøvene er målt en uke etter uttak av reaktoren.



Figur 44: HIM bilder av TMA/ME-film avsatt ved 230 °C. Fra venstre: Prøve sett oven fra, og vinklet prøve som er skrapet i for å undersøke tverrsnitt. Avsatt materiale viser seg å bestå av film og partikler.

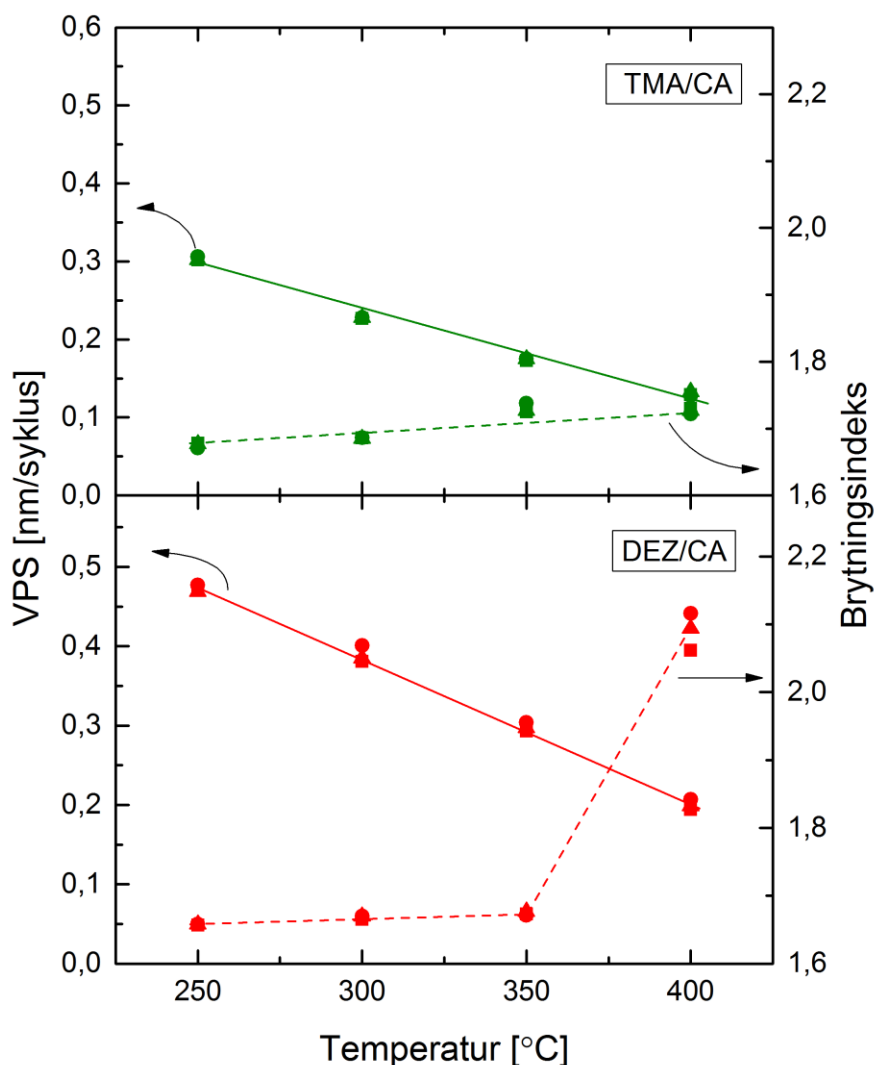


Figur 45: HIM bilder av TMA/ME-film avsatt ved 380 °C. Fra venstre: Prøve sett oven fra, og vinklet prøve som er skrapet i for å undersøke et tverrsnitt.

4.3.4 Cyanursyre- systemet

4.3.4.1 Vekstrate og brytningsindeks

Filmtykkelse og brytningsindeks ble undersøkt som funksjon av avsetningstemperatur for systemene basert på CA (Figur 46). Data for front, midt og bak er gitt for å illustrere vekst på flere steder i reaksjonskammeret, henholdsvis ved sirkler, trekkanter og kvadratiske symboler. Vekstraten synker ved økt avsetningstemperatur, mens brytningsindeksen beholdes relativt konstant, med unntak av DEZ/CA avsatt ved 400 °C.



Figur 46: Vekst per syklus (VPS), y-akse til venstre, og brytningsindeks, y-akse til høyre, som funksjon av avsetningstemperatur. Fra øverst: TMA/CA- og DEZ/CA-systemet. Filmtykkelse og brytningsindeks er bestemt med ellipsometri. Heltrukket linje svarer til VPS, og stiptet linje til brytningsindeks. Data for front, midt og bak er plottet for å illustrere vekst på flere steder i reaksjonskammeret, markert ved henholdsvis sirkel-,

Det observeres meget små tykkelsesgradienter for de avsatte filmene. Videre holder brytningsindeksen seg relativt konstant, både som funksjon substratplassering og avsetningstemperatur. Et unntak er DEZ/CA-systemet avsatt ved 400 °C, hvor brytningsindeksen øker med ~0,4. Videre undersøkelser av denne prøven ble ikke gjort.

4.3.4.2 Stabilitet

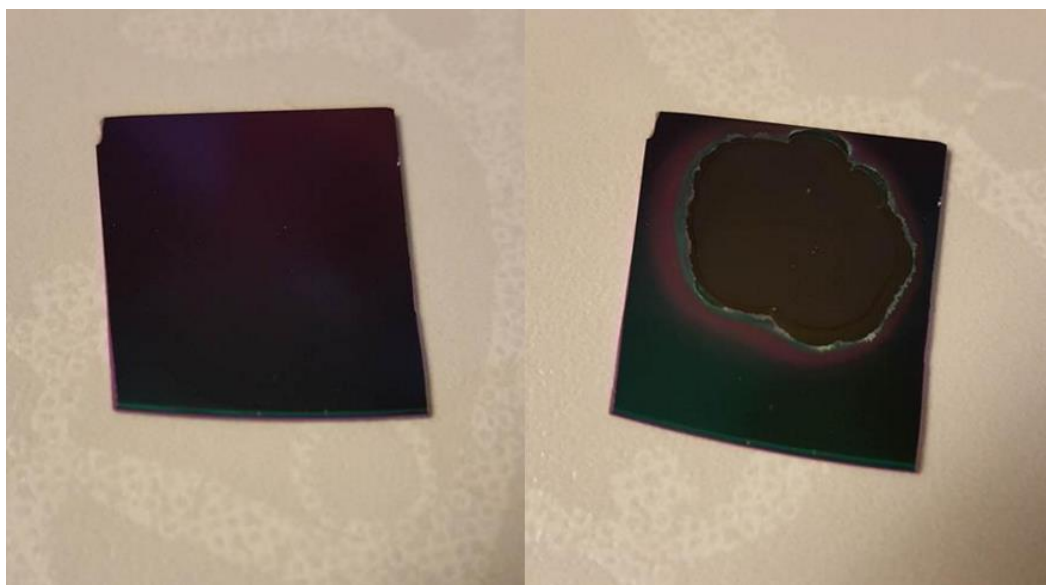
På samme måte som for TMA/ME-systemet ble et utvalg av prøver målt med ellipsometri på ulike tidspunkt etter uttak av reaktoren, for å undersøke prøvenes stabilitet. Bakgrunnen for denne undersøkelsen var en observert visuell endring av TMA/CA-prøver over tid. Filmene gikk fra å være metallisk blanke til slørete/matte i løpet av tre dager. Målinger gjort med ellipsometeret bekreftet forandringen, da filmen tydelig endret tykkelse. Filmen avsatt ved 400 °C skilte seg noe ut, og viste ingen visuell eller målbar tykkelsesendring over tid. Det samme gjaldt samtlige prøver av DEZ/CA-systemet. Resultatene av et utvalg prøver er gitt i Tabell 9. Det må nevnes at det ble vanskelig å finne en passende modell for målingene etter som prøvene endret seg, og det ligger derfor en viss usikkerhet i resultatene.

For å undersøke om reaksjonen med omgivelsene var reversibel ble utvalgte prøver av systemene lagt i en eksikkator. Ingen visuell eller målbar tykkelsesendring ble observert etter 6 måneder, og reaksjonen antas å være irreversibel. Det bør nevnes at det var vanskelig å tilpasse en modell til ellipsometerdataene etter at filmene hadde ligget så lenge i luft (som diskutert for systemene baser på ME).

Tabell 9: Endring av tykkelse som funksjon av tid for systemene DEZ/CA og TMA/CA, avsatt ved 330 °C. Prøvene er målt så raskt som mulig etter uttak av reaktor, etter 5 og 20 minutter, samt 1 og 7 dager etter uttaket.

System	Temperatur ved avsetning [°C]	Tykkelse etter uttak [nm]	Tykkelse etter 5 min [nm]	Tykkelse etter 20 min [nm]	Tykkelse etter 24 timer [nm]	Tykkelse etter 1 uke [nm]
TMA/CA	250	453	453	457	604	765
TMA/CA	300	395	395	398	450	522
TMA/CA	400	218	219	219	219	217
DEZ/CA	300	215	216	215	215	216

For ytterligere undersøkelser av stabilitet, ble et utvalg prøver eksponert for en vandrdåpe. TMA/CA systemet viste ingen umiddelbar reaksjon med vannet. Etter noen minutter gikk filmen imidlertid i oppløsning, og en gradient bredte seg ut fra kontaktområdet, som vist i Figur 47. Filmen avsatt ved 400 °C skilte seg noe ut, da det tok mye lenger tid før det ble observert at filmen gikk i oppløsning. Ingen reaksjon ble observert for DEZ/CA-systemet, uavhengig av avsetningstemperatur.



Figur 47: Prøve av TMA/CA avsatt ved 330 °C. Bildet til venstre viser filmen før den ble utsatt for en dråpe vann, og bildet til høyre viser samme prøve tre minutter etter at den ble eksponert for vann. Området som har vært i direkte kontakt med vandrdåpen ser ut til å løses opp, og en gradient brer seg ut fra kontaktområdet. Substratets dimensjoner er ~1,5x1,5 cm².

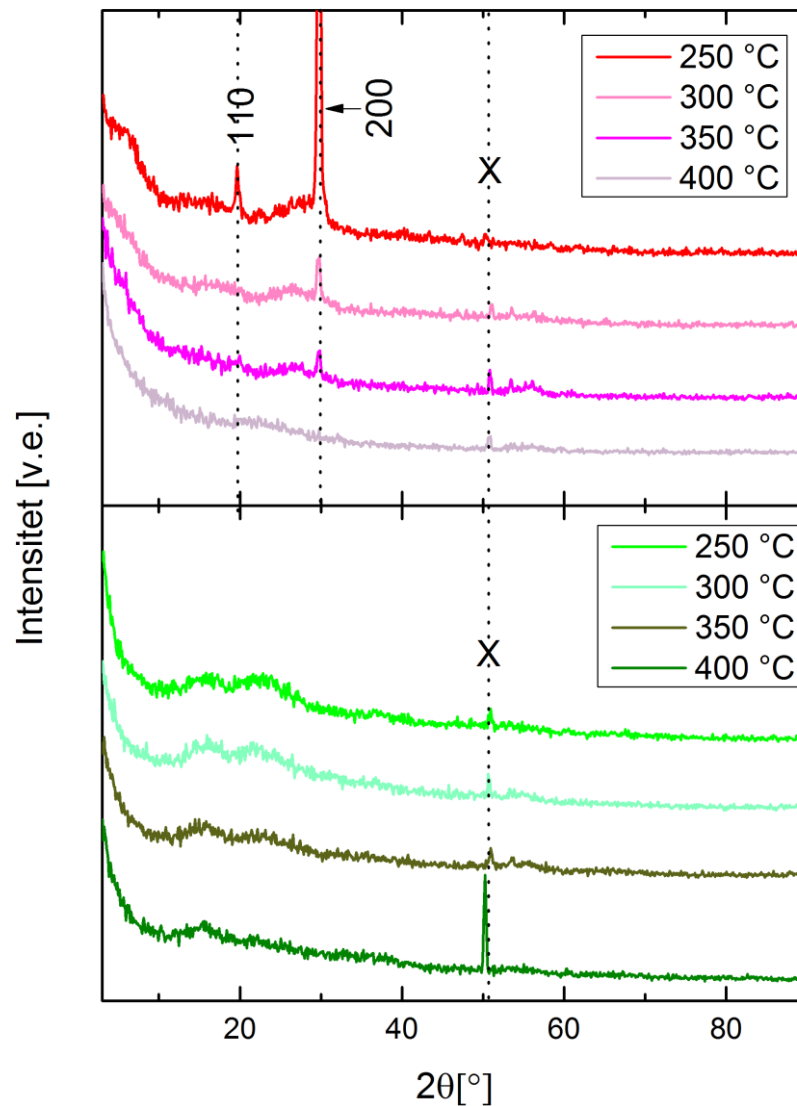
Da DEZ/CA-systemet viste seg stabilt i kontakt med vann, ble kontaktvikler undersøkt ved bruk av goniometri. Det ble avsatt tre dråper på ulike steder av et substrat der hybridfilmen var avsatt ved 350 °C. Fra gjennomsnittet av disse målingene ble kontaktvinkelen mellom substratet og vandrdåpen bestemt til 97 °.

4.3.4.3 Strukturell analyse

XRD ble benyttet for strukturell analyse. Til sammenligning ble det også gjort pulver-XRD av forløperen, CA, og et Si-substrat uten avsatt film. Prøvene av TMA/CA-systemet viste seg amorf, med unntak av filmen avsatt ved 250 °, hvor en tydelig refleksjon ved $2\theta = 29^\circ$ kom til syne. For samtlige filmer vises også brede «humper», $\sim 15^\circ$, i bakgrunnen. DEZ/CA-

systemet var tilsynelatende amorf. Fullstendige XRD-diffraktogram av de tynne filmene, forløpere og Si-substrat, er gitt i vedlegg 6.

GIXRD analysen av filmer gir en refleksjon ved $2\theta = 19^\circ$ for TMA/CA-systemet avsatt ved 250°C , samt en refleksjon ved $2\theta = 29^\circ$ for samtlige prøver, med unntak av filmen avsatt ved 400°C , vist i Figur 48. Ved sammenligning med det rene CA-diffraktogrammet, viste refleksjonene fra TMA/CA-systemet å svare til (110) og (200) for CA.

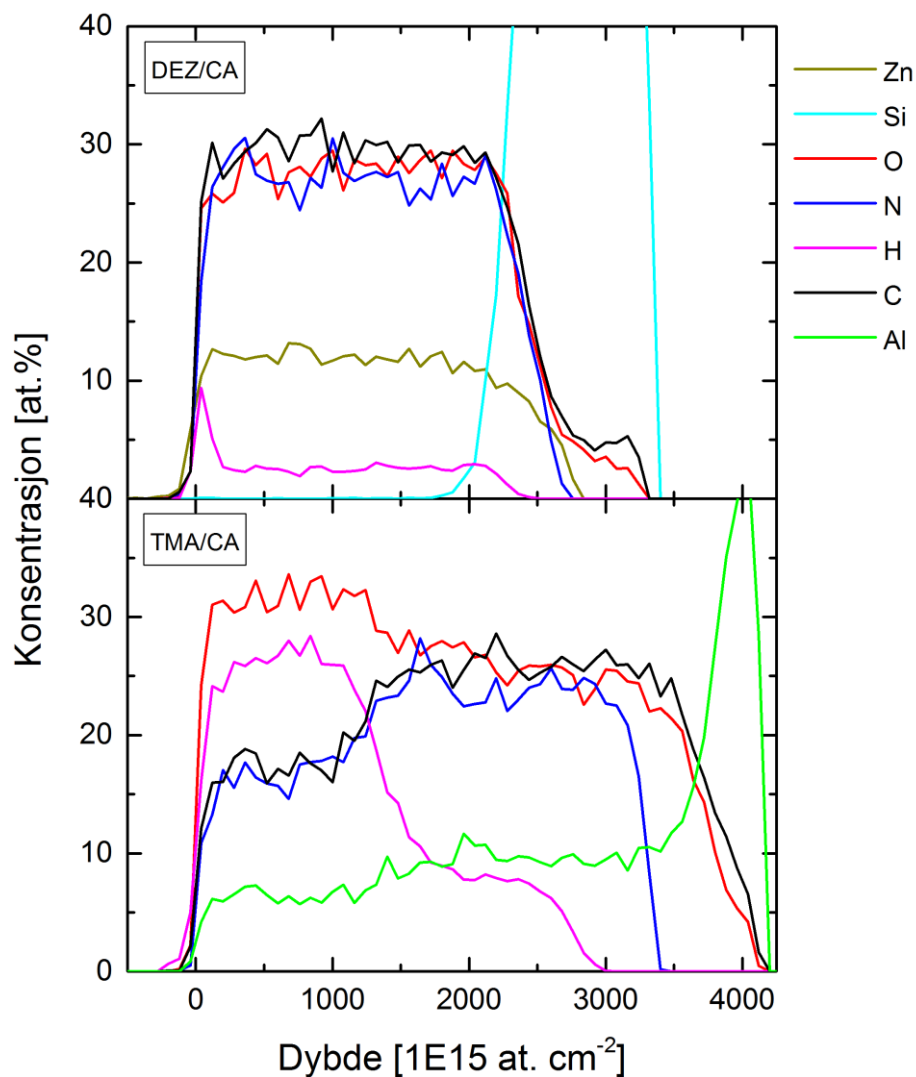


Figur 48: Diffratogram (GIXRD) av, fra øverst, TMA/CA- og DEZ/CA-systemet. Indekserte refleksjoner svarer til refleksjoner funnet i et rent cyanursyre-diffraktogram. Dette diffraktogrammet er gitt i vedlegg 6. Refleksjonen markert «X» indikerer en kjent instrumentell feil, og refleksjoner som ikke er markert har ukjent opphav. Skalaen for intensitet er logaritmisk, og innfallende vinkel (ω) er $0,3^\circ$.

4.3.4.4 Kjemisk sammensetning

Filmenes sammensetning ble undersøkt ved bruk av XPS. For DEZ/CA var sammensetningen konstant, uavhengig av avsetningstemperatur, med et tilnærmet 1:1:1 forhold mellom N, C og O, som tilsvarer CA-molekylet og ~10 at% sink. For TMA/CA-systemet observeres et tilsvarende forhold mellom N, C og O, med noe mer Al i filmen avsatt ved høy temperatur sammenlignet med lav temperatur (~5 og 9 % for henholdsvis 250 og 400°C).

XPS er en overflateteknikk. Av den grunn ble en prøve fra hvert system, avsatt ved 300°C, analysert med TOF-ERDA, for å undersøke sammensetningen i hele filmen. Dybdeprofilen er vist i Figur 49. Merk at x-aksen ikke er gitt i nm. Tilhørende histogram for begge systemene finnes i vedlegg 7. For TMA/CA-systemet kan det se ut som materialet har to ulike sammensetninger i to deler av filmen. Dette kommer til syne ved at H-innholdet synker kraftig, samt at karbon og nitrogen øker, rundt $1500 \cdot 10^{15}$ at. cm^{-2} . Al-innholdet i filmen øker kraftig rundt $3500 \cdot 10^{15}$ at. cm^{-2} . Dette signalet stammer høyst sannsynlig fra Si-substratet. Forhold mellom N og C holdes konstant gjennom hele filmen. I den andre delen av prøven stemmer O forholdet med N og C, 1:1:1, med tanke på CA-molekylet. DEZ/CA viser en jevnt over uniform sammensetning. Et tilnærmet perfekt 1:1:1 forhold mellom O, N og C observeres, og konsentrasjonen av Zn holdes konstant gjennom filmen.

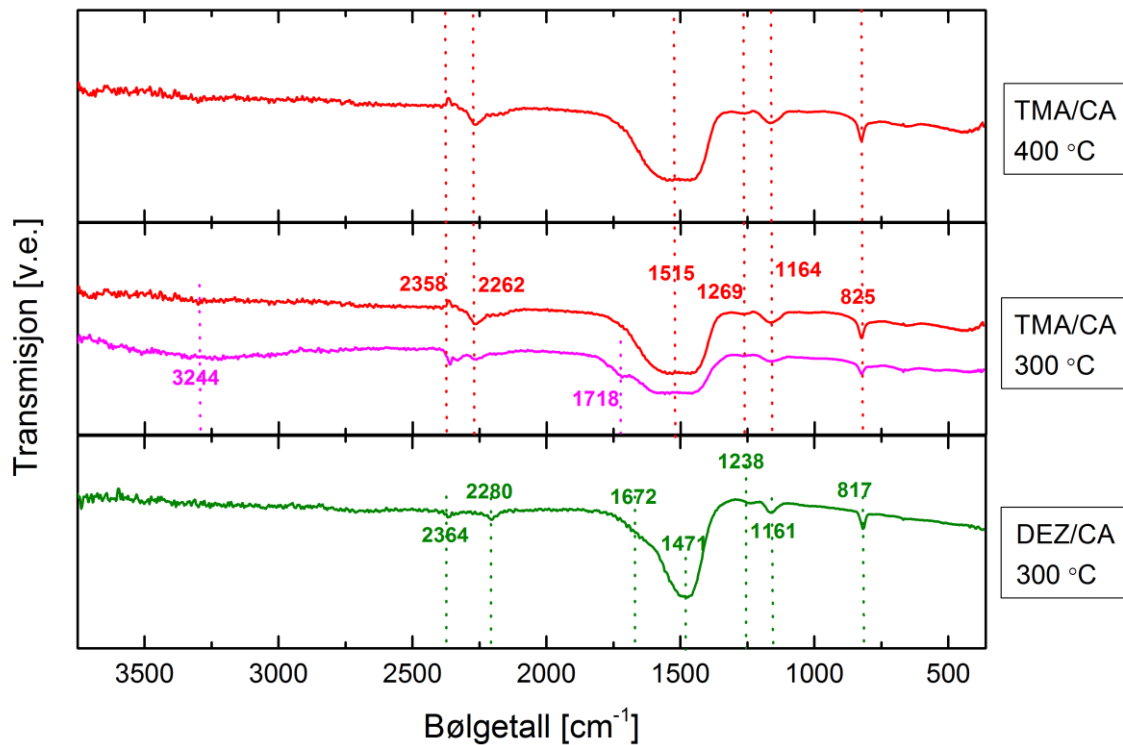


Figur 49: Dybdeprofil fra TOF-ERDA for, fra øverst, DEZ/CA og TMA/CA. For systemet TMA/CA er det trolig at deler av signalet fra Al, lengst til høyre i dybdeprofilen, stammer fra Si. Dette skyldes at elementene ligger svært nær hverandre i atomvekt. Merk at X-aksen er ikke gitt i nm.

4.3.4.5 FTIR

FTIR ble benyttet til analyse av bindingsforhold. Figur 50 viser et utsnitt av FTIR spekter for TMA/CA avsatt ved 300 og 400 °C, og DEZ/CA avsatt ved 300 °C. Materialene ble målt så raskt som mulig etter uttak av reaktoren, rød og grønn kurve, samt etter å ha vært eksponert for luft i en uke, rosa kurve. Det var kun TMA/CA-systemet avsatt ved 300 °C som viste endring over tid, og som derfor er representert med to kurver i Figur 50. De mest fremtredende absorpsjonene er indeksert og listet i Tabell 10. Her gis også teoretiske verdier for absorpsjonene med tilhørende tolkning. Det er verdt å merke seg at noen av de teoretiske

verdiene overlapper, og at noen av absorpsjonene funnet for de aktuelle materialene er meget brede. Dette gjør det vanskeligere å fastslå de observerte absorpsjonenes opphav.



Figur 50: FTIR spekter for, fra øverst, TMA/CA avsatt ved 400 °C, TMA/CA avsatt ved 300 °C og DEZ/CA avsatt ved 300 °C. Den røde og den grønne kurven representerer prøven målt så raskt som mulig etter uttak av reaktor, og den rosa kurven representerer den samme filmen eksponert for luft i en uke. DEZ/CA viste ingen endring over tid, og er derfor bare representert med en kurve. Indekserte områder svarer til de mest fremtredende absorpsjonene.

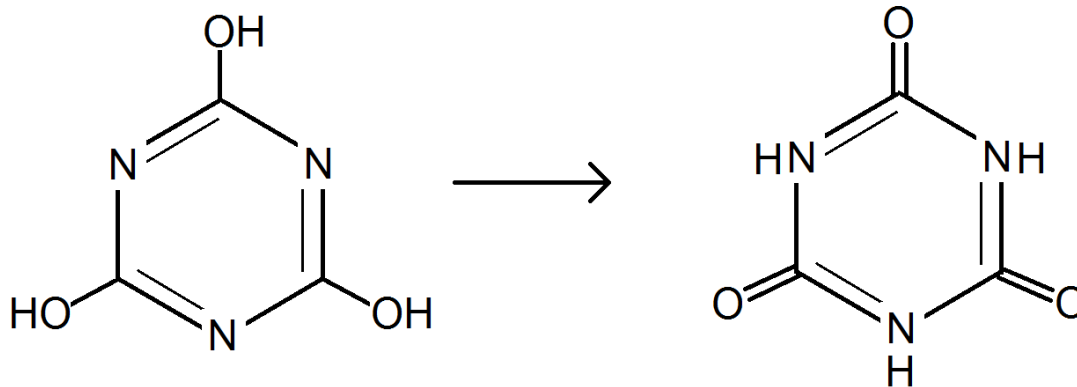
Tabell 10: Liste over absorpsjoner fra FTIR måling, gjort for DEZ/CA og TMA/CA. Absorpsjonsspekteret vises i Figur 50. Litteraturverdier med tilhørende tolkning er inkludert og basert på [83-85] [86]. * indikerer at absorpsjonen kan forskyves, avhengig av hvilket atom metallet koordinerer til.

Gruppe	Kommentar	Intensitet	Teoretisk posisjon [cm ⁻¹]	Observert DEZ/CA [cm ⁻¹]	Observert TMA/CA [cm ⁻¹]
O-H	Strekk		3400-2400		3244
N-H	Strekk, primært amin	Variierende	3500-3100		3244
CO₂			2400-2290	2364, 2280	2358, 2362
C=O	Hydroksyl-triazin, sterk		1775-1675		1718
C=N	Strekk ring		1690-1640	1672	
C=O	CA-tautomer		1685	1672	
NH₂	Deformasjon	Medium	1680-1640	1672	
C=N	Strekk, S-Triazin	Sterk	1600-1500		1515
S-Triazin	Deformasjon av ring	Variierende	1490-1350	1471	
C-N	CA-tautomer		1470	1471	
C-N	Strekk		1350-1100	1161	1269, 1164
Zn-CH₃	Aktue fra DEZ		1340-1200	1238	
C-O	Strekk, smal	Sterk	1170-1050	1164	
Al-CH₃*	Aktuell fra TMA		1100-1020		1164
S-Triazin	Deformasjon av ring	Medium	825-800	817	825

For DEZ/CA systemet observeres en sterk absorpsjon ved 1471 cm⁻¹, med en skulder rundt 1672 cm⁻¹. Dette kan svare til C=O og C-N bindinger som kan finnes i tautomeren til cyanursyre (som vist i Figur 51). Områdene indekser med 2364 og 2280 cm⁻¹, og skyldes høyst sannsynlig overflatekarbon. Absorpsjonsbåndet rundt 1471 cm⁻¹ er relativt bredt, og det

kan også tenkes at den har sitt opphav i triazin-ringen. Det har dessverre ikke lyktes å finne referanseverdier for aktuelle bindinger for forløperen DEZ.

TMA/CA-prøvene avsatt ved 300 og 400 °C, målt så raskt det lot seg gjøre etter uttak av reaktoren, overlapper nesten fullstendig. Begge har et meget bredt absorpsjonsbåndet rundt 1500 cm^{-1} . Bredden på absorpsjonen gjør det vanskelig å fastslå dens opphav med sikkerhet. De tre karakteristiske båndene for s-triazin ligger i det aktuelle området (1650-1550 cm^{-1} og 1370-1000 cm^{-1} og 950-590 cm^{-1}). Det kan derfor tenkes at ringen er opphavet til deler av båndet, men at Al påvirker bindingsforholdet i ringen, som gjør at de tre karakteristiske båndene ikke vises like tydelig. Absorpsjonen observert ved 825 cm^{-1} stammer trolig fra ringen. Rester av forløperen, i form av Al-CH₃, kan være bakgrunnen for absorpsjonen rundt 1164 cm^{-1} . Fra boken «Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies» [86] er litteraturverdien for denne bindingen oppgitt som 1100-1020 cm^{-1} , altså et område som ligger litt lavere enn 1164 cm^{-1} . Den forklarer imidlertid at absorpsjonen kan forskyves, avhengig av hvilket atom metallet er koordinert til. Ved koordinasjon til O vil absorpsjonen forskyves mot høyere bølgetall, noe som trolig er situasjonen for TMA/CA systemet.

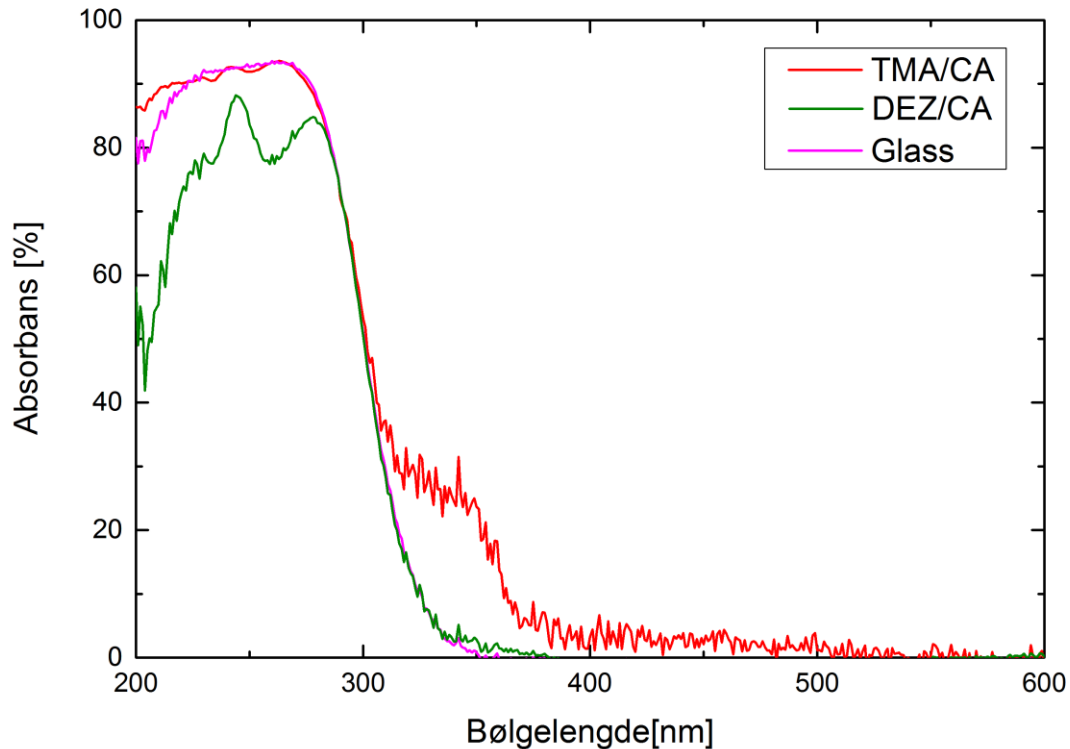


Figur 51: Cyanursyre og dens tautomer.

4.3.4.6 UV-Vis

Figur 52 viser resultatene fra UV-Vis-analysen gjort for TMA/CA og DEZ/CA avsatt ved 300 °C, illustrert ved henholdsvis rød og grønn kurve. Den lilla kurven representerer bakgrunn, som i dette tilfelle er et rent glasssubstrat. Det observeres noe absorpsjon rundt 300-

400 nm for TMA/CA-systemet. Videre, ved sammenligning av området mellom 200 og 300 nm for bakgrunn og avsatte filmer, kan det ses at DEZ/CA-systemet påvirker absorpsjonen til substratet. Det ble fastslått at dette skyldes økt reflektans.



Figur 52: Utsnitt av UV-Vis av TMA/CA, DEZ/CA og kvartssubstrat, henholdsvis illustrert ved rød, grønn og lilla kurve. Filmene er avsatt ved 300 °C. Fullstendig spekter finnes i vedlegg 5.

4.3.4.7 XRR

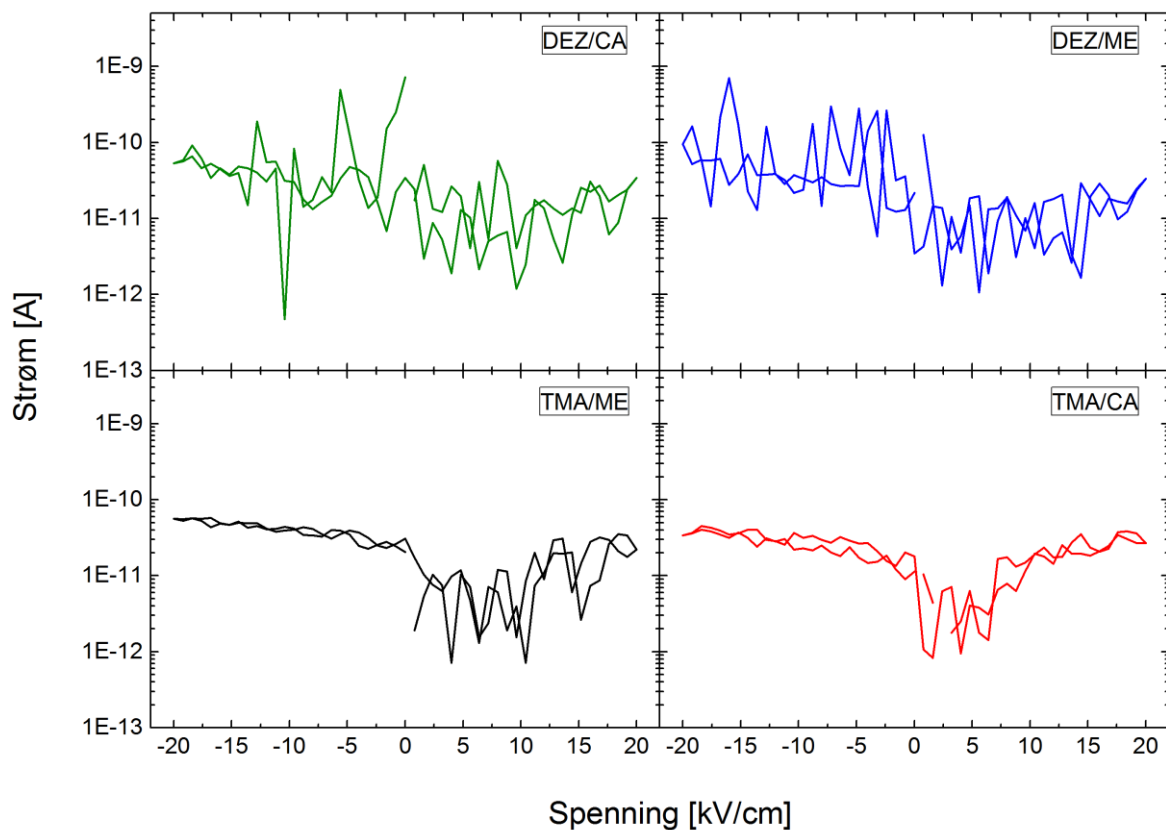
For å undersøke materialenes tetthet og ruhet, ble en prøve tilhørende hvert system målt med XRR. Tabell 11 gir en oversikt over parametere som ble bestemt ut i fra analysen. Begge prøvene er målt så raskt det lot seg gjøre etter uttak av reaktor.

Tabell 11: Liste over tetthet og ruhet bestemt med XRR for systemene TMA/CA og DEZ/CA.

System	Avsetningstemperatur [°C]	Tetthet [g·cm ⁻³]	Ruhet [nm]
TMA/CA	300	2,10	1,79
DEZ/CA	300	3,05	0,28

4.3.5 Elektriske egenskaper

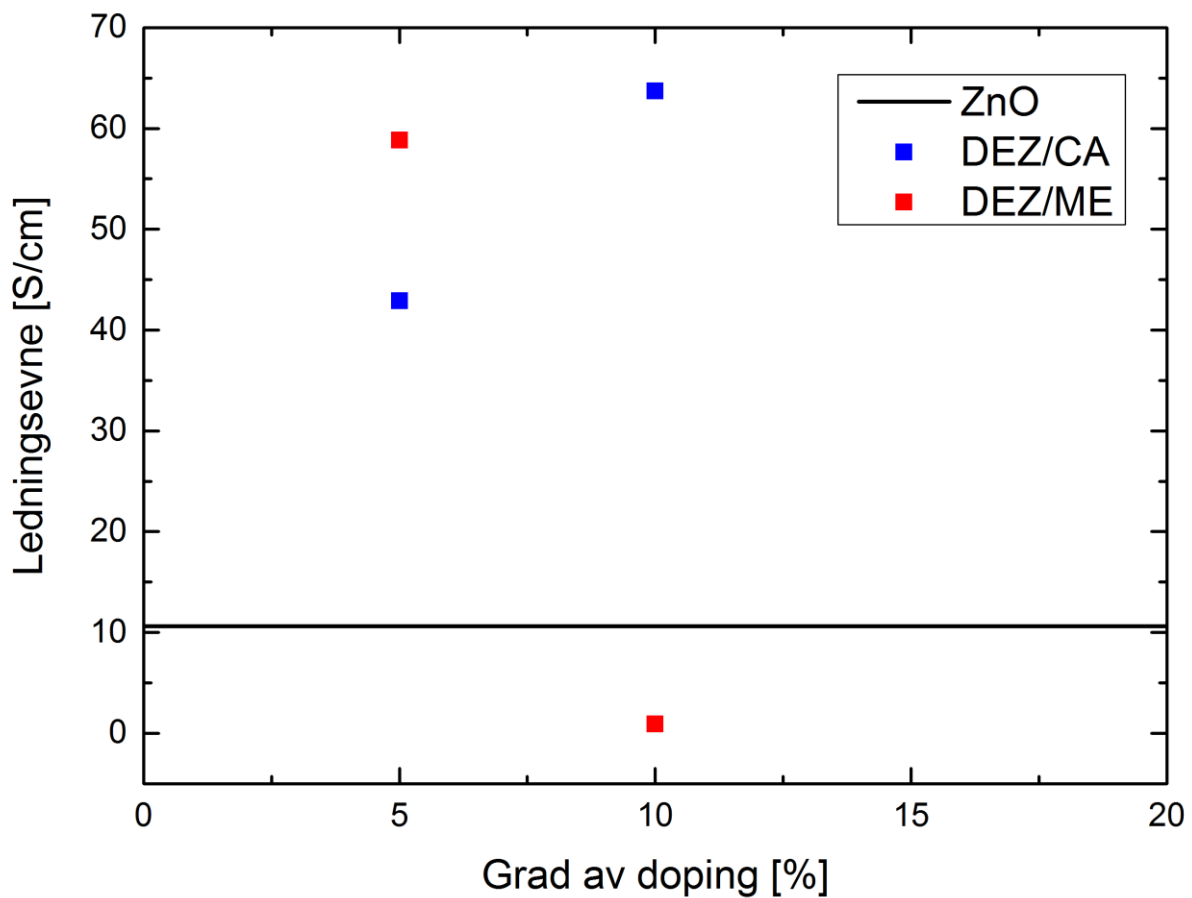
Materialenes elektriske egenskaper ble undersøkt. I den forbindelse ble det gjort I-V målinger av en film fra hvert system avsatt ved 300 °C. Samtlige filmer viste seg å være isolatorer. En illustrasjon av strøm som funksjon av spenning målt for fingerelektrodene er gitt Figur 53.



Figur 53: Strøm som funksjon av spenning målt for, fra venstre, DEZ/CA-, DEZ/ME-, TMA/ME- og TMA/CA-systemet. Y-aksen er plottet logaritmisk.

For å forsøke å påvirke ledningsevnen til ZnO, ble ulike mengder hybridmateriale introdusert i en ZnO film. Filmens ledningsevne ble undersøkt med 4-punktsmålinger, og resultatet er vist i Figur 54. Filmene bestående av mer enn 10 % hybridmateriale, samt for ZnO dopet med 10 % DEZ/ME, ga for høy motstand til at det kunne måles (>1000 Ωcm). Fra observeres det at

filmene hvor 5 og 10 % DEZ/CA og 5 % DEZ/ME var innført ga lavere spesifikk resistans sammenlignet med ren ZnO.



Figur 54 Resultat av 4-punktsmåling gjort for ren ZnO (svart linje) og ZnO, hvor hybridmaterialene DEZ/ME (røde punkter) og DEZ/CA (blå punkter) er introdusert i ulike mengder.

4.3.6 Ternære hybridsystemer; ME-CA-TMA/DEZ

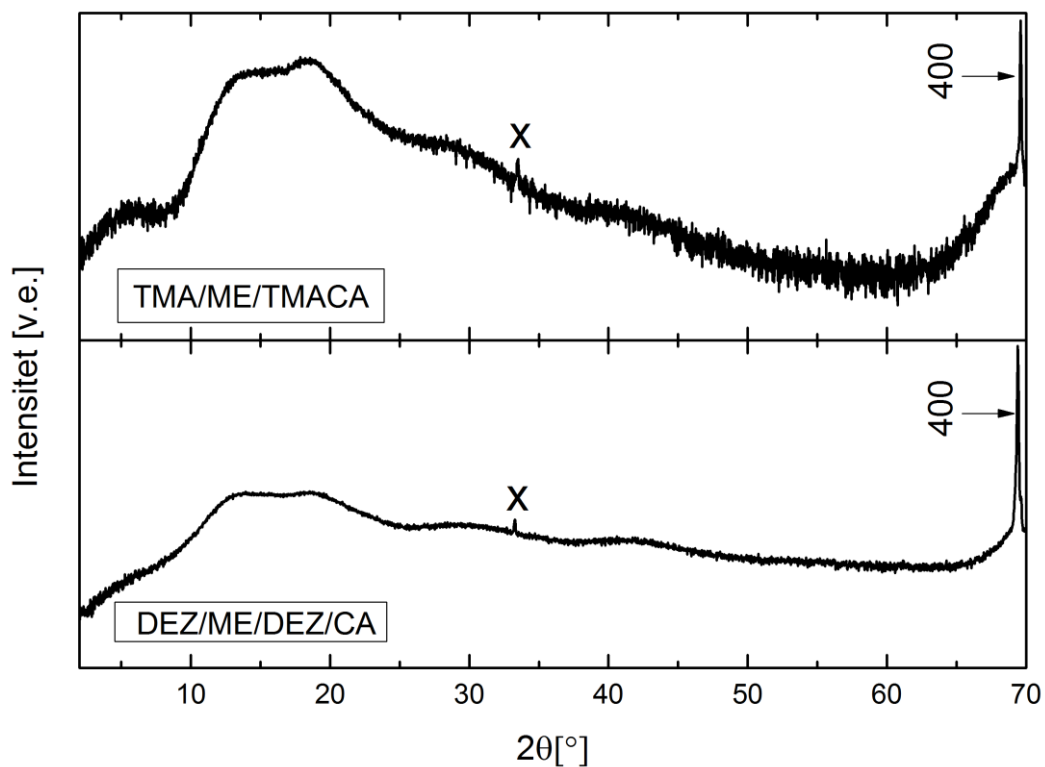
Det ble også forøkt å inkludere ME og CA i en og samme film, i kombinasjon med enten TMA eller DEZ. Det viste seg å gi vellykket avsetning for begge systemene. Filmens tykkelse og brytningsindeks ble undersøkt ved bruk av ellipsometri, og er vist i Tabell 12. Det observeres at vekstraten til systemet basert på TMA er vesentlig høyere enn systemet basert på DEZ. Både brytningsindeks og tykkelse indikerte jevn vekst i hele reaksjonskammeret.

Tabell 12: Oversikt over målinger gjort av ellipsometer for ternære systemer, fremstilt av forløperne DEZ, ME og CA, samt TMA, Me og CA. Tabellen viser brytningsindeks og gjennomsnittlig vekstrate per syklus for posisjonene front, midt og bak i reaksjonskammeret.

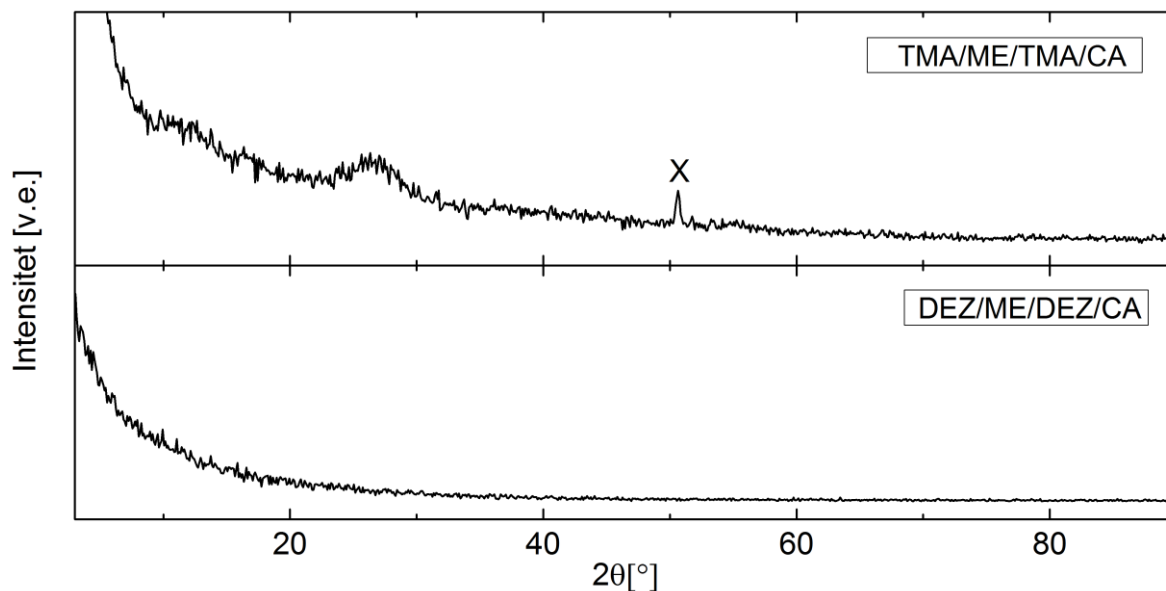
System	Posisjon i reaksjonskammer	Brytningsindeks	VPS [nm/syklus]
DEZ/ME/DEZ/CA	Front	1,765	0,154
	Midt	1,765	0,146
	Bak	1,764	0,142
TMA/ME/TMA/CA	Front	1,684	1,068
	Midt	1,683	1,014
	Bak	1,682	0,976

De ternære filmene fremstilt ved bruk av TMA var ikke stabile i luft. I løpet av to dager ble en visuell endring av filmen observert, da den gikk fra å være metallisk blank til matt. Det ternære DEZ-systemet viste seg å være stabile i luft og i kontakt med vann. Prøvens kontaktvinkel ble målt til 85°.

Filmene ble analysert med XRD og GIXRD. Resultatet av dette er henholdsvis gitt i Figur 55 og Figur 56. Fra XRD ser vi at ingen av systemene viser noen skarpt bestemte refleksjoner. For begge systemene observeres brede «humper» rundt 7, 13 og 18 °, samt noe rundt 28° og 40°. Fra GIXRD-diffraktogrammet er DEZ/ME/CA-systemet tilsynelatende amorft, mens TMA/ME/CA-systemet viser en bred «hump» ved $2\theta=25^\circ$. Refleksjonene indeksert med «X» svarer til en kjent instrumentell feil.



Figur 55 XRD av de tertiære systemene, fra venstre, TMA-ME-CA og DEZ-ME-CA. Refleksjonene merket med «X» indikerer en kjent instrumentell feil. 400-refleksjonen tilhører Si-substratet.



Figur 56 GIXRD av de tertiære systemene, fra toppen, TMA-ME-CA og DEZ-ME-CA. TMA-systemet er tilsynelatende amorf, mens DEZ-systemet viser noe grad av orden. Refleksjonen merket med «X» indikerer en kjent instrumentell feil. Innfallende vinkel (ω) er satt til $0,3^\circ$.

5. Diskusjon

Dette arbeidet har gitt en mengde resultater. I kapittel 4 ble systemene basert på ME og CA beskrevet separat, men i denne delen av oppgaven vil de diskuteres under ett, samtidig som det forsøkes å sette resultatene i en bredere sammenheng.

5.1 Avsetning av ME/CA med MLD

Den termiske stabiliteten til forløperne ble vurdert tidlig i arbeidet. Både TGA og forløpertesteren skal i teorien være utført under vakuum, men ingen av instrumentene viste det faktiske trykket analysen ble utført ved. Det kan derfor tenkes at instrumentene opererte under ulikt trykk, noe som kan ha vært årsaken til at de to analysemetodene ikke ga entydige svar på hvilke sublimeringstemperaturer som var optimale for forløperne.

Et av de innledende målene med oppgaven var å avsette organiske tynne filmer av Mel-Cyn basert på hydrogenbindinger. XRD-analysen som ble gjort av produktet fra fellingssyntesen mellom ME og CA, bekrefter at det er Mel-Cyn som er fremstilt. Produktet kunne brukes for termisk analyse av den aktuelle forbindelsen. Tidligere arbeid har rapportert at Mel-Cyn skal være stabil opp til 300 °C, i nitrogenatmosfære [10]. Gjennom arbeidet som er vist i denne oppgaven har det imidlertid ikke lyktes å avsette filmer av Mel-Cyn. Ved å studere resultatet fra TGA og forløpertesteren, avsnitt 4.2, kan en mulig forklaring være at sublimeringstemperaturen til Mel-Cyn ligger for nær CA. Nødvendig sublimeringstemperatur for CA ble bestemt til 230 °C. Ved denne temperaturen viser TG analysen at noe Mel-Cyn damper, mens forløpertesteren viser at en signifikant mengde av forbindelsen allerede har dampet bort ved denne temperaturen. Dette indikerer at Mel-Cyn ikke er tilstrekkelig termisk stabil i det nødvendige temperaturområdet under lavt trykk. I forsøket hvor begge de organiske forløperne ble introdusert til reaksjonskammeret på samme tid, ble det heller ikke observert avsatt materiale. Dette resultatet underbygger teorien.

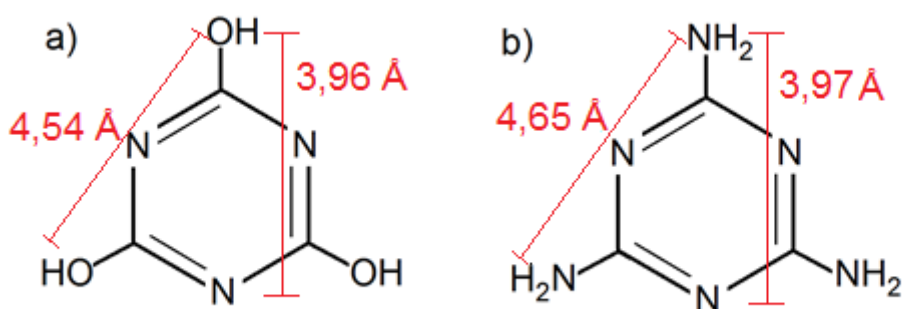
5.2 Binære hybridsystemer

5.2.1 Analyse ved QCM

Som diskutert i avsnitt 2.3 kan QCM-krystallen påvirkes av andre faktorer enn avsetning av masse. Ingrid Vee har i sin masteroppgave vist at temperaturen i reaksjonskammeret kan

påvirke analysen [66]. Det er ukjent om reaksjonene som finner sted under avsetningen av filmene i denne oppgaven er eksoterm eller endoterm, og det er derfor usikkert i hvilken grad dette har påvirket QCM-utslaget. Ettersom film avsettes på krystallen vil også dens overflate endres. I et QCM-forsøk utforskes pulse- og rensetider i vid forstand, og noen av forsøkene skjer ikke under ALD/MLD-betingelser. Dette kan føre til at overflaten får endret ruhet eller porøsitet, hvilket gir et annet overflateareal. Slike endringer blir kalibrert bort ved bruk av hyppige sekvenser med standard vekst, men en kan ikke utelukke at hurtige endringer i overflateareal ikke fanges opp. Til tross for de mulige feilkildene, viser langkjøringene og metningskurvene gode eksempler på ALD/MLD systemer (Figur 33). For langkjøringene observeres det selvbegrensende vekst som et platå i masseendring ved hver puls av forløper. Dette tyder på at det ikke foregår polymeriseringsreaksjoner på overflaten, og at de aktuelle forløperne er godt egnet til bruk for ALD/MLD.

Det er også mulig å gjøre en teoretisk betraktning av massendringene under filmvekst basert på størrelsen til molekylene og masseendringen som registrere fra langkjøringen. Ulike bindingslengder i de organiske forløpermolekylene er rapportert i Cambridge Structural Database (CYURAC03 [89] og MELAMI03 [90]), og er gjengitt i Figur 57. Ved å anta ME- og CA-molekylene som sfærer, med diameter lik lengste bindingslengde i molekylet og tetteste kulepakning, er det mulig å regne ut hvor mange molekyler som avsettes per areal. Teoretisk vil det være plass til $5,33 \cdot 10^{14}$ ME- og $5,60 \cdot 10^{14}$ CA-molekyler på en $1 \times 1 \text{ cm}^2$ overflate, som tilsvarer en masseøkning på henholdsvis 111,6 og 120,0 ng/cm^2 . I denne beregningen er det antatt at molekylet ligger flatt. Det kan tenkes at molekylet orienterer seg på en annen måte, for eksempel med en vinkel mot overflaten, og dette vil gi større teoretiske verdier. Likevel ser vi at de teoretiske og eksperimentelle verdiene stemmer relativt godt overens, og videre beregninger er ikke gjort. En oversikt over de eksperimentelle og teoretiske verdiene for masseavsetning er gitt i Tabell 13.



Figur 57: Oversikt over bindingslengder i a) cyanursyre- og b) melamin- molekylet.

Tabell 13: Sammenligning av eksperimentell og teoretisk avsatt molekyl og masse per cm^2 ved puls/rens av organisk forløper for systemene TMA/CA, TMA/ME, DEZ/ME og DEZ/CA. Avsatt masse og antall molekyler per kation puls/rens er basert på resultatet i Figur 33 i avsnitt 4.3.1.

System	Eksperimentelt avsatt masse [ng/cm^2]	Teoretisk avsatt masse [ng/cm^2]	Eksperimentelt avsatt molekyler	Teoretisk avsatt molekyler
TMA/CA	51,7	120,0	$2,41 \cdot 10^{14}$	$5,60 \cdot 10^{14}$
TMA/ME	63,0	111,6	$3,01 \cdot 10^{14}$	$5,33 \cdot 10^{14}$
DEZ/ME	53,9	111,6	$2,55 \cdot 10^{14}$	$5,33 \cdot 10^{14}$
DEZ/CA	48,2	120,0	$2,25 \cdot 10^{14}$	$5,60 \cdot 10^{14}$

5.2.2 Vekstrate for binære hybridsystemer

Generelt i denne oppgaven viser målingene av tykkelse å samsvare godt mellom de ulike substratposisjonene (Figur 34 og Figur 46), hvilket viser gode valg av puls- og rense-tider. Videre holder brytningsindeksen seg relativt konstant, både som funksjon substratplassering og avsetningstemperatur. Dette indikerer at materialet som er avsatt endres lite med avsetningsbetingelser.

For å sammenligne bindingslengder og VPS, må det legges til ~ 2 nm, for N-Al og O-Al bindingen, til den lengste bindingslengden i de organiske molekylerne, gitt i Figur 57. Basert på dette observeres det at VPS er lavere enn de organiske-metallorganiske bindingslengden for samtlige avsetningstemperaturer. Dette indikerer at de organiske molekylerne ikke

orienterer seg slik at de står normalt på overflaten, men med en vinkel i forhold til den. Videre beregninger er ikke gjort.

Fra analysen av vekstrate som funksjon av temperatur er det vanskelig å fastslå et klart ALD/MLD-vindu for systemene da vekstraten er jevnt synkende. Systemet DEZ/ME skiller seg noe ut, da det viser en relativt stabil vekstrate, ~ 0.45 nm/syklus, over det undersøkte området. Basert på dette resultatet kan ALD/MLD-vinduet for systemet anslås til 230-430 °C. Denne typen temperaturavhengig vekstrate for avsetning av hybridmaterialer er kjent fra litteraturen [24, 50, 52, 53], men årsaken til reduksjonen i vekstrate med økende avsetningstemperatur er vanskelig å fastslå med sikkerhet uten nærmere undersøkelser. En mulig forklaring vil være at molekylene har økt termisk bevegelse ved høyere temperaturer og dermed dekker mer av overflaten.

5.2.3 Kjemisk sammensetning

Hybridsystemene viste seg å gi opphav til relativt tykke og jevne filmer, og undersøkelser av filmenes sammensetning fra XPS og TOF-ERDA viste lignende trender. For samtlige systemer ble det påvist et passende forhold mellom C, N og O med tanke på de respektive organiske forløperne, forøvrig veldg lite O i DEZ/ME-systemet.

Noe overraskende var det at det fra TOF-ERDA ble tydelig at konsentrasjonen av oksygen steg innover i prøvene basert på TMA. Det hadde vist seg at filmene ikke var stabile i luft, og fra dette lå det en forventning om at oksygen hadde difundert inn i strukturen. Substratene filmene var avsatt på har et naturlig oksidlag og den økende konsentrasjonen innover i filmen kan heller tenkes å skyldes dette. Men hvis det skulle være tilfelle, burde det observeres en brattere endring av oksygenkonsentrasjonen nær substratet, og ikke den gradvise økningen som registreres gjennom hele filmen. At oksygenkonsentrasjonen økte ved $3500 \cdot 10^{15}$ at. cm^{-2} for systemet avsatt ved 380 °C kan imidlertid skyldes det naturlige SiO_2 -laget, som diskutert over.

Videre indikerte dybdeprofilene (Figur 42) til TMA/ME-systemene at overflatene ikke var skarpt bestemt. Dette kommer til syne ved at kurvene krummes mot høyre (ses tydeligst for systemet avsatt ved 230 °C). For TMA/CA (Figur 49) observeres ingen krumning, men filmen later til å ha ulik sammensetning i to forskjellige områder. Både XPS og TOF-ERDA viste at filmene basert på DEZ inneholdt forventede mengder Zn, mens filmene basert på TMA inneholdt tilsynelatende lite eller ingen Al. Fra TOF-ERDA vistes det også en merkverdig

lavere konsentrasjon av Al ved overflaten sammenlignet med resten av filmen. Alle disse observasjonene gjorde det aktuelt å vurdere partikler/krystaller ved substratenes overflate. Dette diskuteres mer detaljert i neste avsnitt.

5.2.4 Stabilitet og strukturell analyse

Under kartleggingen av materialenes egenskaper ble det tydelig at systemene viste ulik stabilitet i luft. Det samme ble klart i det filmene ble eksponert for vann, samt ved undersøkelser gjort med FTIR og GIXRD.

5.2.4.1 TMA/ME

Fra FTIR-analysen av prøvene som ble målt så raskt det lot seg gjøre etter uttaket av reaktoren (Figur 39), har kurvene for TMA/ME avsatt ved 230 og 380 °C klart ulik form i fingeravtrykksområdet. Fra systemet avsatt ved lav temperatur observeres det tre karakteristiske bånd tilhørende den aromatiske ringen. Dette er ikke like tydelige for filmen avsatt ved høy temperatur. Imidlertid dukker disse båndene opp når den sammen filmen måles igjen etter å ha vært eksponert for luft i en uke. Dette resultatet bekreftet den observerte visuelle endringen av systemet over tid. Resultatet fra FTIR av TMA/ME avsatt ved 230 °C var imidlertid noe overraskende. Analysen indikerte ingen endring av bindingsforhold i filmen som funksjon av tid. Dette til tross for at en klar endring allerede var fastslått gjennom tykkelsesmålinger gjort med ellipsometri. En mulig forklaring på dette er at en vesentlig endring av filmen allerede har skjedd i tidsrommet mellom uttaket av reaktoren og FTIR-målingen (~10 minutter). Resultatet fra tykkelsesmålinger som funksjon av tid, som viser at filmens tykkelse øker med 45 % i løpet av 5 minutter, underbygger forklaringen.

At de tre karakteristiske båndene for den aromatiske ringen kommer til syne for TMA/ME-systemene, indikerer at endringen skyldes utkrystallisering av den organiske forløperen på overflaten. Utkrystallisering av forløper for TMA/ME-systemene bekreftes blant annet av GIXRD-analysen. For de innkapslede filmene av TMA/ME viser prøven seg å forbli amorf, mens diffraktogrammene for prøvene som ikke er innkapslet viser flere refleksjoner tilhørende ME, Figur 38. For filmen avsatt ved 230 °C, viser samtlige refleksjoner å svare til ME, mens det for filmene avsatt ved høyere temperaturer observeres to refleksjoner tilhørende ME, henholdsvis (201) og (211). De resterende refleksjonene er ikke identifisert, men det ble fastslått at de ikke stammet fra Al₂O₃ (Pearson Crystal Data), prøveholderen eller

silisiumsubstratet. Utkrystalliseringen bekreftes videre ved nærmere undersøkelser av overflatemorfologi. Fra HIM observeres det at systemet avsatt ved 230 °C består av partikler med diameter lik 0,5 -1 µm. For filmen avsatt ved 380 °C observeres krystaller på overflaten. Det ble ikke gjennomført elementanalyse ved bruk av teknikken, men partiklene antas å være utkrystallisert ME, på bakgrunn av resultatet fra GIXRD. Fra de vinklede prøvene kan det se ut som partiklene/krystallene på overflaten har porer. Dette vises imidlertid ikke på bildet tatt oven i fra, og porene antas å være et resultat av at He-strålen som benyttes ødelegger partiklene. Videre viser bildet fra SEM at filmen avsatt ved 380 °C består av pilarer med diameter ~1 µm. Disse kommer ikke til syne i filmen undersøkt med HIM. En forklaring på dette er at filmen undersøkt med SEM var målt fem måneder etter uttak av reaktoren, mens prøven målt med HIM var målt en uke etter uttak. Det kan derfor tenkes at pilarene oppstår over tid. Elementanalyse gjort med EDX bekrefter at pilarene hovedsakelig består av nitrogen og karbon, som er hovedkomponentene i ME.

5.2.4.2 TMA/CA

Fra stabilitetsundersøkelser gjort for CA-systemene var det bare filmene av TMA/CA som viste endring over tid og i kontakt med vann, som beskrevet i kapittel 4.3.4.2. Filmene avsatt ved 400 °C skilte seg noe ut da de ikke viste tykkelsesendring over tid og reaksjonen med vann var tregere enn de øvrige prøvene. FTIR-analysen bekrefter at prøven avsatt ved 400 °C er stabil i det aktuelle tidsrommet, mens det ble observert en liten endring over tid for prøven avsatt ved 300 °C (ved 1718 cm⁻¹). Absorpsjon i dette område er lignende den for C-O bindingen for en hydroksyl-triazin strekk, og kan være en indikasjon på utkrystallisering av forløper ved overflaten. Det er usikkert hvorfor så få refleksjoner vises.

Fra GIXRD viser filmene avsatt ved ulike temperaturer forskjellig oppførsel. Filmene avsatt ved 400 °C indikerer en amorf prøve, mens det for de øvrige prøvene vises en eller to refleksjoner i diffraktogrammet. Ved nærmere undersøkelser viser refleksjonene å svare til (110) og (200) for CA. Dette resultatet samsvarer godt med teorien om at forløperen krystalliserer ut på overflaten. Det ble dessverre ikke gjennomført innkapsling av filmene med Al₂O₃, men det antas at dette ville gitt et lignende resultat som observert for TMA/ME-systemet.

5.2.4.3 DEZ/CA og DEZ/ME

Filmene hvor DEZ inngikk som metallorganisk forløper viste seg å være stabile over tid og i kontakt med vann, uavhengig av de funksjonelle gruppene til den organiske forløperen. Det ble ikke observert visuelle eller tykkelsesendringer over tid. FTIR-spektrene til filmene som ble målt så raskt det lot seg gjøre etter uttak av reaktoren og en uke etter uttaket var like. Fra GIXRD observeres ingen refleksjoner tilhørende de respektive organiske forløperne. Det observeres imidlertid større «humper» på $\sim 15^\circ$ (Figur 38 og Figur 48) fra analysen gjort med GIXRD. Dette indikerer en underliggende grad av orden som sannsynligvis strekker seg over korte avstander. For DEZ/ME-systemet virker ordningen å være den samme for filmene avsatt ved 250 og 300 °C, og noe mindre fremtredende for filmen avsatt ved 400 °C. For DEZ/CA-systemet virker den underliggende ordningen å endres noe som funksjon av avsetningstemperatur.

5.2.4.4 Kjemisk opphav til utkrystallisering

Nilsen et al. viser i sin artikkel at funksjonelle grupper som aminer og alkoholer vanligvis resulterer i luft-sensitive forbindelser, mens karboksylsyrer gir filmer som er stabile i luft, uavhengig av den uorganiske komponenten [24]. Deres studie omfattet de metallorganiske forløperne TMA, DEZ og TiCl_4 . I dette studiet er det vist at hybridmaterialenes stabilitet avhenger av den uorganiske komponenten.

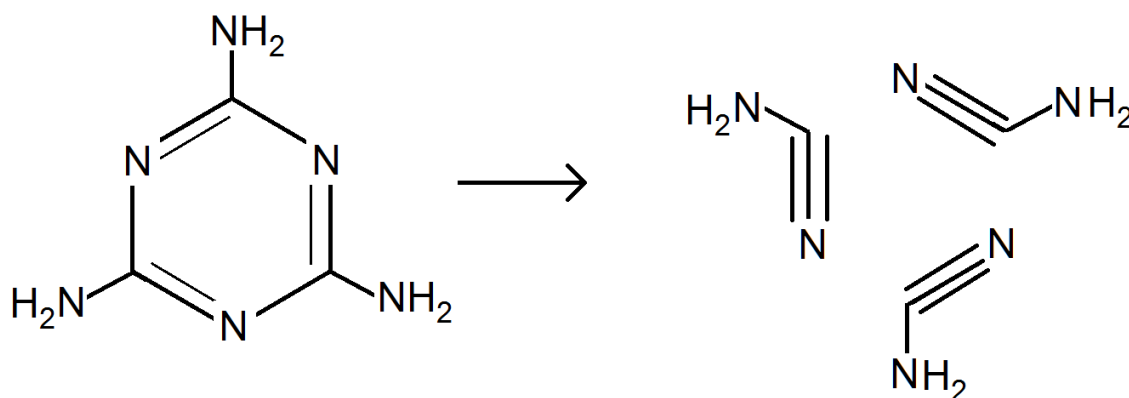
Ulik koordinering til metallatomene kan være årsaken til at filmer basert på DEZ og TMA har vist forskjellig stabilitet i luft. Både Zn og Al kan koordineres tetraedrisk og oktaedrisk, men Zn er vanligvis tetraedrisk koordinert, og Al vanligvis er oktaedrisk koordinert. Ved å betrakte de organiske forløperne benyttet i denne oppgaven og deres geometri, kan det tenkes at Al ikke vil oppleve en like tett koordinasjonsfære som Zn. Dette vil gjøre Al-atomet mer utsatt for ytre påvirkninger og mer reaktivt enn Zn-atomet.

FTIR-analysen indikerer videre at endringen i tykkelse som registreres med ellipsometri for TMA/CA-systemet ikke skyldes absorpsjon av vann, da det ikke observeres nevneverdig økt absorpsjon i området $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ over tid. TOF-ERDA viser imidlertid økt konsentrasjon av O og H nær overflaten av filmen, noe som kan indikere absorbert vann. Begge analysemetodene er gjennomført en uke etter avsetning, og tiden filmen har vært eksponert for luft kan ikke forklare de ulike observasjonene. For filmen TMA/CA kan det i midlertid tenkes at absorpsjon av vann spiller en rolle. Absorpsjonen i FTIR-spekteret øker i området

3400-2400 cm^{-1} . Da det er fastslått at ME krystalliserer ut på overflaten, kan den økende absorpsjonen i det aktuelle området imidlertid også stamme fra N-H bindinger.

5.2.5 Bindingsforhold

Fra FTIR observeres det tre karakteristiske triazin-bånd for TMA/ME-systemene, som har sitt opphav i den utkrystalliserte organiske forløperen. At disse båndene ikke observeres like tydelig for de øvrige systemene, kan indikere at ringstrukturen er brutt, eller at andre bindingsforhold rundt ringstrukturen påvirker absorpsjonene. For å gi en bedre visuell forståelse illustrerer Figur 58 en mulig mekanisme for åpning av ringstrukturen til ME-molekylet. Det som taler for at ringstrukturen brytes for systemene basert på ME er absorpsjonen som observeres i området 2200-1900 cm^{-1} . Dette er et område som identifiseres med en $\text{C}\equiv\text{N}$ -binding.



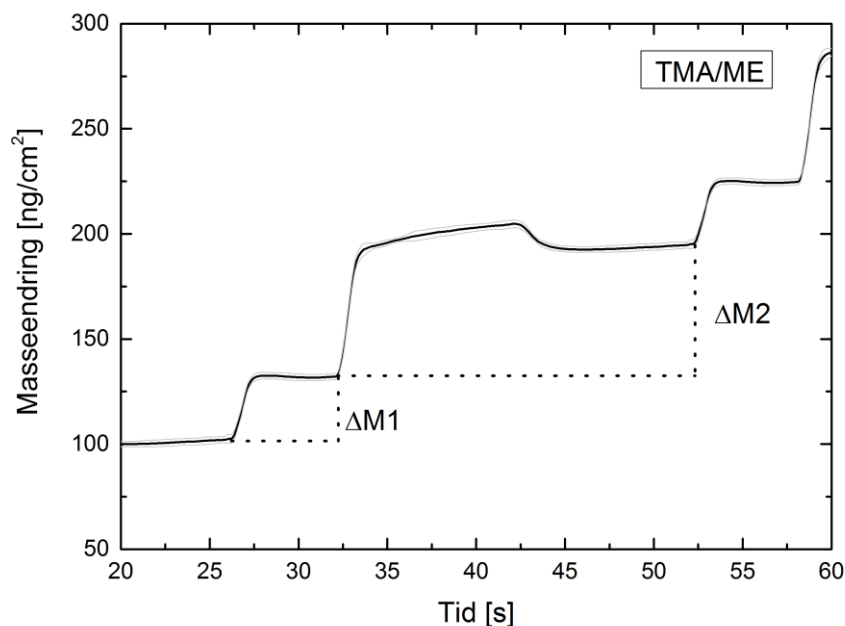
Figur 58: Skjematisk illustrasjon av åpning av ringstrukturen til melamin.

En annen måte å undersøke bindingsforholdet og reaksjonsmekanismen til de avsatte filmene på er ved hjelp av QCM. I Figur 59 vises langkjøringen gjort for TMA/ME-systemet. Her markeres ΔM1 og ΔM2 som masseendringen ved puls/rens av henholdsvis TMA og ME. Forholdstallene mellom disse masseendringene skal i teorien være det samme som forholdstallet mellom de molare massene, ΔMm1 og ΔMm2 , som avsettes under en syklus. Da de molare massene til forløperne er kjent, er det mulig å undersøke aktuelle reaksjonsmekanismer for systemene ved hjelp av denne grafen. Merk at samtlige reaksjonsligninger som presenteres antar at ringstrukturen er intakt. Datasettene fra langkjøringene er bearbeidet på samme måte, for å oppnå mer innsikt i mulige

reaksjonsmekanismer. Et sammendrag av resultatet er gitt i Tabell 14, med mer utdypning under.

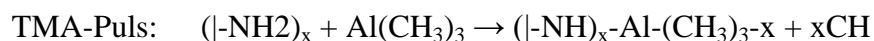
Tabell 14: Oversikt over masseendringer registrert for TMA/ME, TMA/CA, DEZ/ME og DEZ/CA-systemet fra langkjøringen. $\Delta M1$ representerer masseendringen ved puls av den metallorganiske forløperen (trimetylaluminium eller dietylsink) og $\Delta M2$ representerer masseendringen ved puls av den organiske forløperen (melamin eller cyanursyre). Tabellen viser også en teoretisk beregnet verdi for forholdet mellom avsatt molar masse for de metallorganiske og organiske forløperne, henholdsvis ved $\Delta Mm1$ og $\Delta Mm2$. Dette forholdstallet er basert på generelle reaksjonsligninger som er satt opp for hvert enkel system hvor forholdet mellom metallorganisk og organisk forløper er gitt i kolonne fire.

System	Eksperiment ell $\Delta M1$ [ng/cm ²]	Eksperimen tell $\Delta M2$ rens [ng/cm ²]	TMA/DEZ:ME/ CA	Eksperiment ell $\Delta M1/ \Delta M2$	Teoretisk $\Delta Mm1/\Delta M$ m2
TMA/M E	57,06	53,48	2:1	1,06	1,02
			0,9:1	1,06	1,03
TMA/C A	18,74	51,73	0,3:1	0,36	0,33
DEZ/M E	57,06	53,48	1,6:1	1,06	1,05
DEZ/C A	34,74	48,23	2:1	0,72	0,73

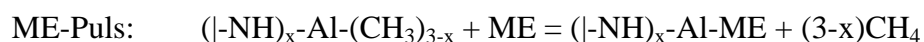


Figur 59: Utsnitt av langkjøring for TMA/ME-systemet. $\Delta M1$ og $\Delta M2$ markerer masseendringen ved henholdsvis metallorganisk og organisk puls av forløper.

En generell reaksjonsligning mellom TMA og ME kan uttrykkes ved Ligning 12 og Ligning 13. Ved å sette $X = 2$ (2:1 TMA:ME) gir ønsket forhold mellom avsatt masse og molar masse.

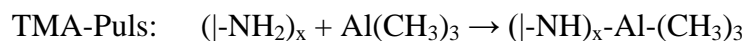


Ligning 12

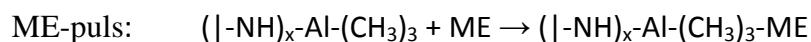


Ligning 13

For å oppnå fullstendig reaksjon med $Al(CH_3)_3$, må tre funksjonelle grupper i ME-molekylet reagere med den metallorganiske forløperen. TMA er en Lewis syre, mens ME er en Lewis base, og det kan tenkes at en syre-base koordinasjonsreaksjonen mellom dem gir opphav til en film inneholdende CH_3 -grupper. En slik reaksjon kan beskrives ved Ligning 14 og Ligning 15. $X = 2$ (2:1 TMA:ME) gir ønsket forhold mellom avsatt masse og molar masse.

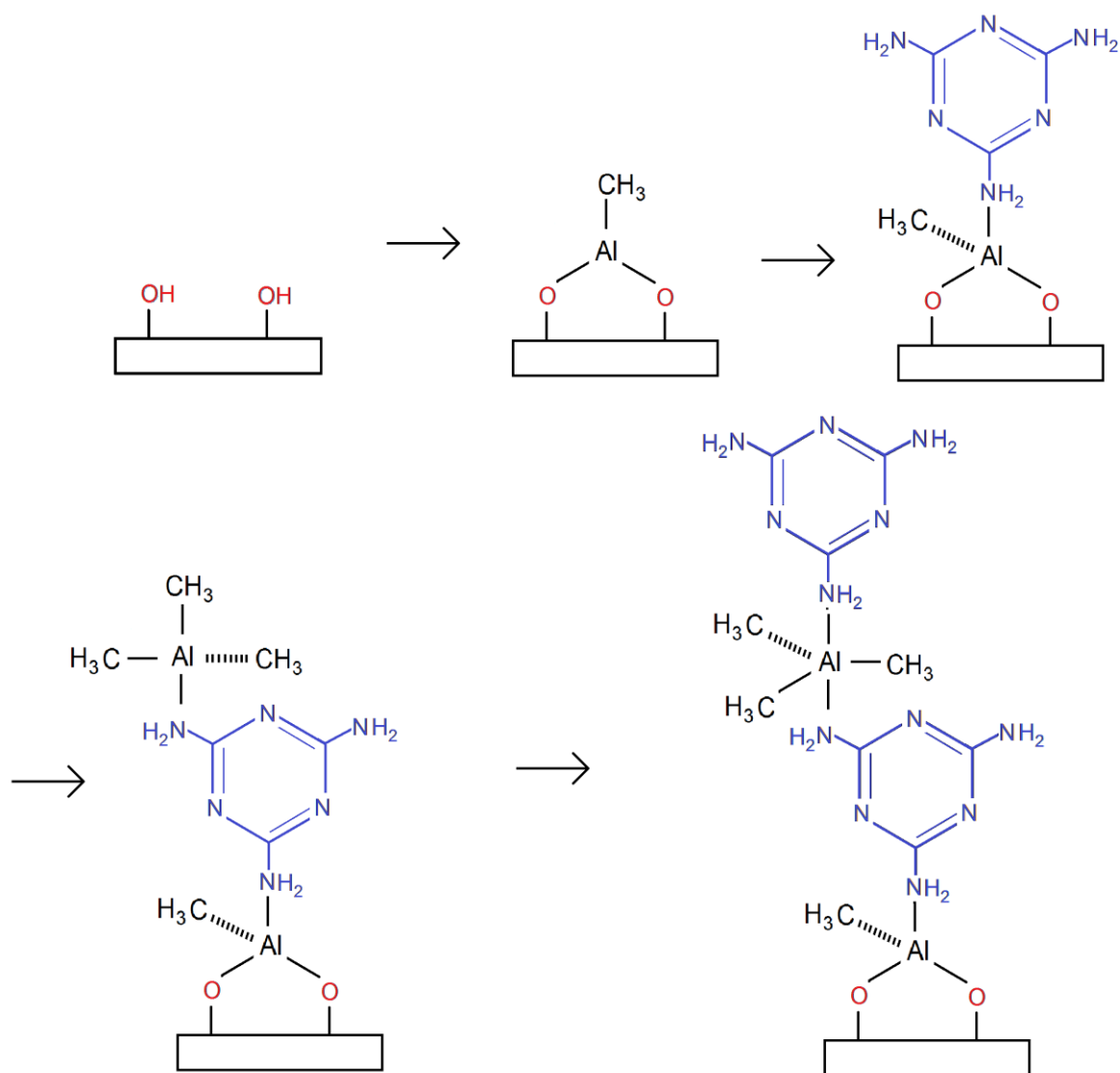


Ligning 14



Ligning 15

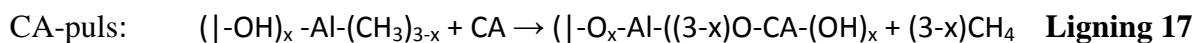
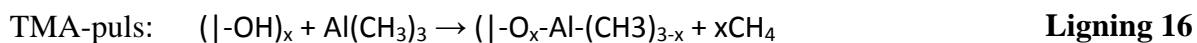
George et al. har foreslått dette som en mulighet for hybridssystemet basert på TMA og trietylendiamin, som er lignende forløpere benyttet i denne oppgaven [91]. En skjematisk fremstilling av denne typen reaksjon for et av systemene undersøkt i denne oppgaven er gitt Figur 60. Denne reaksjonsmekanismen antar at ringstrukturen til ME er intakt ved avsetningen. Ved å betrakte resultatene fra FTIR, åpnes imidlertid muligheten for at ringstrukturen brytes for systemene basert på TMA. Til tross for at FTIR-spekteret ikke viser sterke absorpsjoner karakteristiske for C-H bindingene ($3100-3000$ og 955cm^{-1}), kan ikke reaksjonsmekanismen utelukkes, da systemene endrer seg over relativt kort tid.



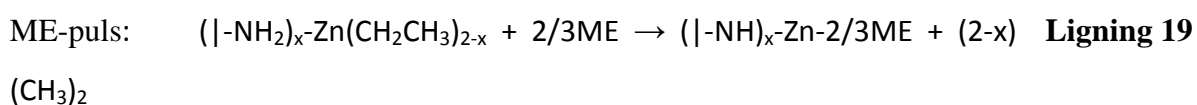
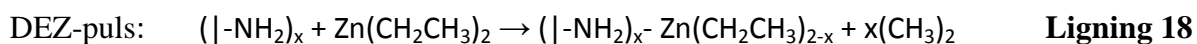
Figur 60: Skjematisk fremstilling av MLD-vekst av en Lewis syre-base reaksjon, representert ved trimetylaluminium og melamin. Figuren er inspirert av [George, 2013 #3247].

For TMA/CA-ble det også undersøkt en reaksjonsmekanisme hvor det ble antatt et generelt forhold mellom TMA og CA lik 1:1. De generelle ligningene kan beskrives ved Ligning 16 og Ligning 17, men ingen verdier for X ga ønsket forhold mellom de avsatte massene og de molare massene. En tilsvarende ligning hvor det ble antatt 1:2 forholdet mellom TMA og CA ble også undersøkt, men forholdet mellom massene og de molare massene stemte heller ikke over ens for denne ligningen. På samme måte som for TMA/ME-systemet kan en mulig koordinasjonsmekanisme vurderes. Ett 1:0,3 forhold mellom TMA og CA gir ønsket forhold

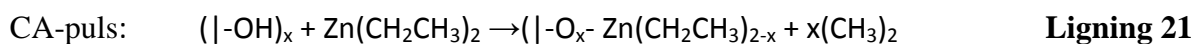
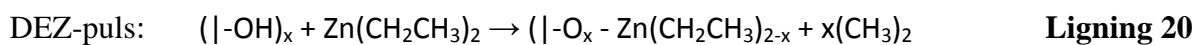
mellom avsatt masse og molar masse. Resultatet fra TOF-ERDA indikerer imidlertid ikke denne type reaksjon, da det observeres mye mindre Al, sammenlignet med de organiske komponentene.



En tenkt generell reaksjon mellom DEZ og ME er gitt ved Ligning 18 og Ligning 19, hvor 1,6:1 mellom DEZ og ME gir ønsket forhold mellom avsatt masse og molar masse.



Den generelle reaksjonsligningen mellom DEZ og CA beskrives i Ligning 20 og Ligning 21, hvor 2:1 mellom DEZ og CA gir ønsket forhold mellom avsatt masse og molar masse.



5.2.6 Biokompatibilitet

Som tidligere nevnt er det overflateegenskapene til et materiale som bestemmer dets reaksjon med omgivelsene. Faktorer som fukting og overflatetopografi er av avgjørende betydning for cellenes overlevelse og adhesjon til overflaten. Det er rapportert at biomaterialer hvor overflaten er moderat hydrofil, kontaktvinkel $\sim 60^\circ$, gir økt cellevekst og høyere grad av biokompatibilitet [92].

Ved undersøkelser av de ulike systemenes stabilitet i vann ble det observert at materialene basert på TMA/ME og TMA/CA løste seg helt opp, enten umiddelbart eller over tid. Resultatet i seg selv gjør at filmene er uaktuelle som biokompatible overflater for cellevekst. Systemene basert på DEZ viste seg imidlertid stabile i kontakt med vann, og de ble videre undersøkt ved bruk av goniometri. Begge systemene viste seg å ha kontaktvinkler over 90° , 101° og 97° for henholdsvis DEZ/ME og DEZ/CA, og anses som svakt hydrofobe. Dette resultatet gjør at filmene teoretisk sett er mindre egnet for cellevekst, uten at dette er bekreftet.

De aktuelle materialene ble avsatt på glasssubstrater for å undersøke biokompatibilitet og cellevekst. Prøvene ble sterilisert, men resultatet fra cellevekst foreligger dessverre ikke enda.

5.3 Elektriske egenskaper

Ved undersøkelser av de elektriske egenskapene til de binære hybridmaterialene, viste det seg at samtlige systemer var isolatorer. Filmene som ble undersøkt ble avsatt ved 300 og 330 °C, henholdsvis for systemene basert på CA og ME. Fra undersøkelser av overflatemorfologi ved bruk av SEM ble det tydelig at teknikken ikke var optimal for prøvene av DEZ/ME og TMA/ME avsatt ved 230 °C. Dette underbygger resultatet fra I-V-målingene, da SEM er en teknikk som fungerer best for ledende prøver. Imidlertid viste det seg lettere å kartlegge overflaten til TMA/ME-systemet avsatt ved 380 °C enn for de øvrige prøvene, noe som kan indikere ulike elektriske egenskaper for filmene avsatt ved forskjellig temperatur. Da TMA/ME-systemet er reaktivt i luft, og målingene gjort med SEM ble utført i god tid etter avsetningen, er det ikke mulig å fastslå om den ulike oppførselen stammer fra den avsatte filmen. Dette resultatet ble ikke utforsket videre.

Det ble likevel forsøkt å dope ZnO med hybridmaterialene basert på DEZ, da de funksjonelle gruppene, -OH og -NH₂, kan fungere som elektrondonorer til konjugerte π -systemer, i dette tilfelle den aromatiske ringen, som igjen gjør π -systemet mer nukleofilt. Som tidligere nevnt har Yoon et al. dopet ZnO med sinkonen fremstilt fra benzen-1,4-diol og DEZ [Yoon, 2012 #31], hvor 2:2 forhold mellom ZnO og hybridmaterialer gav ledningsevne lik 170 S/cm. Fra 4-punktmålingene utført i dette arbeidet observeres det også økt ledningsevnen for ZnO ved innføring av mindre mengder hybridmateriale. Materialene som viste best ledningsevne, ZnO med 10 % DEZ/CA og ZnO med 5 % DEZ/ME, viser en ledningsevne rundt 1/3 av det Yoon har rapportert for sine materialer. Ved introduksjon av større mengder blir resistansen i filmen for høy til å kunne måles, noe som er forventet da hybridmaterialene ikke er ledende i seg selv.

5.4 Ternære systemer

Det viste seg mulig å inkludere begge de organiske filmene i en og samme film, i kombinasjon med TMA eller DEZ. Systemet basert på DEZ viste vesentlig lavere vekstrate, ~0,15 nm/syklus, sammenlignet med systemet basert på TMA ~1,0 nm/syklus (Tabell 12). Sistnevnte vekstrater stemmer godt over ens med bindingslengdene i ME og CA-molekylene Figur 57. I likhet med de binære systemene viset filmene basert på TMA seg ustabile i luft

over tid. Ut i fra disse observasjonene kan det tenkes at filmen basert på TMA inneholder Al-CH₃ grupper som kan reagere med fuktighet i luften, og at dette gir opphav til den observerte endringen over tid. Reaksjonsmekanismen beskrevet ved Figur 60, samt ved Ligning 14 og Ligning 15, gir også en forklaring på den høye vekstraten som observeres for systemet. At systemet basert på DEZ viser seg stabilt i luft over tid kan indikere en mettet koordinasjon av Zn-atomet, som tidligere beskrevet. Systemet har også en betraktelig lavere vekstrate, sammenlignet med systemet basert på TMA, noe som gjør reaksjonsmekanismen gitt ved Ligning 14 og Ligning 15 mindre sannsynlig. Da det ikke er gjort analyser av systemene ved QCM, er det ikke mulig å foreslå reaksjonsmekanismer basert på masseendringer slik det er gjort for de binære systemene.

Kontaktvinkelen til systemet basert på DEZ ble målt til 85°, og overflaten bestemmes til å være svakt hydrofil. Dette gjør materialet, teoretisk sett, til en bedre kandidat for cellevekst, sammenlignet med de binære systemene basert på den samme forløperen. Dette er imidlertid ikke undersøkt.

Systemene viser seg å være amorfe ved analyse gjort med XRD. Det observeres stor humper i bakgrunnen, noe som kan indikere en underliggende grad av orden som strekker seg over korte avstander. I likhet med de binære prøvene er også disse filmene målt med XRD/GIXRD en stund etter uttaket av reaktoren. At det ikke observeres flere refleksjoner i diffraktogrammet for systemet basert på TMA kan derfor indikere at den observerte endringen over tid ikke skyldes utkrystallisering av de organiske forløperne. Opphavet til den brede humpen som kommer til syne i GIXRD-diffraktogrammet for systemet basert på TMA er ukjent. Men det kan tenkes at også denne stammer fra en underliggende grad av orden. Det er ikke gjennomført FTIR av systemet, og absorpsjon av vann kan ikke utelukkes som en årsak til den visuelle endringen av materialet.

6. Konklusjon

Et av de innledende målene med dette masterprosjektet var å avsette organiske tynne filmer av Mel-Cyn fra forløperne ME og CA. Forsøket var derimot ikke vellykket, da Mel-Cyn ikke var tilstrekkelig stabil i det undersøkte temperaturområdet, 230-255 °C.

Gjennom denne oppgaven er det fremstilt organisk- uorganiske hybridmaterialer som tynne filmer av de organiske forbindelsene ME og CA, i kombinasjon med de metallorganiske forløperne DEZ og TMA. Alle systemene viste meget god ALD/MLD-vekst, hvor vekstratene var avtagende med økt avsetningstemperatur (0,5 og 0,3 nm/syklus ved henholdsvis 230 og 430 °C for TMA/ME-systemet). Et unntak var DEZ/ME-systemet, hvor vekstraten var tilnærmet 0,45 nm/syklus i temperaturområdet 230-430 °C. Fra QCM-analyse er det vist at de aktuelle forløperne var egnede for ALD/MLD-prosessen, da samtlige systemer illustrerte selvbegrensende vekst.

Mens systemene basert på DEZ har vært meget stabile i luft, har systemene basert på TMA vært ustabile. Denne ulikheten antas å skyldes en mer mett koordinasjonssfære rundt Zn sammenlignet med Al. Det kan også tenkes at det finnes rester av $-CH_3$ i filmene basert på TMA, men at disse reagerer med omgivelsene så raskt at det ikke registreres av målingene gjort med FTIR. Kontaktvikler ble målt for systemene som var stabile i vann, og de binære materialene ble bestemt til å være svakt hydrofobe. Dette gjør dem mindre egnet for cellevekst, uten at dette er bekreftet.

For TMA/ME og TMA/CA-systemene indikerte resultatene fra TOF-ERDA partikler ved materialenes overflate. Ved bruk av HIM ble dette bekreftet for TMA/ME-systemet, da overflaten viste seg å være dekket av krystaller og partikler. Ved videre undersøkelser gjort med FTIR, SEM og GIXRD, er det vist at den organiske forløperen krystalliserte ut på prøvenes overflate. Det var mulig å forhindre lufttilførsel ved å kapsle inn luft sensitive prøver med Al_2O_3 . Dette ble gjort med TMA/ME-systemet, og filmene viste seg amorfe ved undersøkelser gjort med GIXRD. Dette indikerte at den observerte krystalliseringen fant sted i etterkant av avsetningen. Systemene basert på DEZ viste seg å være av amorf karakter, med noe tegn til ordning gjennom større «humper».

Det er vist at ledningsevnen til ZnO øker ved innføring av mindre mengder, 5 og 10 %, hybridmateriale, sammenlignet med en film av ren ZnO. På samme tid viser det seg at

innføring av større mengder hybridmateriale resulterer i en isolerende film. Dette er forståelig da I-V målinger viste at hybridmaterialene ikke ledet strøm i seg selv.

Vellykkede avsetninger av ternære systemer, basert på ME, CA og TMA eller DEZ, har også gitt opphav til filmer som har vist ulik oppførsel i luft. Det ternære systemet basert på TMA har vist seg ustabilt, mens systemet basert på DEZ ikke viste visuell og heller ikke målbar endring av tykkelse over tid. Dette antas å skyldes lignende koordinering til det aktuelle metallatomet, som beskrevet for de binære systemene. Bakgrunnen for den observerte visuelle endringen av prøven over tid er imidlertid ikke fastslått. Det kan ikke forklares ved utkrystallisering av de organiske forløperne, da det ikke vises refleksjoner i diffraktogrammet tilhørende prøven.

7. Videre arbeid

Arbeidet med denne oppgaven har gitt verdifull kunnskap om vekst av hybridmaterialer, og bidratt til utvidelse av fagfeltet. Men jo mer man lærer, desto mer forstår man at man ikke vet. Dette har ført til et ønske om ytterligere undersøkelser av den spennende materialklassen. Det kunne blant annet vært interessant å studere avsetningsprosessen med en in situ FTIR-analyse, for å oppnå mer kunnskap om reaksjonene under vekst. Dette gjelder spesielt for filmene som er reaktive i luft, hvor degraderingsprosessen også kan følges. En annen mulighet ville være å studere filmer som er innkapslet med Al_2O_3 mer inngående enn det som er gjort i denne oppgaven. Al_2O_3 vil forhindre utkrystallisering av de organiske forløperne på overflaten, og vil i større grad kunne gi svar på om N-hetrosyklene er intakt, eller om ringstrukturen brytes ved avsetning.

Som tidligere nevnt er de ulike systemene avsatt på gassubstrat og sterilisert, men resultater fra cellevekst foreligger ikke enda. Et naturlig steg videre i dette arbeidet vil være å fullføre undersøkelsene av materialenes biokompatibilitet. Ved vellykket resultat vil avsetning på 3D-strukturer som stillas for cellevekst være av interesse.

Materialenes mekaniske styrke er ikke undersøkt i dette arbeidet. Ved å benytte nanoindentering kan deres hardhet og elastisitetsmodulus bestemmes. Dette er viktig informasjon dersom filmene tenkes brukt i fleksible enheter.

De elektriske egenskapene til hybridmaterialene kan undersøkes i mer generelt omfang. Det er allerede fastslått at ZnO dopet med små mengder av hybridmaterialene basert på DEZ gir økt ledningsevne, sammenlignet med en ren film av ZnO. Upublisert arbeid ved NAFUMA har også vist at samtlige materialer er n-ledere. Dette ble bestemt fra Hall-målinger, og fra de samme målingene vil det være spennende å undersøke materialenes ladningstetthet og mobilitet. Et utvalg prøver er også sendt til Intel for videre analyse. Noen av deres resultater er listet i Tabell 15.

Tabell 15: Resultat av elektriske målinger utført av Intel. Målingene er utført på systemene TMA/CA, TMA/ME, DEZ/CA og DEZ/ME. Tabellen gir en oversikt over dielektrisk konstant, lekkstrøm og feltstyrke ved dielektrisk sammenbrudd.

System	Avsetningstem p. [°C]	Dielektrisk konstant	Lekkstrøm ved 1MV/CM [A/cm ²]	Feltstryke ved dielektrisk sammenbrudd [MV/cm]
TMA/C A	300	3,99	4,00E-06	4,2
TMA/M E	330	4,73	1,00E-05	2,4
DEZ/C A	330	5,29	1,00E-07	2,8
DEZ/M E	250	6,50	4,00E-09	3,5

Gjennom arbeidet med denne oppgaven fant vi at relativt like materialer har vært vurdert som protonledere i brenselceller. I en PEM-brenselcelle (engelsk, proton exchange membrane fuel cell) oksideres H₂-gass ved anoden, slik at H⁺ ioner dannes. Ionene transporteres til katoden gjennom en protonledende membran, samtidig som elektronene ledes gjennom en ytre krets til katoden. Disse har vist høy effektivitet, og anses som en lovende brenselcelle både for stasjonære og mobile applikasjoner [93, 94]. Det er ønskelig at slike protonledende membraner skal være mekanisk og kjemisk stabile, samt at de er billige og god viser god protonledningsevne. I dag benyttes Nafion membraner. Disse er dyre og fungerer optimalt ved relativt lave temperaturer, og det er derfor et behov for å utvikle andre materialer til samme bruk. Til dette er blant annet hybridmaterialer undersøkt [95]. En av de mest lovende kandidatene er syre-base membraner, som består av en sur polymer og en basisk forbindelse inneholdende grupper av N-hetrocykler [96, 97]. Disse molekylene viser god protonledningsevne, også i fravær av protonbærere. På bakgrunn av dette vil det være svært interessant å undersøke protonledningsevnen til de aktuelle materialene diskutert i denne oppgaven.

Vedlegg 1: Substrater

Tabell 16: Oversikt og informasjon vedrørende substrater benyttet I prosjektet. * indikerer at flere tilsvarende substrater ble benyttet.

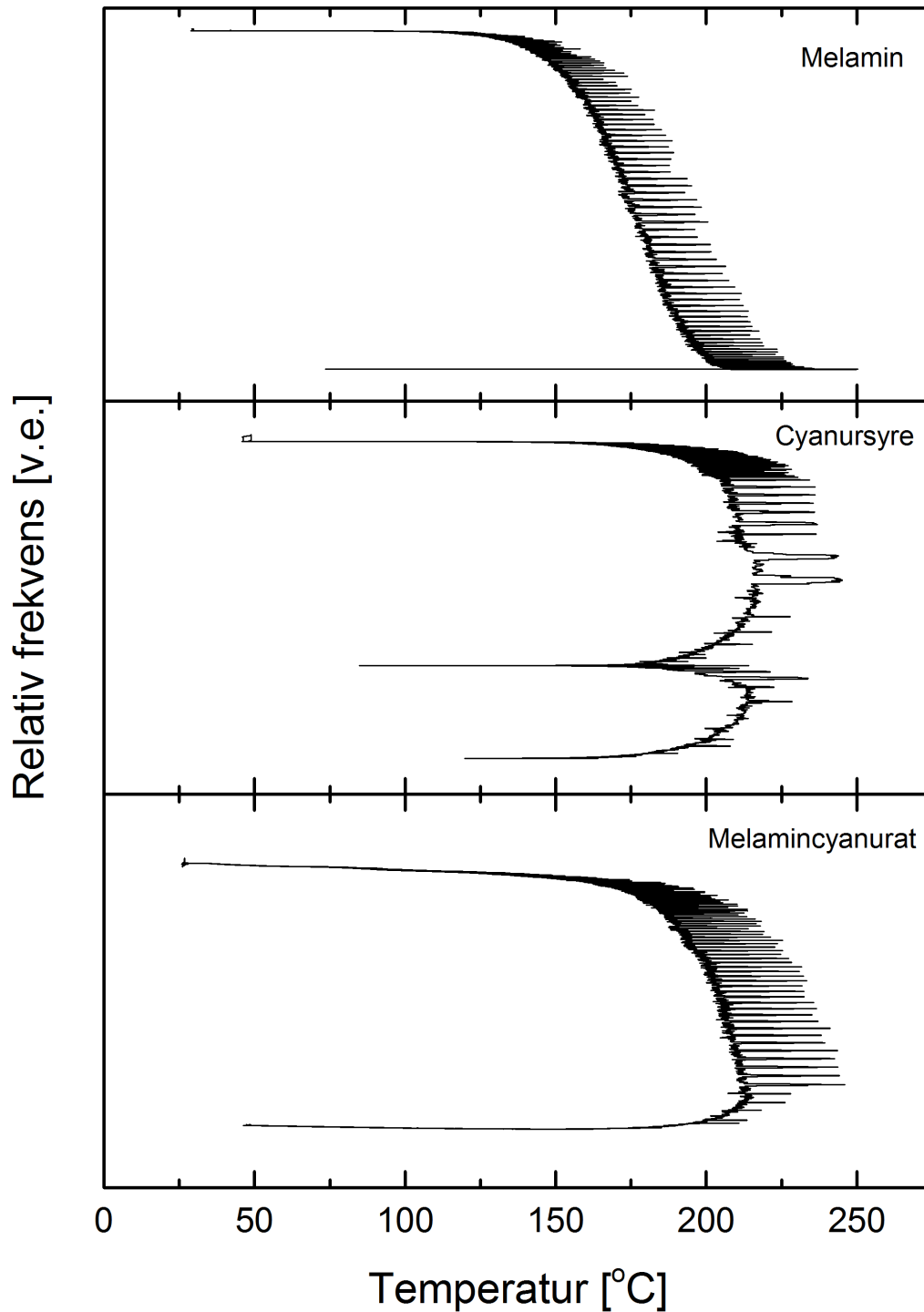
Substrat	Dimensjon	Leverandør	LOT-nummer
Si(100), bordopet	Oppkuttete substratbiter 1,5 x 1,5 cm ² , 750-800 µm tykk	Universiywafer	01639
Glassplate	5,0 x 7,6 x 0,1 cm ³	Chem-Teknik AS	*
ED-IDA1-Pt elektroder (for I-V)	10 x 6 x 0,75 mm ³	Micrux	
Udoped Si(100) substrater med etsset bakside (for FTIR)	Diameter lik 50,8 ± 0,2 nm, 280±10 µm tykkelse	UniversityWafer	20140925-9
Kvarts med elektroder av gull (for QCM)	Diameter lik 25,4 mm	Inficon/Maxtek	957208 70159-1447
Borosilikat, dekglass (for 4-pkt. måling)	18 x 18 mm ²	VWR	
Borosilikat, dekglass (for cellevekst)	Diameter lik 15 mm, ~0,15 mm tykk	VWR	

Vedlegg 2: Kjemikalieliste

Tabell 17: Oversikt og informasjon vedrørende forbindelser benyttet i prosjektet. * indikerer at flere tilsvarende kjemikalier ble benyttet.

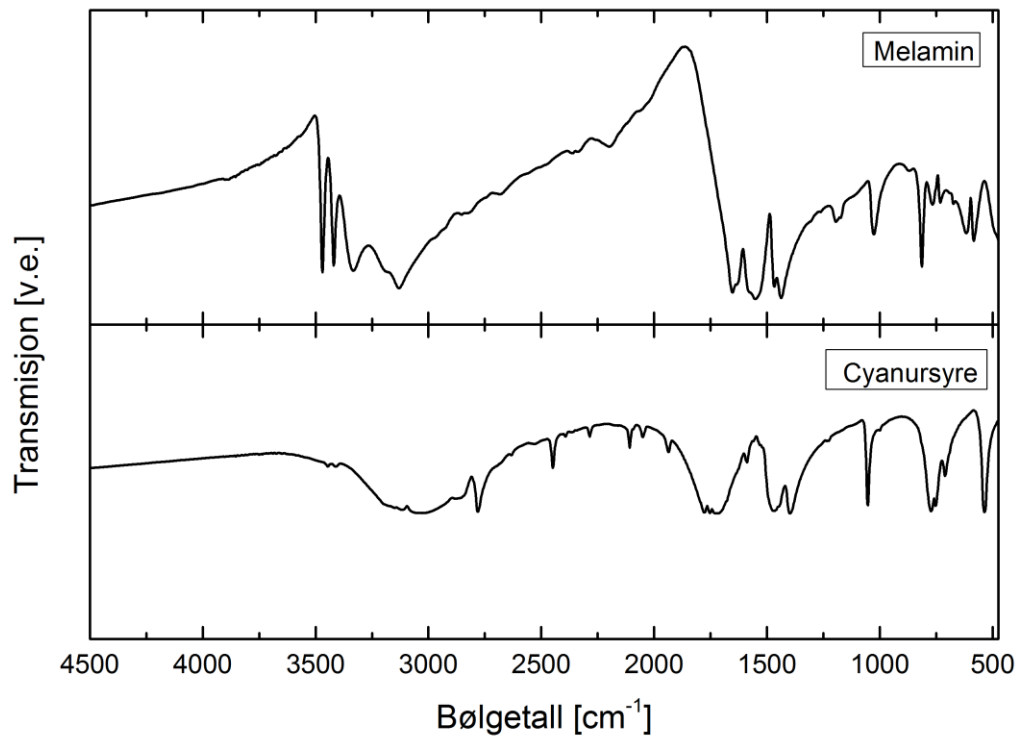
Navn	Molekylformel	Renhet	Ytre karaktertrekk	Leverandør	CAS	LOT-nummer
Melamin	C ₃ H ₆ N ₆	99 %	Fast stoff, hvit	Sigma Aldrich	108-78-1	MKBF03 81V
Cyanursyre	C ₃ H ₆ N ₃ O ₃	98 %	Fast stoff, hvit	Sigma Aldrich	108-80-5	BCBF314 3V
Trimetylaluminium	C ₃ H ₉ Al	97 %	Væske, blank	Sigma Aldrich	75-24-1	*
Dietylsink	C ₄ H ₁₀ Zn	98%	Væske, blank	Sigma Aldrich	557-20-0	*
Ionebyttet vann	H ₂ O	Type 2	Væske, blank	Ionebyttet ved Universitetet i Oslo	-	-
Nitrogen	N ₂	99,999 5 %	Gass	Nitrogengenerator	-	-

Vedlegg 3: Forløpertester



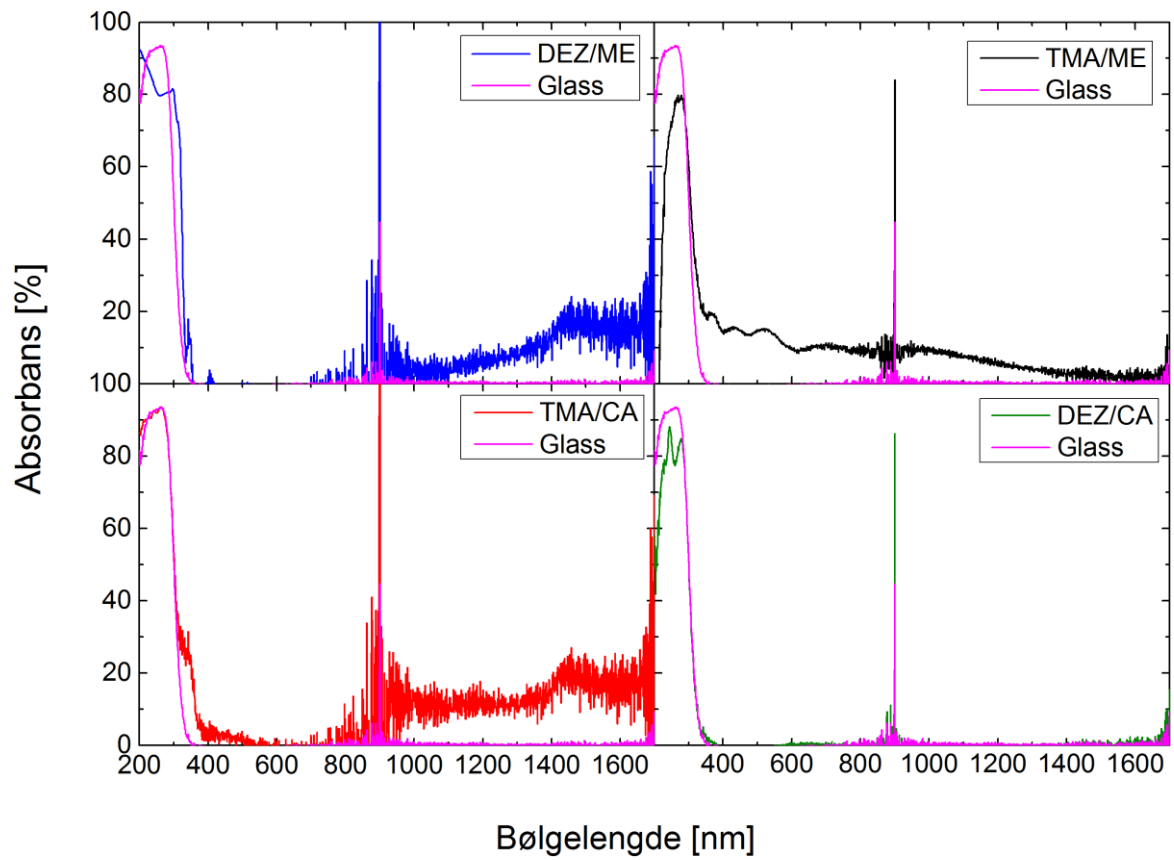
Figur 61: Resultat av forløpertester benyttet for å kartlegge termisk stabilitet, Fra toppen: Melamin, cyanursyre og melamincyanurat. Grafen viser endring i resonansfrekvens til en QCM-krystall som funksjon av temperatur, fra romtemperatur til 275 °C. Data bærer preg av støy.

Vedlegg 4: FTIR



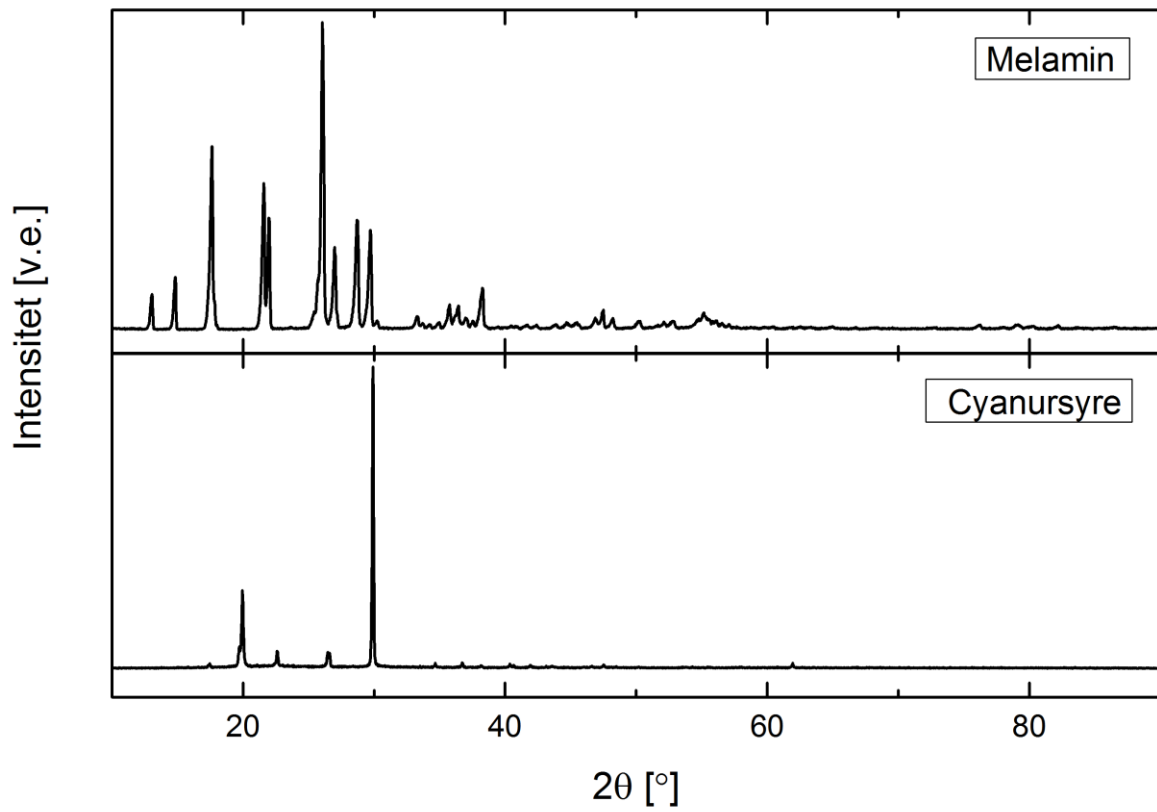
Figur 62: FTIR spekter av forløperne, fra toppen, melamin og cyanursyre.

Vedlegg 5: UV-Vis

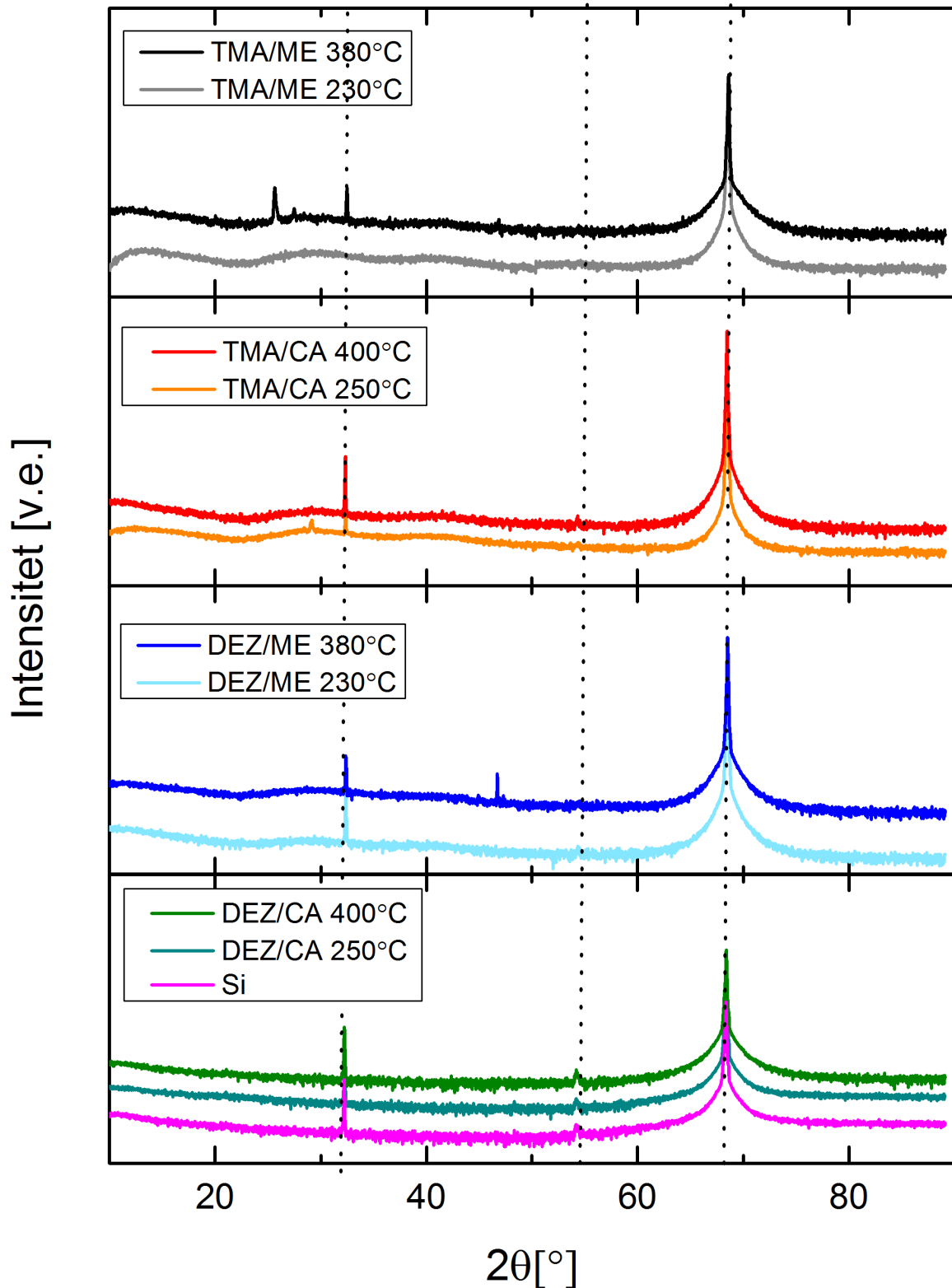


Figur 63: UV-VIS av, fra venstre, DEZ/ME, TMA/ME, TMA/CA og DEZ/CA. Lilla kurve representerer bakgrunn/et rent glasssubstrat. Signal/støy rundt 900 nm skyldes en instrumentell feil.

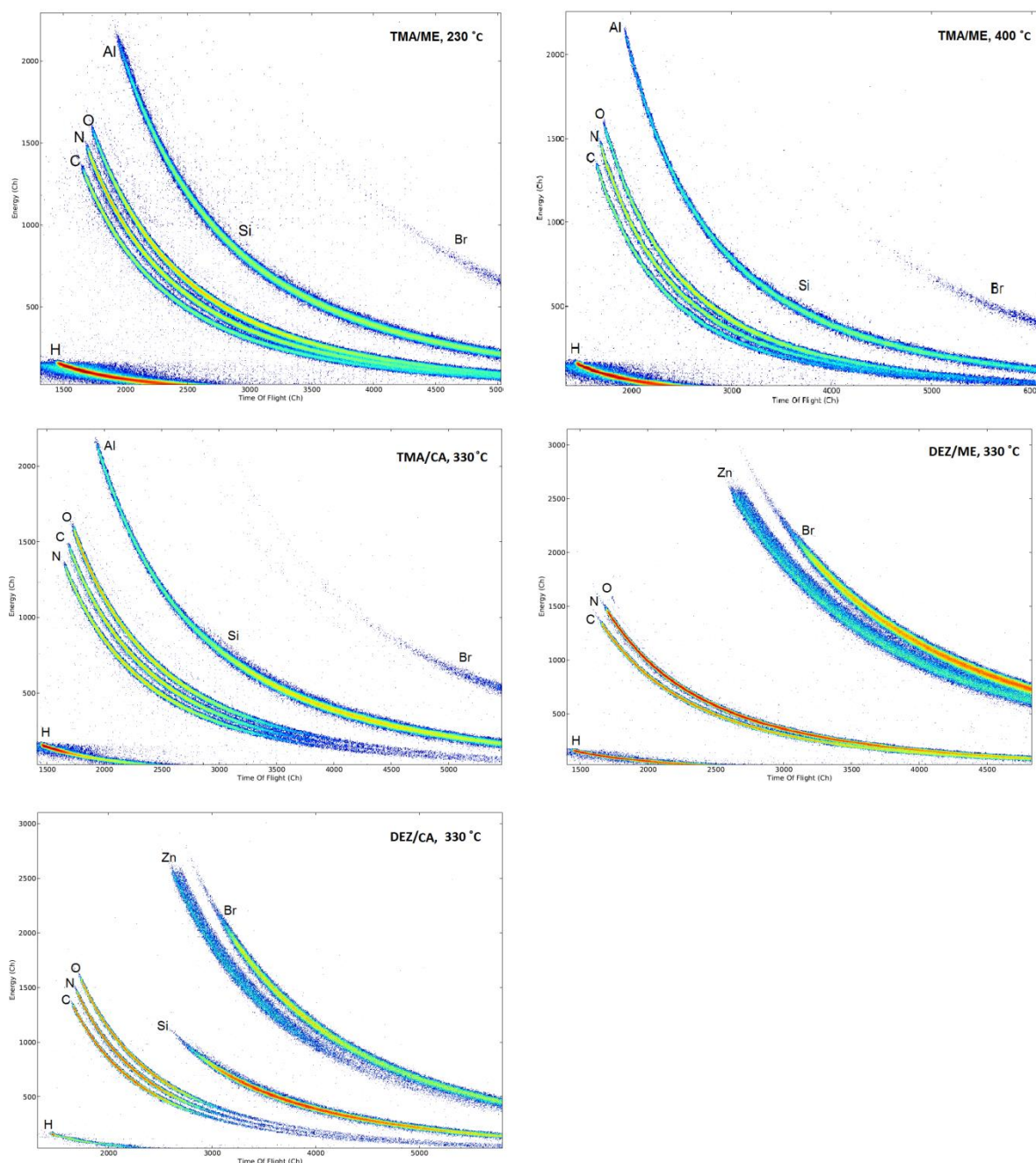
Vedlegg 6: XRD



Figur 64: Pulverdifraktogram av forløperne melamin og cyanursyre. Y-aksen er plottet logaritmisk.

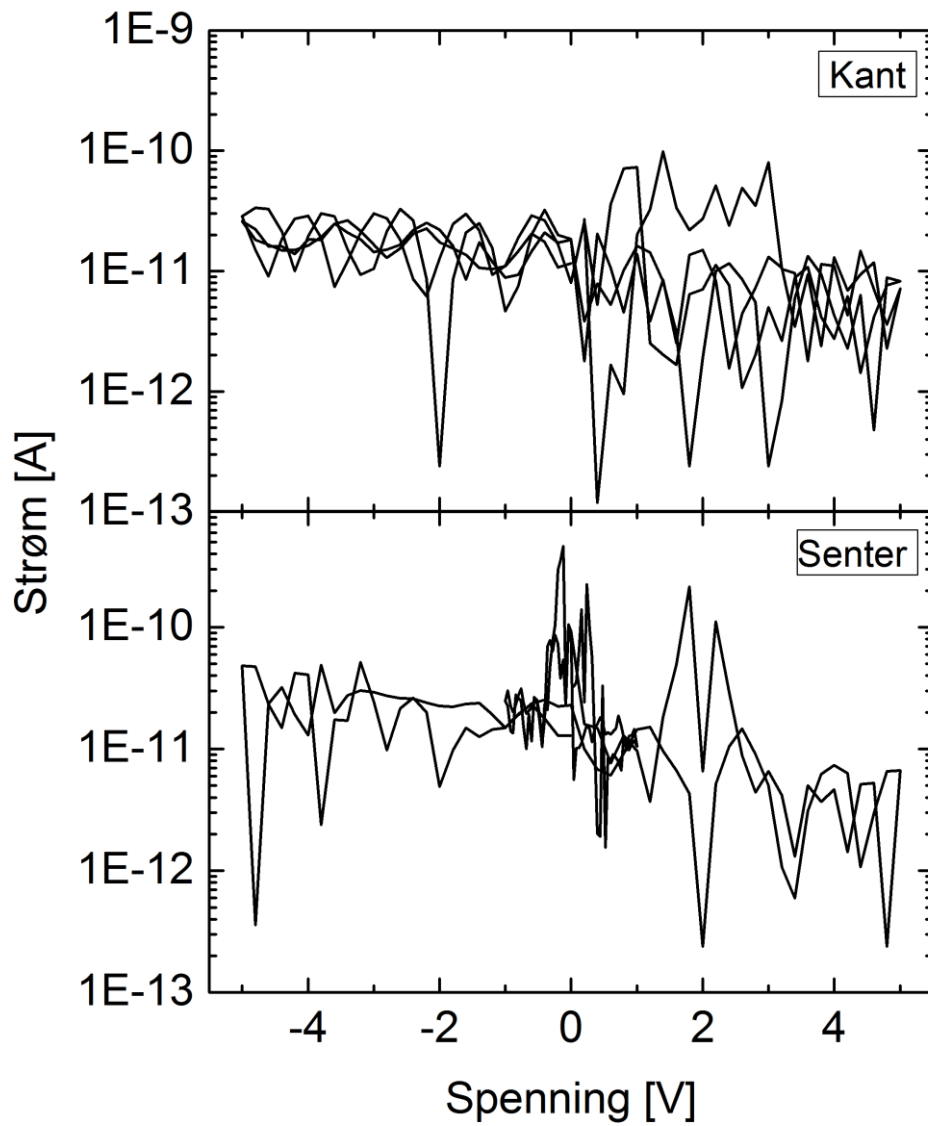


Figur 65: Difraktogram (XRD) av (fra toppen): TMA/ME, TMA/CA, DEZ/ME og DEZ/CA-systemet. I grafen av DEZ/CA er et rent Si-substrat uten film inkludert som referanse/bakgrunn. Stiplede linjer er lagt til for å illustrere reflekser tilhørende substratet for samtlige systemer.



Figur 66: Histogram av (fra venstre); TMA/ME avsatt ved 230 °C, TMA/ME avsatt ved 400 °C, TMA/CA, DEZ/ME, og DEZ/CA. H, C, N, O, og Br vises i samtlige histogrammer. I tillegg vises Al i systemene med TMA og Zn i de hvor DEZ er benyttet. Br stammer fra Br-kilden som er brukt under analysen. Skille mellom Al og Si er vanskelig å bestemme, da atomvekten til elementene er meget like.

Vedlegg 8: I-V målinger



Figur 67: Strøm som funksjon av spenning for et substrat som ikke er belagt med film. Y-aksen er plottet logaritmisk.

Referansliste

1. Hyde, G.K., et al., Atomic layer deposition and biocompatibility of titanium nitride nano-coatings on cellulose fiber substrates. *Biomedical Materials*, 2009. 4(2): p. 025001.
2. Finch, D.S., et al., *Biocompatibility of atomic layer-deposited alumina thin films*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2008. 87A(1): p. 100-106.
3. Yuan, Y., et al., Preparation of hydrophobic SiO₂/PMHS sol and ORMOSIL antireflective films for solar glass cover. *Solar Energy*, 2016. 130: p. 1-9.
4. Ali, N., et al., *Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016. 59: p. 726-737.
5. Cho, S.-M., et al., Electrostatic force microscopy study on the domain switching properties of the Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films with different crystallographic orientations for the probe-based data storage. *Ultramicroscopy*, 2008. 108(10): p. 1081-1085.
6. Narayan, R.J., et al., *Atomic layer deposition-based functionalization of materials for medical and environmental health applications*. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010. 368(1917): p. 2033-2064.
7. Han, K.S., et al., A non-destructive n-doping method for graphene with precise control of electronic properties via atomic layer deposition. *Nanoscale*, 2016. 8(9): p. 5000-5005.
8. Healy, K.E., A. Rezaia, and R.A. Stile, *Designing Biomaterials to Direct Biological Responses*. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1999. 875(1): p. 24-35.
9. Lackner, J.M. and W. Waldhauser, *Inorganic PVD and CVD Coatings in Medicine — A Review of Protein and Cell Adhesion on Coated Surfaces*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2010. 24(5): p. 925-961.
10. Sangeetha, V., et al., *Spectral and Thermal Degradation of Melamine Cyanurate*. *Journal of Materials*, 2013. 2013: p. 7.
11. Brown, C.A., et al., Outbreaks of Renal Failure Associated with Melamine and Cyanuric Acid in Dogs and Cats in 2004 and 2007. *Journal of Veterinary Diagnostic Investigation*, 2007. 19(5): p. 525-531.
12. Dobson, R.L.M., et al., Identification and Characterization of Toxicity of Contaminants in Pet Food Leading to an Outbreak of Renal Toxicity in Cats and Dogs. *Toxicological Sciences*, 2008. 106(1): p. 251-262.
13. Xin, H. and R. Stone, *Chinese Probe Unmasks High-Tech Adulteration With Melamine*. *Science*, 2008. 322(5906): p. 1310-1311.

-
14. Lanjewar Prashant S. Smt Radhika , P.D.K., Kosankar P. T., Advantages of Trichloro Iso Cyanuric Acid over Commercially Available Liquid Chlorine for Sanitation of Swimming Pools in Nagpur Region. *American Journal of Environmental Engineering*, 2012. 2(6).
 15. Benzaquén, T.B., M.A. Isla, and O.M. Alfano, *Combined chemical oxidation and biological processes for herbicide degradation*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2016. 91(3): p. 718-725.
 16. Ma, X.-X., Y.-Z. Wu, and H.-L. Zhu, The fire-retardant properties of the melamine-modified urea–formaldehyde resins mixed with ammonium polyphosphate. *Journal of Wood Science*, 2013. 59(5): p. 419-425.
 17. Voigt, B., et al., Electrical and mechanical properties of melamine-formaldehyde–based laminates with shungite filler. *Polymer Composites*, 2005. 26(4): p. 552-562.
 18. X. Wang, S.C., Y. Feng, M. Merrill, T. Saito, B. Logan, *Use of Carbon Mesh Anodes and the Effect of Different Pretreatment Methods on Power Production in Microbial Fuel Cells*. *Environmental Science & Technology*, 2009. 43(17): p. 6870-6874.
 19. J. Qiao, D. Li, J. Ma, L. Cai, L- Zhang, P. Giguis, *Graphite Anodes Activated by Melamine, Carbamide, ZnCl₂ and H₃PO₄ in Microbial Fuel Cells*. *International Journal of electrochemical science*, 2015. 10: p. 5001-5012.
 20. Bezerra, C.W.B., et al., Novel carbon-supported Fe-N electrocatalysts synthesized through heat treatment of iron tripyridyl triazine complexes for the PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 2008. 53(26): p. 7703-7710.
 21. Kamiya, K., et al., Platinum-modified covalent triazine frameworks hybridized with carbon nanoparticles as methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts. *Nat Commun*, 2014. 5.
 22. Weckman, T. and K. Laasonen, *First principles study of the atomic layer deposition of alumina by TMA-H₂O-process*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. 17(26): p. 17322-17334.
 23. Herrmann, C.F., et al., Alternative dielectric films for rf MEMS capacitive switches deposited using atomic layer deposited Al₂O₃/ZnO alloys. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2007. 135(1): p. 262-272.
 24. Nilsen, O., et al., Deposition of Organic- Inorganic Hybrid Materials by Atomic Layer Deposition. *ECS Transactions*, 2008. 16(4): p. 3-14.
 25. Klepper, K.B., O. Nilsen, and H. Fjellvåg, Deposition of thin films of organic-inorganic hybrid materials based on aromatic carboxylic acids by atomic layer deposition. *Dalton Transactions*, 2010. 39(48): p. 11628-11635.
 26. Judeinstein, P. and C. Sanchez, *Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary*. *Journal of Materials Chemistry*, 1996. 6(4): p. 511-525.

-
27. Robin, A.Y. and K.M. Fromm, *Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made*. Coordination Chemistry Reviews, 2006. 250(15–16): p. 2127-2157.
 28. Janiak, C., *Engineering coordination polymers towards applications*. Dalton Transactions, 2003(14): p. 2781-2804.
 29. van Olphen, H., *Maya Blue: A Clay-Organic Pigment?* Science, 1966. 154(3749): p. 645-646.
 30. Suntola, T. and J. Antson, *Method for producing compound thin films*. 1977, Espacenet.
 31. Lim, J.S., et al. Novel Al₂O₃ capacitor for high density DRAMs. in VLSI and CAD, 1999. ICVC '99. 6th International Conference on. 1999.
 32. Kim, H., Atomic Layer Deposition of Metal and Nitride Thin films: Current Research Efforts and Applications for Semiconductor Device Processing. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2003. 21(6).
 33. Yoshimura, T., Molecular Layer Deposition (MLD): Monomolecular-Step Growth of Polymers with Designated Sequences. Macromolecular Symposia, 2016. 361(1): p. 141-148.
 34. Tynell, T., et al., *Thermoelectric characteristics of (Zn,Al)O/hydroquinone superlattices*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. 1(43): p. 13619-13624.
 35. Karttunen, A.J., T. Tynell, and M. Karppinen, Atomic-Level Structural and Electronic Properties of Hybrid Inorganic–Organic ZnO:Hydroquinone Superlattices Fabricated by ALD/MLD. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. 119(23): p. 13105-13114.
 36. Ishchuk, S., et al., Transformation of Organic–Inorganic Hybrid Films Obtained by Molecular Layer Deposition to Photocatalytic Layers with Enhanced Activity. ACS Nano, 2012. 6(8): p. 7263-7269.
 37. Giedraityte, Z., P. Sundberg, and M. Karppinen, *Flexible inorganic-organic thin film phosphors by ALD/MLD*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. 3(47): p. 12316-12321.
 38. Kitagawa, S., R. Kitaura, and S.-i. Noro, *Functional Porous Coordination Polymers*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. 43(18): p. 2334-2375.
 39. Shekhah, O., et al., *MOF thin films: existing and future applications*. Chemical Society Reviews, 2011. 40(2): p. 1081-1106.
 40. Kagan, C.R., D.B. Mitzi, and C.D. Dimitrakopoulos, Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors. Science, 1999. 286(5441): p. 945-947.
 41. Evans, S.D., et al., *Vapour sensing using hybrid organic-inorganic nanostructured materials*. Journal of Materials Chemistry, 2000. 10(1): p. 183-188.

-
42. Wight, A.P. and M.E. Davis, *Design and Preparation of Organic–Inorganic Hybrid Catalysts*. Chemical Reviews, 2002. 102(10): p. 3589-3614.
 43. King, D.M., X. Liang, and A.W. Weimer, *Functionalization of Fine Particles Using Atomic and Molecular Layer Deposition*. ECS Transactions, 2009. 25(4): p. 163-190.
 44. Yoshimura, T., et al., Cancer Therapy Utilizing Molecular Layer Deposition and Self-Organized Lightwave Network: Proposal and Theoretical Prediction. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2012. 18(3): p. 1192-1199.
 45. Dima, A., et al., *Switching devices in sol–gel hybrid thin film technology*. Thin Solid Films, 2009. 517(16): p. 4658-4662.
 46. Clemente-León, M., et al., Toward New Organic/Inorganic Superlattices: Keggin Polyoxometalates in Langmuir and Langmuir–Blodgett Films. Langmuir, 1997. 13(8): p. 2340-2347.
 47. Nilsen, O. and H. Fjellvåg, Thin films prepared with gas phase deposition technique, in European Patent Office. 2006.
 48. Liang, X., et al., Nanocoating hybrid polymer films on large quantities of cohesive nanoparticles by molecular layer deposition. AIChE Journal, 2009. 55(4): p. 1030-1039.
 49. Sundberg, P. and M. Karppinen, *Organic and inorganic–organic thin film structures by molecular layer deposition: A review*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2014. 5: p. 1104-1136.
 50. Peng, Q., et al., “Zincone” Zinc Oxide–Organic Hybrid Polymer Thin Films Formed by Molecular Layer Deposition. Chemistry of Materials, 2009. 21(5): p. 820-830.
 51. Nilsen, O., et al., Molecular Hybrid Structures by Atomic Layer Deposition – Deposition of Alq₃, Znq₂ and Tiq₄ (q = 8-hydroxyquinoline). Chemical Vapor Deposition, 2013. 19(4-6): p. 174-179.
 52. Huang, J., et al., Organic-inorganic hybrid semiconductor thin films deposited using molecular-atomic layer deposition (MALD). Journal of Materials Chemistry C, 2016. 4(12): p. 2382-2389.
 53. Dameron, A.A., et al., Molecular Layer Deposition of Alucone Polymer Films Using Trimethylaluminum and Ethylene Glycol. Chemistry of Materials, 2008. 20(10): p. 3315-3326.
 54. Klepper, K.B., et al., Atomic layer deposition of organic-inorganic hybrid materials based on saturated linear carboxylic acids. Dalton Transactions, 2011. 40(17): p. 4636-4646.
 55. Klepper, K.B., et al., Guidance of growth mode and structural character in organic-inorganic hybrid materials - a comparative study. Dalton Transactions, 2014. 43(9): p. 3492-3500.

-
56. Lushington, A., et al., A novel approach in controlling the conductivity of thin films using molecular layer deposition. *Applied Surface Science*, 2015. 357, Part B: p. 1319-1324.
57. Jen, S.-H., et al., Alucone Interlayers to Minimize Stress Caused by Thermal Expansion Mismatch between Al₂O₃ Films and Teflon Substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. 5(3): p. 1165-1173.
58. Yoon, B., et al., Molecular Layer Deposition of Hybrid Organic–Inorganic Alucone Polymer Films Using a Three-Step ABC Reaction Sequence. *Chemistry of Materials*, 2009. 21(22): p. 5365-5374.
59. Seghete, D., et al., *Sacrificial layers for air gaps in NEMS using alucone molecular layer deposition*. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2009. 155(1): p. 8-15.
60. Yoon, B., B.H. Lee, and S.M. George, Highly Conductive and Transparent Hybrid Organic–Inorganic Zincone Thin Films Using Atomic and Molecular Layer Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. 116(46): p. 24784-24791.
61. Correa Baena, J.P. and A.G. Agrios, *Antimony-Doped Tin Oxide Aerogels as Porous Electron Collectors for Dye-Sensitized Solar Cells*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. 118(30): p. 17028-17035.
62. Ritala, M. and J. Niinisto, Chapter 4 Atomic Layer Deposition, in *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*. 2009, The Royal Society of Chemistry. p. 158-206.
63. George, S.M., *Atomic Layer Deposition: An Overview*. *Chemical Reviews*, 2010. 110(1): p. 111-131.
64. Pickrahn, K.L., A. Garg, and S.F. Bent, *ALD of Ultrathin Ternary Oxide Electrocatalysts for Water Splitting*. *ACS Catalysis*, 2015. 5(3): p. 1609-1616.
65. Ahvenniemi, E., M. Matvejeff, and M. Karppinen, *Atomic layer deposition of quaternary oxide (La,Sr)CoO₃-[small delta] thin films*. *Dalton Transactions*, 2015. 44(17): p. 8001-8006.
66. Vee, I., *Fluorholdige hybridmaterialer med atomlagsavsetting: Syntese og karakterisering*. 2012.
67. Yoshimura, T., S. Tatsuura, and W. Sotoyama, *Polymer films formed with monolayer growth steps by molecular layer deposition*. *Applied Physics Letters*, 1991. 59(4): p. 482-484.
68. George, S.M., B. Yoon, and A.A. Dameron, *Surface Chemistry for Molecular Layer Deposition of Organic and Hybrid Organic–Inorganic Polymers*. *Accounts of Chemical Research*, 2009. 42(4): p. 498-508.
69. Mecea, V.M., *From Quartz Crystal Microbalance to Fundamental Principles of Mass Measurements*. *Analytical Letters*, 2005. 38(5): p. 753-767.

-
70. Sauerbrey and Günter, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik*. 155(2): p. 206-222.
71. Abdulagatov, A.I., et al., Molecular Layer Deposition of Titanicone Films using $TiCl_4$ and Ethylene Glycol or Glycerol: Growth and Properties. *Chemistry of Materials*, 2012. 24(15): p. 2854-2863.
72. *Ellipsometry: Basic principles*. Available from: <http://physics.tcd.ie/Surfaces/ellipsometry2.php>.
73. J. Jung, J.b., T. Holgaard, N. A. Kortbek. *Ellipsometry, Detection of nanostructures*. 2004 [cited 2014 16.02]; Available from: <http://homes.nano.aau.dk/kp/Ellipsometry/main.pdf>.
74. H. G Tompkins, W.A.M., *Spectroscopic Ellipsometry; principles and Applications*. 1999, New York: John Wiley & Sons.
75. Marcelo M. Werneck, R.C.S.B.A., *A Guide to Fiber Bragg Grating Sensors*. 2013.
76. *Surface and Thin Film Analysis*. 2011.
77. Clark, J. *The fingerprint region of an infra-red spectrum*. 2014; Available from: <http://www.chemguide.co.uk/analysis/ir/fingerprint.html>.
78. Maas, D.J. and R. Gastel, *Helium Ion Microscopy*, in *Surface Science Techniques*, G. Bracco and B. Holst, Editors. 2013, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 461-497.
79. Kloubek, J., Development of methodes for surface free energy determination using contact angles of liquids on solids. *Advances in colloid interface science*, 1992. 38: p. 99-142.
80. Topsøe, H., Geometric factors in four point resistivity measurement. *Semiconductor division*, 1968(472).
81. Safa Kasap, P.C., *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. 2007: springer.
82. Kvalvik, J.N., *Bioactive surfaces by atomic layer deposition*, in *Kjemisk institut*. 2015, Universitetet i Oslo.
83. Donald L. Pavia, G.M.L., George S, Kriz, James R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*. 2009.
84. Hase, T., *Tables for organic spectrometry*. 1995.
85. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 2009.
86. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 2001: John Wiley & Sons, Ltd.

-
87. Prior, T.J., et al., *The structure of the melamine-cyanuric acid co-crystal*. CrystEngComm, 2013. 15(29): p. 5838-5843.
88. Grosås, I.A. *TMA/ME - stabilitet i kontakt med vann* 2016 [cited 2016 11.05]; En tynn film, fremstilt av trimetylaluminium (TMA) og melamin (ME) ved atom-/molekyllagsavsetning, i direkte kontakt med vann. Hybridmaterialet løser seg umiddelbart opp, og noe gassutvikling observeres.]. Available from: <https://www.youtube.com/watch?v=1udpQIAXsg>.
89. Verschoor, G.C. and E. Keulen, Electron density distribution in cyanuric acid. I. An X-ray diffraction study at low temperature. Acta Crystallographica Section B, 1971. 27(1): p. 134-145.
90. Allen C. Larson, D.T.C., Crystal structure refinements with generalized scattering factors. II. Melamine, 2, 4, 6 - triamino - s - triazine. The Journal of Chemical Physics, 1974. 60(1).
91. George, S.M., et al. Hybrid organic-inorganic films fabricated using atomic and molecular layer deposition. in Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXVII), 2013 Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on. 2013.
92. Kim, S.H., et al., Correlation of proliferation, morphology and biological responses of fibroblasts on LDPE with different surface wettability. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2007. 18(5): p. 609-622.
93. Borup, R., et al., Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. Chemical Reviews, 2007. 107(10): p. 3904-3951.
94. Zarrin, H., et al., Functionalized Graphene Oxide Nanocomposite Membrane for Low Humidity and High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. 115(42): p. 20774-20781.
95. Kayser, M.J., M.X. Reinholdt, and S. Kaliaguine, *Amine Grafted Silica/SPEEK Nanocomposites as Proton Exchange Membranes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2010. 114(25): p. 8387-8395.
96. Lin, H.-L., et al., Polybenzimidazole and butylsulfonate grafted polybenzimidazole blends for proton exchange membrane fuel cells. Journal of Membrane Science, 2012. 389: p. 399-406.
97. Oh, S.-Y., et al., Inorganic-organic composite electrolytes consisting of polybenzimidazole and Cs-substituted heteropoly acids and their application for medium temperature fuel cells. Journal of Materials Chemistry, 2010. 20(30): p. 6359-6366.