

Вплив умов нанесення тонких полімерних плівок в вакуумі на їх діелектричні властивості

В.Г. Задорожний, О.Є. Сергеева

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, 65039 Одеса, Україна

(Отримано 12.08.2018; у відредактованій формі – 20.10.2018; опубліковано online 29.10.2018)

У роботі описується вплив умов проведення вторинної полімеризації на діелектричні властивості тонких полімерних плівок (ϵ' і $\text{tg}\delta$), отриманих розкладанням і конденсацією полімерів в вакуумі. Розкладання полімеру проводилося електронним променем. Змінними параметрами при ініціюванні вторинної полімеризації були потужність електронного променя, що опромінює підкладку, температура конденсації (підкладки), густина струму електронів, які бомбардують підкладку і їх енергія, а також напруга ВЧ розряду при газорозрядному нанесенні плівок. Найкращі параметри опромінення лежать в певному інтервалі, а саме: $E = 200-400$ eV; $j = 0,2-0,3$ mA/cm². Як показують результати дослідження структури виготовлених плівок, саме в цьому інтервалі енергій електронів в плівках міститься мінімальна кількість вільних радикалів і ненасичених зв'язків. А саме вони і є центрами асиметрії і погіршують діелектричні втрати в плівках, особливо на високих частотах.

Ключові слова: Полімерні плівки, Електронно-променеве нанесення, Діелектрична проникність, Діелектричні втрати.

DOI: [10.21272/jnep.10\(5\).05010](https://doi.org/10.21272/jnep.10(5).05010)

PACS number: 73.61.Ph

1. ВСТУП

Мікромініатюризація радіоелектронної апаратури за допомогою створення тонкопліткових пасивних і активних елементів в значній мірі пов'язана з проблемою виготовлення плівок, що мають добрі діелектричні властивості. Ці властивості істотно залежать від природи застосовуваних матеріалів і технології їх виготовлення.

Тонкі полімерні плівки, що застосовуються в радіо- і мікроелектроніці повинні відповідати таким вимогам: мати великий питомий опір, малі діелектричні втрати, високу електричну міцність, малу або велику (в залежності від призначення) діелектричну проникність [1-3]. Крім цього, ці характеристики не повинні змінюватися з часом в широкому діапазоні частот, температур та інших зовнішніх умов.

Більшість авторів [4-6], які досліджували полімерні плівки, виготовлені в тліючому розряді в середовищі мономера, відзначають їх добрі діелектричні властивості. Діелектрична проникність таких плівок наближається до значень вихідного полімеру [4]. Аналіз літературних даних показує [4-6], що тонкі полімерні плівки, отримані під дією електронного розкладання вихідних полімерів або в тліючому розряді вихідних мономерів, зазвичай мають діелектричну проникність, відповідну об'ємному полімеру, в той час як тангенс кута діелектричних втрат виявляється значно більшим.

Вплив умов проведення полімеризації на діелектричні властивості тонких полімерних плівок (ϵ' і $\text{tg}\delta$), отриманих розкладанням і конденсацією полімерів в вакуумі, практично не вивчені. У даній роботі описані діелектричні властивості плівок, отриманих шляхом електронно-променевого розкладання і конденсації полімерів в вакуумі.

2. ОПИС ОБ'ЄКТА І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

В роботі досліджувалися плівки таких полімерів:

політетрафторетилен (ПТФЕ), поліетилен (ПЕ), поліхлортetraфторетилен (ФТ-3), поліпропілен (ПП), полістирол (ПС) і полікарбонат (ПК). Випаровування і конденсація досліджуваних полімерів проводилося на вакуумній установці УВН-74-П2. Плівки були виготовлені полімеризацією адсорбованих підкладкою фрагментів макромолекул полімерних ланцюгів під дією електронного опромінення [7-11]. Швидкість росту плівок досягала 0,5 мкм/хв при тиску у вакуумній камері $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Було встановлено, що швидкість вторинної полімеризації залежить від тиску у вакуумній камері, температури підкладки і інтенсивності її електронного бомбардування. Вважається, що іонні і іонно-радикальні фрагменти, які утворюються при електронному бомбардуванні вихідного полімеру, рекомбінують при конденсації на підкладці, і призводять до зростання полімерного ланцюга [7, 8]. Утворені при розкладанні мономеру і низькомолекулярні фрагменти відкачуються вакуумним насосом.

Для дослідження плівок в вакуумі були виготовлені конденсатори. На поверхню ситаллової підкладки наносився шар металу (Al, Cu, Ag). На металеву плівку в вакуумі наносилось покриття з досліджуваних полімерів без порушення вакууму. Потім на плівку через маску знову наносився металевий шар. Маска уявляла собою сталеву пластину з круглими отворами. При цьому зразок уявляв собою конденсатор, в якості діелектричної прокладки якого була плівка досліджуваного полімеру. Товщина досліджуваних полімерних плівок становила 0,5-3 мкм.

Для дослідження діелектричних властивостей полімерних плівок (ϵ' і $\text{tg}\delta$) використовувався цифровий вимірювач ємності Е8-4 на частоті 1 кГц.

Діелектрична проникність зразка визначалася з формули ємності плоского конденсатора.

Діелектрична проникність полімеру може бути записана у вигляді:

$$\varepsilon' = n_D^2 + \Delta\varepsilon_{рез} + \Delta\varepsilon_{дип.ор.}, \quad (1)$$

де $\Delta\varepsilon_{рез}$ і $\Delta\varepsilon_{дип.ор.}$ – внески в діелектричну проникність резонансної і дипольної орієнтаційної поляризації; n_D – показник заломлення полімеру.

Для неполярних полімерів, у яких мономерні ланки макромолекул не мають дипольного моменту, $\Delta\varepsilon_{рез} = 0$, $\Delta\varepsilon_{дип.ор.} = 0$ і $\varepsilon' = n_D^2$. Електронна поляризація встановлюється приблизно за 10^{-15} с, тому діелектрична проникність не залежить від частоти електричного поля.

Слід зазначити, що у полімерних плівок в залежності від умов їх отримання виникають різного роду порушення електричної симетрії в макромолекулі. Ними можуть бути подвійні зв'язки, карбонільні і гідроксильні групи, пов'язаний кисень.

3. ОПИС І АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

У роботі проведено дослідження залежностей ε' і $\text{tg}\delta$ плівок від умов їх отримання. Ініціювання вторинної полімеризації проводилося термічно і опроміненням підкладки електронами. Розкладання полімеру проводилося електронним променем. Змінними параметрами при цих способах ініціювання були потужність електронного променя, що розкладає полімер, температура конденсації (підкладки), густина струму електронів, які бомбардують підкладку і їх енергія, а також напруга ВЧ розряду при газорозрядному напыленні полімерів.

3.1 Політетрафторетилен (ПТФЕ).

На рис. 1 представлений графік залежності ε' від потужності електронного променя, що розкладає полімер.

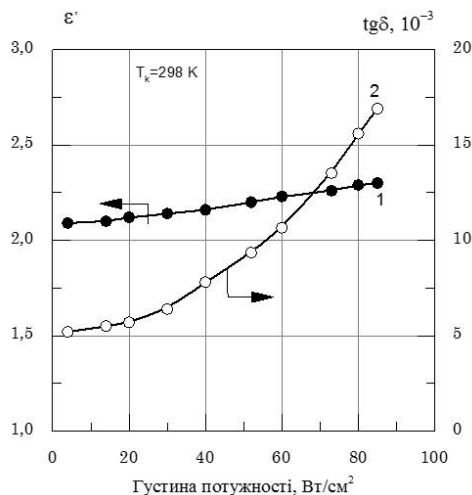


Рис. 1 – Залежність діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат від густини потужності електронного променя

Зі збільшенням потужності від 10 до 80 Вт/см² діелектрична проникність ε' трохи зростає від 2,1 до 2,3. Температура конденсації підкладки була кімнатною. Діелектричні втрати великі ($\text{tg}\delta = 5 \cdot 10^{-3}$) і також зростають до величини $(5-17) \cdot 10^{-3}$. Деяке збільшення ε' і $\text{tg}\delta$ викликано збільшенням концент-

рації подвійних зв'язків, а також наявністю у фторопластових плівках пов'язаного оксигену і стійких радикалів, які можуть реагувати з оксигеном. Нагрівання плівок в вакуумі призводить до незначного зменшення діелектричної проникності ($\varepsilon' = 2,2$) і до суттєвого зменшення тангенса кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta = 4 \cdot 10^{-3}$), що очевидно, пов'язано з рекомбінацією вільних радикалів. У разі нагрівання плівок на повітрі ε' і $\text{tg}\delta$ зростають, відповідно до величин 2,4 і $4 \cdot 10^{-2}$ в зв'язку з окисненням плівки. Наявність в плівці оксигеновмістних полярних груп викликає зростання діелектричної проникності ε' і тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$. Концентрація вільних радикалів з ростом потужності зростає внаслідок більш глибокої деструкції опроміненого фторопласта. На підкладці вільні радикали частково рекомбінують, але при цьому зростає концентрація подвійних зв'язків. Для більш суттєвого зменшення концентрації вільних радикалів і подвійних зв'язків необхідно на підкладці спричиняти полімеризацію активних фрагментів, що осідають. Ініціювання полімеризації викликалося нагріванням підкладки до різних температур (від кімнатної до 523 К) і бомбардуванням підкладки електронами різних енергій (від 50 до 700 еВ) і різною густиною струму (від 0,1 до 0,5 мА/см²).

На рис. 2 представлені графіки залежності ε' і $\text{tg}\delta$ від температури конденсації (підкладки).

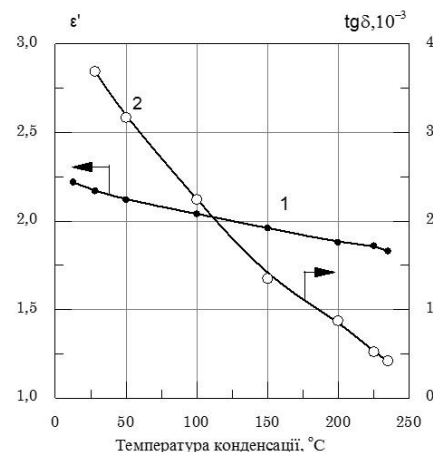


Рис. 2 – Залежність діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат від температури конденсації (підкладки)

Діелектрична проникність $\varepsilon' = 2,2$ і тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta = 3,5 \cdot 10^{-3}$ із зростанням температури підкладки зменшуються, оскільки в цьому випадку збільшується ступінь полімеризації і зменшується концентрація вільних радикалів. Це підтверджується дослідженнями методом електронно-парамагнітного резонансу (ЕПР) [12] зменшення концентрації подвійних зв'язків – дослідженнями методом інфрачервоних спектрів (ІЧС) [13-15]. Найбільш високомолекулярні плівки отримані при температурі конденсації (підкладки) порядку 473-523 К. Діелектрична проникність при цьому $\varepsilon' = 1,9$, а $\text{tg}\delta$ зменшується до $(0,8-1) \cdot 10^{-3}$.

Як показують дослідження методом ЕПР [12], в плівках ще зберігається значна кількість вільних

радикалів ($4 \cdot 10^{18}$ спин/см³). Після відпаду в вакуумі при тиску $6,6 \cdot 10^{-3}$ Па і температурі 523-623 К протягом 1,5-2,5 години концентрація вільних радикалів значно зменшується до $0,5 \cdot 10^{18}$ спин/см³ і спостерігається деяке зниження ϵ' , а $tg\delta$ значно зменшується до величини порядку $(0,6-0,8) \cdot 10^{-3}$. При відпаді на повітрі в зв'язку зі значною термічною окисною деструкцією відзначається деяке збільшення ϵ' і значне зростання діелектричних втрат $tg\delta$, які досягають величини порядку 10^{-2} .

При електронному ініціюванні реакцій вторинної полімеризації на підкладці важливо визначити умови, при яких відбувається найбільш повна полімеризація активних фрагментів, а руйнівна дія частинок, які ініціюються, ще не починає позначатися.

На рис. 3 представлені графіки залежності ϵ' від густини струму електронів, які бомбардують підкладку.

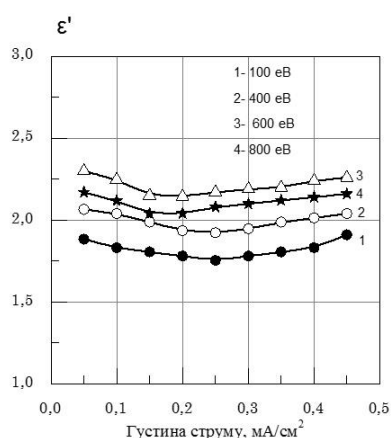


Рис. 3 – Залежність діелектричної проникності плівок ПТФЕ від густини струму електронів, які бомбардують підкладку

Встановлено, що з ростом густини струму спочатку спостерігається деяке падіння, а потім незначне збільшення ϵ' . Мінімум ϵ' доводиться на густину струму електронів 0,2-0,25 ма/см² при енергіях 400-600 еВ. Зі збільшенням енергії електронів мінімум зміщується в область менших густин струму, і при енергіях електронів 600-800 еВ мінімум діелектричної проникності припадає на інтервал густини струму 0,15-0,2 ма/см². Ці дослідження проводилися при потужності променя, що розкладає полімер, близько 40-50 Вт/см², оскільки при менших величинах швидкість осадження фторопласту мала, а при великих швидкостях (при наших умовах) відбувається різке зростання тиску і значно падає швидкість випаровування ПТФЕ. Зі зменшенням потужності електронного променя мінімум діелектричної проникності плівок ПТФЕ зміщується в область менших значень густини струму, а зі збільшенням відповідно – в область більших значень, але з подальшим зменшенням.

Більш чітко виражений мінімум $tg\delta$ на графіку залежності $tg\delta$ від густини струму електронів (рис. 4).

При малих густинах струму (до 0,1 ма/см²), як показують дослідження методом ЕПР і ЧС [12, 13-15] плівки низькомолекулярні, в них міститься велика кількість подвійних зв'язків і вільних

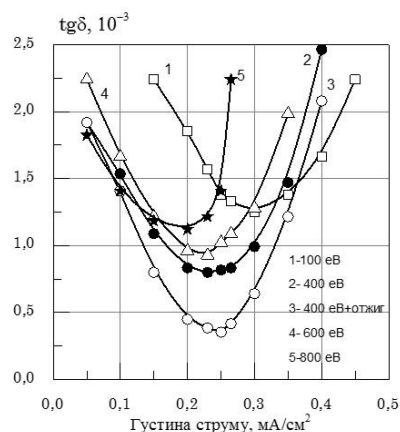
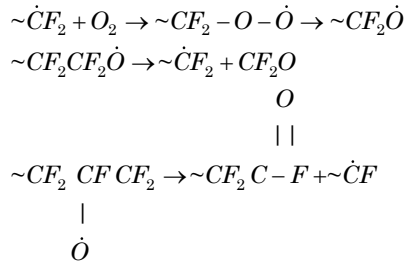


Рис. 4 – Залежність тангенса кута діелектричних втрат плівок ПТФЕ від густини струму електронів, які бомбардують підкладку

радикалів, а це, в свою чергу, призводить до зростання діелектричних втрат. Зі збільшенням густини струму ступінь полімеризації плівок зростає, отже, збільшується молекулярна маса фторопластової плівки і зменшується концентрація ненасичених подвійних зв'язків. Падає концентрація вільних радикалів, що підтверджується дослідженнями методом ЕПР [12]. Це все призводить до зменшення $tg\delta$. З подальшим збільшенням густини струму електронів, які бомбардують підкладку ($> 0,3$ ма/см²), втрати знову значно зростають ($tg\delta > 3 \cdot 10^{-3}$). Це пояснюється тим, що під дією електронів, що бомбардують, деструкція активних фрагментів, що осідають на підкладку, починає переважати над будовою міжмолекулярних хімічних зв'язків. Про це свідчить збільшення концентрації подвійних зв'язків, зменшення молекулярної маси в плівках і зростання концентрації вільних радикалів. Відомо, що вільні радикали і ненасичені зв'язки служать активними центрами адсорбції пари води.

Електрони високих енергій, які використовуються в методи електронного бомбардування для ініціювання полімеризації, призводять до глибокого розщеплення активних фрагментів, що осідають (конденсуються) на поверхні. Цей процес є менш селективним в порівнянні з дією ультрафіолетового (УФ) – випромінювання.

Були отримані плівки, які в процесі осадження опромінювалися УФ-світлом. Однак $tg\delta$ цих плівок виявився рівним $(8-12) \cdot 10^{-3}$. Діелектрична проникність ϵ' плівок товщиною більше 2,5 мкм дорівнює 2,4, а у плівок товщиною менше 1,5 мкм вона менше 1,7. Це пов'язано, скоріше за все, з їх більшою пористістю в порівнянні з плівками, отриманими іншими способами ініціювання. Діелектрична проникність $\epsilon' = 2,2$ і $tg\delta = 6 \cdot 10^{-3}$ такої плівки значно зростають після відпаду на повітрі ($\epsilon' = 2,8$ і $tg\delta = 12 \cdot 10^{-3}$), що пов'язано з будовою полярних $C=O$ груп і зростанням концентрації подвійних зв'язків, а також з термічною окисною деструкцією, що протікає за механізмом:



На думку авторів [16,17], підвищені значення діелектричних втрат тонких полімерних плівок обумовлені наявністю в них полярних груп і вільних радикалів.

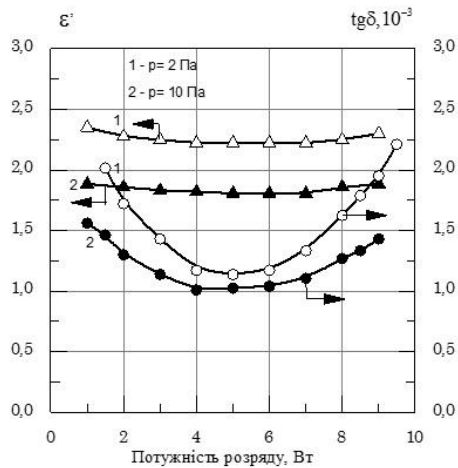


Рис. 5 – Залежність діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат плівок ПТФЕ від потужності ВЧ розряду

Найменші втрати ($tg\delta = 0,7 \cdot 10^{-3}$) мають плівки ПТФЕ, отримані при густині струму електронів, які бомбардують підкладку, близько $0,2 \text{ mA/cm}^2$ і їх енергії 300-400 eV.

Істотний вплив на величину ϵ' і $tg\delta$ має потужність ВЧ розряду при газорозрядному осадженні плівок ПТФЕ із застосуванням газорозрядних електронно-променевих гармат з порожнистим катодом. Вплив потужності височастотного розряду (ВЧ) розряду на величину ϵ' і $tg\delta$ при різних тисках у вакуумній камері представлено на рис. 5. Плівки з найменшим $tg\delta$ отримані в інтервалі потужності ВЧ розряду 4-6 Вт і вакуумі 10 Па.

Термічна обробка зразків у вакуумі призводить до поліпшення діелектричних характеристик, а обробка у повітрі – до погіршення. Це пояснюється тим, що нагрівання плівок в вакуумі призводить до рекомбінації вільних радикалів, наявних в полімері. При цьому одночасно з плівок видаляються полярні карбонільні і гідроксильні групи. Термообробка плівок в повітрі призводить до окислення полімеру і утворення додаткових полярних груп.

3.2 Полімерні плівки поліетилену

У табл. 1 представлені результати дослідження залежностей ϵ' і $tg\delta$ від швидкості конденсації V_k , температури конденсації T_k , параметрів електронного опромінення U і j для плівок поліетилену (ПЕ).

Таблиця 1 – Вплив умов конденсації на діелектричні властивості плівок ПЕ

	Температура конденсації T_k , К	ϵ'	$tg\delta \cdot 10^{-4}$
Без електронного опромінення			
	278	2,36	1,0-2,0
	278*	2,34	1,0-2,0
	340	2,33	1,0-2,0
З електронним опроміненням			
$U = 600 \text{ В};$ $j = 0,7 \text{ A/m}^2$	278	2,24	20-30
	278*	2,24	6-8
	370	2,23	10-30
	430	2,21	1-4
$U = 2000 \text{ В};$ $j = 0,37 \text{ A/m}^2$	278	2,26	20-30
	278*	2,44	30-50

Для неопромінених плівок підвищення температури підкладки або зменшення швидкості конденсації призводить до зменшення ϵ' і $tg\delta$ цих плівок і не залежить від умов конденсації і становить не більше $(0,1-0,2) \cdot 10^{-3}$. Відповідно до зміни густини плівок при електронно-променевому ініціюванні фрагментів полімерних ланцюгів в процесі їх конденсації відбувається зміна діелектричної проникності опромінених плівок. При параметрах опромінення, відповідних мінімальній густині плівок досягається найменший $tg\delta$ при даній температурі конденсації.

Температура конденсації також впливає на значення ϵ' . При температурі $T_k = 420-470 \text{ К}$ досягнуто найменше значення діелектричної проникності. При енергіях опромінення більше 1 keV і при високих значеннях густини електричного струму (табл. 1) плівок ПЕ діелектрична проникність зростає, як і їх густина ρ . Найменший $tg\delta$ опромінених плівок отримано при температурах конденсації 420-470 К при швидкостях конденсації менше $4 \cdot 10^{-9} \text{ м/с}$, енергії електронів 250-1000 eV і густині струму, що відповідає отриманню плівок мінімальної щільності. При температурах конденсації нижче температури плавлення неопромінених плівок діелектричні втрати на порядок вище.

Це може бути пояснено порушенням електричної симетрії в макромолекулах при їх зшиванні в умовах обмеженої рухливості на підкладці. При відпаді цих плівок при температурі 450 К протягом 1 години діелектричні втрати зменшуються. Зростання втрат при температурах конденсації вище 470 К, ймовірно, пов'язано з тим, що при цих температурах рухливість ланцюгів макромолекул велика, і при розриві під дією електронів основного ланцюга молекули радикали, що утворюються, все в меншій мірі беруть участь в процесах рекомбінації і утворенні міжмолекулярних зв'язків і все в більшій мірі закінчують своє життя в реакції диспропорціонування. Це припущення підтверджується зростанням кількості вільних і метильних груп і зменшенням ступеня зшивок в плівках, отриманих при $T_k = 520 \text{ К}$ [18]. При високих значеннях густини струму електронів зростання щільності плівки супроводжується збільшенням ϵ' і $tg\delta$.

3.3 Полімерні плівки ПХТФЕ, ПК, ПП, ПС

Вплив умов осадження на діелектричні характеристики плівок поліхлортетрафторетилену (ПХТФЕ), полікарбонату (ПК), поліпропілену (ПП) і полістиролу (ПС) представлені в табл. 2. Плівки отримані розкладанням вихідних полімерів електронним променем і осадженням у вакуумі.

При термічному ініціюванні вторинної полімеризації діелектрична проникність незначно залежить від температури підкладки, а тангенс кута діелектричних втрат у плівок ПХТФЕ значно зменшується з ростом температури.

Це пов'язано з тим, що при температурі підкладки 423 К має місце ревіпарування фрагментів

Таблиця 2 – Вплив умов осадження на діелектричні характеристики полімерних плівок

Полімер Параметри осадження	ПХТФЕ		ПК		ПП		ПС	
	ϵ'	$tg\delta, 10^{-3}$	ϵ'	$tg\delta, 10^{-3}$	ϵ'	$tg\delta, 10^{-3}$	ϵ'	$tg\delta, 10^{-3}$
Термічне ініціювання								
278 К	2,5	17,0	2,9	3,0	2,2	0,7	2,7	0,7-0,8
373 К	2,5	5,0	3,0	1,5	2,1	0,5	2,6	0,4-0,5
423 К	2,8	3,0	3,0	1,6	2,1	0,6	2,6	0,5-0,6
Електронно-променеве ініціювання								
$E = 150$ еВ; $j = 0,1$ мА/см ²	2,5	9,0	3,1	2,5	2,2	0,6	2,9	0,5-0,6
$E = 200$ еВ; $j = 0,2$ мА/см ²	2,7	2,0-3,0	3,0	1,5	2,0	0,4-0,5	2,6	0,3-0,4
$E = 600$ еВ; $j = 0,5$ мА/см ²	2,9	8,0	2,9	1,7	1,9	0,6-0,7	3,0	0,6-0,7

ПХТФЕ, що конденсуються на ній. В результаті цього суттєво зменшується як концентрація подвійних зв'язків, так і кінцевих і спряжених. Молекулярна маса отриманих плівок при цьому досягає максимуму.

У плівок ПК, ПП, ПС спостерігається мінімум тангенсу кута діелектричних втрат при температурі підкладки 373 К. При електронно-променевому ініціюванні вторинної полімеризації у всіх досліджуваних плівках спостерігається мінімум тангенса кута діелектричних втрат при енергії електронів 200 еВ. Це пов'язано також з тим, що при цій енергії відбувається найкраща вторинна полімеризація плівок. Вони містять мінімальну кількість ненасичених зв'язків, вільних радикалів, які стають центрами асиметрії.

Виявлено, що істотний вплив на ці характеристики мають параметри і способи ініціювання вторинної полімеризації. Встановлено, що найкращі характеристики мають плівки, отримані електронно-променевим способом ініціювання. Причому, найкращі параметри опромінення лежать в певному діапазоні, а саме: $E = 200-400$ еВ; $j = 0,2-0,3$ мА/см².

4. ВИСНОВКИ

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що ініціювання вторинної полімеризації фрагментів полімерних ланцюгів, що конденсуються на підкладці, істотно поліпшує діелектричні характеристики (ϵ' і $tg\delta$) полімерних плівок. Встановлено, що найкращі характеристики мають плівки, отримані електронно-променевим способом ініціювання. Причому, найкращі параметри опромінення лежать в певному інтервалі, а саме: $E = 200-400$ еВ; $j = 0,2-0,3$ мА/см².

Як показують результати дослідження структури отриманих плівок, саме в цьому інтервалі енергій електронів в плівках міститься мінімальна кількість вільних радикалів і ненасичених зв'язків в плівках. А саме вони і є центрами асиметрії і погіршують діелектричні втрати в плівках, особливо на високих частотах.

Таким чином, отримані нами полімерні плівки, можна успішно застосовувати для створення емнісних елементів в мікроелектроніці.

Influence of Deposition Conditions of Thin Polymer Films in Vacuum on Their Dielectric Properties

V.G. Zadorozhniy, A.E. Sergeeva

Odesa National Academy of Food Technologies, 112, Kanatna Str., 65039 Odesa, Ukraine

Effect of the secondary polymerization conditions on the dielectric properties (ϵ' and $tg\delta$) of thin polymer films deposited by decomposition and condensation of polymers in a vacuum was described. The decomposition of the polymer was carried out by an electron beam. Variable parameters during the initiation of the secondary polymerization were the power of the electron beam irradiating the substrate; the condensation (substrate) temperature; the current density of the electrons bombarding the substrate and their energy; and the high frequency discharge voltage during the gas-discharge deposition of the films. The best irradiation parameters were in a certain range, namely: $E = 200-400$ eV; $j = 0.2-0.3$ mA/cm². The studying

of the deposited films structure show that minimum amount of free radicals and unsaturated bonds was contained in this interval of the electron energies. Namely, they were the centers of asymmetry worsening dielectric losses in films, especially at high frequencies

Key words: Polymer films, Electron-beam sputtering, Dielectric permittivity, Dielectric losses.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M. Creatore, V.I. Lohmann, C.G. Klaasse Bos, F.M. Schoo, M.C.M. Van De Sanden, *Proc. Annual Technical Conf. Soc. Vacuum Coat.* 163 (2005).
2. G. Ozaydin-Ince, A.M. Coclite, K.K. Gleason, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 1 (2012).
3. F. Colombo, J. Shah, S. Pendlebury, *Patent* 20050070196, USA (2005).
4. К.П. Гриценко, *RHJ*, **52**, 112 (2008).
5. D.S. Bodasa, A.B. Mandalea, S.A. Gangala, *Appl. Surf. Sci.* **245**(1-4), 202 (2005).
6. J. Piwowarczyk, R. Jędrzejewski, K. Kwiatkowski, J. Baranowska, *Symposium on Vacuum Based Sci. and Technol., Koszalin-Kołobrzeg, Poland*, O14 (2015).
7. K. Grytsenko, Yu. Kolomzarov, P. Lytvyn, *Project STCU Final Report* **5709**, 1 (2013).
8. К.Р. Гритсенко, А.М. Красовский, *Chem. Rev.* **103** No 9, 3607 (2003).
9. M.S. Khan, D. Lehmann, G. Heinrich *eXPRESS Polymer Lett.* **2**, 284 (2008).
10. S. Iwamori, Y. Ono, *J. Vacuum Soc. Jpn.* **49**, No 1, 34 (2006).
11. L. Li, F.T. Zi, *Mater. Sci. Forum* **561**, 1229 (2007).
12. K. Tlebaev, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **81**, 012005 (2015).
13. N. Heigl, C.H. Petter, M. Rainer, M. Najam-ul-Haq, R.M. Vallant, R. Bakry, C.W. Huck, *J. Near Infrared Spectr.* **15**, 269 (2007).
14. L.N. Ignatieva, V.M. Buznik, *RHJ* **52**, 139 (2008) [In Russian].
15. N. Yi, S. Bao, H. Zhou, R. Li, P. Jin, *Front. Mater. Sci.* **10**, 320 (2016).
16. K. Fujita, M. Ito, M. Hori, T. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 650 (2003).
17. J. Kousal, J. Meichsner, K. Li, *Appl. Phys. A* **72**, No 5, 565 (2001).
18. J. Hanuš, A. Choukourov, D. Slavínská, *J. Surf. Coat. Tech.* **200**, 472 (2005).