

Оценка стойкости алмазоподобных защитных покрытий к высокоэнергетическому ионному воздействию

08, август 2013

DOI: 10.7463/0813.0605449

Волкова Я. Б., Михалев П. А., Осипков А. С., Томилова Е. М.,
Федорченко А. В.

УДК 51-74

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана
volkova.y.b@gmail.com
pamikhalev@bmstu.ru
bmstunc@mail.ru
tomilich13@yandex.ru
afedora91@gmail.com

Введение

Использование полимерных материалов (ПКС) в конструкции и приборах космических (КА) аппаратов позволяют добиться снижения массогабаритных характеристик и повышения их экономической эффективности. Вместе с тем существенно меньшая стойкость полимерных композитов к таким факторам открытого космоса, как вакуум, температура, а также ионизирующие и корпускулярные излучения, являются значительным сдерживающим фактором их широкого внедрения. Один из подходов к решению данной проблемы состоит в нанесении на поверхность ПКМ газобарьерных защитных покрытий на основе металлов и оксидов металлов [1, 2].

Относительно новым направлением, которое активно развивается в последнее время, является использование алмазоподобных покрытий для защиты изделий и материалов от различных факторов, что связано с рядом уникальных свойств, которыми обладают данные покрытия: высокие механические свойства, высокая газонепроницаемость, биосовместимость и др. [3-5]. За последние два-три года появилось множество статей, в которых полимерные материалы с DLC-слоями рассматриваются как перспективные упаковочные материалы в пищевой и фармацевтической промышленности

[17-19]. Все это позволяет говорить о перспективности применения алмазоподобных покрытий для защиты конструкционных материалов и изделий из ПКМ, используемых в условиях открытого космоса.

В работе [glindor] приведены результаты исследования защитных свойств DLC-покрытий в условиях действия факторов космического пространства, которые показали хорошие газобарьерные свойства при термовакуумном воздействии, а также качественно показали снижение эрозии материала при воздействии корпускулярных излучений. Настоящая работа продолжает начатые исследования применимости DLC-покрытий в космосе в части исследования стойкости данных покрытий к воздействию корпускулярных потоков, при котором большинство полимерных материалов подвергается растравлению и эрозии.

Целью данной работы была разработка методики оценки стойкости тонких покрытий к воздействию ионных излучений, а также оценка скорости растравливания алмазоподобных пленок с различным содержанием алмазной фазы.

Объект исследования и экспериментальное оборудование

В работе исследовались образцы DLC-покрытий, нанесенные на монокристаллический кремний размером 20 на 20 мм вакуумным электродуговым методом с сепарацией плазменного потока и лазерной инициацией дуги на установке East-01 (ООО «НПТ», Россия). Выбранный метод нанесения позволяет наносить покрытия с высокой адгезией к подложке и обеспечивает высокий коэффициент алмазоподобия [6, 7].

Выбор кремния в качестве подложки был обусловлен тем, что в процессе воздействия на образец ионного потока растравливание поверхностного слоя различных полимерных материалов может идти по разным механизмам с разными скоростями, в то время как для монокристаллического кремния процесс травления хорошо изучен и стабилен. Кроме того, монокристаллический кремний поставляется в виде полированных пластин с очень высокой чистой поверхности, а подготовка полимерных материалов с такой чистотой поверхности трудоемка, а в ряде случаев не возможна.

В работе приведены результаты исследования 2-х типов образцов, отличающихся положением в камере установки при нанесении покрытий относительно потока плазмы: параллельно (образец №1) и перпендикулярно (образец №2) потоку. Положение подложек в камере существенным образом сказывается на процесс формирования DLC-покрытий,

их структуру, определяющую соотношение sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов углерода, и, как следствие, физико-механические свойства пленок.

В качестве корпускулярного излучения в работе применялся сфокусированный ионный пучок галлия. Выбор данного типа излучения обусловлен, во-первых, возможностью острой фокусировки луча и формирования контролируемой зоны воздействия с хорошо управляемыми параметрами. Кроме того, ионы галлия в качестве корпускулярных частиц более предпочтительны, так как при их воздействии происходит физическое распыление (травление) материала, в отличие от воздействия ионов кислорода, азота или фтора при котором возможно протекание химических реакций.

Ионное воздействие проводилось с использованием модуля ФИП сверхвысоковакуумного четырехкамерного нанотехнологического комплекса NanoFab-100 (производство ЗАО «НТ-МДТ», Зеленоград), предназначенного для исследований поверхности подложек диаметром до 100 мм в условиях сверхвысокого вакуума и оснащенного галлиевым источником ионов. Исследования облученных зон зондовым методом проводилось на модуле СЗМ этого же комплекса, причем благодаря конструкции комплекса перемещение образцов из модуля в модуль осуществляется через специальные вакуумные шлюзы без выемки в окружающую среду.

Исследование структуры наносимых DLC-покрытий производилось методом спектроскопии комбинационного рассеяния на зондовой нанолaborатории «Интегра Спектра» (ЗАО «НТ-МДТ», Россия). Кроме того, были проведены исследования микротвёрдости покрытий на нанотвердомере Nysitron UBI750 (США), реализующем метод измерений Оливера-Фарра с использованием алмазного наконечника Берковича.

Определение параметров ионного воздействия сфокусированным ионным пучком

Воздействие ионного излучения осуществляется путем многократного сканирования ограниченной области остросфокусированным ионным пучком. Основными варьируемыми параметрами излучения являются ускоряющее напряжение, апертура и количество проходов луча. Ускоряющее напряжение и апертура задают форму (диаметр) луча, энергию и плотность потока (ток) ионов, а количество проходов задает время воздействия.

В процессе травления сфокусированным ионным пучком (ФИП) с поверхности облучаемого образца происходит выход атомов, ионов или кластеров в результате

физического распыления, вызванного падающими на его поверхность высокоэнергетическими ионами. Скорость травления зависит от массы ионов, их энергии, а также от материала вытравливаемой поверхности. Для расчета времени воздействия (травления) созданы эмпирико-математические модели.

Основной величиной, описывающей данный процесс, является коэффициент травления, который определяется средним числом распыленных атомов на один падающий ион[8], что можно записать следующим образом 1.1:

$$Y = \frac{N_{\text{атом}}}{N_{\text{ион}}}, \quad (1.1)$$

где $N_{\text{атом}}$ – количество распыленных атомов;

$N_{\text{ион}}$ – количество ион, бомбардирующих поверхность.

Экспериментально коэффициент травления вычисляется методом потери объема. Данный метод применим в случае, когда топография поверхности известна или может быть достаточно точно определена до и после травления. Тогда коэффициент травления может быть вычислен, используя следующее выражение 1.2 [9]:

$$Y = \frac{V \cdot \rho \cdot e}{I_p \cdot t}, \quad (1.2)$$

где V – вытравленный объем;

ρ – плотность облучаемого материала (ат./см³);

e – элементарный электрический заряд;

I_p – ионный ток пучка;

t – время травления.

Данные зависимости при известном коэффициенте травления позволяют нам определить время экспозиции для получения требуемой глубины травления. С учетом того, что при данных процессах используются особо чистые материалы со стабильными характеристиками, коэффициенты травления для широкой номенклатуры материалов, используемых в микроэлектронике, определены достаточно точно. Для монокристаллического кремния, используемого в качестве подложки, коэффициент травления при облучении ионами галлия хорошо изучен и составляет 2,412 [11].

Величина ионного тока зависит от апертуры и ускоряющего напряжения и не может быть задана жестко. При используемом в работе значении ускоряющего напряжения 30 кВ и выбранной апертуре 100 мкм расчетное значение ионного тока пучка должно составить 45 пА.

При этом необходимо отметить, что ионный ток остро сфокусированного пучка от процесса к процессу при одних и тех же ускоряющих напряжениях и апертуре может колебаться в достаточно широких пределах при том, что управлять им в ходе процесса не представляется возможным. Поэтому в конце каждого процесса облучения ионный луч переводится на детектор для определения точного значения ионного тока, после чего расчетное значение глубины травления должно пересчитываться с учетом реального значения тока ионного луча.

Методика исследования

Покрытие на образцы с различной ориентацией подложек относительно потока плазмы наносилось в одном технологическом процессе.

Перед нанесением покрытия на каждом образце наносилась маска с целью формирования «окна» в покрытии, необходимого для измерения его толщины по сформированной после удаления маски ступеньке методом зондовой микроскопии. Кроме того, с помощью данной маски формировалась область для оценки воздействия ионного пучка на «чистую» подложку.

В зависимости от ориентации, на подложках были сформированы покрытия разной толщины:

- образец №1 (параллельный) – 20 нм;
- образец №2 (перпендикулярный) – 66 нм.

Далее образцы помещались в камеру ФИП.

На каждом образце экспонировалось несколько областей, отличающихся временем воздействия и, как следствие, глубиной травления. Наличие ряда областей разной глубины позволило более точно определить скорость травления (стойкость к воздействию), а также оценить разброс скоростей в зависимости от глубины. Области травления располагались на границе покрытия и чистого кремния таким образом, чтобы граница покрытия проходила в районе середины области. Такое расположение обеспечило:

- одновременное одинаковое воздействие как на покрытие, так и на кремний;

- удобство обнаружения вытравленных областей при дальнейшем исследовании зондовым микроскопом;
- наглядное сравнение скорости травления кремния и алмазоподобного покрытия.

Исходя из особенностей исследования топологии поверхности зондовым методом для минимизации времени травления ФИП был выбран размер обрабатываемых областей 10×30 мкм.

Ионная пушка модуля ФИП имеет блок апертур, который позволяет модулировать диаметр и плотность потока ионного пучка, ток которого пропорционален размеру апертуры. Для получения большего значения тока необходимо использовать большую апертуру, однако при этом диаметр пучка, попадающего на образец, тоже возрастает. Для эксперимента было решено выбрать диаметр апертуры 100 мкм, который является оптимальным для быстрого и точного травления. Значение ионного тока колебалось в пределах от 45 до 53 пА и замерялось после каждого процесса травления чашей фарадея колонны ФИП. Диаметр пучка ионов на поверхности образца при таких токах составляет около 25 нм, что удовлетворяет требованиям по точности травления. При облучении образцов энергия ионного пучка составляла 30 кэВ.

Максимальное время воздействия выбиралось таким, чтобы глубина травления кремния удовлетворяла двум критериям:

– во-первых, глубина должна быть больше толщины покрытия образца №2, т.е. больше 66 нм;

– во-вторых, глубина должна быть не более 100 нм, так как при травлении ФИП рисунка до 100 нм скорость практически постоянна, а при больших глубинах изменяется баланс распыление/переосаждение, что приводит к уменьшению скорости травления.

В нашем случае максимальное время травления составило около 33 минут. При этом расчётная глубина канавки на кремнии составляет 90 нм. Необходимо отметить, что толщина вытравленной канавки будет несколько отличаться в зависимости от величины ионного тока, который измеряется в ходе процесса травления.

Помимо области с ориентировочной глубиной в 90 нм на образцах были сформированы еще по 4 области с временами воздействия, соответствующими глубинам травления кремния: 5, 15, 30 и 60 нм.

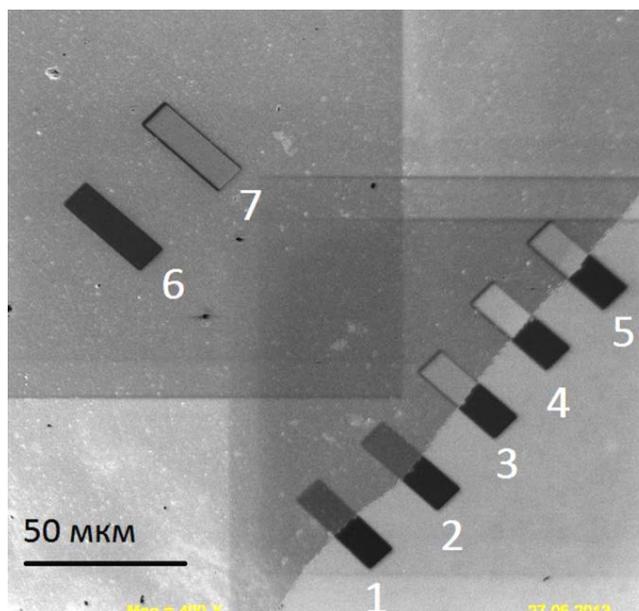


Рисунок 1 – Изображение поверхности кремния с DLC покрытием с зонами воздействия ионного излучения во вторичных электронах

После осуществления ионного воздействия для каждого образца были получены изображения во вторичных электронах участка, включающего все облученные области. Данные изображения позволяют оценить размеры и расположение вытравленных областей и облегчают задачу поиска областей сканирования при их исследовании зондовыми методами. На рисунке 1 приведено изображение образца №2. Зоны с 1 по 5 расположены на границе покрытия и имеют расчетную глубину на кремнии от 5 до 90 нм. Зоны 6 и 7 расположены на сплошном покрытии. Данные зоны формировались для выявления различий в стойкости покрытия на его границе и области сплошного покрытия. Дальнейшие исследования профиля областей не выявили таковых различий, поэтому на остальных образцах травление производилось лишь на границе покрытия.

После ионного воздействия образцы перемещались в камеру зондовой микроскопии, где производились исследования облученных областей методом атомно-силовой микроскопии.

Результаты экспериментальных исследований

Типичное изображение, визуализирующее топологию области, которая была подвергнута ионному воздействию, приведено на рисунке 2. На всех образцах хорошо просматривается граница алмазоподобного покрытия, а область воздействия имеет четкие

очертания. Отдельные высокие пики на изображении являются отражением помех при сканировании.

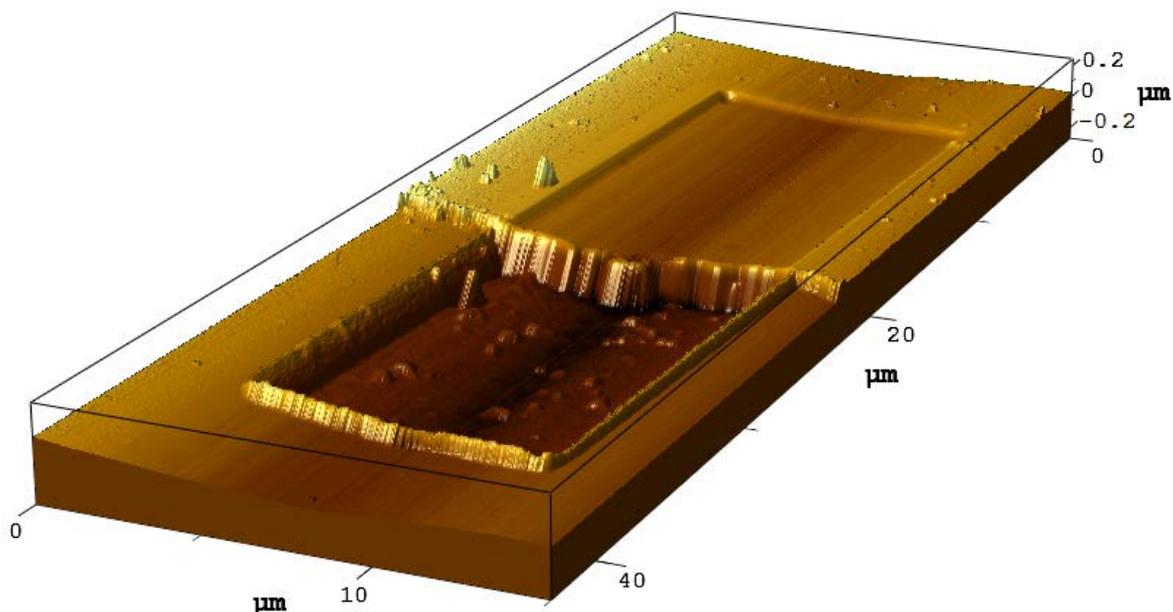


Рисунок 2 – Модель топологии области воздействия ионного излучения, построенная по результатам исследований методом зондовой микроскопии

Поверхностный анализ изображений показывает, что скорость травления кремния в несколько раз выше, чем скорость стравливания покрытия.

Для количественной оценки скорости травления измерялась средняя глубина вытравленных областей в зоне покрытия и в зоне кремния. Полученные результаты оформлены в виде зависимости глубины травления, измеренной зондовым методом от времени воздействия (рисунок 3).

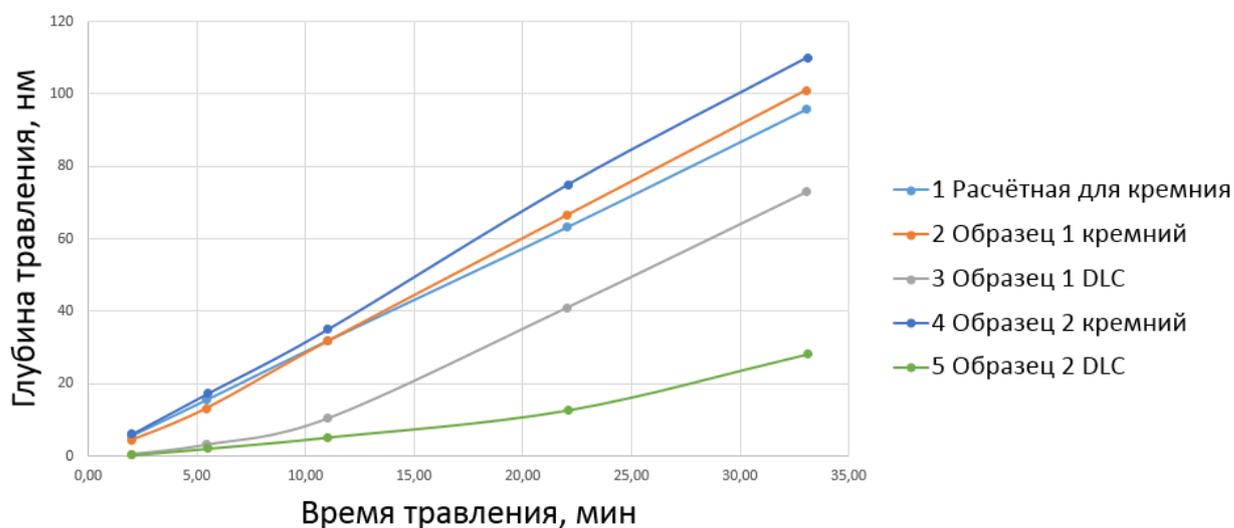


Рисунок 3 – Зависимость глубины от времени травления

На рисунке приведены расчетное значение глубины на кремнии (кривая 1), измеренные значения для глубин для образцов с тонкими (образец № 1) и толстыми (образец № 2) покрытиями на кремнии (кривая 2 и 4). Кривые 3 и 5 отражают глубины травления в области алмазоподобного покрытия для образцов № 1 и № 2, соответственно.

Скорость травления кремния на обоих образцах оказывается несколько выше, чем расчетная. Это объясняется тем, что ионный ток изменялся от процесса к процессу от 46 до 50 пА, в то время как в расчете использовалось значение 45 пА. Скорость травления алмазоподобного покрытия, как и следовало ожидать, оказалась ниже, чем для кремния ввиду большей микротвердости алмазоподобных пленок (от 15 до 25 МПа). При этом для образца № 1 на глубине от 15 до 20 нм (время травления от 12 до 15 минут) скорость возрастает и становится сравнима со скоростью травления кремния. Возрастание скорости травления можно объяснить тем, что к 12 минуте зона травления, предположительно, достигла переходного слоя кремний-покрытие, после чего скорость начала возрастать. После 15 минут воздействия угол наклона кривой стал близок к углу наклона кривых травления чистого кремния, т.е. покрытие толщиной 20 нм полностью стравилось.

На образце № 2 даже после 33 минут ионного воздействия глубина вытравленной канавки не превышает 30 нм. При этом кривую можно аппроксимировать прямой линией, что говорит о практически постоянной скорости травления.

Сравнение кривых травления покрытий образцов № 1 и № 2 в период с начала травления до 12 минуты (когда на первом образце еще присутствует сплошное покрытие)

показывает, что скорость травления более тонкого покрытия выше. Данный феномен можно объяснить различием в структуре алмазоподобных покрытий на разных образцах. Алмазоподобные покрытия представляют собой аморфную смесь аллотропных модификаций углерода – графита (sp^2 -связь) и углерода (sp^3 -связь). Свойства таких покрытий в основном зависят от соотношения sp^2 и sp^3 связей, которое характеризуется коэффициентом алмазоподобия.

Анализ спектров комбинационного рассеяния света (КРС) для исследуемых образцов показал, что содержание в покрытии sp^3 -гибридизованных атомов углерода образце № 1 в два раза меньше по сравнению с образцом № 2 (коэффициенты алмазоподобия соответственно 42 и 81).

С результатами анализа КРС-спектров хорошо коррелируют результаты микротвердости покрытий: для образца № 1 – 11 ГПа, а для образца № 2 – 19 ГПа. Таким образом, содержание во втором образце большего числа алмазных связей в своей структуре обуславливает его более высокую твердость. Это хорошо объясняет описанные выше результаты по исследованию стойкости к ионному воздействию. Наличие большего числа sp^3 -гибридизованных атомов углерода обеспечивает лучшую стойкость к воздействию корпускулярных излучений, в частности ионного пучка галлия.

При этом необходимо отметить, что результаты получены всего для двух образцов покрытий. Для определения точных коэффициентов травления алмазоподобных покрытий, определения зависимости скорости травления от степени алмазоподобия, влияния технологических факторов нанесения покрытий необходимо проводить дополнительные исследования на большем количестве материала.

Выводы

Разработана методика оценки стойкости тонких покрытий к воздействию ионных излучений. Проведены исследования стойкости к воздействию ионного излучения алмазоподобных покрытий, нанесенных на монокристаллический кремний методом плазменного электродугового осаждения с сепарацией плазменного потока. Показано, что стойкость покрытий не менее чем в 2,5 раза выше, чем стойкость монокристаллического кремния.

Проведены исследования коэффициента алмазоподобия покрытий и их микротвердости. Показано, что скорость травления покрытия обратно пропорциональна

значению коэффициента алмазоподобия. Стойкость алмазоподобного покрытия к воздействию ионного потока хорошо коррелирует с микротвердостью.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 14.518.11.7032 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

Список литературы

1. Mercea P., Muresan L., Mecea V., Membrane J. Permeation of gases through metallized polymer membranes // *Journal of Membrane Science*. 1985. Vol. 24, iss. 3. P. 297-307.
2. Erlat A.G., Henry B.M., Ingram J.J., Mountain D.B., McGuigan A., Howson R.P. Characterisation of aluminium oxynitride gas barrier films // *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 388, iss. 1-2. P. 78-86.
3. Baek S.-M., Shirafuji T., Saito N., Takai O. Fabrication of transparent protective diamond-like carbon films on polymer // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 50, iss. 8. Art. no. 08JD08 (5 p.).
4. Abbas G.A., McLaughlin J.A., Harkin-Jones E. A study of ta-C, a-C:H and Si-a:C:H thin films on polymer substrates as a gas barrier // *Diamond and Related Materials*. 2004. Vol. 13, iss. 4-8. P. 1342-1345.
5. Hiroki Tashiro, Masaki Nakaya, Atsushi Hotta. Enhancement of the gas barrier property of polymers by DLC coating with organosilane interlayer // *Diamond and Related Materials*. 2013. Vol. 35. P. 7-13.
6. Ha P.C.T., McKenzie D.R., Bilek M.M.M., Kwok S.C.H., Chu P.K., Tay B.K. Raman spectroscopy study of DLC films prepared by RF plasma and filtered cathodic arc // *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, iss. 15. P. 6734-6736.
7. Srisanga C., Asanithi P., Siangchaew K., Pokaipisita A., Limsuwana P. Characterization of SiC in DLC/a-Si films prepared by pulsed filtered cathodic arc using Raman spectroscopy and XPS // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258. P. 5605-5609.
8. Nakles M.R. Experimental and Modeling Studies of Low-Energy Ion Sputtering for Ion Thrusters. M.S. Thesis. Department of Aerospace Engineering, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, VA, 2004, 6 p.
9. Zoerb K.A. Differential Sputtering Yields of Refractory Metals by Ion Bombardment at Normal and Oblique Incidences. M.S. Thesis. Department of Mechanical Engineering, Colorado State University, 2007. 105 p. Available at:

<http://www.engr.colostate.edu/ionstand/publications/papers/Zoerb%20Thesis.pdf> , accessed 01.07.2013.

10. Yao M., Ohmasa Y. Study of liquid metals as a basis for nanoscience // Journal of Physics: Condensed Matter. 2008. Vol. 20, no. 11, pp. 114101-1 – 114101-6.
11. Focused Ion Beam Sputtering Yield Calculator. Arizona State University. Available at: <http://www.asu.edu/clas/csss/NUE/FIBSputterCalcYamamura.html> , accessed 01.07.2013.
12. Hiroki Tashiro, Masaki Nakaya, Atsushi Hotta. Enhancement of the gas barrier property of polymers by DLC coating with organosilane interlayer // Diamond and Related Materials. 2013. Vol. 35. P. 7-13.
13. Tsubone D., Hasebe T., Kamijo A., Hotta A. Fracture mechanics of diamond-like carbon (DLC) films coated on flexible polymer substrates // Surface and Coatings Technology. 2007. Vol. 201, iss. 14. P. 6423-6430.
14. Boutroy N., Pernel Y., Rius J.M., Auger F., Bardeleben von H.J., Cantin J.L., Abel F., Zeinert A., Casiraghi C., Ferrari A.C., Robertson J. Hydrogenated amorphous carbon film coating of PET bottles for gas diffusion barriers // Diamond and Related Materials. 2006. Vol. 15, iss. 4-8. P. 921-927.

Estimation of diamond-like protective coatings resistance to high-energy ion impact

08, August 2013

DOI: 10.7463/0813.0605449

Volkova Y.B., Mihalev P.A., Osipkov A.S., Tomilova E.M., Fedorchenko A.V.

Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, Russian Federation

volkova.y.b@gmail.compamikhalev@bmstu.rubmstunc@mail.rutomilich13@yandex.ruafedora91@gmail.com

This work deals with the possibility of using diamond-like coatings as protective layers applied to structural elements of a spacecraft. A technique for evaluation of thin coatings resistance to effects of ion radiation with the use of a focused ion beam was described. Results of stability studies of samples of diamond coatings on a substrate made of mono-crystalline silicon using the specified method are presented in this paper. The structure and mechanical properties of the coatings were investigated; the coefficient of diamond-likeness was also determined. It was shown that the resistance of coatings is greater than the resistance of a silicon substrate by not less than 2.5 times. A relation between the resistance of coatings to high-energy ion impact, the degree of diamond-likeness of a coating and its micro-hardness was established.

Publications with keywords: outer space, ion sputtering, focused ion beam
Publications with words: outer space, ion sputtering, focused ion beam

References

1. Mercea P., Muresan L., Mecea V., Membrane J. Permeation of gases through metallized polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 1985, vol. 24, iss. 3, pp. 297-307.
2. Erlat A.G., Henry B.M., Ingram J.J., Mountain D.B., McGuigan A., Howson R.P. Characterisation of aluminium oxynitride gas barrier films. *Thin Solid Films*, 2001, vol. 388, iss. 1-2, pp. 78-86.

3. Baek S.-M., Shirafuji T., Saito N., Takai O. Fabrication of transparent protective diamond-like carbon films on polymer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 50, iss. 8, art. no. 08JD08 (5 p.).
4. Abbasa G.A., McLaughlina J.A., Harkin-Jones E. A study of ta-C, a-C:H and Si-a:C:H thin films on polymer substrates as a gas barrier. *Diamond and Related Materials*, 2004, vol. 13, iss. 4-8, pp. 1342-1345.
5. Hiroki Tashiro, Masaki Nakaya, Atsushi Hotta. Enhancement of the gas barrier property of polymers by DLC coating with organosilane interlayer. *Diamond and Related Materials*, 2013, vol. 35, pp. 7-13.
6. Ha P.C.T., McKenzie D.R., Bilek M.M.M., Kwok S.C.H., Chu P.K., Tay B.K. Raman spectroscopy study of DLC films prepared by RF plasma and filtered cathodic arc. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 201, iss. 15, pp. 6734-6736.
7. Srisanga C., Asanithi P., Siangchaew K., Pokaipisita A., Limsuwana P. Characterization of SiC in DLC/a-Si films prepared by pulsed filtered cathodic arc using Raman spectroscopy and XPS. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, pp. 5605-5609.
8. Nakles M.R. *Experimental and Modeling Studies of Low-Energy Ion Sputtering for Ion Thrusters. M.S. Thesis*. Department of Aerospace Engineering, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, VA, 2004, 6 p.
9. Zoerb K.A. *Differential Sputtering Yields of Refractory Metals by Ion Bombardment at Normal and Oblique Incidences. M.S. Thesis*. Department of Mechanical Engineering. Colorado State University, 2007. 105 p. Available at: <http://www.engr.colostate.edu/ionstand/publications/papers/Zoerb%20Thesis.pdf> , accessed 01.07.2013.
10. Yao M., Ohmasa Y. Study of liquid metals as a basis for nanoscience. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, vol. 20, no. 11, pp. 114101-1 – 114101-6.
11. *Focused Ion Beam Sputtering Yield Calculator*. Arizona State University. Available at: <http://www.asu.edu/clas/csss/NUE/FIBSputterCalcYamamura.html> , accessed 01.07.2013.
12. Hiroki Tashiroa, Masaki Nakayab, Atsushi Hottaa Enhancement of the gas barrier property of polymers by DLC coating with organosilane interlayer. *Diamond and Related Materials*, 2013, vol. 35, pp. 7-13.
13. Tsubone D., Hasebe T., Kamijo A., Hotta A. Fracture mechanics of diamond-like carbon (DLC) films coated on flexible polymer substrates. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 201, iss. 14, pp. 6423-6430.
14. Boutroy N., Pernel Y., Rius J.M., Auger F., Bardeleben von H.J., Cantin J.L., Abel F., Zeinert A., Casiraghi C., Ferrari A.C., Robertson J. Hydrogenated amorphous carbon film coating of PET bottles for gas diffusion barriers. *Diamond and Related Materials*, 2006, vol.15, iss. 4-8, pp. 921-927.