



Pedagogická
fakulta
Faculty
of Education

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Pedagogická fakulta

Katedra aplikované fyziky a techniky

diplomová práce

Metody depozice tenkých vrstev pomocí nízkoteplotního plazmatu

Vypracoval: Martin Günzel

Vedoucí práce: doc. RNDr. Petr Bartoš, Ph.D.

České Budějovice 2013

Anotace:

Tato diplomová práce je zaměřena na popis vybraných metod nanášení tenkých vrstev pomocí nízkoteplotního plazmatu. V současné době existuje mnoho způsobů vytváření tenkých filmů a mnoho aplikací v nejrůznějších průmyslových odvětvích. V této práci je nejprve uveden stručný přehled nanášecích metod, chování plazmatu během nanášení a následně popis principu vybraných metod nanášení vzhledem k fyzikálním a chemickým procesům. Zmiňujeme též výhody a nevýhody popisovaných nanášecích technologií a několik konkrétních příkladů jejich využití. Práce by měla přispívat k celkovému přehledu moderních nanášecích technologií, jejich rozvoji a využití v současné době, popř. možnostech využití v budoucnosti.

Klíčová slova:

Technologie povrchových úprav materiálů, tenké vrstvy, modifikace povrchu, nízkoteplotní plazma, depozice

Abstract:

This thesis is focused on the description of selected deposition methods of thin films using low-temperature plasma. Currently, many various technologies of thin films are developed and there are many applications in various industrial sectors. This thesis first gives a brief overview of deposition methods, plasma behavior during deposition and subsequent description of the selected methods of application due to the physical and chemical processes. They also discussed the advantages and disadvantages of the described coating technologies, and several examples of their use. The thesis should thus contribute to the overall view of modern coating technologies, their development and use currently, or possible use in the future.

Keywords:

Surface engineering, thin solid films, surface modification, low-temperature, plasma, deposition

Prohlašuji, že jsem předkládanou práci zpracoval samostatně a použil jen uvedené prameny a literaturu. Dále prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných Pedagogickou fakultou elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 28. 6. 2013

.....

Martin Günzel

Touto formou děkuji svému konzultantovi p. doc. RNDr. Petru Bartošovi, Ph.D.,
za trpělivost, cenné rady a připomínky k této diplomové práci.

Obsah

1	Úvod.....	- 7 -
2	Přehled technologií úprav povrchů	- 9 -
2.1	Vymezení pojmů	- 9 -
2.2	Povrchové inženýrství.....	- 11 -
2.3	Přehled nanášecích technologií	- 13 -
2.3.1	Moderní nanášecí technologie	- 14 -
3	Využití plazmatu v depozičních procesech.....	- 15 -
3.1	Elektrické nabíjení povrchu materiálu	- 16 -
3.2	Stínění elektrického pole plazmatem	- 16 -
3.3	Pracovní režimy plazmatu.....	- 17 -
3.4	Interakce plazmatu s povrchem.....	- 19 -
3.5	Výhody a nevýhody plazmatu.....	- 20 -
4	Příprava povrchu	- 20 -
5	Fyzikální depozice – PVD	- 22 -
5.1	Princip PVD	- 24 -
5.2	Napařování – vybrané metody za pomoci plazmatu	- 25 -
5.2.1	Konvenční vakuové napařování	- 25 -
5.2.2	Reaktivní napařování (ARE – activated reactive evaporation)	- 26 -
5.2.3	Elektronový svazek (EBPVD - elektron beam PVD).....	- 27 -
5.2.4	Pulzní laserový paprsek (PLD - pulsed laser deposition).....	- 29 -
5.2.5	Molekulární epitaxe (MBE - molekular beam epitaxy).....	- 29 -
5.3	Naprašování – vybrané metody za pomoci plazmatu	- 29 -
5.3.1	DC naprašování (diode sputtering).....	- 30 -
5.3.2	Reaktivní naprašování (reactive sputtering)	- 31 -
5.3.3	VF naprašování (RF)	- 33 -
5.3.4	Naprašování s předpětím (bias sputtering)	- 35 -
5.3.5	Magnetronové naprašování	- 36 -
5.3.6	Vysokonapět'ové naprašování (HiPPMS/HiPIMS)	- 41 -
5.3.7	Depozice iontovým svazkem (IBSD/IBAD)	- 42 -
5.3.8	Iontové plátování	- 44 -
5.3.9	Depozice GLAD	- 45 -
5.4	Iontová implantace (kombinovaná metoda).....	- 48 -
5.5	SPRAY coating (včetně HVOF)	- 48 -
5.6	Tetrabond	- 50 -
5.7	Výhody a nevýhody PVD	- 50 -
6	Chemická depozice	- 51 -
6.1	Metoda sol-gel.....	- 51 -
6.2	Metody CVD.....	- 51 -
6.2.1	Nízkotlaké CVD (LPCVD)	- 53 -
6.2.2	Atmosférické CVD (APCVD).....	- 54 -
6.2.3	Žhavicí CVD (HFCVD)	- 54 -
6.2.4	Laserem indukovaná CVD (LCVD/LICVD)	- 55 -

6.2.5	Atomová depozice (ALD CVD).....	- 56 -
6.3	Metoda PACVD.....	- 57 -
6.4	Metoda PECVD.....	- 57 -
6.4.1	PECVD s využitím VF generátoru.....	- 59 -
6.4.2	PECVD s využitím mikrovlnného generátoru (MWPCVD).....	- 60 -
6.4.3	Plazmová polymerace.....	- 61 -
6.5	Plasma Impulse CVD (PICVD).....	- 62 -
6.6	Lavinovitý výboj (CACVD).....	- 62 -
6.7	Výhody a nevýhody.....	- 63 -
7	Závěr.....	- 64 -
8	Použitá literatura.....	- 65 -

1 Úvod

Tato práce je zaměřena na popis vybraných technologií nanášení tenkých vrstev. Způsobů nanášení tenkých vrstev je celá řada, proto se v této práci omezujeme pouze na popis tenkovrstvých technologií, které využívají nízkoteplotní plazma. V této práci budeme popisovat principy těchto technologií, jejich použití a zmíníme jejich výhody a nevýhody.

Samotné nanášení tenkých vrstev je poměrně moderní téma. Od poloviny devadesátých let minulého století se trh s tenkovrstvými produkty neustále rozšiřuje o další a další výrobky a technologie využívané v zejména v mikroelektronice, biomedicíně, farmacii, optice, telekomunikaci, očním lékařství či v letecké dopravě. Význam tenkovrstvých technologií souvisí s rostoucími požadavky po obnovitelných zdrojích energie, po zvyšování efektivního využití energie nejen v optice, telekomunikaci a pokročilé zobrazovací technice, ale se stárnoucí populací i v medicíně. Například molekulární elektronika včetně organických svítivých diodových zařízení (OLED) změnily celý výrobní proces plochých panelových displejů. Dalším příkladem mohou být zdokonalené trvanlivé a nerezové tenkovrstvé materiály, které jsou vyvíjeny pro lékařské implantáty, spalovací motory nebo letecké motory či jejich části, viz [1]. Tenké vrstvy tedy nabízí podle [1] obrovské možnosti díky následujícímu:

- Vytváření zcela nových a převratných výrobků
- Řešení dříve nevyřešených inženýrských problémů
- Zlepšení funkčnosti již existujících výrobků v inženýrství, medicíně a dekoraci
- Výroba nanostrukturních vrstev a kompozit
- Ochrana vzácných materiálů
- Ekologické hledisko – snížení množství odpadních vod a spotřeby energie

Tenké vrstvy jsou užívány k ochraně povrchů proti opotřebení, zvyšování mazivosti, zvyšování korozní a chemické odolnosti a k zabránění vnikání plynů. V mnoha případech nemohou tenké vrstvy ovlivnit spoustu vlastností těchto materiálů,

avšak mohou naprosto změnit optické, elektrické a teplotní vlastnosti povrchu nebo podkladu a navíc poskytují dobrou povrchovou ochranu [1].

Krystalické složení tenké vrstvy je značnou měrou ovlivněno nanášecími podmínkami a použitím plazmatu. Prakticky každá vlastnost tenké vrstvy je na něčem závislá a může být upravena nanášecím postupem. Stejně tak ne každý postup vyrábí materiály se stejnými vlastnostmi. Mikrostruktura, tvary povrchů, tribologie, elektrické a optické vlastnosti tenkých vrstev jsou ovlivněny užitím nanášecího postupu [1].

Navrhované tenkovrstvé struktury jako třeba supermřížkované, nanolaminátové, nanotrubičky, nanokompozity, chytré materiály, fotodírkované materiály, molekulárně dopované polymery a strukturované materiály – to všechno vylepšuje funkčnost a využití tenkých vrstev a nátěrů. Nové pokročilé nanášecí postupy a smíšené postupy jsou používány a vyvíjeny k nanášení tenkých vrstev vyspělých materiálů a struktur, což ještě donedávna bylo technicky nemožné. Například ještě nedávno bylo nutné nanášet vždy naprosto celistvé vrstvy. Nynější nové vrstvy s konstruovanými póry nacházejí další široké využití [1].

Organické materiály hrají také stále významnější roli pro tenké vrstvy a využití v organické elektronice a technologii OLED. Tyto materiály mají několik výhod oproti anorganickým materiálům, např. jsou levné, dají se rychle nanášet, mohou pokrýt velkou plochu a mají jedinečné fyzikální a optické vlastnosti. Hybridní (organické i anorganické) nanášecí procesy zvyšují přizpůsobivost a kvalitu nanášených vrstev, čímž je využití těchto kombinovaných organických a anorganických vrstev stále širší [1].

Jednotlivé nanášecí procesy se mohou kombinovat pro zkvalitnění nanášecí vrstvy nebo pro dosažení určitých požadovaných vlastností. Tak např. plazmová chemická depozice z plynné fáze (PECVD) se kombinuje s metodou magnetron sputtering nebo s metodou elektron beam evaporation a metoda polymer flash evaporation je zase kombinována s jiným PVD procesem apod. [1].

Ovládání plazmatu a vytváření vysoce hustého plazmatu se stalo velmi důležitým k vytváření nových materiálů a k vylepšování tradičních materiálů. Vysoká rychlost nanášení a zvyšování spotřeby materiálů nutí tento průmysl, aby byl neustále

produktivnější a hospodárnější a aby umožňoval nanášení širší škály nových tenkovrstvých materiálů [1].

Pokročilé nanášecí technologie jsou mimořádně vydařené v moderní medicíně, biomedicíně a energetice, včetně tenkovrstvých solárních článků, tenkovrstvých palivových článků¹. Například, tantalový (Ta) povlak nanášený válcovou magnetronovou metodou prodloužil životnost a zlevnil lékařské stenty [1].

2 Přehled technologií úprav povrchů

Technologie nanášení tenkých vrstev se rychle zlepšují a postupně se zbavují svých dětských nemocí. Nároky na kvalitu prakticky u všech typů tenkovrstvých materiálů stále rostou. Pro vyhovění těmto požadavkům se stávají tenké vrstvy a jejich struktury více důmyslnými s konstruovanou mikrostrukturou a danými vlastnostmi. Tenké vrstvy jsou nyní navrhovány s takovými elektrickými, optickými a mechanickými vlastnostmi, kterých v minulém desetiletí nebylo možné při výrobě standardními postupy dosáhnout.

Protože v mnoha případech nemůže jedna nanášecí metoda vytvořit vrstvu s požadovanými vlastnostmi, nabývají na důležitosti též hybridní nanášecí metody. Ke zlepšení nanášecích metod je také používáno plazma.

2.1 Vymezení pojmů

Tenkou vrstvou neboli **filmem** rozumíme strukturu o tloušťce od desítek nm až po jednotky mikrometrů, kterou lze vytvořit na základním materiálu. Tenká vrstva má především díky svým malým rozměrům jiné fyzikální i chemické vlastnosti oproti objemnému materiálu. Vliv na vlastnosti tenké vrstvy má také samotná technologie její přípravy, tedy způsob nanesení vrstvy na materiál, která probíhá za určitých termodynamicky nerovnovážných podmínek.

¹ solid oxide fuel cells

Nanesená tenká vrstva na substrátu má několik základních vlastností, které lze měřit. Mezi tyto vlastnosti patří např. **tloušťka tenké vrstvy**. Můžeme ji měřit průběžně, nebo až po skončení celé úpravy povrchu. Existuje několik metod měření této tloušťky jako např. váhové, elektrické, optické, dotykové nebo speciální (absorpcí radioaktivního záření). Dalšími vlastnostmi nanesené tenké vrstvy jsou povrchová morfologie, homogenita, aj.

Rozlišujeme základní druhy tenkých vrstev a to **jednovrstvé povlaky** (monovrstvy) a **vícevrstvé povlaky** (multivrstvy). Pro nanesení monovrstvy je nutné vytvořit tzv. přechodovou vrstvu mezi substrátem a povlakem. Jejich využití je především v povlakování řezných nástrojů z mnoha různých materiálů k dosažení větší tvrdosti. Vícevrstvé povlaky (multivrstvy) mají výrazně rozdílné fyzikální vlastnosti oproti monovrstvám se stejným složením. Výška jedné vrstvy je kolem 10 nm, přičemž celý povlak může být tvořen 10 a více vrstvami. Multivrstvy na substrátu dosahují ještě větší tvrdosti, ošetrzuvzdornosti a odolnosti proti šíření trhlin.

Nanostrukturní vrstva je soustava několika velmi tenkých povlaků o tloušťce atomární mřížky. Nanostrukturní vrstvou ovlivňujeme krystalografickou strukturu tenké vrstvy, čímž dosahujeme například vyšší tvrdosti. Takové vrstvy lze vytvářet zatím pouze nanášením tvrdých povlaků pomocí rotace substrátu jednoduchých tvarů s malými rozměry.

Nanokompozitní vrstva je tvořena dvěma nebo více složkami. Jedna ze složek je krystalická a proto dohromady spolu tvoří nanokrystalický kompozit. Přítomnost tzv. zrn v kompozitu (velikost zrna je okolo 5 nm) je příčinou vysoké tvrdosti a odolnosti proti šíření poruch a to i při teplotách přesahujících 1100°C, srov. [2].

Substrát je základní materiál neboli podklad, na kterém tenkou vrstvou vytváříme, čímž můžeme změnit některé vlastnosti celého substrátu. Substrát může být složen z mnoha nejrůznějších látek od anorganických po organické a podle toho se také volí způsob technologie vytvoření tenké vrstvy.

Technologie nanášení tenkých vrstev vyžadují zpravidla hluboké **vakuum**. Tyto vakuové nanášecí technologie mohou používat různé druhy vývěv k vytvoření potřebného vakua. Jde například o rotační vývěvu, která se používá jako první krok

k odčerpání pracovního prostoru s výsledným tlakem 10^{-1} Pa. Další druhy vývěv jsou difuzní, sorpční, turbomolekulární, ionizační či kryovývěva. U některých z těchto způsobů můžeme dosáhnout hlubokého vakua až 10^{-10} Pa. Více viz [1].

2.2 Povrchové inženýrství

Povrchové inženýrství zahrnuje veškeré úpravy povrchu materiálu od běžného natírání, broušení apod. až po nejdrobnější zásahy do atomové struktury povrchu včetně nanášení tenkých vrstev na povrch o tloušťce jednoho atomu. Mezi metody, jak upravovat nanostrukturu povrchu materiálu, patří např. nanášení tenkých vrstev pomocí plazmatu, iontové bombardování, samo-sestavování (self-assembly), nano-zpracování, chemické zpracování a další procesy. Techniky povrchového inženýrství jsou v současnosti používány prakticky ve všech odvětvích průmyslu včetně automobilového a leteckého průmyslu, střeleckého, energetického, elektrického průmyslu, biomedicíny, textilního průmyslu, ropného, chemického, ocelového průmyslu, strojního a stavebního průmyslu. Tyto techniky jsou používány k vyvíjení širokého spektra pokročilých funkčních vlastností jako fyzikálních, chemických, elektrických, magnetických, mechanických vlastností, odolnosti vůči opotřebení a protikorozi vlastnosti u povrchů požadovaných výrobků. Téměř všechny materiály jako kovy, keramika, polymery a směsi mohou být nanášeny na ty samé či jiné materiály, srov. [1].

Tenkovrstvé nanášení se využívá k úpravě fyzikálních a chemických vlastností a k přetváření povrchu podkladů. Tenké vrstvy se mohou skládat z jedné homogenní stavby, krystalické struktury či mikrostruktury, nebo jsou nehomogenní vícevrstvé či se složitou strukturou. Vícevrstvá struktura může být pravidelná s různými vzory nebo může být zcela nepravidelná, srov. [1].

Příklady pravidelné struktury jsou vícevrstvé nátěry, vrásčité vrstvy², supermřížky a nanolaminát. Tyto nanokompozice mohou být pravidelné i nepravidelné. Trojrozměrná homogenní vrstva je krystalická struktura s tloušťkou větší než ~20 nm. Supermřížka, quantum wells a nanolaminát jsou dvojrozměrné vrstvy skládající

² rugate filters

se ze stovek až tisíců pravidelných složek s tloušťkou každé vrstvy v rozmezí 1 až 10 nm. Celková tloušťka této struktury může být tlustá 20 μm . Kvantová struna je jednorozměrná struktura s libovolnou délkou a tloušťkou mezi 1 a 10 nm. Do této kategorie patří nanotrubičky. Kvantová tečka³ je bezrozměrná quantum well s šířkou a tloušťkou mezi 1 a 3 nm, srov. [1].

Povrch podkladu (substrátu) může být před nanosením vrstvy upravován difuzí, plazmatem, samosestavováním (self-assembly), chemickým leptáním nebo tepelnou úpravou. Výsledný povrch bude mít vliv na vlastnosti, strukturu, přilnavost a povrch tenké vrstvy. Kroky utváření depozice:

- 1) Sloučení nebo vytvoření nanášecího materiálu
- 2) Přemístění ze zdroje na substrát
- 3) Nanášení na podklad a následné vytvoření tenké vrstvy

Tyto kroky mohou být naprosto odděleny jeden od druhého nebo mohou následovat těsně za sebou podle uvažované metody. Řízením jednotlivých kroků dojdeme k různým výsledkům [1].

³ quantum dot

2.3 Přehled nanášecích technologií

Atomová depozice	Částicová depozice	Nanášení na bulk materiály	Úprava povrchů
Elektrolytické/elektrické plátování	Tepelné rozprašování	Mokré procesy	Chemickými úpravami Elektrolytická úprava
	Plazmové rozprašování		
	D-gun		
Chemické plátování	Rozprašování plamenem	Nátěr	Anodizace (oxidu)
Elektrolýza roztavené soli	Nanášení tavením (fusion coatings)	Nanášení ponořením Elektrostatické rozprašování	Roztavenými soli Chemickými kapalinami
Chemické vakuové nanášení			
Vakuové napařování	Tenký film	Tištění, lisování	Chemickými plyny
Nanášení iontovým svazkem		Spin coating	
Laserová depozice	Nanášení přes clonu	Plátování	Tepelná Pomocí plasmy Luhováním Mechanicky
Molekulová epitaxe katodovým obloukem		Explosivní nanášení	
Vakuové polymerové nanášení plazmatem		Roll bonding	
Naprašování	Nanášení tryskou	Pokrývání (Overlaying)	Brokování (Shot peening)
Reaktivní napařování katodovým obloukem		Smaltování	Nanášení svařováním (Weld coating)
Plazmová polymerace			
Iontové plátování	Elektroforézní nanášení		
Chemické napařovací asistované plazmatem			
Rozprašovací pyrolýza	Nárazové plátování		
Epitaxe z kapalně fáze			

Tabulka 1, převzato a upraveno z [1].

Atomová depozice

V atomárních procesech utvářejí film atomy kondenzováním na substrát, kde tvoří nejprve zárodky filmu, který dále narůstá. Energie nanášených atomů má rozhodující vliv při vytváření mikrostruktury a závisí na nanášecí metodě a na zdroji atomů. Nanášené atomy často neobsazují svou nejnižší energetickou hladinu, a tak výsledná struktura obsahuje vysokou koncentraci strukturálních chyb (volné vazby, dutiny, nedokonalé mřížky, atd.). Nanášené atomy mohou také reagovat se substrátem tak, že vytvářejí komplexní oblast. Atomy mohou být nanášeny tepelným vypařováním, naprašováním, CVD metodami, plazmatem (iontové plátování, katodový oblouk) nebo různými druhy iontové depozice v elektrolytu (elektrodepozice), srov. [1].

Ostatní depozice

Částicové nanášecí metody zahrnují tekuté nebo pevné částice a výsledná mikrostruktura depozice závisí na tuhnutí či spékání (sintering) těchto částic. Metody depozice bulk materiálů stejně jako natírání vyžaduje použití velkého množství nanášecích materiálů najednou. Úprava povrchu zahrnuje iontové, tepelné, mechanické a chemické zpracování, které mění vlastnosti povrchu a jeho složení, srov. [1].

2.3.1 Moderní nanášecí technologie

Objevilo se několik nových či pokročilých nanášecích technologií, jak uvádí [1]. Např.: vakuová polymerová depozice (VPD⁴), depozice atomové vrstvy (ALD⁵), vysokonapěťové pulzní magnetronové naprašování (HPPMS⁶ nebo HIPIMS), depozice stíněným katodovým obloukem⁷ nebo šikmá depozice (GLAD⁸). Podrobnějšímu popisu se budeme věnovat níže.

⁴ vacuum polymer deposition

⁵ atomic layer deposition

⁶ high power (im)pulsed magnetron sputtering

⁷ filtered cathodic arc deposition

⁸ glancing angle deposition

Technologie VPD a ALD zajišťují molekulární nanášení, polymerové tenké filmy a nanokompozity. Technologie GLAD umožňuje vytvářet zvláštní mikrostrukturu, které nelze dosáhnout obvyklými nanášecími procesy. Tenké vrstvy vyrobené technologií HMMPS mají vysokou hustotu a výbornou přilnavost na substrát, čímž splňují požadavky na tribologii, pro nátěry odolné vůči korozi, bariérové nanášení (barrier coatings) nebo pro použití v elektronice [1].

3 Využití plazmatu v depozičních procesech

Plazma jako čtvrté skupenství hmoty je vlastně silně ionizovaný plyn, který se skládá z elektronů, iontů, neutrálních částic, radikálů, excitovaných atomů, molekul a fotonů. Plazma vznikne ionizací plynu. Ne však každý ionizovaný plyn musí být nutně plazmatem. O plazmatu hovoříme pouze tehdy, jestliže ionizovaný plyn vykazuje kolektivní chování a je-li navenek elektricky neutrální. Obě vlastnosti jak kolektivní chování, tak vnější neutralita se týkají ionizovaného plynu jako celku z makroskopického hlediska. Poprvé se pozorováním vytvořeného plazmatu zabýval William Crooks již v roce 1879. Samotný pojem plazmatu poprvé použil Irvin Langmuir. [3]

V oblasti povrchových úprav materiálu začalo mít plazma stále významnější úlohu od šedesátých let. Od té doby je plazma stále předmětem vědeckého výzkumu a zároveň stále roste jeho využití v povrchových technologiích díky jeho unikátním vlastnostem. Plazma lze technicky realizovat několika způsoby a podle toho jej můžeme rozdělit na dva základní typy: **nízkoteplotní** (27 – 730 °C) a **vysokoteplotní** (9 700°C). V praxi je více používáno nízkoteplotní plazma, tedy plazma s nízkým stupněm ionizace a menší elektronovou hustotou. V nízkoteplotním plazmatu pružné srážky způsobují chemické změny plazmatu a menší množství elastických srážek lehce zahřívá těžké částice. Dále můžeme nízkoteplotní plazma rozdělit na izotermické (tvořené částicemi o stejné teplotě) a neizotermické (tvořené částicemi s různou teplotou) [4].

Výroba plazmatu a metody úprav materiálů založené na plazmatu jsou flexibilní. Existuje mnoho postupu jak plazma generovat a každá metoda má svoje přednosti

vzhledem k plazmatu a k vlastnostem systému. V průběhu let se objevilo mnoho zajímavých vědecko-výzkumných aktivit v různých průmyslových společnostech stejně jako například výzkum hybridních systémů, který používá více zdrojů plazmatu a mnoho ovládacích parametrů [4].

Z hlediska využití plazmatu pro povrchové úpravy se zaměříme na dva základní vlivy plazmatu na povrch materiálu. Jde o elektrické nabíjení povrchu pevných těles díky různým rychlostem nabitých částic plazmatu a dále schopnost stínit cizí elektrické pole [4].

3.1 Elektrické nabíjení povrchu materiálu

Elektrony přítomné v plazmatu jsou mnohem pohyblivější díky své několikanásobně menší hmotnosti oproti kladným iontům. Elektrony jsou také více ovlivnitelné změnou elektrického pole. Díky tomu dochází k elektrickému nabíjení povrchu materiálu umístěného do blízkosti plazmatu. Nejprve dopadají na povrch rychlé elektrony, čímž získává materiál záporný náboj. Díky vlivu záporného náboje jsou čím dál více přitahovány k povrchu materiálu kladné ionty. Nakonec se toky elektronů i kladných iontů vyrovnají a hodnota elektrického potenciálu se ustálí, srov. [4].

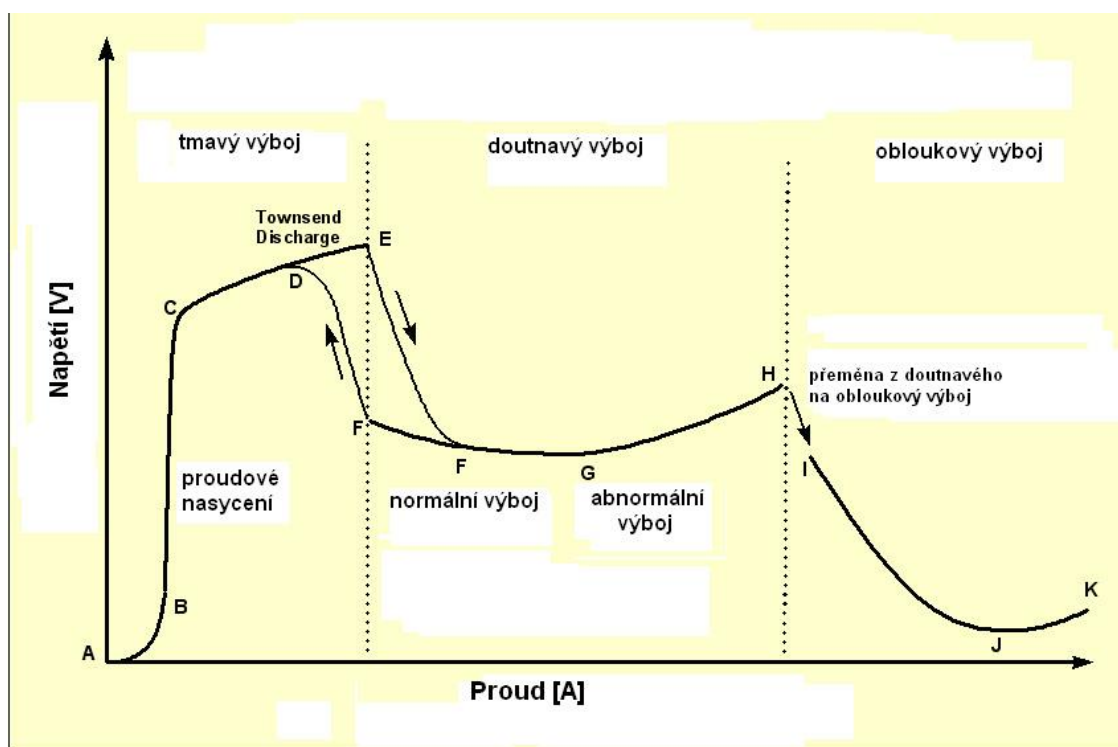
3.2 Stínění elektrického pole plazmatem

„Kvazineutrální plazma při styku s pevným povrchem vytváří kladně nabitou vrstvu, kterou nazýváme stěnovou vrstvou (sheath).“ [5]. Kvůli elektricky nabitým částicím v plazmatu dochází ke vzniku tzv. sheathu, tedy zformované elektrické vrstvě, díky níž je plazma schopno odstínit elektrické pole. Tato vrstva závisí např. na koncentraci nabitých částic, permitivitě prostředí nebo na teplotě plazmatu. Tato vrstva má značný vliv na interakci reaktivních částic s povrchem materiálu tím, že ovlivňuje rychlost dopadajících částic a koncentraci nabitých částic v okolí povrchu. Aby bylo možné předpovídat, jak se bude tento vliv projevovat za konkrétních podmínek, využíváme k popisu tohoto děje počítačového modelování. Jedním z důsledků schopnosti stínit elektrické pole je obtížné předávání elektrické energie

ze zdroje do plazmatu. K zesílení plazmatu se proto používá buď vyšší budicí frekvence popř. práce v pulzním režimu, srov. [4].

3.3 Pracovní režimy plazmatu

S plazmatem lze pracovat za různých tlaků. Pokud pracujeme v podtlaku (méně než 1,3 kPa), pak rozeznáváme tlaky: středně nízké ($1,3$ až $1,3 \cdot 10^{-2}$ kPa), nízké ($1,3 \cdot 10^{-2}$), velmi nízké ($1,3 \cdot 10^{-5}$ kPa).



Obr. č. 1 Voltampérová charakteristika plazmového výboje, převzato a upraveno z [6].

Hustota toku elektricky nabitých částic je jedním z důležitých parametrů plazmatu a má velký vliv na efektivitu povrchové úpravy substrátu. Podle velikosti toku elektricky nabitých částic v plazmatu můžeme rozeznávat tři základní typy výbojů a tím také rozhodnout o vhodném použití k povrchové úpravě. Podle grafického znázornění těchto tří typů výboje rozeznáváme tři pracovní režimy plazmatu při atmosférickém tlaku [7].

Tmavý výboj⁹ mezi body A a E je pouhým okem neviditelný a v technické praxi je nejvíce využíván pro povrchovou úpravu polymerů [8]. V oblasti tmavého výboje se nachází též tzv. **Townsendův výboj**. Jde o takový výboj, ve kterém je pole mezi elektrodami homogenní, napětí je vyšší než napětí nasyceného proudu a při kterém katoda emituje elektrony účinkem vnějšího ionizačního činidla – jedná se o nesamostatný výboj. Townsendův výboj zahrnuje dvě fáze. V první fázi se proud pomalu zvyšuje se zvyšováním napětí a volné elektrony získávají dostatek energie k nárazové ionizaci. Ve druhé fázi se proud zvyšuje rychleji kvůli kladným iontům, které bombardují katodu a vyrážejí tak další elektrony, čímž nastává lavinová ionizace. Při dalším zvyšování napětí se proud prudce zvětší, čímž dojde k samostatnému výboji, srov. [4].

V oblasti mezi E a H se nachází plazma ve stavu **doutnavého výboje**¹⁰, který vyznačuje již viditelné světlo. Tento výboj je stabilní a hojně využívaný např. pro povrchovou úpravu naprašováním. Jsme zde však limitováni proudovou hustotou, která se v této oblasti dá jen těžko zvyšovat pro efektivnější naprašování. Proto se při této úpravě používají tzv. magnetrony, pomocí nichž lze prodloužit dráhu elektronu a zajistit tak více srážek elektronů s povrchem materiálu. Tato metoda magnetonového naprašování je proto mnohem efektivnější, srov. [9].

Od bodu H nastává termoemise elektronů z katody, která se v důsledku velkého množství dopadajících iontů zahřála na vysokou teplotu. Tím dochází **obloukovému výboji**¹¹. Obloukové výboje jsou využívány pro depoziční metody odpařování materiálu, plazmový nástřík, vysokoteplotní chemické depozice nebo detoxikace látek pyrolýzou, srov. [4].

Jako pracovní plyny pro plazmové procesy se užívají různé druhy plynů podle požadovaného typu povrchové úpravy. Inertní plyny (He, Ar, Ne) velmi zkvalitňují homogenní plazma a jsou užívané pro rozprašování nebo čištění povrchů. Kyslíkaté plyny (O₂, CO, CO₂, SO₂, H₂O plazma) se používají pro modifikaci povrchů, zejména

⁹ Dark discharge

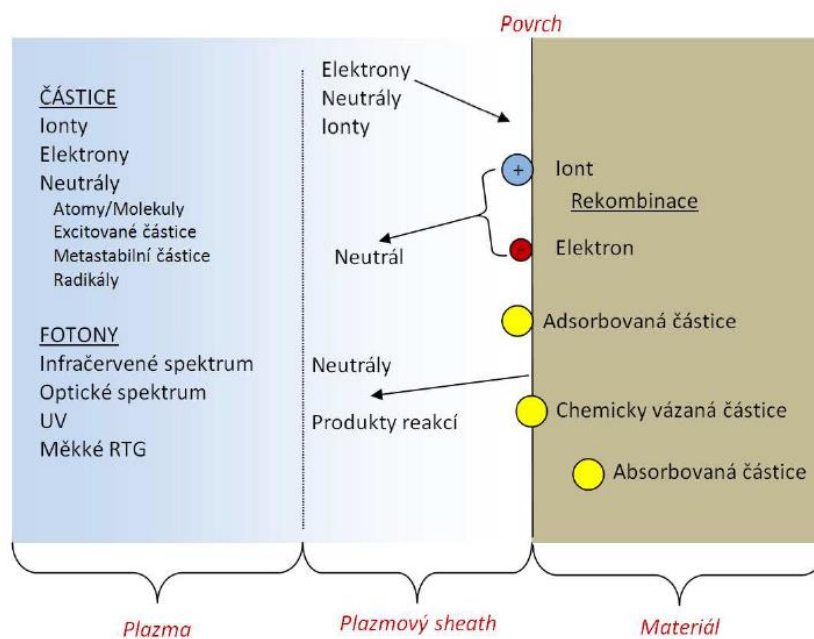
¹⁰ Glow discharge

¹¹ Arc discharge

polymerů. Dusíkaté a fluoridové plyny (N_2 , NH_3 , F_2 , HF) jsou vhodné pro zvýšení hydrofobity. Uhlovodíkové plyny (metan, etan, etylén, acetylén, benzen) používáme pro vytváření hydrogenovaných uhlíkatých filmů, mikrotvrdot, antireflexivitu či nepropustnost páry. S organosilikátovými plyny (silany, disilany, disilanazaty) pracujeme během plazmové polymerace nebo se aplikují pro opouzdření na mikroelektroniku a dielektrik, antireflexní povlaky, tenkostěnné povlaky vedoucí světlo v integrované optice, viz [10].

3.4 Interakce plazmatu s povrchem

Částice tvořící plazma interagují nejen mezi sebou, ale také s povrchem materiálu, který do jeho blízkosti umístíme. Nejčastější interakce, k nimž může na povrchu docházet, jsou fyzikální adsorpce na povrchu, chemická adsorpce, adsorpce částice uvnitř materiálu, rekombinace elektricky nabitých částic na povrchu materiálu popř. další procesy jako desorpce či disociativní chemisorpce. Všechny tyto interakce jsou ovlivněny především dopadajícími ionty, které jsou zdrojem energie pro zmíněné interakce, mohou chemicky reagovat s povrchem či dokonce odstraňovat částice z povrchu materiálu, srov. [4].



Obr. č. 2 Schéma interakce plazmatu s povrchem, převzato a upraveno z [1].

Vlivem plazmatu tedy může docházet z makroskopického hlediska vlastně ke třem základním typům interakce povrchu materiálu:

- depozice - vznik nové vrstvy na povrchu substrátu
- odprašování nebo leptání - odstraňování částic z povrchu
- funkcionalizace nebo síťování - změna nejsvrchnější vrstvy povrchu

Vhodnou úpravou povrchu pomocí plazmatu můžeme výrazně měnit vlastnosti povrchu materiálu, jakými jsou povrchová energie, navlhavost, potiskovatelnost, omyvatelnost, přilnavost, kohezní vlastnosti, sterilita atd. srov. [1].

3.5 Výhody a nevýhody plazmatu

V plazmatu může docházet k chemickým reakcím s vysokou aktivační energií díky energetickým částicím vyskytujících se v plazmatu. Další výhodou je nízká teplota, při které může plazma existovat, čímž lze upravovat povrchy s nízkou teplotou tání, jako například plasty nebo slitiny hliníku. Během chemických reakcí při použití plazmatu vzniká během nanášení méně nežádoucích látek. Jako poslední výhodu uvedme možnost úpravy vlastností povrchu pouhou změnou parametrů nanášečícího procesu.

Nevýhody použití plazmatu jsou spojeny jednak s velkými pořizovacími náklady na zařízení a jednak na stále poměrně složitou problematiku týkající se plazmatu [4].

4 Příprava povrchu

Abychom zajistili dokonalou adhezi nanášené tenké vrstvy k substrátu, je třeba nejprve substrát před depozicí speciálně připravit. Tyto předdepoziční úpravy ovlivňují chemické složení, čistotu a morfologii povrchu substrátu, kvalitu depozice tenké vrstvy i životnost hotového výrobku. Přípravou povrchu rozumíme tyto procesy, srov. [11]:

- Depasivace
- Odpovlakování (stripping)
- Úprava řezných hran
- Chemické čištění substrátu
- Iontové čištění substrátu

Depasivací rozumíme, odstranění nerezové vrstvy na povrchu kovového materiálu před nanášením nové tenké vrstvy na povrch materiálu.

Odpovlakování neboli **stripping** je taková úprava, při níž odstraňujeme již dříve nanesenou starou tenkou vrstvu, abychom mohli následně nanést vrstvu novou. Povrch substrátu je nejprve tzv. odpovlakován, poté obroušen a pak je na něj nanesena nová tenká vrstva. Odpovlakování rychlořezných ocelí se provádí zpravidla anodickým rozpouštěním v elektrolytu na bázi hydroxidů. Tímto postupem je tenká vrstva odstraněna za několik minut. Kvůli degradaci ostrých řezných hran, které jsou po odpovlakování narušené a otupené kvůli chemickému působení, je třeba substrát opětovně nabrousit před depozicí nové vrstvy. Odpovlakování slinutých karbidů je mnohem obtížnější z důvodu narušení kobaltového pojiva během chemického působení, čímž dojde k výraznému zhoršení vlastností substrátu, srov. [11].

Úprava řezných hran je používána především pro materiály z oceli či slinutého karbidu. Hrubý povrch substrátu po obroušení je uhlazován a zbavován ostrých přechodů a nerovností. Taková úprava povrchu se pohybuje v řádech 10 µm a výrazně prodlužuje životnost materiálu. Kvalita zahlazení závisí na zvolené metodě úpravy. Jednou z metod úpravy řezného povrchu je **otryskávání** proudem vzduchu, který s sebou unáší abrazivní částice. Abrazivními částicemi pak mohou být např. přírodní oxidy, kovové broky, struska, diamantový prášek či syntetické částice. Další metodou je **kartáčování** pomocí kovových či polymerních vláken s různou tvrdostí, která jsou impregnovaná abrazivem. Třetí metodou je úprava pomocí **gumových disků** za přítomnosti abrazivního média, jako je např. vápencová kaše, srov. [11].

Chemické čištění substrátu je povrchová úprava zaměřená na odstranění nečistot zejména organického původu, jako jsou mastnota, prach, brusivo, popř. další

pevné částice na povrchu. Substrát je umístěn do čisticí lázně s kapalinou. Jako čisticí kapalina se používají alifatické nebo aromatické uhlovodíky. Po čištění je substrát vysušen např. ve vakuové sušičce. Pro zlepšení efektivity procesu chemického čištění se používá ultrazvuk, srov. [11].

Iontové čištění (iontový bombard neboli etching) je založeno na vyrážení mikronečistot pomocí iontů dopadajících na substrát. Pomocí záporného napětí přivedeného na substrát jsou kladně elektricky nabitě ionty v jeho okolí elektrickým polem urychlovány. Urychlené ionty dopadají na povrch substrátu, čímž vyrážejí mikročástice ulpělé na povrchu. Iontové čištění má obvykle dvě fáze. Nejprve jde o čištění doutnavým výbojem, během něhož dochází k ionizaci atomů plynu, které při dopadu na substrát vyrážejí atomy nečistot. Ve druhé fázi dochází k nízkonapětovému elektrickému oblouku. Na depoziční katodě se při oblouku vytvoří katodová skvrna, která je zdrojem iontů pro další bombardování povrchu substrátu. Tímto iontovým bombardováním je povrch materiálu dočištěn, srov. [11].

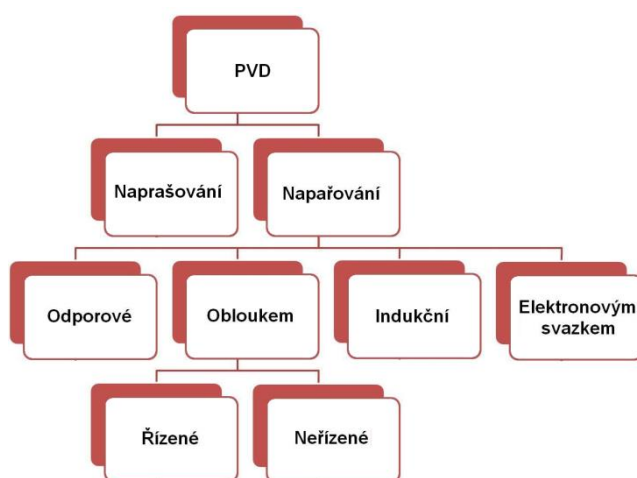
Během iontového čištění může docházet k odprašování částic samotného substrátu. Nakolik se částice odprašují, závisí na tvrdosti materiálu a na parametrech iontového čištění zejména na předpětí, době trvání a na energii urychlovaných iontů. Např. při iontovém čištění slinutého karbidu jsou odprašovány částice kobaltového pojiva, což má za následek narušení povrchu a vznik trhlin, srov. [11].

5 Fyzikální depozice – PVD

Metoda PVD¹² neboli fyzikální depozice z plynné fáze zahrnuje širokou škálu technologií. Je založena na nanášení tenké vrstvy z pevného materiálu na povrch substrátu. Během tohoto procesu mají dominantní vliv fyzikální procesy oproti chemickým reakcím. Pevný materiál, který je určen k nanášení, je převeden do plynného stavu a následně kondenzuje na substrátu. K tomuto nanášení je třeba

¹² Physical vapour deposition

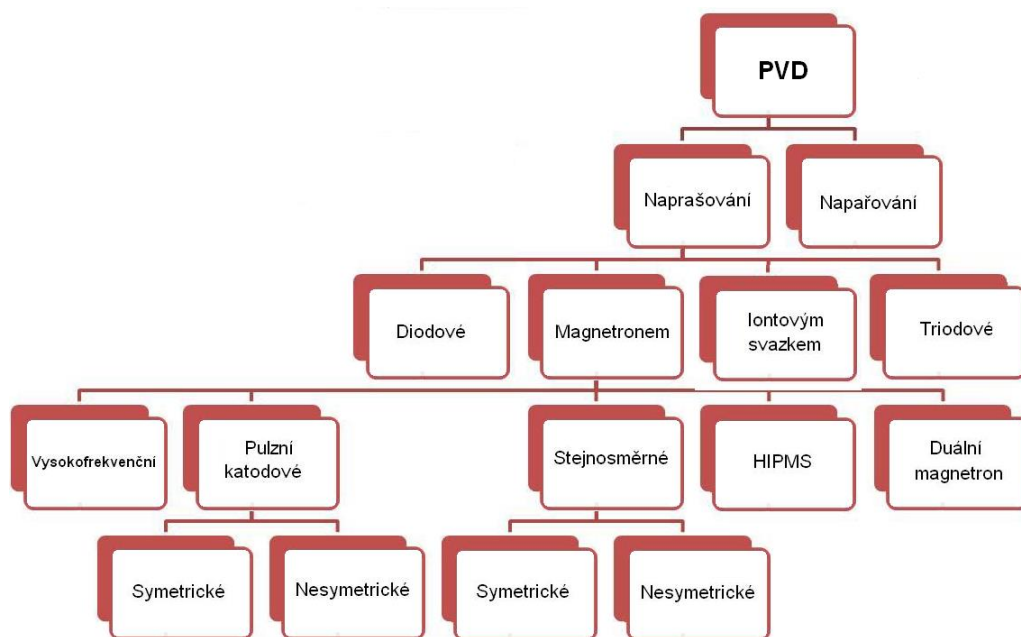
vytvořit velmi vysoké vakuum. Tlak vytvořeného vakua se pohybuje od 100 do 10^{-8} Pa a závisí na zvolené technologii. Teplota substrátu při nanášení je v rozmezí přibližně od 150 do 500°C. Díky tomu lze metodou PVD nanášet tenké vrstvy na substráty z mnoha různých materiálů, jako je např. ocel, hliník, plasty, velmi tenké fólie z PP¹³ či PE¹⁴ o tloušťce jen několik mikrometrů nebo dokonce i těžkovatelné materiály. Metodou PVD dokážeme nanášet vrstvu od 2 až 5 mikrometrů. Z ekologického hlediska je tato metoda nejšetrnější, protože nepracuje s žádným nebezpečným materiálem, ani se během depozice neuvolňují žádné toxické látky, srov. [12].



Obr. č. 3 Přehled technologií PVD napařování, převzato a upraveno z [13].

¹³ polypropylen

¹⁴ polyethylen



Obr. č. 4 Přehled technologií PVD napařování, převzato a upraveno z [14].

5.1 Princip PVD

Obecně je fyzikální depozice vrstvy založena na třech procesech, které se mohou lišit způsobem technologického provedení. Jde o přeměnu pevného materiálu do plynné fáze, jeho přivedení k substrátu a nakonec zkapalňování par tohoto materiálu na substrát. Všechny typy PVD metod můžeme jednoduše rozlišit a definovat podle daných tří procesů utváření depozice, jak uvádí [1].

- 1) **Vytváření plynné fáze**¹⁵ - Materiál může být přeměněn na plynné skupenství napařováním, napařováním, bombardováním svazkem elektronů nebo laserovým svazkem.
- 2) **Přenesení ze zdroje na substrát** - Přenesení páry ze zdroje na substrát může nastat přímočaře, tepelným rozptylováním nebo za podmínek molekulárního toku (tj. bez kolize mezi atomy a molekulami). Pokud by byl tlak páry příliš vysoký, pak by ionizovala (vytvoří se plazma) a vznikalo by mnoho srážek v plynné fázi během přenášení na substrát.

¹⁵ vapor-phase species

3) **Nanášení filmu na substrát** - Jakmile se atomy či molekuly plynné fáze setkají se substrátem, jehož teplota je mnohem nižší, začnou kondenzovat a vytvoří se na substrátu film, který postupně roste. Epitaxní vrstvu zajistíme ohřevem substrátu na určitou teplotu.

Obecně rozlišujeme tyto základní technologie PVD: napařování, napařování nebo iontové plátování. K napařování můžeme používat bombardování elektronovým svazkem nebo pulzní laserový svazek. Technologie lze ještě zdokonalovat zlepšováním podmínek depozice. Např. metoda magnetronového napařování vznikla použitím tzv. magnetronu k vytváření pomocného magnetického pole pro lepší průběh depozice napařováním.

Některé technologie PVD využívají k depozici plazma. Jsou to např. metody magnetronové napařování, napařování, polymerace a kopolymerace v plazmatu.

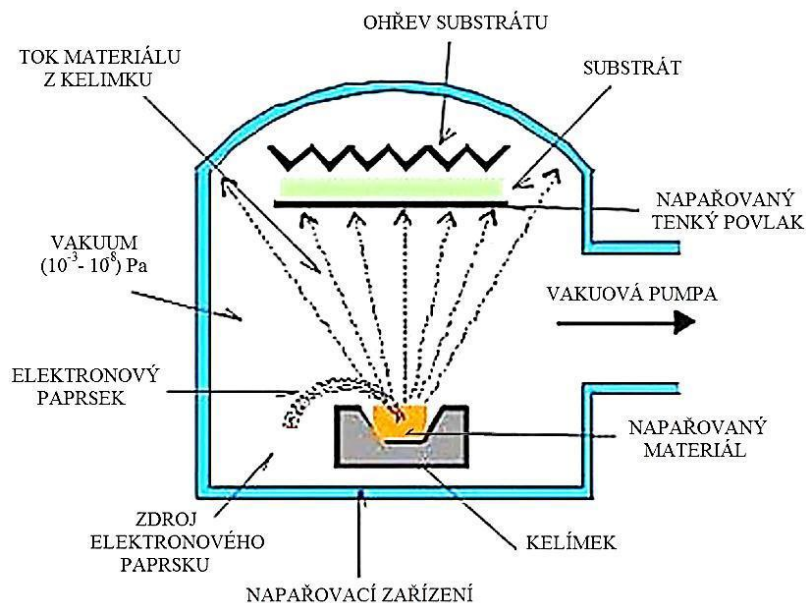
5.2 Napařování – vybrané metody za pomoci plazmatu

Klasické napařování je metoda, při které se nanášený materiál (terč) uvede do plynného stavu ve vakuu dodáním tepla. Tento odpařovaný materiál je umístěn přímo pod substrátem. Přímocharým pohybem se molekuly plynu dostanou na povrch substrátu, na němž kondenzují, čímž vytvoří tenkou vrstvu. Přeměnu materiálu do plynného stavu lze docílit odporovým či indukčním ohřevem, obloukovým výbojem, elektronovým dělem nebo laserovým svazkem.

Napařováním lze upravovat výrobky z kovů, některá dielektrika a polovodiče. Lze také utvářet tzv. epitaxní vrstvy, jejichž krystalická mřížka přímo navazuje na krystalickou mřížku substrátu.

5.2.1 Konvenční vakuové napařování

Konvenční metoda napařování využívá k přeměně materiálu do plynného stavu odporový nebo indukční ohřev.



Obr. č. 5 Schéma napařovací aparatury, převzato a upraveno z [15].

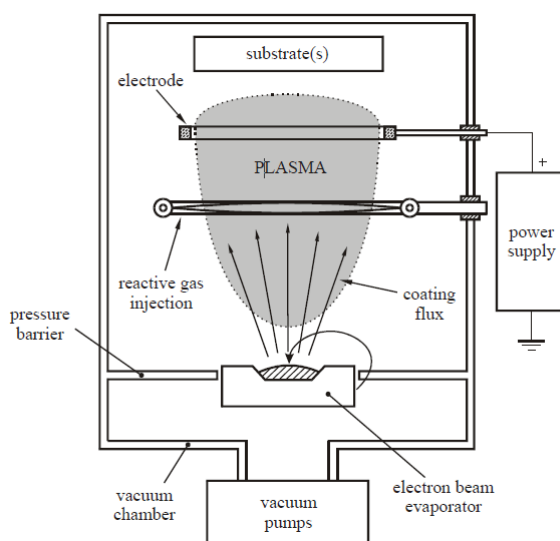
Napařovaný materiál, tvořící terč, je ohříván v napařovacím zařízení (např. odporovým topným tělískem). Dodáváním tepla dochází k vypařování materiálu a jeho kondenzaci na substrátu. Z důvodu přímočarého pohybu odpařených atomů či molekul ve vakuu dochází k tzv. stínovému efektu, čili k nerovnoměrnému rozložení vznikající tenké vrstvy. Nejtlustší vrstva na substrátu bude přímo naproti terči a její tloušťka bude postupně klesat se vzdáleností. Na místech substrátu, která jsou těžko dostupná přímočarému pohybu molekul, se tenká vrstva nevytvoří vůbec. K docílení rovnoměrné vrstvy se celý prostor zaplňuje pracovním plynem, např. argonem (při dodržení vhodného tlaku), čímž jsou odpařené molekuly vystaveny mnoha srážkám s molekulami pracovního plynu, čímž bude jejich pohyb křivočarý. Díky tomu začnou molekuly dopadat rovnoměrně po celé ploše substrátu. Výhodou je možnost povlakování ostrých hran substrátu, srov. [2].

Dalším vylepšením této metody je ohřívání substrátu pro dosažení lepších vlastností vznikající tenké vrstvy.

5.2.2 Reaktivní napařování (ARE – activated reactive evaporation)

Během reaktivního napařování dochází k chemickým reakcím za relativně nízkých teplot díky přítomnému plazmatu. Vypařovaný materiál (zpravidla kov) reaguje

s pracovním plynem (při tlaku 0,1 až 4 kPa) a vytváří tak sloučeniny, které pak tvoří tenkou vrstvu na substrátu. K těmto chemickým reakcím může docházet na substrátu, v reaktivní zóně nebo ve zdroji par. Pracovní plyn je navíc ionizován výbojem. Díky plazmatu se zvětšuje rychlost chemických reakcí, čímž se zvyšuje depoziční rychlost (desítky μm za minutu). Plazma je tvořeno mezi deponovaným materiálem a elektrodou těsně před substrátem, srov. [16].



Obr. 6: Schéma aparatury reaktivního napařování plazmou, převzato a upraveno z [16].

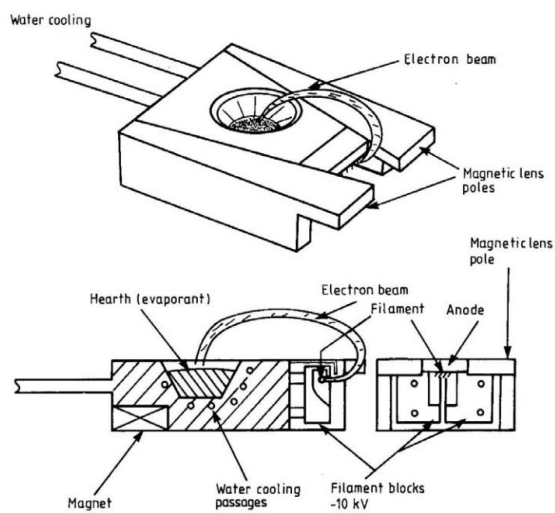
Z chemických sloučenin užívaných k reaktivnímu napařování lze uvést některé oxidy (korund – Al_2O_3 , V_2O_3 , TiO_2 , oxidy india a cínu), karbidy (TiC , ZrC , NbC , Ta_2C , W_2C , VC , HfC) nebo nitridy (TiN , MoN , HfN , kubický nitrid bóru) z nichž především TiN , TiC , korund či HfN mají velkou tvrdost a výrazně tak prodlužují životnost obráběcích nástrojů, srov. [16].

Metoda reaktivního napařování může mít několik variant. Jedná se např. o vysokofrekvenční buzení výboje, depozice nízkonapěťovým elektronovým dělem nebo pomocí příčného magnetického pole, srov. [16].

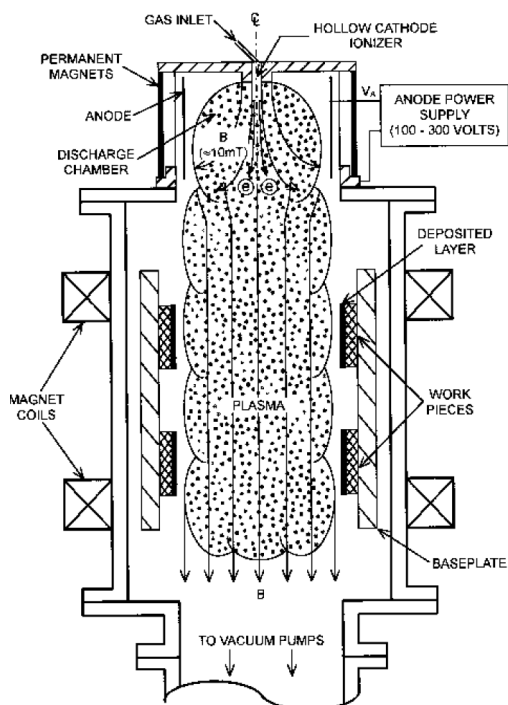
5.2.3 Elektronový svazek (EBPVD - elektron beam PVD)

Jedním z typů reaktivního napařování je metoda depozice pomocí elektronového děla. Nanášený materiál (terč) je zapojen jako anoda, katoda je umístěna těsně

před substrátem. Materiál je pak zahříván a odpařován díky bombardování jeho povrchu svazkem elektronů.



Obr. č. 7 Schéma elektronového bombardování deponovaného materiálu, převzato a upraveno z [17].



Obr. č. 8 Schéma ostřelování elektrony, převzato a upraveno z [10].

Plazma zde pracuje při nízkém tlaku a nízké teplotě.

5.2.4 Pulzní laserový paprsek (PLD - pulsed laser deposition)

Je přítomen reaktivní plyn 1,3 kPa. Vakuum asi 10^{-4} Pa. Na nanášený materiál dopadají pulzy laserového svazku, které předávají energii atomům na povrchu materiálu. Atomy tak získají energii pro přeměnu do plynného stavu nebo na plazma, srov. [18].

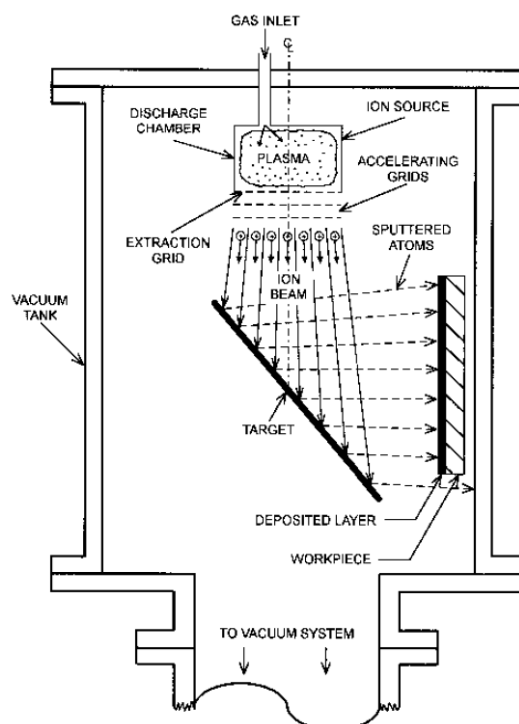
5.2.5 Molekulární epitaxe (MBE - molekular beam epitaxy)

Tato technologie umožňuje růst monokrystalických vrstev o velmi vysoké čistotě. Technologie probíhá za velmi vysokého vakua (až 10^{-8} Pa) vytvořeného kryovývěvou. Ultračisté prvky se nejprve ohřejí v tzv. Knudsenových celách a poté pomalu sublimují. Tenká vrstva roste na substrátu velmi pomalu rychlostí menší než 1000 nm za hodinu tím, že odpařované atomy absolvují dlouhou dráhu, než dopadnou na substrát, kde teprve interagují. Touto technologií se vyrábí např. polovodičové LED diody nebo polovodičové lasery, srov. [18].

5.3 Naprašování – vybrané metody za pomoci plazmatu

Metoda naprašování se využívá zejména pro nanášení tenkých vrstev z materiálů o vysoké teplotě tání. K nanášení totiž není třeba dosahovat vysokých teplot nanášeného materiálu. Naprašovací aparatura se skládá z katody, kterou tvoří materiál určený v nanášení (terč), odprašovacího pracovního plynu, vakuové komory, substrátu a zdroje energie.

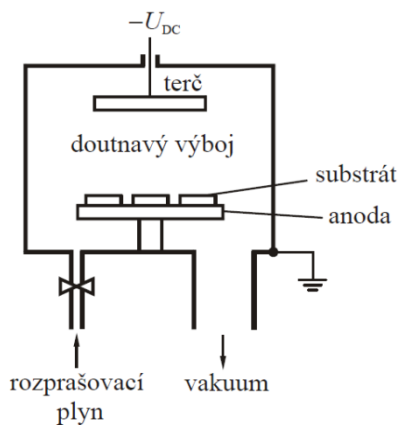
Rozlišujeme několik technologií naprašování podle toho, jakým způsobem a za jakých podmínek se dosahuje samotného naprašování, popř. zda se využívá dalších zařízení pro zkvalitnění procesu, jako např. magnetického pole, srov. [2].



Obr. č. 9 Schéma aparatury k naprašování ionty z plazmatu, převzato a upraveno z [10].

5.3.1 DC naprašování (diode sputtering)

Diodové nebo katodové naprašování je jiný název pro stejnosměrné DC naprašování. Jedná se o naprašování pomocí doutnavého výboje. K buzení doutnavého výboje plazmy je použito stejnosměrné (DC) napětí o velikosti stovek až tisíců voltů. Katodu tvoří terč, který musí být vytvořen z vodivého materiálu, anodu tvoří zpravidla substrát.



Obr. č. 10 Schéma DC naprašování, převzato a upraveno z [16].

Princip DC naprašování: na vodivý terč je přivedeno záporné stejnosměrné napětí. Do komory je přiveden ventilem inertní pracovní plyn (obvykle argon). Kladné ionty pracovního plynu při zapálení doutnavého výboje bombardují terč – katodu a vyráží z něj atomy, které vstupují do výboje a přistávají na substrát – anodu, kde se vytváří tenká vrstva.

Rychlost odprašení terče můžeme vyjádřit vztahem podle [2]:

$$R = 62,3 \cdot \frac{J \cdot S \cdot m_A}{\rho}$$

J ... proudová hustota iontů
S ... výtěžnost naprašování
m_A ... atomová hmotnost
ρ ... hustota materiálu terče

Rychlost růstu tenké vrstvy neboli depoziční rychlost závisí na vzdálenosti elektrod (nepřímo úměrně), proudové hustotě (úměrně kvadrátu proudové hustoty) a na tlaku pracovního plynu. V případě velmi nízkého tlaku uniká mnoho iontů ke stěnám komory kvůli široké oblasti katodového spádu. Elektrony mají dlouhou dráhu a nejsou produkovány v dostatečné míře bombardováním iontů, proto se výboj nedá udržet za menších tlaků než je 1 Pa. Naopak, pokud je tlak příliš velký, dochází k nadměrnému rozprašování atomů, které se častěji sráží s pracovním plynem, čímž se více rozptylují a nejsou efektivně deponovány na substrát. Proto se nakonec volí tlak 10 až 18,6 Pa, srov. [16].

Výhodou této metody je nízká teplota nanášeného materiálu během naprašování a menší pnutí vytvořené vrstvy. Metoda je jednoduchá a dají se jí nanášet vrstvy z různých materiálů jako kovy, slitiny, polovodiče.

Nevýhodami jsou malá depoziční rychlost, horší adheze tenké vrstvy či zahřívání substrátu kvůli jeho bombardování energetickými částicemi. Nevýhodou je též, že terče nesmí být z nevodivých materiálů, srov. [2].

5.3.2 Reaktivní naprašování (reactive sputtering)

Během naprašování je nanášený materiál, připojený na katodu, postupně rozprašován energetickými ionty, které vyráží jeho atomy (popř. jiné částice podle

zvolené technologie) do okolního pracovního plynu. Vyražené atomy pak v pracovním plynu často samy ionizují a dopadají na substrát, kde kondenzují a vytváří tenkou vrstvu. Pracovní plyn, tvořící plazma, může být buď inertní, nebo reaktivní. V případě použití inertního plynu (např. argonu) nedochází k chemickým reakcím s deponovaným materiálem a tenká vrstva má stejné složení jako nanášený materiál (nereaktivní naprašování). Pokud použijeme reaktivní pracovní plyn (resp. směs inertního a reaktivního plynu), dojde během depozice k různým chemickým reakcím, čímž vznikají sloučeniny tvořící tenkou vrstvu na substrátu (reaktivní naprašování) [19].

Sledování celého procesu naprašování je možné na základě pozorování změny tlaku celého systému. Za předpokladu konstantního tlaku inertního plynu budeme zvyšovat přítok reaktivního plynu v komoře. Dokud bude všechn reaktivní plyn reagovat s vyraženými atomy terče, bude se celý spotřebovávat na vznik tenké vrstvy a tlak bude stále konstantní. Po překročení kritické hodnoty přítoku reaktivního plynu nebude tenká vrstva spotřebovávat všechn plyn a dojde k tzv. otravě terče, při které začne reaktivní plyn prudce reagovat se samotným terčem, výrazně poklesne rozprašování terče a vzroste celkový tlak. Během otravy terče, na jehož povrchu se nyní tvoří sloučeniny s reaktivním plynem, se také prudce zvýší emise elektronů z katody, čímž klesne impedance výboje. Tato emise způsobená ostřelováním povrchu terče kladnými ionty je totiž mnohem větší u sloučenin kovů než u čistých kovů. Při následném snižování přítoku reaktivního plynu se odpráší vzniklé sloučeniny z terče a celý systém se opět vrátí do původního tzv. kovového módu za konstantního tlaku a reaktivní plyn je opět celý spotřebováván na vznik tenké vrstvy, srov. [16].

Chemické sloučeniny, které lze během reaktivního naprašování vytvářet jsou oxidy (Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5), nitridy (TaN, TiN), karbidy (metan, TiC, SiC), sulfidy nebo oxykarbidy a oxynitridy prvků Ti, Ta, Al, Si. Deponovaný materiál (většinou čistý kov) může s reaktivním prvkem vytvořit jednu z výše uvedených sloučenin, nebo bude reaktivním prvkem pouze dopovaný (např. $\text{TaN}_{0,01}$), popřípadě může být výsledná tenká vrstva směsí obojího, srov. [16].

Je otázkou, zda není lepší místo terče z čistého kovu, který má během naprašování ještě chemicky reagovat s přítomným plynem, vytvořit terč v podobě hotové sloučeniny, která má tvořit tenkou vrstvu, a teprve potom rovnou

bez chemických reakcí jej rozprašovat na substrát. O tom, která z možností je výhodnější, rozhoduje několik faktorů. Např. je mnohem technologicky jednodušší vyrábět terče z vysoce čistých kovů stejně tak jsou čisté reaktivní plyny komerčně snadno dostupné. Chemická čistota vrstev vzniklých reaktivním naprašováním čistě kovových terčů je lepší. Dalším faktorem je možnost ovlivňovat složení a tedy i vlastnosti vytvářených vrstev změnou parametrů reaktivního naprašování, čímž lze vyrábět např. rezistory v širokém rozpětí hodnot. Oproti tomu je depoziční rychlost terčů z čistých kovů závislá na tlaku reaktivního plynu. Při vysokém tlaku může dojít až téměř k zastavení nanášečeho procesu z důvodu otravy terče, jenž se musí vyčistit rozprašováním v čistém inertním plynu, srov. [16].

5.3.3 VF naprašování (RF)

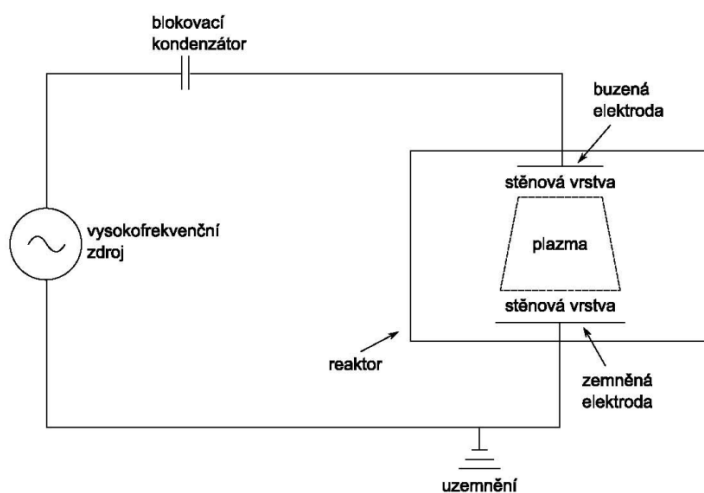
Klasické či reaktivní naprašování využívá k depozici plazmatu buzeného stejnosměrným výbojem mezi elektrodami (DC výboj). Tímto způsob však nelze deponovat terč z nevodivého materiálu (pro vyváření dielektrických vrstev). Pro střídavý vysokofrekvenční elektrický proud (VF proud¹⁶) však nevodivý terč představuje snadno průchodný kondenzátor. Výboj buzený VF proudem (AC výboj) vykazuje vyšší ionizaci než DC výboj a je schopný pracovat za nižšího tlaku při stejném příkonu. Minimální tlak i impedance výboje závisí na výšce frekvence. Čím je frekvence vyšší, tím je minimální tlak i impedance menší, srov. [16].

Průběh vf naprašování závisí na velikosti frekvence el. napětí. Pokud připojíme mezi elektrody střídavé napětí s frekvencí menší než 50kHz, pak dochází v každé půlperiodě k podobnému průběhu jako u DC výboje. Elektrody se budou postupně střídat v roli katoda-anoda a na obou bude docházet k rozprašování.

Pokud zapojíme střídavé napětí o frekvenci vyšší než 50 kHz, pak dojde k oscilaci elektronů v oblasti negativního světla. Tyto elektrony pak získají dostatek energie na ionizaci a udržení výboje, čímž se sníží počet emitovaných elektronů z katody potřebných k výboji, jak tomu bylo u DC výboje. Dojde ke snížení kapacitní

¹⁶ RF - radiofrequency

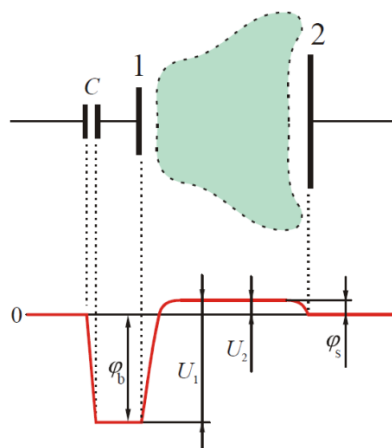
reaktance terče, mohou protékat velké proudy a z důvodu různé pohyblivosti kladných iontů a záporných elektronů vznikne nesymetrické rozdělení spádu el. napětí v okolí elektrod. Výhodou tohoto procesu je záporné nabíjení povrchu terče, které má za následek jeho účinné rozprašování kladnými ionty, podobně jak je tomu u DC výboje. V průmyslu je využívána frekvence VF proudu 13,56 MHz. Tato hodnota byla stanovena mezinárodní komisí pro telekomunikaci, aby nedocházelo k žádnému rušení, srov. [16].



Obr. č. 11 Schéma VF napařovací aparatury, převzato a upraveno z [20].

Nabíjení terče je způsobeno nelineární VA charakteristikou plazmatu z důvodu různé rychlosti pohybu elektronů a kladných iontů. Pokud je terčová elektroda vodivá, pak je ke zdroji připojena přes vazební kondenzátor. Pokud připojíme VF napětí na elektrodu terče v plazmatu, pak dojde k následujícím dějům. Během kladné půlperiody bude protékat velký proud rychlých elektronů dopadajících na terčovou elektrodu, která se začne záporně nabíjet. V průběhu záporné půlperiody protéká slabý proud pomalých iontů v opačném směru a nestačí odvézt celý záporný náboj z terčové elektrody, která zůstává ještě záporně nabita. V každé další kladné půlperiodě se elektroda čím dál silněji nabíjí záporně, čímž však začne postupně více odpuzovat další záporné elektrony, jejichž rychlost klesá, a více přitahovat kladné ionty v záporných půlperiodách, jejichž rychlost postupně roste. Nakonec dojde k rovnováze přenesených nábojů během kladné a záporné půlperiody, srov. [16].

Kvůli nepoměru rychlostí elektronů a kladných iontů je vzniklé DC předpětí terčové elektrody téměř rovno amplitudě napětí VF zdroje. Díky rychlým elektronům je záporné napětí přítomné prakticky po většinu doby celé periody, srov. [16].



Obr. č. 12 Plazma během VF naprašování, převzato a upraveno z [16].

ϕ_b – záporný potenciál terčové elektrody

ϕ_s – potenciál plazmatu

U_1 – spád napětí terčové elektrody

U_2 – spád napětí druhé elektrody, která bývá uzemněná

Poměr napětí na elektrodách je roven převrácenému poměru kapacit jejich okolního prostoru. Kapacity pak souvisejí s velikostí plochy elektrody. Plochy elektrod je tedy třeba správně zvolit tak, abychom dosáhli dostatečně velkého záporného předpětí na terčové elektrodě. Elektroda terče se proto volí malá oproti druhé elektrodě, kterou tvoří celá komora. Impedance plazmatu, která má silnou kapacitní složku, se pohybuje v rozmezí 100 až 1000 Ω , proto se přidává mezi zdroj VF napětí a terčovou elektrodu laditelný LC článek, srov. [16].

5.3.4 Naprašování s předpětím (bias sputtering)

Prakticky všechny druhy naprašovacích technologií jako jsou DC, VF, magnetronem či reaktivní se dají vylepšit přidáním elektrického pole k substrátu.

Záporné předpětí substrátu se buď připojí, nebo jej lze vytvořit pomocí VF zdroje¹⁷. Tímto předpětím ovlivňujeme následující vlastnosti: tvrdost, optickou odrazivost, hustotu, strukturu a morfologii tenké vrstvy, adhezi, rezistivitu v případě kovových vrstev, dielektrické vlastnosti, obsah zbytkových plynů nebo intenzitu opětovného odprašování¹⁸ vznikající vrstvy (etching), srov. [16].

5.3.5 Magnetronové naprašování

Magnetron je druh velmi výkonné a účinné elektronky schopné generovat mikrovlnné záření. Používá se např. v mikrovlnných troubách jako zdroj elektromagnetických vlny nebo v některých radarech. Funkce magnetronu je známá již od první poloviny dvacátého století. „Oscilace magnetronu jako první pozoroval a popsal již ve 20. letech August Žáček, profesor Univerzity Karlovy“ [21]. Moderní magnetron se skládá z velmi silného prstencového permanentního magnetu obklopeného vakuovou trubicí s rezonančními komorami. Uvnitř vakuové trubice je umístěna žhavicí katoda a naproti ní z druhé strany vlnovod, kterým se přenáší vytvořené mikrovlnné záření požadovaným směrem, srov. [21].

Na katodu magnetronu je připojeno žhavicí napětí o jednotkách voltů, na anodu magnetronu napětí o tisících voltů. Katoda začne emitovat elektrony, které anoda začne přitahovat. Dráha elektronů je však ovlivňována magnetickým polem tak, že jejich pohyb bude kruhový. Tento pohyb elektronů začne indukovat vysokofrekvenční kmity v rezonančních komorách. Kmity jsou pak odváděny vlnovodem. Magnetron pracuje s účinností přibližně 65%, ovšem frekvence indukovaných kmitů není příliš stabilní a přesná. Podobným zařízením je pak klystron, který je sice schopný generovat přesnější frekvence, avšak na úkor výkonu, který činí kolem 30%, srov. [21].

¹⁷ Podobným principem jako u vytváření záporného předpětí terče u VF naprašování

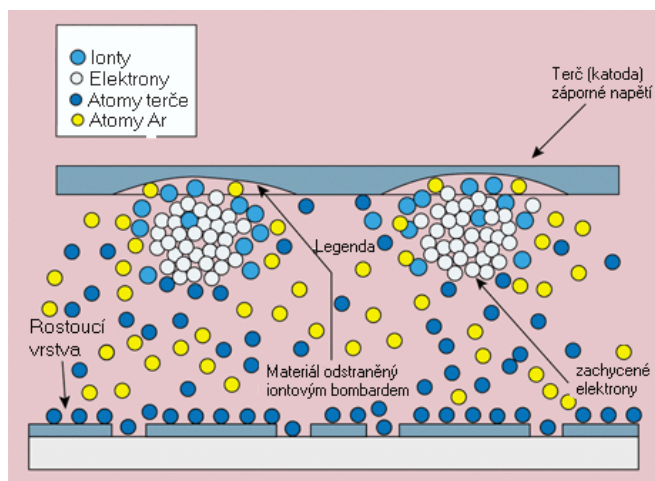
¹⁸ re-sputtering



Obr. č. 13 Vnitřní konstrukce magnetronu, převzato a upraveno z [22].

Záření vytvářené magnetronem je zdraví nebezpečné a může taktéž rušit vysokofrekvenční signály popř. poškodit některá elektrická zařízení, srov. [21].

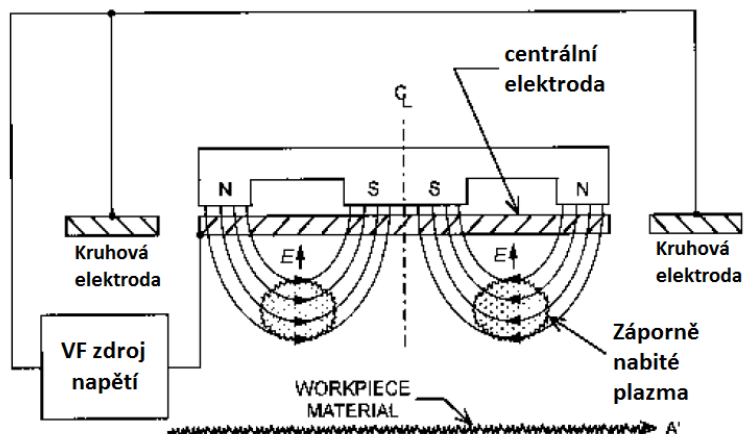
Metoda magnetonového naprašování opět využívá doutnavého výboje plazmatu k naprašování pevného terče, zapojeného jako katoda, na substrát vyrážáním jeho povrchu kladnými ionty dopadajícími na terč. Vylepšením je zde použití magnetronu k vytvoření silného magnetického pole, kterým lokalizujeme doutnavý výboj do těsné blízkosti katody-terče a anody-substrátu. Elektronky obsažené v plazmatu jsou magnetickým polem ovlivněny tak, že se zachycují v tzv. tunelu siločar magnetického pole, díky čemuž se značně prodlouží jejich dráha, zvýší se počet srážek a tím vznikne hustší plazma, srov. [19].



Obr. č. 14 Schéma vytváření tenké vrstvy magnetronovým naprašováním, převzato a upraveno z [19].

Použitím magnetronu dosáhneme koncentrovanějšího naprašování usměrňováním pohybu částic v plazmatu do středu katody magnetickým polem. Katodu

lze vyrobit např. tak, aby se částice pohybovaly po kružnicích od katody k anodě, čímž omezíme nežádoucí rozptyl částic v depoziční komoře, srov. [2].



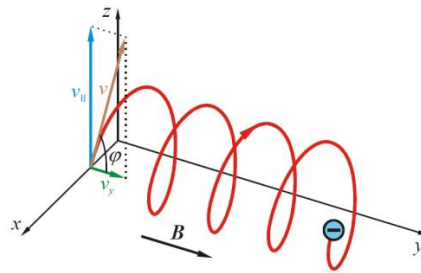
Obr. č. 15 Plazma magnetronového naprašování, převzato a upraveno z [10].

Princip magnetronového naprašování je založen na tom, že po přidání magnetického pole začne na elektrony během naprašování působit, kromě Coulombovy síly, navíc síla Lorentzova tak, že platí:

$$F = -e(E + v \times B) = m_e \frac{dv}{dt} ,$$

Kde e je náboj elektronu, v je rychlost elektronu a m je jeho hmotnost. Podle nastavení elektrického a magnetického pole může dojít ke čtyřem případům podle [16]:

- 1) $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$. Vektor indukce magnetického pole B je rovnoběžný s vektorem intenzity el. pole E – tím pádem se elektron pohybuje kolmo od katody směrem k anodě a je urychlován elektrickým polem. Magnetické pole zde nemá na elektron žádný vliv.
- 2) $\mathbf{E} = \mathbf{0}$. Elektron se bude pohybovat po spirále, protože má jednu složku rychlosti rovnoběžnou s katodou a pokud je emitován z katody pod určitým úhlem, pak na něj bude působit Lorentzova síla ve směru kolmém na jeho rychlost a indukci magnetického pole B .



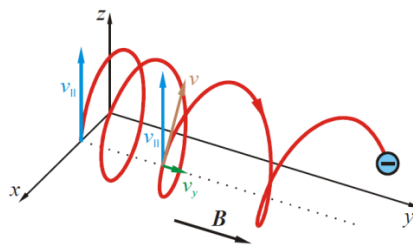
Obr. č. 16 Pohyb elektronu ve spirále, převzato a upraveno z [16].

Poloměr této spirály vychází z rovnováhy Lorentzovy a odstředivé síly tak,

že platí:
$$r = \frac{mv}{eB} \sin \varphi$$

Složka rychlosti elektronu ve směru spirály je $v_y = v \cdot \cos \varphi$

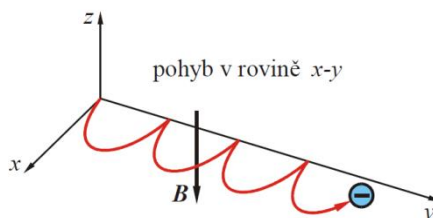
- 3) $E \neq 0$. Vlivem elektrického pole bude sice poloměr spirály konstantní, ale elektron bude urychlován ve směru osy y. Díky magnetickému poli se elektrony udržují ve výboji, neunikají pryč ke stěnám komory a také se prodlužuje jejich doba pobytu v plazmatu. Díky tomu dochází k většímu počtu srážek a větší ionizaci. Plazma tak disponuje větším výbojovým proudem a vyšší rychlostí depozice. Díky magnetickému poli tak dosáhneme stejných výsledků za nižšího tlaku a nižšího proudu než u naprašování bez magnetického pole.



Obr. č. 17 Urychlovaný pohyb elektronu ve spirále, převzato z [16].

- 4) **E je kolmé na B**. Tzv. magnetronové uspořádání. Za těchto podmínek je pohyb většiny elektronů omezen magnetickým polem tak, aby nedoletěly až k anodě, ale vracely se k terči a tím zvyšovali ionizaci. Siločáry magnetického pole, tvořené zpravidla přiložením magnetů za terč, nejprve

vedou kolmo od terče, pak se ohýbají, až jsou kolmé na elektrické pole, a nakonec se opět vrací do terče. Elektrony emitované z terče se nejprve po spirálovité dráze šíří kolmo od terče, avšak jakmile se ocitnou v oblasti, kde jsou na sebe pole kolmá, ohýbají se zpět směrem k terči.



Obr. č. 18 Pohyb elektronu v rovině, převzato a upraveno z [16].

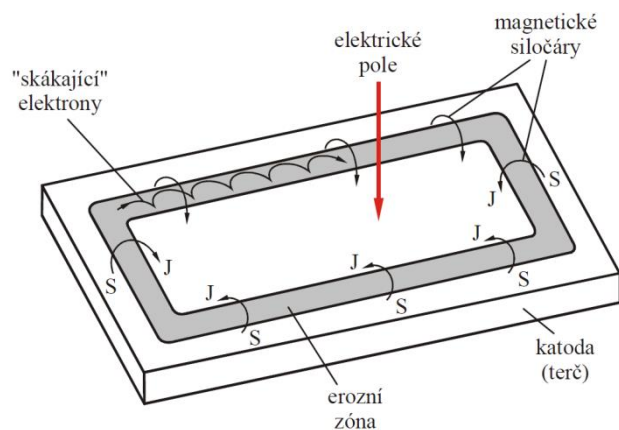
Pokud budou magnetické i elektrické pole konstantní, pak pro souřadnice

elektronu bude platit:
$$x = \frac{e \cdot E}{m \cdot \omega_c^2} (1 - \cos \omega_c t) \quad y = \frac{E \cdot t}{B} \left(1 - \frac{\sin \omega_c t}{\omega_c t} \right)$$

Kde $\omega_c = \frac{e \cdot B}{m}$, y je vzdálenost nad terčem a x je vzdálenost podél terče. Celý

pohyb většiny elektronů je tím pádem omezen na katodový temný prostor. Elektrony, které se dostanou do místa negativního světla se slabým elektrickým polem, se pohybují po kružnici a po srážce s iontem či neutrálem se zpravidla vrací zpět ke katodě, srov. [16].

V magnetronovém naprašování lze magnetickým polem soustředit pohyb elektronů na určitou oblast, ve které bude docházet k největší ionizaci a tím k silnému rozprašování terče, srov. [16].



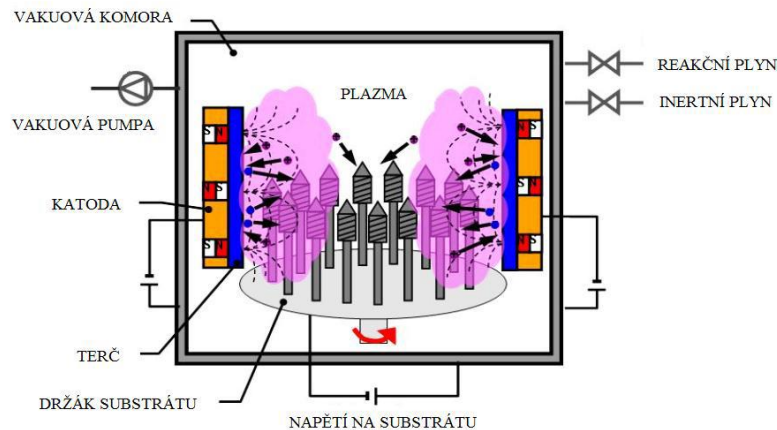
Obr. č. 19 Omezený pohyb elektronů v planárním magnetronu, převzato a upraveno z [16].

Výhodou této metody je jednoduchá depozice materiálů i z těžkovitelných látek, rychlost napařování, možnost homogenního nanášení tenké vrstvy i na rozsáhlých plochách substrátu.

Nevýhody se projevují, pokud je terč z feromagnetického materiálu, pak musí být velmi tenký a bez dutin, aby byl materiál magnetickým polem nasycen a nedocházelo k natavení či prskání v okolí dutin, srov. [2].

5.3.6 Vysokonapěťové napařování (HiPPMS/HiPIMS)

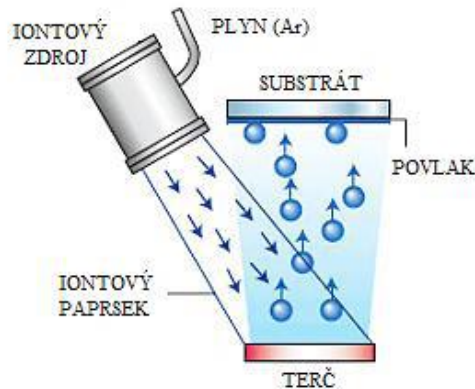
V metodě HiPPMS (High Power Pulsed magnetron sputtering) jde o magnetronové napařování využívající vysokonapěťový impuls. Někdy se používá zkratka HiPIMS (High Power Impulsed magnetron sputtering). Jde o kombinaci obloukového napařování s magnetronovým napařováním. Pomocí generátorů vytvoříme elektrický náboj s výkonem několika megawattů během zlomku sekundy v plazmatu, které má velkou hustotu. Takto zažehnuté velmi ionizované plazma vytváří na substrátu tenkou vrstvu, která je velmi odolná proti opotřebení, má hladký povrch a dobrou přilnavost, srov. [2].



Obr. č. 20 Schéma aparatury metody HPIMS, převzato a upraveno z [2].

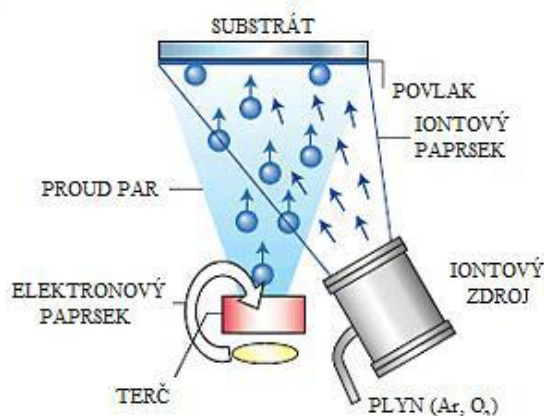
5.3.7 Depozice iontovým svazkem (IBSD/IBAD)

Rozlišujeme dvě metody depozice iontovým svazkem. První metodou je **IBSD** (ion beam sputtering deposition) – **napařování iontovým paprskem**, během kterého je zdroj iontů namířen na terč a odpařovaný materiál terče je nanášen na substrát.



Obr. č. 21 Depozice iontovým svazkem IBSD, převzato a upraveno z [2].

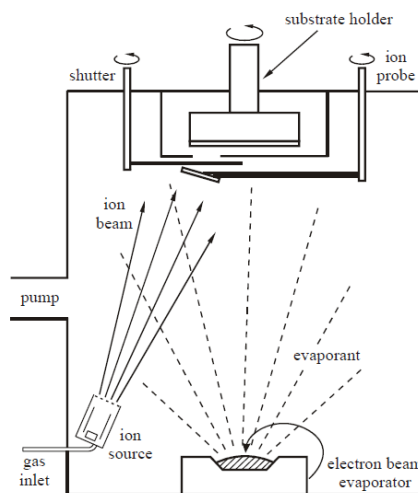
Druhou metodou je **IBAD** (ion beam assisted deposition) – **depozice s asistencí iontového paprsku**, při které je zdroj iontů namířen na substrát. Ionový svazek v tomto případě napařovací proces jen podporuje tím, že vyráží některé špatně deponované ionty na substrátu. V daném místě pak dochází k redepozici, čímž je nanášená vrstva kvalitnější, srov. [2].



Obr. č. 22 Depozice s asistencí iontového svazku, převzato a upraveno z [2].

Metoda IBAD je založena na iontovém bombardování substrátu. Řízením toku, energie a směru pohybu iontů dopadajících na povrch substrátu lze výrazně ovlivňovat vlastnosti vrstvy. Během depozice se využívají dva iontové zdroje. První zdroj je zaměřen na deponovaný materiál (terč) a vytváří ionty pracovního plynu (ať už inertního či reaktivního), které rozprašují atomy z povrchu nanášeného materiálu. Druhý zdroj iontů (iontové dělo) je zaměřen na substrát, který zpravidla rotuje, aby byl vliv dopadajících iontů rovnoměrný po celém povrchu substrátu, srov. [16].

Iontová děla jsou tvořena výbojovou komorou, ve které se během výboje vytváří ionty z přítomného plynu. Ionty jsou pak pomocí elektrod separovány a urychlovány.



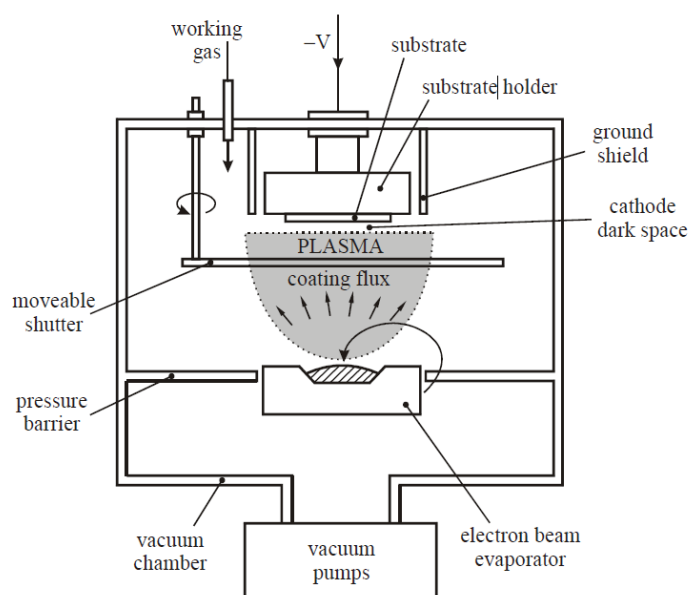
Obr. č. 23 Schéma aparatury depozice IBAD, převzato a upraveno z [16].

Výhodou této metody je poměrně nízký tlak pracovního plynu (až 0,01 Pa), nižší energie iontů než u klasického naprašování, možnost deponovat na širokou škálu pevných materiálů, zvětšování hustoty a indexu lomu optických vrstev a možnost výrazných změn povrchových vlastností, srov. [16].

5.3.8 Iontové plátování

Metodou naprašování iontovým plátováním (popř. povlakování – ion plating) lze nanášet tenké vrstvy z různých materiálů od tepelně zušlechtěných až po plasty. Iontové plátování je založeno na principu PVD. Ionty se uvolňují z materiálu klasickým způsobem odprašováním, odpařováním či z plynné složky. Tenká vrstva je tvořena kondenzací dopadajících iontů vytvořených plazmatem na substrát za nízkého tlaku (0,01 až 10 Pa).

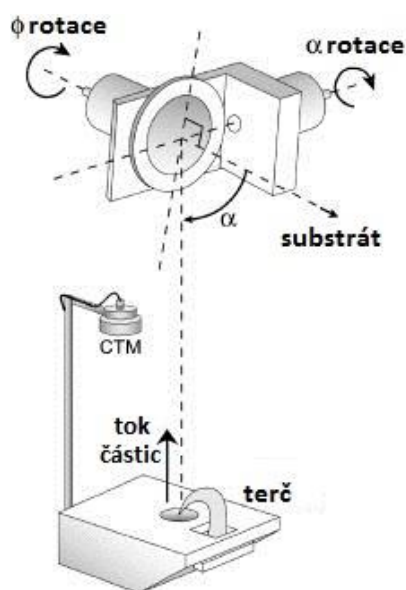
Rozdíl je v tom, že substrát je zde také bombardován vysokoenergetickými ionty. Energie dopadajících iontů plazmatu směrem na substrát je určena elektrickým napětím přivedeným na substrát (50 až 1000 V). Bombardování probíhá jednak ještě před depozicí a také během depozice. Ostřelování substrátu pomocí iontů před depozicí nazýváme iontové čištění, které vede k odstranění nečistot na povrchu substrátu. Bombardování substrátu během depozice, které musí být pomalejší než růst vytvářené tenké vrstvy, vede k opětovnému rozprašování některých často špatně deponovaných částic tenké vrstvy (re-sputtering) a výrazně tak zlepšuje kvalitu tenké vrstvy. Vzniklá vrstva je pak více přilnavá k substrátu, rovnoměrně rozprostřená ve všech případných ohybech substrátu, má menší poréznost a její hustota je podobná hustotě bulk materiálu, srov. [2] nebo také [16].



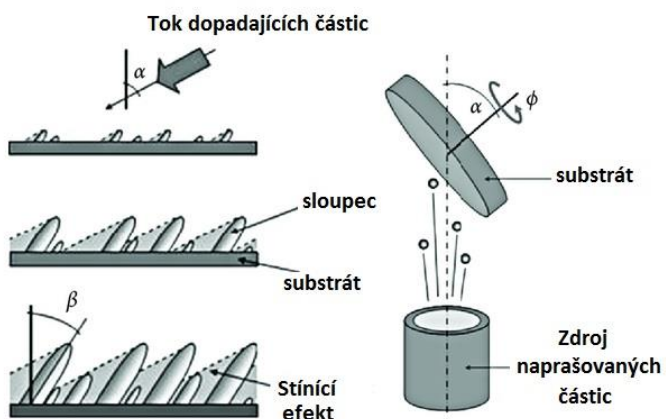
Obr. č. 24 Schéma aparatury iontového plátování, převzato a upraveno z [16].

5.3.9 Depozice GLAD

Vlastnosti nanášené tenké vrstvy závisí také na tom, pod jakým úhlem během procesu nanášení dopadají nanášené částice terče na substrát. PVD technologie s názvem GLAD (Glancing Angle Deposition) využívá této skutečnosti a umožňuje depozici filmu orientovaného růstu. Výsledná struktura tenkého filmu se vytváří pomocí rotace substrátu v jeho rovině Φ a naklonění roviny substrátu v požadovaném úhlu α vzhledem k toku odprašovaných částic z terče, srov. [23].

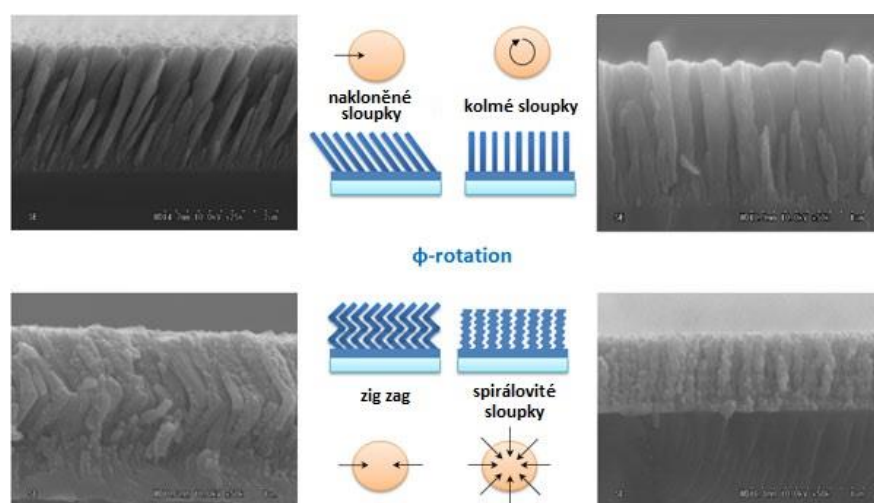


Obr. č. 25 Schéma aparatury technologie GLAD, převzato a upraveno z [24].



Obr. č. 26 Vznik orientovaného růstu, převzato a upraveno z [25].

Technologie GLAD pracuje s klasickou PVD aparaturou, ve které je do odčerpané komory přiváděn pracovní plyn (argon) pod tlakem v jednotkách pascalů, který pomocí plazmatu uvnitř komory odprašuje terč. Důležitou součástí aparatury je mechanický systém umožňující rotaci substrátu a naklonění jeho roviny v potřebném úhlu během procesu nanášení, čímž lze dosáhnout čtyř druhů orientovaných struktur, a to nakloněné sloupky, kolmé sloupky, zig zag a spirálovité sloupky viz následující obrázek, srov. [23].



Obr. č. 27 Filmy orientovaného růstu, převzato a upraveno z [26].

Strukturu tenké vrstvy lze ještě významně ovlivnit např. způsobem, jakým dodáváme do aparatury reaktivní plyn (např. kyslík), který reaguje s odprašovanými částicemi z terče (např. titan) a na substrát je pak ukládána vzniklá sloučenina (titanoxid). Tenkou vrstvu deponujeme buď za stálého průtoku reaktivního plynu (klasická metoda) nebo za pulzního vstřikování reaktivního plynu do komory (tzv. Reactive Gas Pulsing Process - RGPP), srov. [23].

Jako příklad využití této metody lze uvést nanášení tenké vrstvy titanoxidu na skleněný povrch. Mechanické, tribologické a optické vlastnosti titanoxidu a jeho využití k fotokatalytickému jevu jsou v posledním desetiletí velmi zajímavé pro materiálové inženýrství. Struktura výsledného orientovaného povrchu titanoxidu pomocí depozice GLAD výrazně ovlivňuje fotokatalytickou aktivitu výsledné vrstvy. Fotokatalytický jev, během kterého je generován pár elektron-díra v důsledku ozařování povrchu světlem s vhodnou vlnovou délkou, jejich transport k povrchu a následná oxidačně-redukční reakce s materiálem, který je v přímém kontaktu s ozářeným povrchem, je využíván k několika aplikacím, jako např. samočistící skla, protizamlžovací povrchy nebo povrchy určené k čištění vody, srov. [23].

5.4 Iontová implantace (kombinovaná metoda)

Jeden typ interakce plazmatu s povrchem materiálu je tzv. implantace iontu přímo do materiálu. Touto metodou lze do materiálu vpravovat různé atomy pro změnu jeho vlastností. Iontovou implantací se dotují polovodiče, nitridují povrchy ke zvýšení jejich tvrdosti nebo např. zlepšuje odolnost titanových slitin pro umělé protézy ve zdravotnictví, srov. [16].

Během implantace je materiál bombardován vysokoenergetickými ionty (10^4 až 10^6 eV) po určitou dobu. Ionty tak vnikají přímo do krystalické mřížky materiálu a zneutralizují. Tlak je při tomto procesu velmi nízký (asi 10^{-4} Pa). Takto lze implantovat ionty v míře přesahující mez rozpustnosti implantovaného materiálu, srov. [18].

5.5 SPRAY coating (včetně HVOF)

Metoda nástřiku (spray coating) spočívá v urychlování částic deponovaného materiálu v podobě prášku nebo roztoku pomocí plynu v trysce, který jej rozstříkuje na povrch substrátu. Nástřik může probíhat buď za nízkých teplot, pak hovoříme o studeném nástřiku, nebo probíhá za vysokých teplot - termické nástřiky.

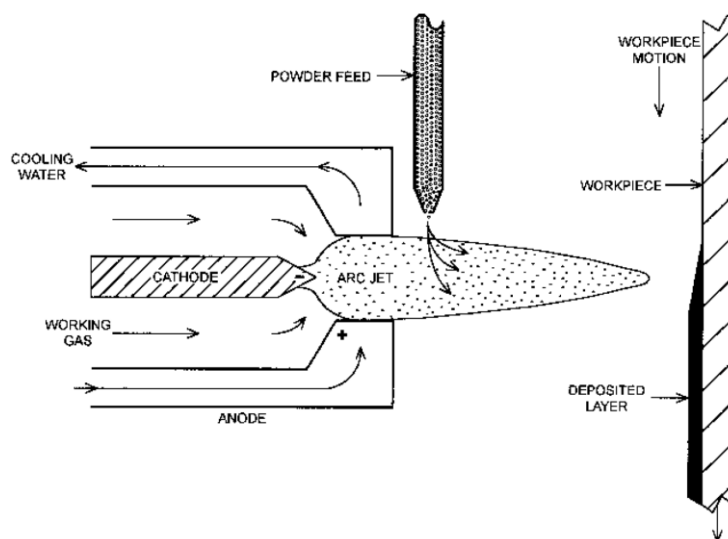
Konvenční metoda **studeného nástřiku** probíhá za pokojových teplot. Pracovní plyn vycházející z trysky pod vysokým tlakem je vzduch, pomocí kterého nanášíme materiál zpravidla z mědi nebo hliníku na substrát. Vzduch musí unášet částice kovu vysokou rychlostí tak, aby se dopadající částice na substrát plasticky deformovaly a aby došlo k jejich mechanickému zachycení na substrátu.

Termické nástřiky probíhají za vyšších teplot. Deponovaný materiál (kovy, slitiny, plasty, keramika, kompozitní materiál) je během depozice zahřátý popř. roztavený. Tímto způsobem se dají nanášet silnější vrstvy přibližně od 20 μm až po jednotky mm), srov. [18].

HVOF – (high velocity oxygen fuel spraying) je metoda nástřiku směsi reakčních plynů acetylenu a kyslíku a pracovního plynu dusíku spolu s nástřikovaným materiálem. Po zapálení směsi dojde k detonaci (při teplotě až 4000°C), během níž jsou

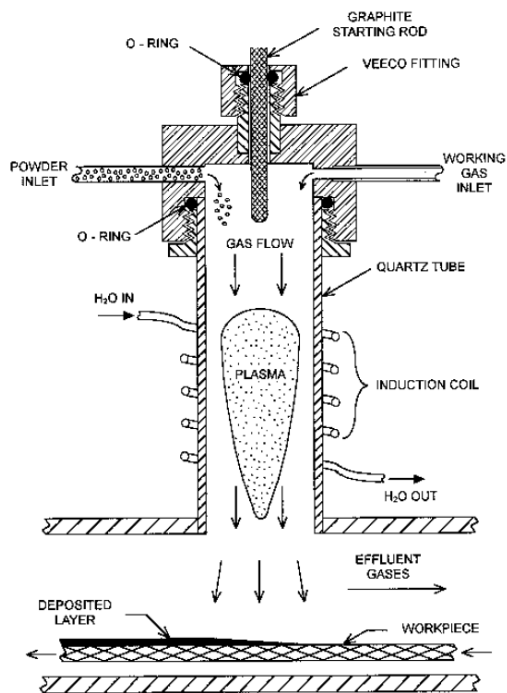
částice rychlostí kolem 750 m/s deponovány na substrát. Vzdálenost mezi tryskou a povrchem materiálu je kolem 10 cm. Po každém výbuchu se spalovací komora propláchne čistým dusíkem, srov. [18].

Plazmové sprejování¹⁹ supersonickou tryskou (RF plasma jet) – materiál je ve formě prášku vpraven do plazmového oblaku o vysoké teplotě, díky kterému se materiál ohřeje a zároveň je urychlován směrem na substrát. Jde tedy o plazmovou depozici napařováním, srov. [18].



Obr. č. 28 Schéma depozice materiálu sprejováním v plazmatu, převzato z [10].

¹⁹ spray coating



Obr. č. 29 Schéma plazmového VF hořáku, převzato a upraveno z [10].

5.6 Tetrabond

Princip metody je založen na fyzikálním PVD naprašování pomocí oblouku. Obloukový výboj je zde posílen tak, že je možné nanášet vrstvy z nehydrogenovaného diamantu, který vykazuje větší tvrdost než běžný diamant. Teplota během nanášení se pohybuje do 150°C, proces tedy nepotřebuje chlazení a doba nanášení je tím zkrácena. Tvrdost vrstvy je srovnatelná s vrstvou vzniklou metodou CVD, která je ovšem mnohem zdlouhavější. Tloušťka vrstvy je nanášena v rozmezí 0,4 až 1,5 μm , srov. [2].

5.7 Výhody a nevýhody PVD

Výhodou metod PVD je jejich šetrnost vzhledem k používání netoxických látek či nebezpečných materiálů. Tenké vrstvy vykazují homogenitu, vysokou odolnost, nízký koeficient tření, možnost nanášet široké spektrum materiálů o různé tloušťce, přesné řízení tloušťky nanášené vrstvy. Nanášení probíhá za nízkých teplot do 500°C a většinou za vysokého vakua. Vysoká čistota tenké vrstvy je docílena iontovým bombardováním. Oproti CVD metodám lze nanášet materiál v podobě pevné látky, popř. taveniny, srov. [19].

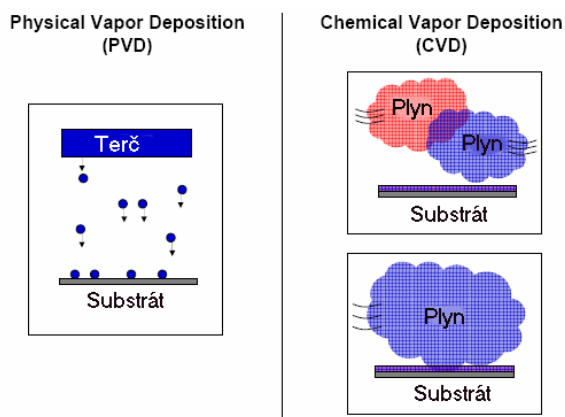
6 Chemická depozice

6.1 Metoda sol-gel

Chemickými metodami nanášení tenkých vrstev můžeme nanášet také materiál v tekutém stavu. V tom případě nemluvíme o CVD metodách. Jednou z metod, používající deponovaný materiál v kapalně fázi je metoda sol-gel. Dalšími metodami spadajícími do technologie nanášených materiálů z kapalně fáze jsou např. elektroplátování, elektrolytická anodizace, elektroforézní depozice. Mezi mechanické depozice materiálů z kapalně fáze patří sprejová pyrolýza nebo např. epitaxe z kapalně fáze, srov. [27].

6.2 Metody CVD

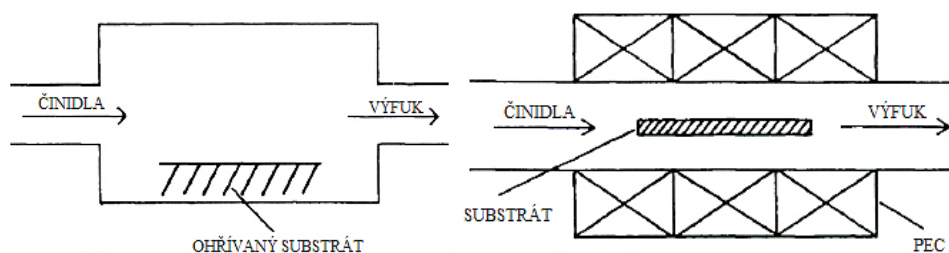
CVD procesy zahrnují několik metod založených na chemických procesech plynů, pomocí kterých jsou při vysokých teplotách (950 až 1050°C) vytvářeny tenké vrstvy na substrátu. Použitý plyn, obsahující sloučeniny, které se dále rozkládají při nanášecím procesu, musí být stabilní. V těsném okolí substrátu jsou činidla, která se po přijetí dostatečné energie aktivují a dochází k heterogenním chemickým reakcím v přítomném plazmatu. Výsledný produkt je ukládán na substrátu. energii činidlům můžeme předávat ohřevem, plazmovým obloukovým výbojem nebo laserem. Během depozice je přítomný také reaktivní plyn jako např. N_2 , NH_4 nebo CH_4 , srov. [2].



Obr. č. 30 Schéma principu PVD a CVD metod, převzato a upraveno z [19].

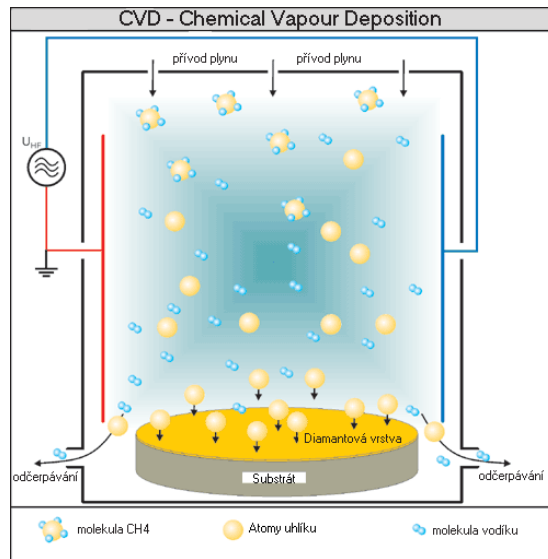
Z obrázku je vidět rozdíl oproti PVD metodám. Kromě chemických procesů přítomných během CVD je to skupenství deponovaného materiálu. U PVD je to pevný materiál, u CVD jsou to plyny, jejichž reakcemi vznikají deponované sloučeniny, srov. [19].

CVD nanášení probíhá v reaktorech, které mohou být buď studené, nebo teplé. Reaktory, které mají studené stěny, se využívají k depozici s endotermickými chemickými reakcemi. Během depozice je ohříván pouze substrát, proto budou chemické reakce probíhat na jeho povrchu a nikoliv na okolních stěnách reaktoru. Díky tomu nedochází ke znečišťování reakcemi mezi stěnami a přítomnými plyny. Horký reaktor je z vnějšku celý ohříván pecí a chemické reakce tak probíhají nejen na ohřátém substrátu, ale též na teplých stěnách. Proto se horký reaktor používá pro exotermické reakce, aby vysoká teplota omezovala chemické reakce na stěnách, srov. [19].



Obr. č. 31 Studený reaktor (vlevo) a horký reaktor (vpravo), převzato z [2].

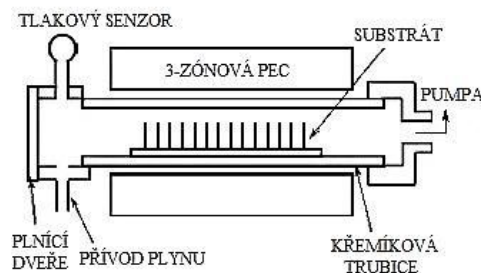
Pomocí CVD technologie se nanášejí tenké vrstvy z různých kovů, polovodičů nebo různých chemických sloučenin, ať už v krystalickém nebo amorfním stavu o vysoké čistotě a vyžadovaných stechiometrických vlastnostech, srov. [19].



Obr. č. 33 Schéma CVD procesu, převzato a upraveno z [19].

6.2.1 Nízkotlaké CVD (LPCVD)

Tato technologie, nazývaná LPCVD (low pressure CVD), používá depozici CVD pomocí nízkotlakých reaktorů. Jedno z možných uspořádání reaktoru vypadá následovně. Tři zónová pec vytápí reaktor tvořený křemíkovou trubicí. Dvnitř reaktoru je přiváděn reakční plyn o teplotě 300 až 900°C a tlaku 30 až 250 Pa. V blízkosti substrátu v křemenném držáku jsou umístěné břitové destičky kolmé k protékajícímu plynu. Principem metody je využití větší střední volné dráhy molekul plynné fáze způsobené nižším tlakem, srov. [17]. Výhodou této metody je stejnoměrná vytvořená tenká vrstva, kterou lze nanášet i na velké plochy a nižší potřebná teplota. Nevýhodou je však používání toxických, korozivních či hořlavých plynů a malá nanášecí rychlost, srov. [2].

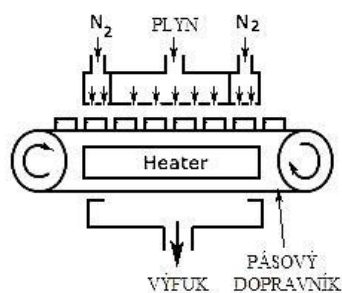


Obr. č. 34 Schéma aparatury technologie LPCVD, převzato a upraveno z [2].

Metoda se používá zejména pro vytváření vrstev z SiO_2 nebo Si_3N_4 . Vrstva z nitridu Si_3N_4 „...se obvykle používá jako dielektrická vrstva v kondenzátorech na čipu, maskovací vrstva proti implantaci a difúzi bóru do křemíku, ale hlavní uplatnění této vrstvy je pasivace struktur na Si.“ [17].

6.2.2 Atmosférické CVD (APCVD)

Metoda APCVD (atmosphere pressure CVD) je upravenou metodu CVD, ve které probíhá povlakování za atmosférického tlaku. Substrát se dostane do reaktoru pásovým dopravníkem. Po stranách reaktoru proudí vysokou rychlostí dusík, který tvoří tzv. plynové závěsy. Uvnitř protéká reakční plyn směrem na ohříváný substrát. Výhodou této metody je její vysoký výkon. Nevýhodou je, že reaktor se musí často pročišťovat, srov. [2].

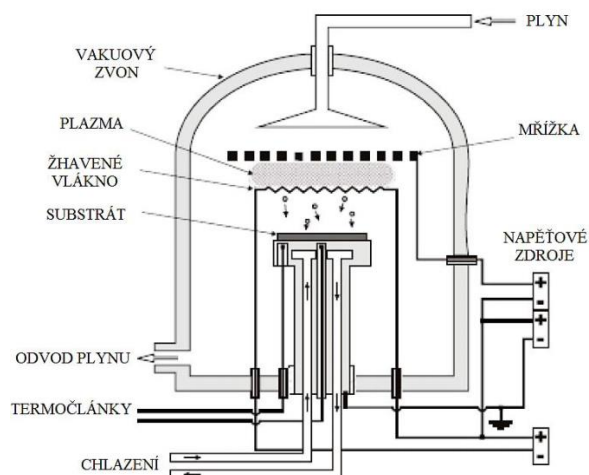


Obr. č. 35 Schéma aparatury technologie APCVD, převzato a upraveno z [2].

6.2.3 Žhavicí CVD (HFCVD)

Metoda HFCVD (Hot filament CVD) je depozice CVD vylepšená žhavicím wolframovým vláknem umístěným ve vakuové komoře v blízkosti substrátu (asi 8 cm). Vláknem je rozžhaveno na teplotu až 2400°C . Pracovní plyn, na jehož úplné rozložení potřebujeme vysokou teplotu, je vpravován do komory na žhavicí vlákno přes mřížku zajišťující jeho rovnoměrné rozložení. Tlak je udržován v rozmezí 1000 až 5000 Pa. Pod žhavicím vláknem se nachází substrát v chlazeném držáku. K urychlení celého procesu depozice je možné navíc připojit napětí mezi vlákno a substrát a pak mezi vlákno a mřížku. Žhavicí vlákna se vyrábí z materiálů o vysoké teplotě tání nereagujících s přítomnými plyny. Touto metodou lze docílit rychlejší depozice než

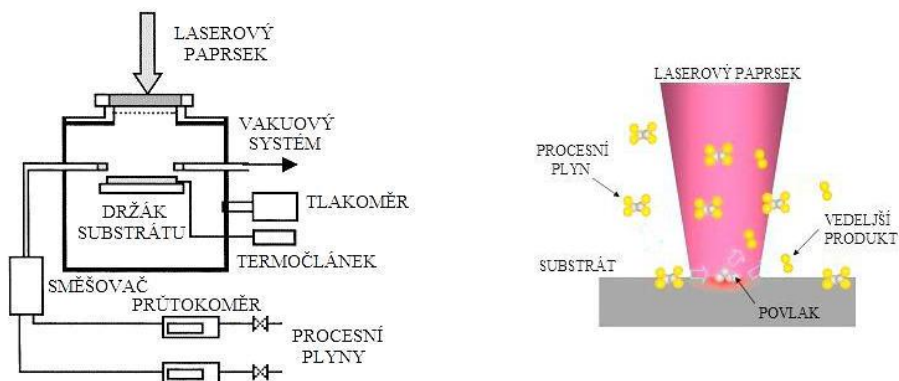
u konvenční metody CVD, nevýhodou je však omezený výběr reaktivních plynů kvůli žhavicímu vláknu citlivému na oxidační a korozivní plyny. Touto metodou se nanáší obvykle diamantové povlaky, srov. [2].



Obr. č. 36 Schéma reaktoru metody HFCVD, převzato a upraveno z [2].

6.2.4 Laserem indukovaná CVD (LCVD/LICVD)

LCVD nebo také LICVD (laser /induced/ CVD) metoda je způsob nanášení mikročástic povlaku. K nanášení částic je využíván laserový paprsek zaměřený na substrát. Reaktor je naplněný pracovním plynem. Laserový paprsek dopadající na povrch substrátu jej lokálně zahřeje, čímž v daném místě dojde k rozpadu pracovního plynu na částice, z nichž některé jsou absorbovány do substrátu a vytvoří tak tenkou vrstvu. Nevýhodou této metody je omezená velikost plochy lokálně ohřivaného substrátu na několik mikrometrů. Aby bylo možné vytvářet souvislé povlaky, používají se dvě varianty této technologie: pyrolytická a fotolytická, srov. [2].

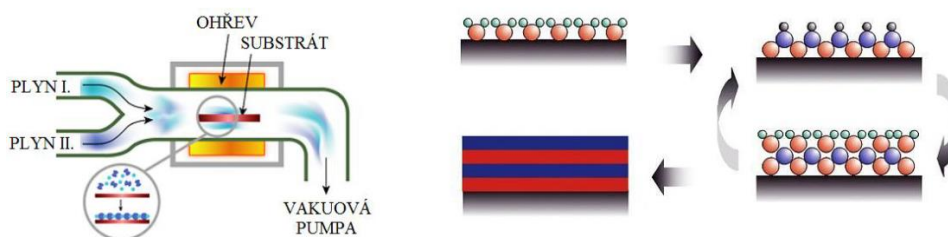


Obr. č. 37: Schéma LCVD reaktoru a obr. č. 38 Vytváření vrstvy pomocí laseru, převzato a upraveno z [2].

Pyrolytická metoda využívá tzv. mezifázového rozhraní, ve kterém se částice plynu díky laseru rozkládají a teprve z tohoto rozhraní jsou rozložené částice deponované na substrát. **Fotolytická metoda** využívá fotochemických reakcí na povrchu substrátu, během nichž se molekuly plynu rozštěpí a vytváří tenkou vrstvu na povrchu substrátu. Přestože má tenká vrstva lepší vlastnosti u pyrolytické metody, fotolytická metoda zase vyžaduje mnohem nižší teplotu substrátu, srov. [2].

6.2.5 Atomová depozice (ALD CVD)

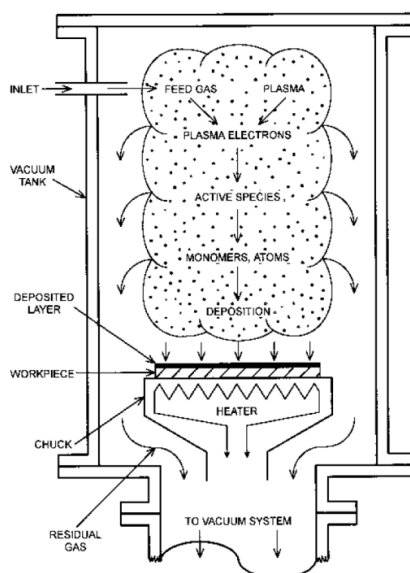
Metoda ALD (atomic layer deposition) je poměrně nová technologie CVD umožňující nanášení multivrstvy. Metoda je založena na chemických reakcích z plynné fáze. Pomocí postupného pulzování pracovních plynů se postupně vytváří jedna vrstva za druhou. Pracovní teplota se pohybuje od 100°C do 400°C. Nejprve zavedeme do komory první pracovní plyn, který na substrátu vytvoří tenkou vrstvu o tloušťce jednoho atomu. Pak se do komory vpustí druhý pracovní plyn, který začne chemicky reagovat s vytvořenou tenkou vrstvou a vytvoří se tak hotová jedna celá monovrstva požadovaného složení. Každý cyklus skládající se z těchto dvou plynových impulzů vytvoří právě jednu takovou vrstvu. Multivrstvy pak vytváříme opakováním těchto cyklů, srov. [2].



Obr. č. 39: Schéma komory ALD a obr. č. 40 Vytváření vrstvy metodou ALD, převzato a upraveno z [2].

6.3 Metoda PACVD

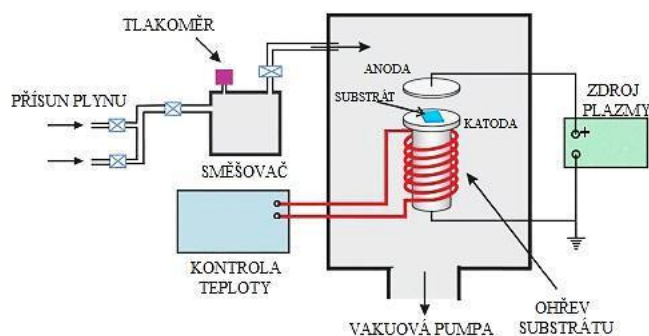
Tenká vrstva je metodou PACVD (plasma assisted CVD) vytvářena za pomoci elektrického výboje v plazmatu. Molekuly pracovního plynu jsou obvykle oddělovány působením elektronů, díky kterým získají dostatek energie. Molekuly dopadají na substrát a reagují s molekulami povrchu substrátu, čímž vytváří tenkou vrstvu. Protože zde využíváme energie elektronů a nikoliv tepelné energie z ohřevu, může tato metoda probíhat za nižších teplot do 300°C. Při zvýšení teploty dodáme další energii atomům, a ty pak mohou zaujímat ještě stabilnější místa v tenké vrstvě na povrchu substrátu, srov. [2].



Obr. č. 41 Schéma depozice PACVD, převzato a upraveno z [10].

6.4 Metoda PECVD

Metoda PECVD (plasma enhanced CVD) je vylepšená varianta metody PACVD. Jde o plazmochemické napařování tenké vrstvy z plynné fáze na pevný substrát. Principem zůstává použití elektrického výboje v plazmatu, díky kterému získávají částice plynu více energie, srov. [2]. „Tato metoda byla vyvinuta již v 60. letech 20. století pro polovodičový průmysl.“ [17].



Obr. č. 42 Schéma reaktoru technologie PECVD, převzato a upraveno z [2].

Princip metody PECVD (plazma enhanced CVD) spočívá ve využití plazmového výboje mezi elektrodami umístěnými ve vakuu ke zvýšení energie přítomných plynů díky silné ionizaci. V plazmatu mohou chemické reakce probíhat za nižších teplot. Tenkou vrstvu lze tedy nanášet i na substráty z tepelně citlivých materiálů, srov. [19]. Ve výboji obklopujícím povrch substrátu dochází k aktivaci pracovní směsi plynů, čímž dojde k excitaci molekul jednotlivých částí směsi. Kvůli nepružným srážkám vysoce energetických elektronů s molekulami reakčního plynu vznikají radikály, které se pak zúčastňují vytváření tenké vrstvy na povrchu substrátu. Plazma může být neizotermické (různé druhy částic mají různou teplotu, tedy různou energii a rychlost). „Elektrony mohou dosahovat až desítky tisíc kelvinů, ale průměrná teplota neutrálních částic je pokojová a ionty dosahují teploty v rozmezí 400 K až tisíce kelvinů.“ [17]. Plazmatu lze v této metodě využívat též k přípravě substrátu čištěním povrchu odprašováním, čímž lze zvýšit adhezi nanášené vrstvy, srov. [28].

Potřebné plazma lze budít buď pomocí stejnosměrného, vysokofrekvenčního či mikrovlnného elektrického pole. Jednotlivé metody jsou popsány níže. Chemické reakce popisující vznik vrstev pomocí plazmatu neodpovídají přesně skutečnému průběhu depozice. Chemické i fyzikální procesy probíhající v plazmatu jsou komplikovanější a jejich jednoznačný popis zatím ještě není zcela formulován, srov. [28].

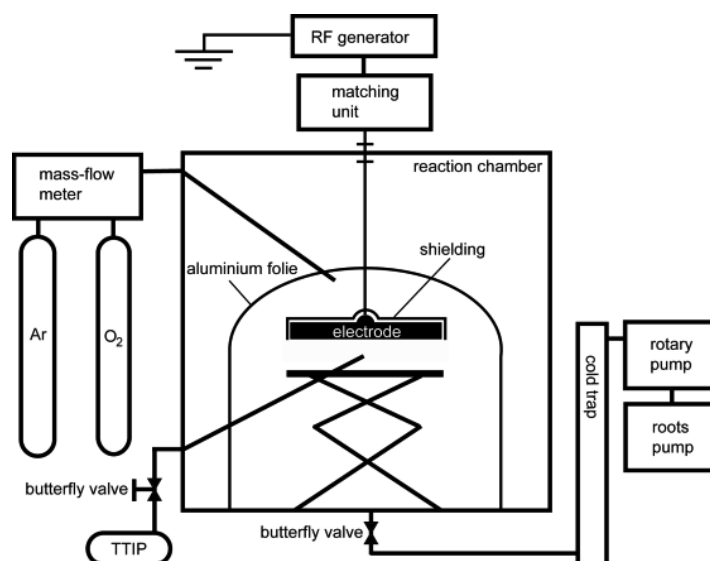
Výhodou této metody jsou především nízká teplota depozice kolem 350°C. Z tohoto důvodu lze použít substráty s nižší teplotou tání, lze vytvářet vrstvy s nižším pnutím kvůli menšímu vlivu různých koeficientů tepelné roztažnosti vrstvy a substrátu.

Další výhodou je dobrá adheze nanášené vrstvy a vysoký koeficient ulpění reaktivních částic, srov. [17].

Nevýhodou PECVD je vysoký podíl nečistot ve vytvořené vrstvě, kvůli zachycování vedlejších produktů do struktury vytvářené vrstvy, a silný bombard iontů, které během depozice dopadají na substrát, [17].

6.4.1 PECVD s využitím VF generátoru

Vysokofrekvenční (dále jen VF) generátor je zdroj VF napětí, které generuje kapacitně či induktivně vázané plazma, srov. [17]. Jedním z druhů PECVD reaktorů je nízkotlaký, planární reaktor s kapacitně vázaným VF výbojem. Aparatura pro depozici TiO_2 se skládá z následujících částí. „... z uzemněné nerezové komory, RF elektrody, čerpacího systému, přívodu plynů a měřicích zařízení. Čerpací systém tvoří rotační a Rootsova vývěva. Jejich ochrana proti chemickým produktům vytvořených během depozice je zajištěna vymrazovacím zařízením, které je chlazeno tekutým dusíkem. Tlak v aparatuře je nastavován...ventilem umístěným na výstupu komory. Průtok plynů je řízen průtokoměry...“ [28]. Vysoké napětí VF generátoru pro napájení VF elektrody má frekvenci 13,56 MHz a výkon generátoru je až 300 W. Mezi generátor a elektrodu je ještě umístěna vyrovnávací impedanční jednotka, aby nedocházelo k odražení VF napětí zpět a napájení tak bylo dostatečně efektivní. Aktivní prostor komory je omezován stíněním hliníkové fólie umístěné kolem elektrody a substrátu. Zmenšením pracovního prostoru je z důvodu koncentrace aktivních částic plazmatu, čímž dosáhneme efektivnější depozice, srov. [28].



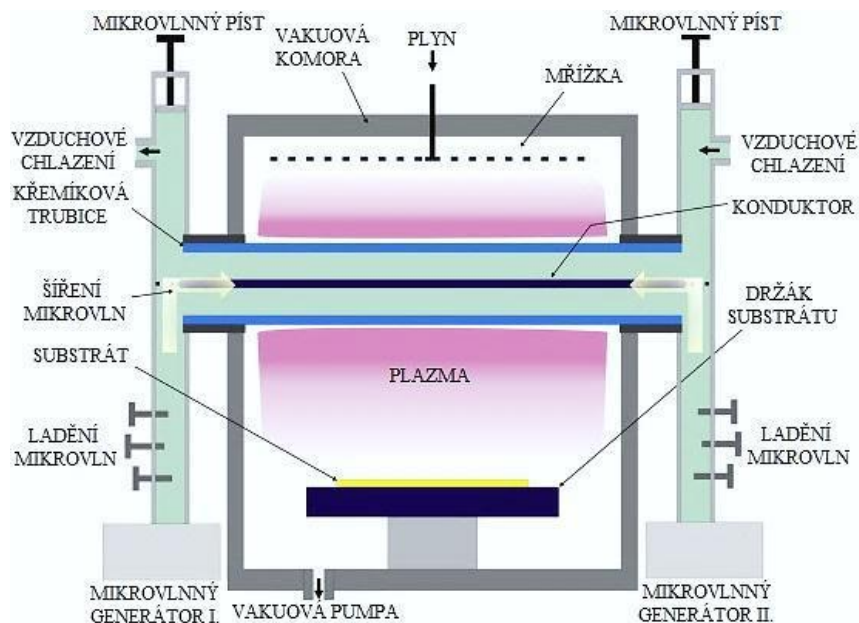
Obr. č. 43 Schéma aparatury technologie PECVD pomocí RF výboje, převzato a upraveno z [28].

Podmínky pro depozici se dají ještě zlepšit pomocí předehřevu substrátu v aparatuře. Vysokofrekvenční elektroda umožňuje odporový ohřev do 500°C a může být umístěna dvojím způsobem. Buď se elektroda nachází ve spodní části aparatury a substrát se umísťuje přímo na ni, čímž se využívá záporného předpětí elektrody k tomu, aby se vznikající radikály v plazmatu orientovaly ve směru k této elektrodě. Druhá možnost umístění elektrody je v horní části aparatury, ve které je substrát umísťován na stůl s uzemněnou elektrodou, srov. [28].

6.4.2 PECVD s využitím mikrovlnného generátoru (MWPCVD)

Principem metody MWPCVD (Micro wave plasma CVD) je technologie PECVD s generováním plazmatu mikrovlnným generátorem za teploty do 600°C mimo oblast substrátu, čímž lze nanášet tenké vrstvy i na citlivější materiály. Na substrát dopadá tok radikálů vytvořených v plazmatickém výboji, který je řízený, takže během cesty z plazmatu k substrátu nedochází k nadměrným rekombinacím vzniklých radikálů. Plazma je generováno zdrojem mikrovln a rezonátorem. Zdrojem mikrovln je magnetron s říditelným výkonem od 0 do 200 W a frekvencí 2,54 GHz. K efektivnímu předávání výkonu generátoru do aparatury slouží rezonátor. Ten je složen z laditelné

antény a jejím vhodným naladěním se nastavuje maximální amplituda mikrovln, srov. [28].



Obr. č. 44 Schéma aparatury MW depozice, převzato a upraveno z [2].

Do reaktoru je přes mřížku přiváděn reakční plyn, který průchodem přes elektrické pole buzené mikrovlnným generátorem vytváří plazma. Mikrovlnné pole je možné také vytvářet pomocí dvou generátorů vytvářejících mikrovlny, které se dále přenášejí křemíkovou trubicí do reakční komory, srov. [2].

Touto metodou lze vytvářet hladké diamantové povrchy na velkých plochách. Velikost diamantových krystalů je v rozmezí 5 až 20 nm. Předností této metody při nanášení diamantových povrchů je její použití k depozici oxidačních druhů plynu, srov. [2].

6.4.3 Plazmová polymerace

Plazmovou polymerací rozumíme vytváření tenké vrstvy na povrchu substrátu pomocí polymerace organického monomeru přítomného v plazmatu procesem PECVD. Monomery mohou být např. CH_4 , C_2H_6 , C_2F_4 nebo C_3F_6 . Polymerace může probíhat buď přímo v plazmatu, nebo je pouze plazmou iniciována. Výsledný nanosený plazmový polymer má pak kratší makromolekuly, vysoce síťované a náhodně větvené

a od klasických polymerů se liší tím, že nemá žádnou pravidelně se opakující jednotku, srov. [10].

Vlastnosti vytvořeného plazmového polymeru závisí především na parametrech plazmatu spíše než na použitém monomeru, který ani nemusí obsahovat funkční skupiny či dvojně a trojně vazby, jak je nutné u klasické polymerace bez plazmatu. Polymerace je způsobena reakcemi radikálů přítomných v plazmatu. Radikály vzniknou srážkou molekul s rychle letícími elektrony. V nízkotlakém doutnavém výboji plazmatu mají elektrony teplotu kolem 10^5 K (odpovídající energii jednotkám eV), čímž mají dostatečnou energii k disociaci jednoduchých vazeb molekul a k vytváření těchto radikálů, srov. [5].

Materiálem pro vyvážení tenkých vrstev plazmovou polymerací jsou obvykle některé organosilikonové monomery (např. hexametyldisiloxan, hexametyldisilazan) pro svou vysokou tenzi par a nezávadnost. „Na rozdíl od některých jiných látek jsou organosilikony relativně netoxické, nehořlavé, levné a dostatečně dostupné.“ [5]. Z organosilikonových monomerů lze vytvořit kromě organických též anorganické vrstvy jako např. SiO_2 nebo Si_3N_4 , srov. [5].

6.5 Plasma Impulse CVD (PICVD)

Touto metdou lze nanášet tenké vrstvy na substrát z plastů, jako např. PE, PC, PP a HDPE, nebo ze sklovitých povrchů z SiO_2 nebo TiO_2 , srov. [5].

6.6 Lavinovitý výboj (CACVD)

Depozice využívající lavinovitý plazmový výboj, nazývaná CACVD (Cascade Arc Plasma-assisted CVD), je metoda využívající vlastnosti lineárního plazmatického výboje. Pracovní tlak je v širokém rozpětí od 13 Pa až po atmosférický tlak, čímž má tato metoda výhodu oproti jiným. Homogenní plazmové pole je vytvářeno ve válcovém reaktoru chlazeném vodou. Substráty jsou rozmístěny po vnitřním obvodu komory reaktoru. Po celé délce je výboj plazmatu řízen a tvarován magnetickým polem. Toto uspořádání je výhodné pro vytvářené vrstvy na povrchu substrátu, protože jsou chráněny před přímým dopadem paprsku plazmy, srov. [2].



Obr. č. 45 Průřez CACVD reaktoru, převzato a upraveno z [2].

Metoda je užívána pro nanášení diamantových povrchů. Přesná kontrola teploty je rozhodující pro výslednou depozici diamantového povlaku, srov. [2].

6.7 Výhody a nevýhody

Výhodami CVD metod jsou dobrá adheze, vysoká odolnost vůči opotřebení, vysoká teplotní stabilita, komerční dostupnost, nanášení tenkých vrstev na těžko přístupná místa tvarově složitých substrátů (dutiny, drážky), vytváření složitých vrstev.

Mezi **nevýhody** patří energetická náročnost, vysoká teplota během nanášení, dlouhá doba nanášení (kolem 10 hodin), zaoblování hran z důvodu velké tloušťky deponované vrstvy, z ekologického hlediska používání nebezpečných a toxických plynů, větší pnutí ve výsledné vrstvě způsobené různou tepelnou roztažností, srov. [19].

7 Závěr

Vzhledem k šíři celého tématu depozice vrstev pomocí nízkoteplotního plazmatu je třeba zmínit, že v této práci zmiňujeme pouze vybrané nanášecí technologie. Vzhledem k neustálému vývoji povrchového inženýrství již existuje mnoho různých depozičních metod i jejich nejrůznějších modifikací. Cílem této práce byl celkový přehled nanášecích technologií využívajících plazmatu a podrobný popis vybraných metod.

Od devadesátých let minulého století se neustále rozšiřuje trh s tenkovrstvými výrobky a jejich využití snad ve všech průmyslových oblastech díky jejich unikátním vlastnostem a široké aplikaci. Již nyní můžeme sledovat vývoj mikroelektroniky, výpočetní techniky (moderní mikroprocesory), biomedicíny (lékařské stenty), zobrazovací techniky (dotykové, průhledné, ohebné displeje odolávající různým ztíženým podmínkám, samočisticí povrchy skel či zrcadel), telekomunikace či letecké dopravy, strojírenství (odolnost namáhaných součástí, kvalita materiálu upraveného pro požadované vlastnosti jako např. tvrdost, odolnost vůči vysokým teplotám nebo korozi). Tenkovrstvé technologie přispívají také k efektivnějšímu využívání energie a ke snižování množství odpadů, čímž naznačuje cestu k řešení ekologických problémů.

Současná úroveň tenkovrstvých technologií přispívá k řešení dříve neřešitelných technických problémů a neustálý vývoj nanášecích procesů nachází stále širší využití. V budoucnosti můžeme nadále nahrazovat staré materiály moderními, které jsou upravené moderními technologiemi ke zlepšení jejich funkce, či vytvářet nové speciálně upravené povrchy a nanostrukturní vrstvy se stále přesnějšími parametry k dosažení speciálních vlastností nejrůznějších materiálů.

8 Použitá literatura

- [1] MARTIN, Edited by Peter M. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. 3rd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2009, 861 s. ISBN 978-081-5520-313.
- [2] BITTNER, J. *Metody povlakování řezných nástrojů*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Anton Humár.
- [3] I. Langmuir, "Oscillations in ionized gases," Proc. Nat. Acad. Sci. U.S 14, p. 628, 1928.
- [4] BARTOŠ, Petr. *Nízkoteplotní plazma a jeho využití v oblasti technologií povrchových úprav materiálů: Low-temperature plasma and its utilization in surface engineering of materials*. V Praze: České vysoké učení technické, 2012, 28 s. ISBN 978-80-01-05165-8.
- [5] PEKAŘ, Václav. *Plazmochemická depozice organosilikonových tenkých vrstev*. Brno, 2008. 30 l. Diplomová práce. Masarykova univerzita.
- [6] <http://electric-cosmos.org/sun.htm>, staženo dne 21.5.2013.
- [7] Masashi Matsunaga et al.: *Polymer Degradation and Stability* **70** (3), 2000, pp. 325-332.
- [8] Baile Zhang et al.: *Journal of Electrostatics* 63 (6-10), 2005, pp. 657-663.
- [9] N. Kashaev et al.: *Surface and Coatings Technology* **200** (1-4), 2005, pp. 502-506.
- [10] HUDEČEK, Ondřej a Tomáš SEDLÁČEK. *Povrchové úpravy plastových výrobků plazmou*. Zlín, 2011.
- [11] PODANÝ, P. a KRÍŽ, A. *Předdepoziční procesy při výrobě tenkých vrstev*. http://www.ateam.zcu.cz/podany_metal06.pdf, staženo dne: 2. 6. 2013.
- [12] PODANÝ, P. *Tenké vrstvy*. http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf, staženo dne: 13. 5. 2013.

- [13] <http://www.hauzertechnocoating.com/klanten/hauzer/media/afbeeldingen/explained/PVD-arc1.jpg>, staženo dne: 15. 5. 2013.
- [14] <http://www.hauzertechnocoating.com/klanten/hauzer/media/afbeeldingen/explained/PVD-sputtering1.jpg>, staženo dne: 15. 5. 2013.
- [15] http://ns.kopt.co.jp/English/ca_jou-gi/joutyaku.html, staženo dne: 16. 5. 2013.
- [16] *Plazma – 4 .skupenství látky*. http://www.kfy.zcu.cz/dokumenty/AFY/AFY_v2.pdf, staženo dne: 10. 6. 2013.
- [17] VYSLOUŽIL, F. *Fyzikální metody nanášení tenkých vrstev*. http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/03_Fyzikalni_20_metody_nanaseni_tenkych_vrstev.pdf, 15. 6. 2013.
- [18] VYLOUŽIL, F. *Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory*. http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05_Technologie_CVD_%20PVD_PECVD_MOVPE_MBE.pdf, 19. 6. 2013.
- [19] *Tenké vrstvy*. http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf, staženo dne: 18. 5. 2013.
- [20] V. Pekař. *Plazmochemická depozice organosilikonových tenkých vrstev*. Brno, 2008. Bakalářská práce na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity.
- [21] Magnetron. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2013-05-19]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Magnetron>.
- [22] http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Resonant_Cavity_Magnetron_Diagram_CS.PNG, staženo dne 19. 5. 2013.
- [23] MICHALČÍK, Zdeněk a kol. Nové titanoxidové filmy orientovaného růstu a jejich fotokatalytická aktivita. In: *Krýsa, J., Klusoň, P. (Eds.): 4. Seminář výzkumného centra NANOPIN - Nanomateriály a fotokatalýza*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2010, s. 29-32.
- [24] <http://nanolithography.spiedigitallibrary.org/data/Journals/MOEMS/22248/003503jmm1.jpeg>, staženo dne: 12. 6. 2013.

- [25] <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2012/689154.fig.001.jpg>, staženo dne 14. 6. 2013.
- [26] <http://www.turkevych.name/images/glad2.jpg>, staženo dne: 14. 6. 2013.
- [27] *Tenké vrstvy*. <http://www.fbmi.cvut.cz/files/predmety/2405/public/FIN2a,%20PVD,CVD-rozdily,%20vyhody.pdf>, staženo dne: 22. 5. 2013.
- [28] *Vytváření tenkých speciálních vrstev metodou plazmochemické depozice z plynné fáze*. http://www.vscht.cz/kat/download/lab2_vytvoreni_tenkyh_specialnich_vrstev.pdf, staženo dne: 17. 6. 2013.