

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

NAPRAŠOVÁNÍ NITRIDOVÝCH VRSTEV PRO BIOELEKTRONICKÉ APLIKACE POMOCÍ KAUFMANOVA IONTOVÉHO ZDROJE

SPUTTERING OF NITRIDE LAYERS USING KAUFMAN ION-BEAM SOURCE FOR BIOELECTRONICS APPLICATIONS **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE** BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

Jaromír Jarušek

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE

Ing. Imrich Gablech, Ph.D.

SUPERVISOR

BRNO 2022



Bakalářská práce

bakalářský studijní program Mikroelektronika a technologie

Ústav mikroelektroniky

Student: Jaromír Jarušek Ročník: 3 *ID*: 220876 *Akademický rok*: 2021/22

NÁZEV TÉMATU:

Naprašování nitridových vrstev pro bioelektronické aplikace pomocí Kaufmanova iontového zdroje

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Student se seznámí s problematikou depozice nitridových vrstev pomocí CVD a PVD metod. Dále se student se zaměří na depozice TiN pomocí metody reaktivního naprašování, které bude realizováno pomocí Kaufmanových iontových zdrojů. Hlavním cílem bude optimalizovat depozici těchto vrstev při nízkých teplotách, aby je bylo možné používat pro bioelektronická zařízení na flexibilních substrátech. Vyrobené vrstvy student otestuje pomocí různých materiálových analýz a také provede výrobu vybraných struktur pomocí standardních litografických a leptacích metod.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 7.2.2022

Vedoucí práce: Ing. Imrich Gablech, Ph.D.

Termín odevzdání: 2.6.2022

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D. předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně / Technická 3058/10 / 616 00 / Brno

Abstrakt

Tato práce se věnuje nitridovým vrstvám, jejich aplikacím v biomedicíně a depozicí chemickými metodami depozice z plynné fáze a fyzikálními metodami depozici z plynné fáze. Zaměřuje se především na přípravu tenkých vrstev nitridu titanitého reaktivním naprašováním s využitím dvou Kaufmanových zdrojů iontů. Vrstvy byly deponovány na křemíkové wafery a podložní mikroskopická sklíčka. Nadeponované vrstvy nitridu titanitého jsou charakterizovány rentgenovou difrakční analýzou, čtyřbodovou metodou měření vrstvového odporu a měřením křivosti pro zbytkové pnutí.

Klíčová slova

Nitrid titanitý, tenké vrstvy, průhledné vodivé vrstvy, Kaufmanův iontový zdroj, reaktivní naprašování, charakterizace, optická transmise, vrstvový odpor.

Abstract

In this work, nitride layers, their applications in bioelectronics, and methods of chemical vapour deposition and physical vapour deposition are presented. The focus of this work is the preparation of titanium nitride thin films by reactive sputtering using Kaufman ionbeam sources. Thin films were deposited on silicon wafers and microslides. Deposited titanium nitride thin films are characterized by X-ray diffraction, four-point probe sheet resistance measurement and profilometry to determine residual stress.

Keywords

Titanium nitride, thin films, transparent conductive films, Kaufman ion-beam source, reactive sputtering, characterization, optical transmission, sheet resistance.

Bibliografická citace

JARUŠEK, Jaromír. *Naprašování nitridových vrstev pro bioelektronické aplikace pomocí Kaufmanova iontového zdroje*. Brno, 2022. Dostupné také z: <u>https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/142495</u>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky. Vedoucí práce Imrich Gablech.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	Jaromír Jarušek
VUT ID studenta:	220 876
Typ práce:	Bakalářská práce
Akademický rok:	2021/22
Téma závěrečné práce:	Naprašování nitridových vrstev pro bioelektronické aplikace pomocí Kaufmanova iontového zdroje

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 2. června 2022

podpis autora

Poděkování

Děkuji Ing. Imrichu Gablechovi, Ph.D. za velkou podporu a odborné vedení mé práce, zvláště pak za pomoc při experimentech a práci v čistých prostorech. Dále děkuji Ing. Janu Brodskému za pomoc při charakterizaci vzorků. Poděkování patří také zaměstnancům výzkumného centra CEITEC Nano za školení na zařízeních v laboratořích.

V Brně dne: 2. června 2022

podpis autora



Středoevropský technologický institut BRNO | ČESKÁ REPUBLIKA



Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.





EVROPSKÁ UNIE EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



Obsah

SI	EZNAM SY	YMBOLŮ A ZKRATEK	10
SI	EZNAM O	BRÁZKŮ	12
SI	EZNAM T.	ABULEK	14
Ú	VOD		15
1.	NITRI	DY	16
	11 Obe	CNÉ VI ASTNOSTI VYBRANÝCH NITRIDŮ	16
	1.1.1	Nitrid křemičitý	16
	1.1.2	Nitrid hlinitý.	17
	1.1.3	Nitrid titanitý	19
	1.2 NITE	RIDOVÉ VRSTVY PRO BIOELEKTRONICKÁ POUŽITÍ	20
2.	мето	DY DEPOZICE NITRIDOVÝCH VRSTEV	23
	2.1 Сне	MICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE (CVD)	23
	2.1.1	Nízkotlaká chemická depozice z plynné fáze (LPCVD)	23
	2.1.2	Chemická depozice z plynné fáze za použití organokovových sloučenin (MOCVD)	24
	2.1.3	Plazmou asistovaná chemická depozice z plynné fáze (PECVD)	25
	2.1.4	Depozice atomárních vrstev (ALD)	26
	2.2 Fyzi	IKÁLNÍ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE (PVD)	27
	2.2.1	Napařování	27
	2.2.2	Pulzní laserová depozice (PLD)	28
	2.2.3	Magnetronové naprašování	29
	2.2.4	Depozice asistovaná iontovým svazkem (IBAD)	30
	2.3 Zdr	OJE IONTŮ	31
	2.3.1	Magnetronový zdroj iontů	31
	2.3.2	Penningův zdroj iontů	32
	2.3.3	Freemanův zdroj iontů	32
	2.3.4	Kaufmanův zdroj iontů se žhaveným filamentem	33
	2.3.5	Kaufmanův zdroj iontů s indukčně vázanou plazmou	34
	2.4 NAP	RAŠOVÁNÍ POMOCÍ K AUFMANOVA ZDROJE IONTŮ	35
	2.4.1	Charakteristika naprašovacího systému	35
3.	МЕТО	DY CHARAKTERIZACE	37
	3.1 Pro	FILOMETRIE	37
	3.1.1	Kontaktní profilometrie	37
	3.1.2	Optická profilometrie	37
	3.1.3	Stoneyho rovnice	38
	3.2 Ren	TGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD)	39
	3.3 Čty	ŘBODOVÁ METODA MĚŘENÍ VRSTVOVÉHO ODPORU	40
	3.4 Opt	ICKÁ SPEKTROMETRIE	41
4.	PRAK	TICKÁ ČÁST	43
	4.1 DEP	OZICE VRSTEV NA KŘEMÍKOVÝ WAFER	44
	4.1.1	Depozice vrstev pro stanovení depozičních rychlostí	44
	4.1.2	Depozice vrstev o tloušťce 200 nm pro charakterizaci	46

	4.1.4	Diskuse stanovení tloušťky vrstev	52
	4.2 Def	POZICE PRŮHLEDNÝCH ULTRATENKÝCH VODIVÝCH VRSTEV NA SKLO	52
	4.2.1	Depozice ultratenkých vrstev bez přidaného zahřívání	53
	4.2.2	Depozice ultratenkých vrstev při teplotách (150 – 300) °C	56
	4.3 Výi	ROBA ZAVĚŠENÝCH STRUKTUR NA KŘEMÍKU PRO OVĚŘENÍ ZBYTKOVÉHO PNUTÍ	58
5.	ZÁVĚ	R	62
Lľ	ГERATU	RA	63

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

zkratka	Anglický název	Český název
ALD	Atomic Layer Deposition	Depozice atomárních vrstev
BOE	Buffered oxide etch	Pufrovaný leptací roztok oxidu
		křemičitého
CCD	Charge-coupled device	Nábojově vázaný prvek
CMOS	Complementary Metal Oxide	Komplementární struktury
	Semiconductor	kov-oxid-polovodič
CVD	Chemical Vapour Deposition	Chemická depozice z plynné
		fáze
DEAA	Diethylaluminium Azide	Diethylhliníkazid
DMSO	Dimethyl sulfoxide	Dimethylsulfoxid
EUV	Extreme Ultraviolet	Extrémní ultrafialové záření
HMDS	Hexamethyldisilazane	Hexamethyldisilazan
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition	Depozice asistovaná iontovým
		svazkem
ISFET	Ion Selective Field Effect Transistor	Iontově selektivní tranzistor
		řízený elektrickým polem
ΙΤΟ	Indium tin oxide	Oxid inditý dopovaný cínem
LED	Light Emitting Diode	Světelná dioda
LPCVD	Low Pressure CVD	Nízkotlaká CVD
LVDT	Linear variable differential	Lineární transformátorový
	transformer	diferenční snímač
MEMS	Microelectromechanical systems	Mikroelektromechanické
		systémy
MOCVD	Metal Organic CVD	CVD za použití
		organokovových sloučenin
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field	Tranzistor řízený polem
	Effect Transistor	s oxidem izolovaným hradlem
PDMS	Polydimethylsiloxane	Polydimethylsiloxan
PECVD	Plasma Enhanced CVD	Plazmou asistovaná CVD
PEN	Polyethylene naphatalate	Polyethylennaftalát
PLD	Pulsed Laser Deposition	Pulzní laserová depozice
PSI	Phase Shifting Interferometry	Interferometrie s řízenou
		změnou fáze
PVD	Physical Vapour Deposition	Fyzikální depozice z plynné
		Iaze

QCM	Quartz crystal microbalance	Křemenná mikrovážka
RFICP	Radio Frequency Inductively	Vysokofrekvenční induktivně
	Coupled Plasma	vázaná plazma
RIE	Reactive ion etching	Reaktivní iontové leptání
SAW	Surface Acoustic Wave	Povrchová akustická vlna
TEMAT	Tetrakis(ethylmethylamido)titanium	
ТМА	Trimethylaluminium	Trimethylhliník
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Rentgenová fotoelektronová
		spektroskopie
XRS	X-Ray Spectrometry	Rentgenová spektrometrie

Symboly:

Symbol	Název veličiny	Jednotky
<i>d</i> ₃₃	Piezoelektrický koeficient	$\mathbf{C} \cdot \mathbf{N}^{-1}$
Es	Youngův modul pružnosti	Pa
hs	Tloušťka substrátu	m
p	Pyroelektrický koeficient	$C \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
R	Poloměr křivosti	m
$R\square$	Vrstvový odpor	$\Omega \cdot \Box^{-1}$
R_0	Počáteční poloměr křivosti	m
<i>s</i> ₁₁	[11] prvek tenzoru poddajnosti	Pa ⁻¹
<i>s</i> ₁₂	[12] prvek tenzoru poddajnosti	Pa ⁻¹
tf	Tloušťka tenké vrstvy	m
$v_{\rm s}$	Poissonova konstanta	[-]
ρ	Elektrická rezistivita	Ω·m
$\sigma_{\rm f}$	Pnutí tenké vrstvy	Pa

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Meziobratlový bederní implantát vyrobený z SiN keramiky (převzato z [17])	17
1.2	Výrobky z AlN keramiky pro výkonové aplikace (převzato z [29])	18
1.3	Úplná kolenní náhrada s povrchovou úpravou z TiN (převzato z [34])	19
1.4	Pole fotodiod jako protéza sítnice využívající SiO2 jako pasivační vrstvu (převzato z [38])	21
1.5	Postupná degradace pasivační vrstvy z SiO ₂ a následná degradace křemíkového čipu.	
	Mikroelektroda z TiN je bez viditelného poškození (převzato z [38])	21
1.6	Polyretina, širokoúhlá protéza sítnice s vysokou hustotou fotovoltaických pixelů (převzato z [39	1)22
1.7	Princip GenFET. Ke změně potenciálu na snímací membráně dochází hybridizací částí	
	jednovlaknové deoxyribonukleové kyseliny. (podle předlohy [44])	22
2.1	Diagram CVD systému pro depozici bórem dopované tenké vrstvy AlN (podle předlohy [49])	23
2.2	Diagram systému LPCVD s reaktorem s odporově vyhřívanou stěnou (převzato z [57])	24
2.3	Planetární typ horizontálního reaktoru MOCVD (podle předlohy [63])	25
2.4	PECVD systém pro jeden wafer (převzato z [68])	26
2.5	PEALD systém Oxford Instruments FlexAL (převzato z [73])	27
2.6	Napařovací systém s ohřevem elektronovým svazkem.	28
2.7	Systém pro pulzní laserovou depozici ve vakuu nebo s atmosférou (převzato z [83])	29
2.8	Diagram stejnosměrného magnetronového naprašování (podle předlohy [92], upraveno)	30
2.9	Diagram magnetronového zdroje iontů	31
2.10	Diagram Penningova zdroje iontů	32
2.11	Diagram Freemanova zdroje iontů	33
2.12	Diagram Kaufmanova zdroje iontů se stejnosměrným výbojem	34
2.13	Diagram Kaufmanova iontového zdroje s indukčně vázanou plazmou	35
2.14	Diagram naprašovacího systému s dvěma Kaufmanovými zdroji iontů	36
3.1	Geometrie difraktometru Bragg-Brentano	40
3.2	Znázornění čtyřbodové metody měření vrstvového odporu	41
3.3	Princip optického spektrometru využívající monochromátor a jeden detektor světla (podle předl	ohy
	[128])	41
3.4	Konstrukce optického spektrometru Ocean FX (převzato z [130])	42
4.1	Ukázka špatně vyleptaného vzorku s využitím RIE a leptacího plynu Cl ₂ a dobře vyleptaného	
	vzorku s se směsí plynů Cl ₂ a BCl ₃ v poměru 1:5	46
4.2	Výsledky rentgenové difrakční analýzy druhé série vzorků	48
4.3	Držák substrátů, zadeponovaný nitridem titanitým, s dvojicí 1" waferů	49
4.4	Ukázka změřených profilů dvou waferů. Na poloze 2,66 mm je patrná soustavná výchylka	
	způsobená profilometrem.	50
4.5	Závislost zbytkového pnutí vrstev TiN na energii primárního svazku	51
4.6	Závislost rezistivity TiN na energii primárního svazku	52
4.7	Výsledky rentgenové difrakční analýzy ultratenkých vrstev nitridu titanitého nadeponovaných n	a
	mikroskopická sklíčka	54
4.8	Optická transmise ultratenkých vrstev TiN nadeponovaných na mikroskopická sklíčka	54
4.9	Vztah mezi průměrnou optickou transmisí a transmisí pro vlnové délky 638 nm a 660 nm	
	a tloušťkou připravených vrstev	55
4.10	Vztah mezi vrstvovým odporem a tloušťkou připravených ultratenkých vrstev	55
4.11	Vztah mezi vrstvovým odporem a průměrnou transmisí připravených ultratenkých vrstev	56
4.12	Optická transmise ultratenkých vrstev TiN nadeponovaných při teplotách (150 – 300) °C	57
4.13	Srovnání transmise vrstev o tloušť ce 20 nm deponovaných při teplotách 100 °C a 300 °C a vrstv	уo
	tloušťce 15 nm deponované při teplotě 100 °C.	57

4.14	Vliv teploty při depozici na průměrnou transmisi a transmisi vlnových délek 638 nm a 660 nm	
	vrstvy o tloušťce 20 nm	58
4.15	Vliv teploty substrátu při depozici na vrstvový odpor TiN vrstvy o tloušťce 20 nm	58
4.16	Motiv výrobních masek pro výrobu testovacích struktur	59
4.17	Detail buňky motivu výrobních masek pro výrobu testovacích struktur	59
4.18	Vyrobené zavěšené struktury	60
4.19	Detail vyrobeného Guckelova prstence se středním poloměrem 250 µm	60
4.20	Detail vyrobených lamelových mikrojazýčků	61

SEZNAM TABULEK

4.1	Hodnoty vybraných procesních parametrů primárního zdroje iontů	43
4.2	Hodnoty vybraných procesních parametrů sekundárního zdroje iontů při depozici	43
4.3	Tabulka procesních parametrů pro napětí primárního iontového svazku v rozsahu 400 V až	
	1200 V s krokem 200 V	44
4.4	Tabulka parametrů využitých křemíkových waferů	44
4.5	Tabulka depoziční časů pro přípravu první série vzorků	45
4.6	Tabulka tlouštěk a depozičních rychlostí při přípravě první série vzorků	46
4.7	Tabulka depoziční časů pro přípravu druhé série vzorků	47
4.8	Tabulka tlouštěk a depozičních rychlostí při přípravě druhé série vzorků	47
4.9	Tabulka vrstvového odporu druhé série vzorků	48
4.10	Tabulka poloměrů křivosti waferů s nadeponovanými vrstvami	50
4.11	Tabulka třetí série vzorků	50
4.12	Tabulka zbytkových pnutí nadeponovaných vrstev	51
4.13	Tabulka vrstvového odporu a rezistivity třetí série vzorků	51
4.14	Tabulka vrstvového odporu připravených ultratenkých vrstev TiN	54
4.15	Tabulka vrstvového odporu vrstev TiN o tloušť ce 20 nm deponovaných při teplotách	
	(150 – 300) °C	57

Úvod

Nitridy jsou potenciálně významnými materiály pro bioelektronická použití. Nitrid titanitý je vodivý a zároveň chemicky i elektrochemicky odolný, což jej činí perspektivním materiálem pro elektrické kontakty v bioelektronice. Ve srovnání s jinými vodivými biokompatibilními materiály může být vhodný i pro průhledné vodivé vrstvy jako alternativa známého průhledného vodivého materiálu cínem dopovaného oxidu inditého (ITO).

Bioelektronické aplikace však kladou zvláštní požadavky na používané materiály. Jde zejména o mechanické vlastnosti, protože bioelektronická zařízení jsou v kontaktu s měkkými tkáněmi, a proto je využíváno flexibilních substrátů. Aby bylo možné spolehlivě využít tenké vrstvy pro flexibilní substráty, je nutné se zabývat parametry jako je zbytkové pnutí, které lze ovlivňovat výrobními parametry.

Pro výrobu zmíněných nitridů je možné využít řadu metod. První z nich jsou metody chemické depozice z plynné fáze (CVD). Tyto metody využívají prekurzorů, které spolu reagují při dodání energie. Podle zdroje dodávané energie a využívaných prekurzorů je CVD rozdělena do několika typů. Pro výrobu nitridů jde o nízkotlakou CVD, plazmou asistovanou CVD, dále také CVD za použití organokovových sloučeni a depozici atomárních vrstev. Další skupinou jsou metody fyzikální depozice z plynné fáze (PVD). Zde patří napařování, pulzní laserová depozice a metody naprašování.

Pro tuto práci je stěžejní metoda iontového naprašování asistovaného iontovým zdrojem, s využitím dvou Kaufmanových zdrojů iontů. Tato metoda umožňuje depozici tenkých vrstev nitridu titanitého s dobrou stechiometrií i při nízkých teplotách do 100 °C, což ji činí vhodnou pro depozici vrstev na flexibilní substráty. Mezi další výhody tohoto procesu patří možnost nezávislého nastavování procesních parametrů. Nicméně řízení zbytkového pnutí jednotlivých materiálů je složitější a představuje výzvu pro další výzkum.

1. NITRIDY

Nitridy jsou skupinou binárních chemických sloučenin tvořených dusíkovým iontem N³⁻ a prvkem s nižší elektronegativitou. Jde o zejména o kovy a polokovy křemík, bór a galium. Využívají se kvůli velmi rozmanitým vlastnostem jako je tvrdost, tepelná vodivost a z hlediska elektrické vodivosti zahrnují izolanty, polovodiče i vodiče. [1]

Lze zmínit celou řadu významných nitridů. Nitrid galitý (GaN) je významný zvláště pro výrobu modrých světelných diod (LED), avšak díky vynikajícím termomechanickým vlastnostem představuje také vhodný materiál pro výrobu výkonových unipolárních tranzistorů, které navíc vykazují i některé lepší vlastnosti ve srovnání s křemíkovými tranzistory řízenými polem s oxidem izolovaným hradlem (MOSFET). [2] [3]

Nitrid berylnatý (Be₃N₂) byl navrhnut díky lepším mechanickým vlastnostem a podobnému absorpčnímu koeficientu jako má beryllium pro záření s energií v rozmezí 40 eV až 400 eV jako vhodná náhrada čistého beryllia pro aplikace s extrémním ultrafialovým zářením (EUV) a rentgenovou spektrometrii (XRS). [4]

Nitrid zirkonitý (ZrN) má vynikající odolnost proti oděru a chemickou stabilitu a je možné vytvářet flexibilní ZrN povlaky, které při vysoké hodnotě poměru tvrdosti a Youngova modulu pružnosti a vysoké hodnotě elastického zotavení mají zvýšenou odolnost proti lámání, což nabízí využití v biomedicínských aplikacích. [5] [6] [7]

Dále lze ještě zmínit například nitrid boritý (BN), který byl v hexagonální formě použit pro senzory plynů jako je amoniak nebo výpary etanolu, a nitrid germaničitý (Ge₃N₄), jehož vrstvy lze na rozdíl od oxidu germaničitého, který je rozpustný ve vodě a rozkládá se při teplotách okolo 420 °C, použít jako pasivační pro germaniové součástky. [8] [9]

Stěžejními pro tuto práci jsou nitrid hlinitý (AlN), nitrid křemičitý (Si₃N₄) a nitrid titanitý (TiN) a bude se jim dále práce věnovat.

1.1 Obecné vlastnosti vybraných nitridů

1.1.1 Nitrid křemičitý

Nitrid křemičitý (Si₃N₄) je elektrický izolant s měrnou rezistivitou 10^{14} až 10^{15} Ω cm stanovenou pro teplotu 323 K. Šířka optického zakázaného pásu je pro objemový materiál přibližně 5 eV, v závislosti na metodách depozice tenkých vrstev však může být v rozmezí 4,55 eV, při reaktivním naprašování, až 5,30 eV při plazmou asistované chemické depozici z plynné fáze (PECVD). S šířkou optického zakázaného pásu souvisí vysoká průhlednost. Ta je pro vlnové délky v rozmezí 300 nm až 1200 nm přibližně 92 %, i proto je vynikajícím materiálem pro pasivační vrstvy solárních panelů. [10] [11] [12]

Významné jsou také tepelné vlastnosti. Měrná tepelná vodivost může teoreticky dosahovat až 200 Wm⁻¹K⁻¹. Prakticky bylo u sintrovaných substrátů Si₃N₄ s příměsemi oxidu hořečnatého a oxidu yttritého dosaženo měrné tepelné vodivosti 85-90 Wm⁻¹K⁻¹ při

teplotě 323 K. Součinitel tepelné roztažnosti tenkých vrstev SiN připravených PECVD byl stanoven na 3.27 · 10⁻⁶ K⁻¹. Společně velkou teplotní odolností jde o vhodný materiál například pro použití v leteckém průmyslu pro kuličková ložiska nebo i lopatky turbín. [10] [13] [14] [15]

Nitrid křemíku vykazuje při teplotě 30 °C dobrou chemickou odolnost proti kyselinám i zásadám a vliv vodných roztoků NaCl a CaCl je zanedbatelný. To společně s biokompatibilitou, mechanickými a tepelnými vlastnosti umožňuje využití pro implantáty. Jde zejména o ortopedické a zubní implantáty nebo také páteřní implantáty. [15] [16]



Obrázek 1.1 Meziobratlový bederní implantát vyrobený z SiN keramiky (převzato z [17]).

1.1.2 Nitrid hlinitý

Nitrid hlinitý je dielektrický materiál s šířkou zakázaného pásu ≈ 6 eV, nejčastěji uváděnou hodnotou je 6,2 eV. Rezistivita připravených tenkých vrstev je výrazně závislá na stechiometrii. Vrstvy s větším obsahem hliníku mají rezistivitu řádově 10⁶ Ωcm, rezistivita stechiometrické vrstvy však byla stanovena na $6 \cdot 10^{13}$ Ωcm. Relativní permitivita polykrystalického sintrovaného AlN je přibližně 9,2 a ztrátový činitel tg δ 2,1 · 10⁻³. Pro stechiometrický AlN jsou dielektrické vlastnosti na frekvenčním rozsahu 500 Hz až 10 MHz frekvenčně nezávislé. Nečistoty, nejčastěji železa, však způsobují tmavé zbarvení a mnohonásobné zvýšení dielektrických ztát, které jsou už při 500 Hz sedminásobné ve srovnání s čistým materiálem. Sintrovací aditiva jako oxid yttritý nebo oxid erbitý však na teplotní nebo frekvenční závislost relativní permitivity nebo ztrátového činitele tg δ nemají vliv. [18] [19] [20]

Tenké stechiometrické vrstvy AlN jsou průhledné, transmitance pro vlnové délky nad 330 nm je přes 70 %, s maximem přibližně 95 % okolo 600 nm. Vrstvy s větším obsahem hliníku jsou šedé, pro poměr Al:N = 2,5 je maximální transmitance pouze okolo 40 %. [18]

Pro mnohé aplikace AlN je nejvýznamnější tepelná vodivost a koeficient teplotní roztažnosti. Koeficient teplotní roztažnosti je $4,3\cdot10^{-6}$ až $4,6\cdot10^{-6}$ K⁻¹, což je, ve srovnání s mnohými materiály, blízká hodnota teplotní roztažnosti křemíku $3,5\cdot10^{-6}$ až $4\cdot10^{-6}$ °K⁻¹. Hodnota tepelné vodivosti je pro polykrystalické AlN keramiky velmi závislá na čistotě

výchozích materiálů a parametrech procesu sintrování. Ačkoliv teoretická maximální hodnota teplotní vodivosti monokrystalu AlN je 319 Wm⁻¹K⁻¹, keramické AlN materiály mohou dosahovat hodnot ve velkém rozsahu 17 Wm⁻¹K⁻¹ až 285 Wm⁻¹K⁻¹. K dosažení vysokých hodnot tepelné vodivosti AlN keramiky je nezbytné přidávat sintrovací aditiva viz výše, které pomáhají zhuštění sintrovaných materiálů a sami zvyšují tepelnou vodivost. Zmíněných tepelných vlastnosti lze využít pro výkonové aplikace jako náhradu Al₂O3 a BeO, v mikroelektronice pro substráty pro integrované obvody nebo také jako pasivační vrstvy v polovodičové součástkách. [18] [20] [21] [22]

Pro využití v mikroelektromechanických systémech (MEMS) jsou zvláště významné piezoelektrické, pyroelektrické vlastnosti, a také akustické vlastnosti. Piezoelektrické vlastnosti jsou nejčastěji charakterizovány piezoelektrickými koeficienty, zvláště koeficientem d_{33} , který vyjadřuje množství náboje na ploše vzhledem k působící síle, která je na plochu kolmá a působí rovnoběžně s osou polarizace. Osa polarizace je dána orientací krystalové mřížky. Hodnota d_{33} je přibližně 5 pm·V⁻¹ resp. pC·N⁻¹. Hodnota pyroelektrického koeficientu p je 6-8 μ C·m⁻²·K⁻¹. Výhodou je, že vykazuje piezoelektrické vlastnosti i při vysokých teplotách až k 1150 °C a ve srovnání s oxidem zinečnatým (ZnO) je kompatibilní s technologií "complementary metal-oxide semiconductor" (CMOS). To umožňuje použití pro vysokoteplotní piezoelektrické senzory nebo pyroelektrické detektory s velkým rozsahem. Vyjma stechiometrického AlN jsou také využívány modifikace dopované skandiem Al_{1-x}Sc_xN, které mají v závislosti na koncentraci skandia vyšší hodnoty d_{33} a p. Mezi další využití například patří "energy harvestery" a akustické rezonátory. [23] [24] [25] [26] [27] [28]



Obrázek 1.2 Výrobky z AlN keramiky pro výkonové aplikace (převzato z [29])

1.1.3 Nitrid titanitý

Nitrid titanitý je vodivý materiál, jehož koncentrace volných elektronů byla stanovena na $2,88 \cdot 10^{22}$ cm⁻³. To je dáno chemickou vazbou, která vzniká tak, že všech pět valenčních elektronů dusíku se účastní vzniku kovalentní vazby, u titanu se však kovalentní vazby účastní pouze tři ze čtyř valenčních elektronů. Lze tak vytvářet vodivé vrstvy s malou rezistivitou, řádově stovky až desítky $\mu\Omega$ ·cm. Byly prakticky realizovány i vrstvy s rezistivitou 10-15 $\mu\Omega$ ·cm, což jsou hodnoty blízké rezistivitě objemového materiálu. Hodnoty rezistivity a její chování při změně teploty jsou u tenkých vrstev vyrobených naprašováním závislé na koncentraci N₂. Vrstvy vyrobené magnetronovým naprašováním při malých koncentracích N₂ okolo 0,5 % vykazují menší elektrickou rezistivitu a její hodnota, podobně jako u kovů, se zvyšující se teplotou vzrůstá. Naopak vrstvy vyrobené při vyšších koncentracích N₂, jako je 3-34 % popř. vyšší, vykazují větší elektrickou rezistivitu, která podobně jako u polovodičů se zvyšují teplotou klesá. TiN lze v mikroelektronice využít např. jako náhradu polykrystalického křemíku pro hradlové elektrody a propoje. Zde se uplatňuje vedle vysoké vodivosti zvláště tepelná odolnost, která je nezbytná vzhledem k následujícím výrobním krokům. [30] [31] [32] [33]

Povrchové úpravy z nitridu titanu mají zlatavou barvu. To je obecně dáno nízkou odrazivostí modrého a fialového světla a větší odrazivostí zbytku viditelného spektra a také infračerveného spektra. U velmi tenkých vrstev, řádově desítek nanometrů, je také významná propustnost oblasti viditelného spektra a nižší propustnost infračerveného a ultrafialového záření. Propustnost je výrazně závislá na tloušť vrstev. V řádu stovek nanometrů je propustnost jen v jednotkách procent. Podobně jako u elektrických vlastností je i transmitance závislá na parametrech při naprašování. Větší transmitanci vykazují vrstvy vyrobené magnetronovým naprašováním při vyšší koncentraci N₂. Tenké vrstvy lze využít také jako IR filtry s využitím také pro solární panely ke zvýšení účinnosti. [30] [31] [32]



Obrázek 1.3 Úplná kolenní náhrada s povrchovou úpravou z TiN (převzato z [34])

1.2 Nitridové vrstvy pro bioelektronická použití

Na všechny materiály pro biomedicínská a bioelektronická použití jsou kladeny zvláštní nároky. Důvodem je fakt, že dané výrobky jsou v těle nepřetržitě a manipulace s nimi vyžaduje ve většině případů specializovaný chirurgický zákrok. Základním požadavkem je, aby nezatěžovaly a nepoškozovaly organismus například imunitní reakcí, rakovinným bujením nebo nebyly toxické. Těmito požadavky se zabývá biokompatibilita. Pro mnohé aplikace by mohlo být ideální, aby použité materiály byly zcela inertní. To však není vhodné pro bioelektronická použití, kde je reakce s tělem vyžadována. To je však zcela v souladu s všeobecně uznávanou definicí podle Evropského společenství pro biomateriály, které definuje biomateriál s důrazem na interakci s tkáněmi. [35] [36]

Kromě zjevně všeobecně negativních vlivů je nutné zohlednit také mechanický vliv na tkáně. Protože mnohé tkáně jsou pružné a velmi měkké, použití tvrdých a pevných materiálu pro určité implantáty představují nebezpečí poškození okolních tkání a cév. Proto je nutné využívat měkkých a flexibilních materiálů. [37]

Kromě vlivu použitých materiálů na organismus je nutné se zabývat také vlivem organismu na implantáty. Pro použití, kde se očekává krátkodobá funkce, je degradace materiálů výhodná, avšak pro dlouhodobá použití je zvláště důležitá biostabilita materiálů. Materiály tak musí odolávat korozi vlivem řady chemických látek v těle, jako jsou soli nebo odpadní látky metabolismu. To představuje výzvu pro tradiční materiály, jejich testování a výzkum případných alternativ. Bylo například zjištěno, že tradiční pasivační vrstva z SiO₂ nemusí být dostatečně odolná. Vrstva SiO₂ s tloušťkou 500 nm, která byla vytvořena z části oxidací křemíku a následně nízkotlakou chemickou depozicí z plynné fáze (LPCVD), na implantátu, tvořeného polem mikrofotodiod a určeného k implantaci pod sítnici, v živé tkáni (*in vivo*) po 12 měsících zcela zdegradovala. Dále však bylo zjištěno, že mikroelektrody vyrobené z nitridu titanitého nezdegradovaly. To ukazuje velmi dobrou biostabilitu nitridu titanitého a lze ho tak označit za perspektivní materiál pro elektrody v bioelektronice. [35] [38]

Další experiment, konkrétně s Polyretinou, širokoúhlou protézou sítnice s vysokou hustotou fotovoltaických pixelů, ukázal několik výhod při použití vrstvy TiN na Ti elektrodách. Vrstva TiN pomohla snížit mechanické pnutí a zlepšila výkonnost fotovoltaických pixelů pravděpodobně snížením parazitních odporů a zvýšením kapacity. [39]

Biostabilita nitridu křemičitého a nitridu hlinitého je lepší než oxidu křemičitého, je však nutné zdůraznit, že odolnost je velmi závislá na výrobním procesu. V experimentu byly zkoumány *in vivo* vrstvy nitridu křemičitého připravené metodami LPCVD a PECVD a vrstva oxidu křemičitého metodou PECVD. Rychlosti rozpouštění vrstev byly stanoveny na 3,5 nm za den pro oxid křemičitý, 2,5 nm za den pro nitrid křemičitý připravený metodou PECVD a pouze 0,33 nm pro nitrid křemičitý připravený metodou LPCVD. Další experiment stanovil rychlost rozpouštění vrstvy nitridu hlinitého připravené magnetronovým naprašováním na přibližně 0,3 nm za den. [40] [41]



Obrázek 1.4 Pole fotodiod jako protéza sítnice využívající SiO₂ jako pasivační vrstvu (převzato z [38])



Obrázek 1.5 Postupná degradace pasivační vrstvy z SiO₂ a následná degradace křemíkového čipu. Mikroelektroda z TiN je bez viditelného poškození (převzato z [38])

Využití nitridu křemičitého a nitridu hlinitého v bioelektronice je například v různých typech senzorů. SiN je vhodný materiál pro snímací membránu iontově selektivních tranzistorů řízených elektrickým polem (ISFET), která nahrazuje řídící elektrodu. Tyto tranzistory je možné přidáním vzorků biomolekul na snímací membránu modifikovat na BioFET, jsou-li biomolekuly tvořené částmi jednovláknové deoxyribonukleové kyseliny (ssDNA), lze jej označit také jako GenFET. Tyto tranzistory fungují tak, že potenciál na snímací membráně se mění navázáním komplementárních biomolekul. Využití Si₃N₄ jako náhrady SiO₂ pro snímací vrstvy výrazně zlepšuje vlastnosti ISFET, zvláště nelinearitu, která je způsobená rychlou hydratací SiO₂ vrstvy. [42] [43]



Obrázek 1.6 Polyretina, širokoúhlá protéza sítnice s vysokou hustotou fotovoltaických pixelů (převzato z [39])



Obrázek 1.7 Princip GenFET. Ke změně potenciálu na snímací membráně dochází hybridizací částí jednovlaknové deoxyribonukleové kyseliny. (podle předlohy [44])

Nitrid hlinitý je využíván zvláště pro piezoelektrické senzory. Jde například o piezoelektrické rezonátory, senzory s povrchovou akustickou vlnou (SAW), chytré náplasti aj. Tato zařízení jsou vytvořená na zpravidla flexibilních substrátech z parylenu polyimidu, polydimethylsiloxynu (PDMS) nebo polyethylennaftalátu (PEN). [45] [46]

2. METODY DEPOZICE NITRIDOVÝCH VRSTEV

2.1 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

V současné době lze označit chemickou depozici z plynné fáze (CVD) jako celou skupinu metod. Tradiční CVD metoda probíhá při tlaku okolo 1 kPa. To úzce souvisí používanými prekurzory a jejich teplotou varu a tlakem jejich nasycených par. Jeden z prekurzorů bývá v lodičce v samotném reaktoru, popř může být v reaktoru vytvářen reakcí s jiným prekurzorem. Pro depozici nitridu titanitého lze použít chlorid titaničitý, který může vznikat v reaktoru chlorinací titanu. Reaktor je tvořen trubicí z křemenného skla a je zahříván pecí s několika zónami, jak je na obrázku 2.1. Laminární proudění prekurzorů je zajištěno inertním plynem, nejčastěji argonem nebo dusíkem. Jako prekurzory pro nitridy lze dále využít například adukt chloridu hlinitého a amoniaku nebo tert-butylamin jako zdroj dusíku. [47] [48] [49] [50]



Obrázek 2.1 Diagram CVD systému pro depozici bórem dopované tenké vrstvy AlN (podle předlohy [49])

2.1.1 Nízkotlaká chemická depozice z plynné fáze (LPCVD)

Proces nízkotlaké chemické depozice z plynné fáze je standardně prováděn v reaktorech, tvořených trubicí z křemenného skla. Ohříván může být samotný reaktor, pak jde o reaktor tzv. s horkou stěnou (hot wall), nebo může být zahřívána pouze lodička s wafery, pak jde o reaktor s chladnou stěnou (cold wall). Výhodou hot wall reaktorů je lepší a rovnoměrné prohřívání substrátů, a tím i rovnoměrnější tloušťka deponované vrstvy. Dále mají také vyšší výkonnost ve srovnání s cold wall reaktory, protože přímé zahřívání pouze substrátů je náročnější a není možné zpracovávat takové množství substrátů najednou. Na druhé straně dochází u hot wall reaktorů k depozici i na stěně trubice, takže mohou vyžadovat častější údržbu. [51] [52] [53]

Depozice vrstev je založená na tepelné reakci prekurzorů na nahřátém povrchu. Teplota v procesu může být u vybraných nitridů v rozmezí 450 °C až 850 °C. Teplota má významný vliv na rychlost depozice, rovnoměrnost tloušťky vrstvy napříč substráty a stechiometrii vrstev. Pro depozici nitridů bývá zdrojem dusíkového iontu amoniak (NH₃), pro vybrané nitridy jsou dalšími prekurzory dichlorsilan (SiH₂Cl₂), chlorid titaničitý (TiCl₄) a chlorid hlinitý (AlCl₃). Proces probíhá při tlaku řádově desítek Pa. [54] [55] [56]



Obrázek 2.2 Diagram systému LPCVD s reaktorem s odporově vyhřívanou stěnou (převzato z [57])

2.1.2 Chemická depozice z plynné fáze za použití organokovových sloučenin (MOCVD)

Metoda chemické depozice z plynné fáze za použití organokovových sloučenin, jak je již z názvu patrné, využívá rozmanitých látek pro depozice materiálů. Například pro depozici nitridu hlinitého je možné využít konvenční metodu využívající trimethylhliník (TMA, Al₂(CH₃)₆) a amoniak. Jako prekurzory však mohou být použity také další látky obsahující jak hliník, tak dusík. Jde například o diethylaluminiumazid (DEAA, [Et2AlN3]3), dimethylaluminiumamid([(CH3)2A1NH)2]3) nebo trimethylhliník-amoniak adukt (Me₃AlNH₃). Tyto prekurzory lze označit jako jednozdrojové. Výhodou je, že poměr obsahu hliníku a dusíku je pevně dán. Tepelný rozklad těchto sloučenin je však značně komplexní proces, a proto mohou takto deponované vrstvy dále také obsahovat uhlík. kyslík а Pro depozici nitridu titanitého využít prekurzory lze tetrakis(ethylmethylamido)titanium (TEMAT, $Ti[N(CH_3)C_2H_5]_4)$ nebo tetrakis(dimethylamido)titanium (TDMAT, Ti[N(CH₃)₂]₄). Depozice s TEMAT byla zkoumána v rozsahu relativně nízkých teplot 250 °C - 350 °C a tlaku 1 Torr (133 Pa). [58] [59] [60] [61]

Pro dosažení optimálních parametrů procesu jako jsou stechiometrie, rychlost a rovnoměrnost depozice je zohledňováno proudění v reaktoru a tomu je přizpůsobena i jeho geometrie. Jedním z typů je planetární reaktor využívající vstřikovač, který zajišťuje horizontální proudění, a substráty se otáčejí na susceptoru, jenž se sám otáčí v opačném směru. Další typ využívá tzv. těsně sdružené sprchové hlavice (close-coupled showerhead), která vertikálně vstřikuje prekurzory rovnoměrně na celý susceptor. [62] [63]



Obrázek 2.3 Planetární typ horizontálního reaktoru MOCVD (podle předlohy [63])

2.1.3 Plazmou asistovaná chemická depozice z plynné fáze (PECVD)

Při chemické depozici z plynné fáze asistované plazmou je reakce prekurzorů způsobená plazmou inertního plynu. Depozice může probíhat, na rozdíl například od LPCVD, při nízkých teplotách, protože významným zdrojem energie je plazma, nejčastěji vytvořená ionizací plynu vysokofrekvenčním elektrickým polem typicky o frekvenci 13,56 MHz. Takto vytvořená plazma obsahuje vysokoteplotní elektrony a nízkoteplotní neutrální atomy a ionty, jde tedy o neizotermickou nízkoteplotní plazmu. [64] [65]

Využívané prekurzory bývají pro vybrané nitridy podobné jako u LPCVD metody, jde tedy o chlorid titaničitý, chlorid hlinitý nebo silan (SiH4). Dobré výsledky depozice nitridu křemičitého byly zjištěny při teplotě 140 °C a při nízkém tlaku 1,5 mTorr (0,2 Pa). Při dalším experimentu byla zkoumána depozici při teplotách 50 °C - 300 °C a tlaku 1 Torr (133 Pa). Ten ukázal, že rychlost depozice je nejvyšší pro 150 °C, protože při vyšších teplotách docházelo k odleptávání deponované vrstvy. [65] [66] [67]



Obrázek 2.4 PECVD systém pro jeden wafer (převzato z [68])

2.1.4 Depozice atomárních vrstev (ALD)

Depozice atomárních vrstev umožňuje deponování vrstev s přesností na Ångströmy, resp. jednotlivé atomové vrstvy. Metoda je založená na takové reakci prekurzoru s povrchem substrátu, že na substrátu vznikne jednolitá vrstva molekul prekurzoru. Tato reakce je sebeomezující, a neumožní tedy vznik více vrstev. Depozice probíhá tak, že do komory reaktoru je vpuštěno takové množství prekurzoru, aby spolehlivě vznikla jedna molekulová vrstva. Komora je proplachována inertním plynem (N₂, Ar), který pomáhá odstraňovat přebytečný prekurzor. Dále je do komory vpuštěn druhý prekurzor, jehož molekuly se navážou na vrstvu předchozího prekurzoru. Reakce prekurzorů je aktivována tepelně nahřátým substrátem nebo plazmou. Tento postupem je pak opakován do té doby, než je vytvořena vrstva požadované tloušťky. Plazmou asistovaná depozice atomárních vrstev (PEALD), podobně jako PECVD, umožňuje deponovat při nižších teplotách, než je tomu u termálního procesu. Plazmou mohou být vytvořený také radikály, které reagují s využitým prekurzory, což není možné u termální reakce. Taková metoda také označována jako radikály asistovaná depozice atomárních vrstev (REALD). [69] [70]

Podobně jako u MOCVD je možné využít pouze jednozdrojový prekurzor. Jde například o TDMAT pro nitrid titanitý nebo bis(tertbutylamino)silane (BTBAS) pro nitrid křemičitý. Dále jsou využívány i prekurzory jako u metody LPCVD [71] [72]



Obrázek 2.5 PEALD systém Oxford Instruments FlexAL (převzato z [73])

2.2 Fyzikální depozice z plynné fáze (PVD)

2.2.1 Napařování

Metody napařování využívají tepelného odpařování materiálu ve většinou vysokém vakuu. Využití vysokého vakua je stěžejní z několika důvodů. Vysoké vakuum umožnuje velkou střední dráhu částic, a tudíž mohou částice odpařovaného materiálu kondenzovat na substrátu bez kolizí s jinými molekulami, což je pro kvalitu deponované vrstvy většinou nežádoucí. S tím je také spojená kontaminace, někdy také otrava (poisoning), deponovaného materiálu, zvláště kovů, při reakci s molekulami kyslíku nebo dusíku. Požadavky na vakuum jsou pak dány také typem ohřevu deponovaného materiálu. [74]

Ohřev může být termální, kdy je materiál ohříván přímo lodičkou, kterou prochází elektrický proud, a je nejčastěji vyrobená z wolframu, tantalu nebo molybdenu, nebo je využito elektronového svazku, přičemž zdroj elektronů může vyžadovat vyšší úroveň vakua. Elektronový svazek může být přesně vychylován a zaostřován, což umožňuje jednodušší zahřívání materiálu na vysokou teplotu. Využití elektronového svazku je výhodné pro systémy s více kelímky deponovaných materiálů. V takovém systému, jako je např. na obrázku 2.6, jsou kelímky uloženy v karuselu, a proto stačí pro deponování několika jednotlivých materiálů jeden zdroj ohřevu. Materiály SiN, AlN a TiN, podobně jako řada dalších materiálů, jsou pro depozici napařování komerčně dostupné ve formě pelet. [75] [76]

Ačkoliv byl výše zdůrazněn význam co nejvyššího vakua a nebezpečí chemické reakce čistých kovů a kyslíku, popř. dusíku, a tím vzniku deponované vrstvy s nežádoucím chemickým složením, pro depozici vybraných nitridů je taková reakce užitečná. Byly zkoumány různé systémy, které využívají tzn. reaktivního napařování, popř. plazmou aktivované reaktivní napařování nebo napařování asistované iontovým svazkem. Tyto metody rozšiřují systém napařování čistého hliníku a titanu o zdroj dusíkových iontů. Většinou je využit čistý dusík, dříve bylo experimentováno také s použitím amoniaku. Podobně jako u standardního napařování, v depoziční komoře je udržováno vysoké vakuum, tedy tlak do 0,1 Pa. [77] [78] [79]



Obrázek 2.6 Napařovací systém s ohřevem elektronovým svazkem.

2.2.2 Pulzní laserová depozice (PLD)

Metoda pulzní laserové depozice je založená na odpařování materiálu z terče laserovým pulzem. Využití laseru k odebírání materiálu z terče, tzv. ablaci, pro následnou depozici má několik výhod. Laser umožňuje snadno soustředit velký výkon na velmi malou plochu, což umožňuje převést část materiálu až do skupenství plazmy a snadno tak deponovat i obtížně tavitelné materiály. Na rozdíl například od napařování s využitím elektronového svazku proces nutně nevyžaduje vyšší úrovně vakua, protože laser bývá, jak je na obrázku 2.7, mimo depoziční komoru. Lasery pro PLD umožňují intenzivní pulzy řádově v nanosekundách, v současné době však lze vytvářet pulzy v řádech

pikosekund nebo i femtosekund. Terče materiálu by však měli mít co nejnižší odrazivost, a tedy co nejvyšší absorbanci. Proces ablace je následující. Laser nejprve zahřívá část materiálu, který se rychle začne odpařovat. Energie dodávaná laserem je však dále pohlcována vypařujícím se materiálem, který přechází do skupenství plazmy. Ta rychle expanduje a formuje se do charakteristického švestkovitého tvaru, je tak označována v angličtině jako plasma plume (plazmová švestka). Bylo odhadnuto, že tlak uvnitř formující se "plazmové švestky" může přesahovat 1 bar. [80] [81] [82]



Obrázek 2.7 Systém pro pulzní laserovou depozici ve vakuu nebo s atmosférou (převzato z [83])

Depozice nitridových vrstev může být provedena přímo ablací stechiometrických nitridů nebo reaktivně ablací čistého titanu, hliníku nebo křemíku v dusíkové atmosféře, popř. s využitím amoniaku. Tlak při depozici může být v rozsahu 0,1 Pa až 100 Pa. Pro specifické aplikace může depozice také případně probíhat v argonové atmosféře. Energie laserového pulzu bývá v řádu jednotek až desítek J·cm⁻². Délka pulzu bývá v řádu jednotek až desítek nanosekund. [84] [85] [86] [87]

2.2.3 Magnetronové naprašování

Metoda magnetronového naprašování je specifická metoda naprašování, kvůli způsobu odprašování materiálu z terče. Při naprašování je materiál z terče odprašován elektrickým polem urychlenými ionty inertního plynu, standardně argonu. Při magnetronovém naprašování je zdrojem iontů udržovaná plazma. Sekundární elektrony emitované z terče při dopadu iontů jsou udržovány v blízkosti terče magnetickým polem. Magnetické pole je vytvářeno systémem magnetů, který je umístěn za katodou s terčem. Magnety jsou po okraji uspořádány do prstence tak, že vytvářejí jeden pól a druhý pól vytváří magnet,

který je ve středu vytvořeného prstence. Elektrony zachycené v takto vytvořeném magnetickém poli zesilují ionizaci v blízkosti terče, a tak zvyšují rychlost depozice. [88] [89]

Stejnosměrný systém, jaký je na obrázku 2.8, je využíván s terči z vodivých materiálů. Pro depozici z nevodivých terčů je využíváno vysokofrekvenčního magnetronového naprašování, které zajistí snadnější počáteční vytvoření plazmy. V případě například nitridu hlinitého je však využíváno také stejnosměrného reaktivního magnetronového naprašování, kdy je jako pracovní plyn využita směs argonu a dusíku. [90] [91]



Obrázek 2.8 Diagram stejnosměrného magnetronového naprašování (podle předlohy [92], upraveno)

2.2.4 Depozice asistovaná iontovým svazkem (IBAD)

Metody depozice asistované iontovým svazkem (IBAD) rozšiřují metody naprašování a napařování s využitím elektronového svazku. U těchto metod odpařené nebo odprášené částice nemívají dostatečnou energii, aby formovali vrstvu s požadovanými vlastnostmi. Tenké vrstvy deponované s nízkou energií částic bývají pórovité, mají nižší adhezi a větší pnutí. Potřebnou energie lze dodat ionty pracovních plynů, jako je inertní argon nebo reaktivní dusík, které jsou generovanými zdrojem iontů, často Kaufmanovým. Samotná depozice probíhá tak, že materiál je odpařován z kelímku elektronovým svazkem, nebo odprašován iontovým svazkem, a další iontový svazek je zaměřen na substrát. Ionty tohoto svazku interagují s částicemi napařovaného materiálu a také s již nadeponovanou vrstvou. Iontový svazek tak významně ovlivňuje nukleaci zrn růst vrstvy a brání vzniku sloupovité porézní vrstvě, a lze tak regulovat zbytkové pnutí. Takto připravené tenké vrstvy jsou obecně kvalitnější. [93] [94] [95] [96] [97]

2.3 Zdroje iontů

Zdroje iontů jsou zařízení s rozsáhlým využitím. Dle jejich konstrukce a vlastností jsou využívány, kromě naprašování a depozice asistované iontovým svazkem, pro iontové obrábění, iontovou implantaci, hmotnostní spektrometrii, iontové motory i urychlovače částic. Tato kapitola podrobněji rozebírá nejznámější typy iontový zdrojů: magnetronový, Penningův, Freemanův a Kaufmanův. Vedle těchto typů však existuje řada dalších, z nichž lze zmínit např. mikrovlnný, laserový, End-Hall, Sideniův, Bernasův, Nielsonův, Nierův aj. [98]

2.3.1 Magnetronový zdroj iontů

Magnetronový zdroj iontů vychází z konstrukce elektronky, u které bylo zamýšleno nahradit elektrostatickou řídicí mřížku magnetickým polem. Magnetronový zdroj je tvořen válcovou, popř. oblou, katodou umístěnou uprostřed, která je obklopena anodou. Katoda nebývá zahřívána a nedochází tak termoemisi elektronů a vzniklá plazma má charakter doutnavého výboje. [99]

Elektrony jsou elektrickým polem urychlovány k anodě, přítomné magnetické však trajektorii elektronů zakřivuje natolik, že urychlené elektrony zůstávají v blízkosti katody. Zároveň urychlené elektrony ionizují pracovní plyn. Vzniklé kationty dopadají na katodu a způsobují sekundární emisi elektronů a udržují tak doutnavý výboj. Vzniklé ionty jsou ze zdroje extrahovaný skrz emisní štěrbinu extrakční elektrodou. [99]



Obrázek 2.9 Diagram magnetronového zdroje iontů

2.3.2 Penningův zdroj iontů

Penningův zdroj iontů podobně jako magnetronový zdroj iontů využívá studenou katodu. Katoda však není uprostřed, ale uplatňuje se po stranách kolmo k válcové anodě. Elektrony jsou generovány sekundární emisí způsobenou dopadem kationtů na katodu. Katoda bývá vyrobena z materiálů s vysokým koeficientem sekundární emise např. z hliníku. Přítomné magnetické udržuje elektrony na spirálovitých trajektoriích a braní pohybu elektronů k anodě. Dle konstrukce mohou být ionty extrahovány jak axiálně skrz katodu, jak je na obrázku 2.10, tak i radiálně skrz anodu. [100]

Konstrukce Penningova zdroje je základem pro další zdroje iontů, kterými jsou např. výše uvedený Bernasův a Nielsonův iontový zdroj. Jednoduchá konstrukce bez žhavené katody je charakteristická dlouhou životností. Iontové zdroje Penningova typu, společně s magnetronovým zdrojem iontů, jsou využívány v např. pro urychlovače částic. [99] [100]



Obrázek 2.10 Diagram Penningova zdroje iontů

2.3.3 Freemanův zdroj iontů

Freemanův zdroj iontů patří mezi zdroje se žhavenou katodou. Katoda je tvořená wolframovým filamentem, který je umístěn rovnoběžně za emisní štěrbinou. I tento iontový zdroj využívá magnetického pole pro prodloužení dráhy elektronů a zvýšení účinnosti ionizace. Tento zdroj je vhodný i pro ionizaci pevných látek za pokojové teploty. K tomu Freemanův zdroj iontů využívá pícku, která bývá vyrobena z molybdenu. Teplota pícky bývá monitorována s využitím termočlánku. Déle jsou součástí vstupy pro pracovní plyny nebo výpary kapalin. Tyto vlastnosti dělají z Freemanova zdroje iontů preferovaný zdroj pro iontové implantátory a hmotnostní separátory. [100] [101]

Svazek iontů je skrz tenkou emisní štěrbinu, o tloušťce $\approx 0.5 \text{ mm}$ až $\approx 2 \text{ mm}$ a šířce $\approx 40 \text{ mm}$, extrahován skupinou elektrod. Urychlovací mřížka zajišťuje dodání energii svazku, která může dosahovat hodnot $\approx 50 \text{ keV}$, zpomalovací elektroda pak snižuje rozptyl svazku.



Obrázek 2.11 Diagram Freemanova zdroje iontů

2.3.4 Kaufmanův zdroj iontů se žhaveným filamentem

Kaufmanův zdroj iontů byl původně vyvinut v šedesátých letech doktorem Haroldem R. Kaufmanem jako iontový motor pro NASA (Národní úřad pro letectví a vesmír) a je základem i pro modernější typy používaných iontových motorů. Tento typ je charakteristický využitím mřížek. Elektrony jsou emitovány ze žhavené katody, která je umístěna v blízkosti zdroje pracovního plynu. Magnetické pole, které zvyšuje účinnost ionizace, je u iontových zdrojů firmy Kaufman & Robinson vytvářeno sadou magnetů. Vznikající plazma je od urychlovací mřížky oddělena stínící mřížkou, která není připojená ke zdroji napětí a má tak potenciál jako plazma. Ionty, které projdou přes stínící mřížku jsou urychlovány elektrickým polem urychlovací mřížky, kterou lze dále měnit optiku svazku. Dále je ke zdroji iontů přidáván také neutralizér, který je tvořen žhaveným filamentem umístněným před mřížkami, nebo může jít o samostatný zdroj elektronů, umístěný blízko zdroje iontů v pracovním prostoru. [102] [103] [104] [105] [106]

Zapojení Kaufmanova zdroje iontů se stejnosměrným výbojem, jak je na obrázku 2.12 obsahuje řadu napájecích zdrojů. Katoda bývá napájena střídavým proudem, zdroj je tvořen transformátorem, který je schopen dodat velký proud při malém napětí. Napájení výboje přivádí kladné napětí na anodu a zajišťuje přitahování elektronů z katody. Napájení svazku společně s urychlovacím napájením dodává svazku iontů energii, proud napájecího zdroje odpovídá proudu svazku iontů. Neutralizér, který je součástí iontového zdroje, je napájen podobně jako katoda. [107]



Obrázek 2.12 Diagram Kaufmanova zdroje iontů se stejnosměrným výbojem

2.3.5 Kaufmanův zdroj iontů s indukčně vázanou plazmou

Dále je využíváno typu Kaufmanova zdroje s vysokofrekvenční indukčně vázanou plazmou (RFICP). Tento typ nevyužívá žhavenou katodu a magnet, ale vysokofrekvenční cívku, která zajišťuje vznik plazmy. Tento typ zdroj je výhodný pro spolehlivou práci s reaktivními plyny, zvláště kyslíkem, který by žhavenou katodu oxidoval a způsobil její selhání již v řádu hodin činnosti. [93] [107]

Induktivně vázaná plazma vzniká v ionizační komoře, která je vyrobena z křemenného skla. Nutnost, aby byla výbojová komora z nevodivého materiálu je zároveň jednou z nevýhod konstrukce tohoto typu zdroje iontů. Při činnosti běžně nevyhnutelně dochází k pomalému odprašování urychlovací mřížky vlivem sekundárních iontů vznikajících interakcí svazku iontů s neutrálními atomy unikajícího pracovního plynu z výbojové komory. Takto odprašovaný materiál mřížky se deponuje na vnitřní stěny výbojové komory a po čase začne fungovat jako stínění. Při naprašování iontovým svazkem se pak na výbojovou komoru deponuje hlavně materiál odprašovaného terče. [107] [108]

Vysokofrekvenční napájecí zdroj může pracovat na standardní frekvenci 13,56 MHz, RFICP zdroje iontů od firmy Kaufman & Robinson však využívají napájecí zdroje s frekvencí 2 MHz, která se však může měnit pro dosažení impedančního přizpůsobení. Stínící mřížka RFICP zdrojů, na rozdíl od DC zdrojů, je připojena ke kladnému napětí napájecího zdroje svazku. Na obrázku 2.13 je znázorněn zdroj iontů využívající tři mřížky. Přídavnou mřížkou je zpomalující (decelerační) mřížka. Ta je připojena na nulový potenciál a slouží ke stínění urychlovací mřížky před zpětným proudem iontů, a také zpětným proudem elektronů, které by při nízkém urychlovacím napětí mohly zvyšovat proud napájecím zdrojem svazku. [108] [109]



Obrázek 2.13 Diagram Kaufmanova iontového zdroje s indukčně vázanou plazmou

2.4 Naprašování pomocí Kaufmanova zdroje iontů

2.4.1 Charakteristika naprašovacího systému

Systém BESTEC pro naprašování Kaufmanovým zdrojem iontů, jak na obrázku 2.14, je tvořen dvěma RFICP Kaufmanovými zdroji. Naprašování může probíhat s využitím primárního třímřížkového zdroje, který je zaměřen na terč s materiálem, nebo společně s dvoumřížkovým sekundárním zdrojem, který je zaměřen na substrát. Konfigurace se dvěma iontovými zdroji tak umožňuje naprašování iontovým svazkem asistované druhým iontovým svazkem. Druhý iontový zdroj lze také využít očištění substrátu před depozicí. Substrát je možné ohřívat až na teplotu 350 °C. Jako pracovní plyny využívá argon a dusík. Rychlost je relativně malá, v závislosti na deponovaném materiálu může dosahovat 0,03 Å·s⁻¹ až 3,50 Å·s⁻¹. Výhodou tohoto procesu je možnost nezávislého nastavování procesních parametrů. Nicméně řízení zbytkového pnutí jednotlivých materiálů je složitější a často představuje výzvu pro další výzkum. [110] [111] [112]



Obrázek 2.14 Diagram naprašovacího systému s dvěma Kaufmanovými zdroji iontů
3. METODY CHARAKTERIZACE

3.1 Profilometrie

3.1.1 Kontaktní profilometrie

Základní částí kontaktního profilometru je nosník s hrotem. Při měření se hrot pohybuje v jedné ose po povrchu měřeného vzorku, který je položen na posunujícím se stolku. Hrot má kuželovitý tvar s úhlem 45° a se zakulacením o poloměru 0,2 µm až 25 µm, popř. jsou na trhu i speciální hroty s miniaturním jehlovitým hrotem s délkou 1 µm a poloměrem zakulacení 50 nm. Poloměr zakulacení má významný vliv na rozlišení při měření drsnosti, omezující však může být i tvar hrotu, zvláště při měření skokově se měnícího profilu, jaký je například vrstva s vyleptaným motivem. Aby bylo omezeno poškození hrotu, je hrot vyráběn z diamantu. Aby však také nedocházelo k poškozování samotného měřeného vzorku, síla, jakou hrot působí na povrch vzorku je velmi malá, standardně v rozsahu 0,6 mN až 2 mN, případně však může být i pouze 0,01 mN [113] [114]

Výchylka hrotu je měřena různými typy senzorů, nejčastěji jde o lineární transformátorový diferenční snímač (LVDT), jehož jádro je připojeno k nosníku s hrotem, a deskový diferenční kapacitní snímač s proměnnou mezerou. Dále je využíváno podobného principu jako u mikroskopů atomárních sil (AFM), kde je snímána změna odrazu laserového paprsku od nosníku. [115] [116]

3.1.2 Optická profilometrie

Optické profilometry jsou založeny na různých metodách. Mezi nejčastější patří metody optické interferometrie, využívající nejčastěji Mirauův interferometr. Jednou z nich je interferometrie s řízenou změnou fáze (PSI). Metoda je založena na extrakci fázového posunu z interferenčního obrazce. Metoda využívá vysoce koherentního světla. Pokud by byl povrh dokonale hladký a vodorovný, interference světla na optickém senzoru by byla rovnoměrná, všude se stejnou intenzitou. Měnící se povrh však způsobí, že vzdálenost, kterou světlo urazí k senzoru je různá, a tak vznikne interferenční obrazec. Extrakcí fázového posunu a jeho integrací lze získat měřený profil. Nevýhodou však je, že nelze zaznamenat skokové změny povrchu větší, než je čtvrtina vlnové délky použitého světla. [116] [117]

Dalším typem je interferometrie v bílém světle, nazývaná také vertikální skenovací interferometrie nebo koherenční skenovací interferometrie, která řeší výše uvedenou nevýhodu PSI využitím bílého, tedy nízkohoherentního světla. Měření probíhá tak, že interferometr je posunován směrem k měřenému povrchu a jsou zaznamenávány interferenční obrazce. V tomto záznamu jsou hledány koherenční špičky, které nastanou tehdy, když pracovní vzdálenost interferometru odpovídá koherenční délce světla. [117] [118]

Dále je využíváno mikroskopických metod jako je konfokální mikroskopie a zaostřovací variační mikroskopie.

3.1.3 Stoneyho rovnice

Stoneyho rovnice umožňuje stanovení mechanického pnutí nadeponované tenké vrstvy na základě deformace substrátu způsobené depozicí.

Stoneyho rovnici v původní publikované podobě lze zapsat následovně:

$$\sigma_{\rm f} = \frac{E_{\rm s} \cdot h_{\rm s}^2}{6 \cdot t_{\rm f} \cdot R} \tag{3.1}$$

kde σ_f je pnutí tenké vrstvy, E_s je Youngův modul pružnosti substrátu, h_s je tloušťka substrátu, t_f je tloušťka vrstvy a R je poloměr křivosti způsobený depozicí tenké vrstvy. V této podobě byla odvozena pro tenký ocelový pasek s deponovanou vrstvou niklu. [119]

Prakticky však bývají charakterizované tenké vrstvy na plošném, tedy kruhovém nebo čtvercovém substrátu, popř. je vyrobena z vrstvy mikromechanická konzola. Pro tyto případy je nutné nahradit Younguv modul. Pro plošný substrát je nahrazován biaxiálním Youngovým modulem $E_{b,s}$ [120]

$$E_{\mathrm{b,s}} = \frac{E_{\mathrm{s}}}{1 - v_{\mathrm{s}}} \tag{3.2}$$

kde *v*_s je Poissonova konstanta substrátu. Pak lze vztah (3.1) upravit na používanější podobu:

$$\sigma_{\rm f} = \frac{E_{\rm s}}{6 \cdot (1 - \nu_{\rm s})} \cdot \frac{h_{\rm s}^2}{t_{\rm f}} \cdot \frac{1}{R}$$
(3.3)

Dále je však nutné zohlednit, že substrát před depozicí není dokonale rovný přidáním poloměru zakřivení před depozicí R_0

$$\sigma_{\rm f} = \frac{E_{\rm s}}{6 \cdot (1 - \nu_{\rm s})} \cdot \frac{h_{\rm s}^2}{t_{\rm f}} \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) \tag{3.4}$$

Pro křemíkový wafer s krystalografickou orientací (001) je biaxiální Youngův modul nahrazován biaxiálním modulem M:

$$M_{(001)} = \frac{1}{s_{11} + s_{12}}$$
(3.5)

kde s₁₁ a s₁₂ jsou prvky tenzoru poddajnosti. [121] Pro tenké vrstvy na Si(001) waferu je využíván vztah (3.6)

$$\sigma_{\rm f} = \frac{1}{6 \cdot (s_{11} + s_{12})} \cdot \frac{h_{\rm s}^2}{t_{\rm f}} \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) \tag{3.6}$$

38

3.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je nedestruktivní charakterizační metoda pro materiály, které obsahují krystalickou fázi. Využívá interakce rentgenového záření s elektronovým obalem materiálu, čímž dochází k rozptylu rentgenového záření. Materiály, které mají krystalickou strukturu, se pak pro rentgenové záření chovají jako difrakční mřížky. To je dáno také tím, že vlnová délka rentgenového záření je srovnatelná s velikostí atomů. Např. nejvýraznější emisní čára mědi K_{al} odpovídá vlnové délce 1,5418 Å. Při difrakci dochází ke konstruktivní a destruktivní interferenci. Konstruktivní interference je dána Braggovou podmínkou:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\vartheta) \tag{3.7}$$

kde n je přirozené číslo, λ je vlnová délka rentgenového záření, d je vzdálenost rovnoběžných rovin krystalu a θ je Braggův úhel. [122] [123]

S využitím difrakční analýzy lze pak zjišťovat informace o struktuře materiálů, mezi které patří krystalografická orientace, mřížkové parametry, úroveň krystalinity, průměrná velikost krystalických zrn atd. [122]

Metod a geometrií difraktometrů je několik. Jednou z nejpoužívanějších geometrií je Bragg-Brentano, která je na obrázku 3.1. Tento difraktometr pracuje tak, že zdroj rentgenového záření a detektor se synchronizovaně pohybují proti sobě po kružnici, takže difrakční úhel, je 20. Rentgenové záření je před dopadem na vzorek upraveno přes kolimační Sollerovy štěrbiny, které zajištují rovnoběžnost paprsků, a dále přes divergenční štěrbinu, která ovlivňuje velikost ozařované plochy. Podobně je upravováno záření odražené od vzorku, dále je však odstraňována vedlejší spektrální čára K $_{\beta}$ filtrem. Vzdálenost mezi ohniskem zdroje rentgenového záření a štěrbinou detektoru je stejná. Využívaný detektor rentgenového záření pak většinou bývá typu scintilačního počítače, který převádí rentgenové záření na světlo ve viditelném spektru, které je dále zaznamenáváno fotonásobičem. [122] [124]



Obrázek 3.1 Geometrie difraktometru Bragg-Brentano

3.3 Čtyřbodová metoda měření vrstvového odporu

Čtyřbodová metoda označovaná také jako kolineární pro odlišení od metody van der Pauw využívá pro měření vrstvového odporu čtyřbodovou sondu, kde mezi hroty 1 a 4 je připojen proudový zdroj a mezi hroty 2 a 3 voltmetr.

Pro čtyřbodovou sondu se stejnou vzdáleností hrotů a teoretickou nekonečně rozsáhlou tenkou vrstvu, kde tloušťka vrstvy je zanedbatelná ve srovnání se vzdáleností hrotů je platný vztah pro výpočet vrstvového odporu: [125] [126]

$$R_{\Box} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{\Delta V}{I} = 4,53236 \cdot \frac{\Delta V}{I}$$
(3.8)

Pro vzorky s malou plochou nebo velkou tloušťkou vrstev je hodnota dále korigována koeficienty, přičemž pro poměr tloušťky vrstvy a vzdálenosti hrotů t/s > 0,4 je hodnota korekčního koeficientu tloušťky rovna jedné a pro kruhové vzorky lze vypočítat korekční koeficient rozměrů: [126]

$$C = \frac{\ln(2)}{\ln(2) + \ln\left(\frac{d^2}{s^2} + 3\right) - \ln\left(\frac{d^2}{s^2} - 3\right)}$$
(3.9)

kde *d* je průměr vzorku a *s* vzdálenost hrotů.

Pro přepočet vrstvového odporu na rezistivity pak platí vztah:

$$\rho = R_{\Box} \cdot t \tag{3.10}$$

kde t je tloušťka tenké vrstvy



Obrázek 3.2 Znázornění čtyřbodové metody měření vrstvového odporu

3.4 Optická spektrometrie

Optický spektrometr měří intenzitu vlnových délek propuštěného, pohlceného nebo odraženého světla. Pro optickou spektrometrii jde o vlnové délky 190 nm až 900 nm, což zahrnuje ultrafialové záření, viditelné světlo a blízké infračervené záření.

Základní princip optického spektrometru je naznačen na obrázku 3.3. Zdroj světla musí poskytovat co nejrovnoměrnější intenzitu v celém pracovním spektru. Mezi používané typy patří halogenová žárovka pro vlnové délky 350 nm až 3000 nm, deuteriová výbojka pro vlnové délky 185 nm až 400 nm a xenonová výbojka, která však ve spektrometrech pracuje pouze v pulzním režimu podobně jako fotografický blesk, pro vlnové délky 185 nm až 2500 nm. Světlo skrz tenkou vstupní štěrbinu dopadá na disperzní prvek, což může být optický hranol nebo difrakční mřížka, a z takto spektrálně rozloženého světla jsou výstupní štěrbinou postupně vybírány úzké části spektra. Světlo je pak detekováno nejčastěji křemíkovou fotodiodou, dále pak fotonásobičem nebo pro blízké infračervené spektrum detektorem na bázi sulfidu olovnatého. [127]



Obrázek 3.3 Princip optického spektrometru využívající monochromátor a jeden detektor světla (podle předlohy [128])

Dále jsou využívány optické spektrometry, které využívají lineární pole fotodetektorů v technologii "Charge-Coupled Device (CCD) nebo CMOS jak je na obrázku 3.4. Tento

typ nevyužívá monochromátoru, ale na vstup je přivedeno propuštěné nebo odražené světlo, které skrz štěrbinu dopadá na kolimační zrcátko a odráží se na difrakční mřížku a dále přes zaostřovací zrcátko na pole fotodetektorů. [129]



Obrázek 3.4 Konstrukce optického spektrometru Ocean FX (převzato z [130])

4. PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část se zabývá reaktivním naprašování tenkých vrstev nitridu titanitého s využitím naprašovacího systému BESTEC se dvěma Kaufmanovými zdroji iontů.

Tyto experimenty navazují na výzkum naprašování nitridu hlinitého bez zbytkového pnutí s preferenční orientací (001), který byl proveden s využitím téhož depozičního systému. Z toho výzkumu byly převzaty optimální hodnoty procesních parametrů jako výchozí hodnoty pro proces naprašování nitridu titanitého. Hodnoty vybraných parametrů jsou v tabulkách 4.1 a 4.2. [110]

Název parametru	Hodnota parametru	Jednotky
Počáteční energie napájecího VF zdroje	104	W
Průtok argonu	3,6	sccm
Průtok dusíku	3	sccm
Proud svazku	44	mA
Energie svazku	600	eV
Emisní proud neutralizéru	110	mA

Tabulka 4.1 Hodnoty vybraných procesních parametrů primárního zdroje iontů

Tabulka4.2Hodnoty vybraných procesních parametrů sekundárního zdroje iontů
při depozici

Název parametru	Hodnota parametru	Jednotky
Počáteční energie napájecího VF zdroje	150	W
Průtok dusíku	15	sccm
Proud svazku	15	mA
Energie svazku	26	eV

Iontové zdroje pracují v režimu automatického řízení energie svazku, energie napájecích vysokofrekvenčních (VF) zdrojů se tak můžou při provozu měnit tak, aby byly udržovány konstantní hodnoty proudů svazků.

Začátku depozice předchází proces *in situ* předčištění substrátu s využitím sekundárního zdroje při energii svazku 36 eV, proudu svazku 15 mA, průtoku argonu 15 sccm a otáčení substrátu rychlostí 5 otáček za minutu po dobu 300 s. Poté dojde k zavření clony substrátu, je zastaven sekundární zdroj a jsou nastaveny hodnoty v tabulce 4.2. Po spuštění sekundárního zdroje následuje prodleva 60 s a dalších 180 s po spuštění primárního zdroje pro jejich ustálení. Pak je otevřena clona substrátu a je zahájena depozice, jejíž doba je dána přesně nastaveným časem, po kterém je clona substrátu uzavřena. Poté jsou zdroje iontů a otáčení substrátu zastaveny a následuje prodleva pro chladnutí substrátu. Teplota substrátu při depozici bez zahřívání nepřesahuje 100 °C.

4.1 Depozice vrstev na křemíkový wafer

Tato kapitola se zabývá přípravou tenkých vrstev při různých hodnotách energie svazku primárního zdroje iontů. Na základě výchozích hodnot v tabulce 4.1 byly stanoveny odpovídací hodnoty pro napětí v rozsahu 400 V až 1200 V s krokem 200 V. Průtoky plynů byly nastaveny přibližně v poměru 6:5. Tyto hodnoty jsou v souhrnné tabulce 4.3.

Energie svazku [eV]	400	600	800	1000	1200
Průtoku argonu [sccm]	3,0	3,6	4,1	5	5,5
Průtoku dusíku [sccm]	2,5	3	3,4	4	4,5
Proud svazku [mA]	30	44	55	65	80
Emisní proud neutralizéru [mA]	80	110	90	100	120

Tabulka4.3Tabulka procesních parametrů pro napětí primárního iontového
svazku v rozsahu 400 V až 1200 V s krokem 200 V

Depozice vrstev byla prováděna na 1" waferech připravených ze 4" waferů, jejichž parametry jsou v tabulce 4.4. Hodnota rezistivity byla ověřena s využitím čtyřbodové metody a byla stanovena na 8,18 Ω ·cm.

Wafery byly před depozicí čištěny isopropylalkoholem v ultrazvukové lázní po dobu alespoň 10 minut, následně byly opláchnuty isopropylalkoholem a dále čištěny v kyslíkové plazmě s využitím plazmového odstraňovače fotorezistu Diener typu Tetra 30.

Parametr	Hodnota parametru
Průměr	$(100 \pm 0,3) \text{ mm}$
Orientace	(100) ± 0,5 °
Rezistivita	$(5-10) \Omega \cdot cm$
Tloušťka	$(250 \pm 10) \mu m$
Celková variace tloušťky	< 10 μm
Prohnutí	< 30 μm
Zvlnění	< 30 μm

Tabulka 4.4 Tabulka parametrů využitých křemíkových waferů

4.1.1 Depozice vrstev pro stanovení depozičních rychlostí

Tento experiment se zaměřuje na depozici vrstev o přibližné tloušťce 300 nm, tak aby mohly být stanoveny depoziční rychlosti pro depozice vrstev o přesnějších tloušťkách, pro dobře srovnatelné výsledky materiálových analýz, pro které je tloušťka vrstev významná. Ačkoliv je součástí depozičního systému BESTEC snímač typu křemenné mikrovážky (QCM) pro měření depoziční rychlosti a tloušťky, údaj tohoto senzoru není považován za správný, protože nitrid titanitý je naprašován reaktivně a není tak přesně známa hustota deponovaného materiálu a Z-faktor.

Pro depozici vrstev o přibližné tloušťce 300 nm procesy byly odhadnuty depoziční časy na základě výchozího údaje pro energii svazku 600 eV, kdy pro tloušťku \approx 300 nm byl dříve stanoven depoziční čas 16607 s. Vlivem chyby neprobíhala depozice při 600 eV 16607 s, ale 24008 s, což bylo stanoveno ze systémového záznamu. Protože v tomto experimentu je cílem pouze stanovení depoziční rychlosti, byl depoziční čas 24008 s ponechán. Další chyba v procesu se vyskytla při energii svazku 1200 eV, kdy došlo k selhání primárního zdroje v důsledku vysokého rozdílu napětí mezi mřížkami, a tak docházelo k nežádoucím výbojům, což vedlo k automatickému vypnutí zdroje. Další depoziční doby jsou v tabulce 4.5.

Tabulka	4.5	Tabulka	depoziční	časů pro	přípravu	první série	vzorků
			1		1 1	1	

Energie svazku [eV]	400	600	800	1000	1200
Depoziční čas [s]	30000	24801	20000	10000	1944

Pro stanovení skutečných tlouštěk byl zvolen postup odleptání vrstev a změření tloušťky mechanickým profilometrem Bruker Dektak XT. Vrstvy byly kryty fotorezistem AZ5214E, který byl nanesen kápnutím a přebytečné množství bylo odstraněno pro dosažení tenčí vrstvy. Pro leptání byly zvažovány metody mokrého i suchého leptání. Suché reaktivní iontové leptání (RIE) nabízí snadné řízení procesu, ovšem nevýhodou byla nižší selektivita TiN vůči Si substrátu, a tedy možnost přeleptání. Naopak u mokrého leptání byla uvažováno velmi dobrá selektivita, ale za nevýhodu byla považována nezbytnost využití leptacích roztoků obsahujících vysoce toxickou kyselinu fluorovodíkovou, nebo roztoků nekompatibilních s fotorezisty a vyžadujících tvrdou masku. V první řadě bylo zvoleno RIE v chlorové chemii s využitím leptacího plynu Cl₂. Pro zabránění přeleptání byl proces pečlivě sledován *in situ* pomocí optického spektrometru, aby mohlo být leptání včas zastaveno. Proces však neposkytl dobré výsledky. Jak je ukázáno na obrázku 4.1, došlo z neobjasněného důvodu k zčernání vyleptané plochy.

Na základě tohoto nevyhovujícího výsledku bylo přistoupeno k využití mokrého leptání. Jako leptací roztok byla zvolena pufrovaná kyselina fluorovodíková, resp. pufrovaný leptací roztok oxidu křemičitého (BOE). Při použitím tohoto roztoku nebylo pozorovatelné žádné leptání, a bylo zhodnoceno, že rychlost leptání je velmi nízká nebo zanedbatelná. Dalším využitým roztokem byla směs kyseliny fluorovodíkové a kyseliny dusičné v poměru 25 H₂O : 1 HF : 1 HNO₃. Tento roztok již viditelně napadl vrstvu nitridu titanitého, která viditelně zmatněla. Leptání však bylo přerušeno, protože doba, po kterou byl vzorek v roztoku byla neúměrná rychlosti, jakou došlo ke zmatnění vrstvy, což znamená že došlo k reakci pouze na povrchu vrstvy, při které došlo k její pasivaci a proces leptání se tak zastavil. Následně bylo zjištěno, že došlo k rozrušení vrstvy, kterou tak bylo snadné odškrábnout plastovou pinzetou. Vzhledem k těmto výsledkům bylo znovu využito RIE, pro leptání však byla využita směs plynů Cl₂ a BCl₃ v poměru 1:5. S touto metodou již bylo déle dosahováno dobrých výsledků



Obrázek 4.1 Ukázka špatně vyleptaného vzorku s využitím RIE a leptacího plynu Cl₂ a dobře vyleptaného vzorku s se směsí plynů Cl₂ a BCl₃ v poměru 1:5

Fotorezist byl odstraněn dimethylsulfoxidem (DMSO) zahřátým na 80 °C. Poté již byla s využitím mechanického profilometru změřena tloušťka vrstev. Zjištěné hodnoty tlouštěk a z nich stanovené depoziční rychlosti jsou v tabulce 4.6 společné s údaji z procesního záznamu.

Energie primárního svazku [eV]	400	600	800	1000	1200
Změřená tloušťka [nm]	446	400	362	250	112
Stanovená depoziční rychlost [nm·s ⁻¹]	0,0148	0,0166	0,0181	0,0250	0,0576
Tloušťka podle senzoru [nm]	425,8	412,7	543,2	314,3	78,8
Depoziční rychlost dle senzoru [nm·s ⁻¹]	0,0135	0,0161	0,0260	0,0302	0,0388

Tabulka4.6Tabulka tlouštěk a depozičních rychlostí při přípravě první série
vzorků

4.1.2 Depozice vrstev o tloušťce 200 nm pro charakterizaci

Předmětem tohoto experimentu je charakterizace připravených vrstev čtyřbodovou metodou a XRD. Dále byla, vzhledem k počátečním obtížím při leptáním ve výše popsanému experimentu 4.1.1, také ověřena tloušťka připravených vrstev a zrevidována depoziční rychlost.

Deponovány byly vrstvy o tloušť ce ≈ 200 nm, což je postačující tloušť ka pro charakterizaci XRD i čtyřbodovou metodou. Přibližně stejná tloušť ka vrstev pak umožní lepší srovnání výsledků. Pro depozici byly stanoveny depoziční časy na základě stanovených depozičních rychlostí v tabulce 4.6. Depoziční časy pro druhou sérii vzorků jsou v tabulce 4.7.

Tabulka 4.7 Tabulka depoziční časů pro přípravu druhé série vzorků

Energie svazku [eV]	400	600	800	1000	1200
Depoziční čas [s]	13452	12400	11050	8000	3472

Leptání vrstev pro stanovení tloušťky bylo provedeno mírně rozdílně než v experimentu 4.1.1. Vzhledem k citlivosti fotorezistu při leptání v RIE, byly části vzorků při leptání překryty waferem upevněným kaptonovou páskou. Tato metoda byla rychlá a nadeponovaé vrstvy byly spolehlivě kryty. Jako nevýhoda se ukázal případný nedokonalý kontakt se vzorkem, kdy nedojde k dostatečně strmému vyleptání nadeponované vrstvy.

Zjištěné hodnoty tlouštěk a z nich stanovené depoziční rychlosti, společně s údaji z procesního záznamu, pro druhou sérii vzorků jsou v tabulce 4.8. Je patrné, že hodnoty depoziční rychlosti uvedené v tabulce 4.5 byly vlivem obtíží při leptání stanoveny chybně. V důsledku toho mají vzorky nadeponované při energie primárního svazku 400 eV a 600 eV výrazně nižší hodnotu, než předpoklaných 200 nm. Na straně druhé lze zhodnotit, že správně byly stanoveny hodnoty depoziční rychlosti pro energie primárního svazku 800 eV a 1000 eV, což lze podpořit i hodnotami tlouštěk podle senzoru v tabulce 4.8.

Tabulka4.8Tabulka tlouštěk a depozičních rychlostí při přípravě druhé série
vzorků

Energie primárního svazku [eV]	400	600	800	1000	1200
Změřená tloušťka [nm]	100	141	200	200	150
Stanovená depoziční rychlost [nm·s ⁻¹]	0,0074	0,0114	0,0181	0,0250	0,0432
Tloušťka podle senzoru [nm]	144,4	205,5	251,6	250,0	139,4
Depoziční rychlost dle senzoru [nm·s ⁻¹]	0,0104	0,0160	0,0220	0,0302	0,0409

Rentgenová difrakční analýza byla provedena s využitím Rigaku SmartLab XRD. Výsledky XRD analýzy jsou na obrázku 4.2, kde zobrazena oblast jediné zjištěné krystalografické orientace (200). Z obrázku je patrné, že při nižších energiích primárního svazku, a tím nižší depoziční rychlosti, dochází k depozici vrstev s výraznější preferenční krystalografickou orientací. Zvláště výrazná je úroveň krystalinity u vrstvy nadeponované při energii primárního svazku 400 eV a to i při menší změřené tloušťce.

Vrstvový odpor byl změřen parametrickým analyzátorem Keithley 4200-SCS. Hodnoty vrstvového odporu a příslušné směrodatné odchylky jsou v tabulce 4.9. Tyto hodnoty by bylo možné dále přepočítat s využitím vztahu (3.10) na rezistivitu. To však nebylo učiněno, protože změřená hodnota tloušťky vzorku deponovaného při energii primárního svazku 400 eV je pouze 100 nm. Lze předpokládat, že při takto malé tloušťce může mít případné přeleptání vrstvy výraznější vliv na stanovenou hodnotu tloušťky a nadeponovaná vrstva by tak mohla být tenčí, než bylo změřeno, a tak by hodnota rezistivity byla stanovena větší.



Obrázek 4.2 Výsledky rentgenové difrakční analýzy druhé série vzorků

Tabulka	4.9	Tabulka	vrstvového	odporu	druhé	série	vzorků

Energie svazku [eV]	400	600	800	1000	1200
Vrstvový odpor $[\Omega \cdot \Box^{-1}]$	11,6	6,76	5,086	5,040	8,40
Směrodatná odchylka [Ω·□ ⁻¹]	0.05	0.02	0.003	0.013	0.14

4.1.3 Depozice vrstev pro stanovení zbytkového pnutí

Hlavním předmětem tohoto experimentu je stanovení zbytkového pnutí nadeponovaných vrstev s využitím Stoneyho rovnice. Vedle toho je stanovena také rezistivita nadeponovaných vrstev a podruhé zrevidována depoziční rychlost.

Na úvod je nutné také zmínit, že mezi tímto experimentem a předchozími experimenty 4.1.1 a 4.1.2 proběhla kompletní údržba využívaného depoziční systému zahrnující údržbu iontových zdrojů a také výměnu titanového terče. Vlivem této údržby mohlo dojít ke změně parametrů depozice.

Deponovány byly, stejně jako v experimentu 4.1.2, vrstvy o tloušť ce ≈ 200 nm, přičemž depoziční časy byly opět upraveny vzhledem k depozičním rychlostem v tabulce 4.8. Na rozdíl od předchozích experimentů byly při každé depozici připraveny dva vzorky, přičemž druhý vzorek může sloužit jako případný kontrolní vzorek nebo by

mohl být využit pro další charakterizace, u kterých by použití již částečně odleptaného vzorku nebylo vhodné. V tomto experimentu nebyla provedena depozici při energie primárního svazku 1200 eV z důvodu opakovaného selhání primárního zdroje iontů v předchozích experimentech. Na obrázku 4.3 je ukázka držáku substrátů a dvojice 1" waferů s nadeponovaným nitridem titanitým.



Obrázek 4.3 Držák substrátů, zadeponovaný nitridem titanitým, s dvojicí 1" waferů.

Před depozicí bylo zkoušeno přeměřit wafery mechanickým profilometrem pro stanovení průměrného počátečního poloměru křivosti waferů R_0 . Měřené wafery byly mezi jednotlivými měřeními otáčeny podstavcem profilometru s krokem 45 °. Hodnoty výsledků však byly značně rozprostřeny mezi hodnotami 200 m až 2 km. Z některých měření pak bylo zhodnoceno že wafer nemá žádnou pravidelnou křivost, vyjma náhodného zvlnění nebo velmi malých variací tloušťky. V těchto měřeních se navíc projevila soustavná chyba profilometru v podobě opakující se výchylky na poloze 2,66 mm, šířce $\approx 2,5$ mm a výšce ≈ 150 nm. Lze zhodnotit, že i tato chyba významně zkreslila výsledky a zjištěné hodnoty v řádech stovek metrů byly stanoveny jako důsledek této chyby a náhodného zvlnění a bez ní by byly stanovené hodnoty vyšší. Ukázka změřených profilů je na obrázku 4.4.Vzhledem k změřeným poloměrům křivosti po depozici bude křivost waferů před depozicí zanedbána a proměnná R_0 z rovnice (3.6) vyloučena. Pro stanovení zbytkového pnutí tak bude použita rovnice (4.1).



Obrázek 4.4 Ukázka změřených profilů dvou waferů. Na poloze 2,66 mm je patrná soustavná výchylka způsobená profilometrem.

$$\sigma_{\rm f} = \frac{1}{6 \cdot (s_{11} + s_{12})} \cdot \frac{h_{\rm s}^2}{t_{\rm f}} \cdot \frac{1}{R} \tag{4.1}$$

Hodnoty poloměrů křivosti po depozici, stanovené proložením kružnice naměřeným profilem v programu Gwyddion, jsou v tabulce 4.10. Záporné znaménko poloměru křivosti značí kompresivní pnutí vrstev.

Tabulka	4.10 Tabulka	poloměrů k	řivosti wafe	erů s nadepo	novanými	vrstvami
1 ao anna	nio idounid	Poromera n	iii obti mait	or a b madepo	110 (any 1111	· i be · aiiii

Energie svazku [eV]	400	600	800	1000
Poloměr křivosti po depozici [m]	-2.674	-1.832	-1.580	-1.395
Směrodatná odchylka [m]	0.014	0.010	0.016	0.005

Leptání vrstev pro stanovení tloušťky bylo provedeno jako v experimentu 4.1.1. Aby nedošlo závažnému poškození fotorezistu, bylo leptání provedeno při nižších energiích plazmy. Hodnoty tlouštěk i stanovené depoziční rychlosti jsou v tabulce 4.11.

Energie svazku [eV]	400	600	800	1000
Změřená tloušťka [nm]	188	347	332	333
Směrodatná odchylka tloušťky [nm]	10	3	3	2
Stanovená depoziční rychlost [nm/s]	0.0070	0.0198	0.0300	0.0416
Tloušťka podle senzoru [nm]	425.9	525.2	463.9	419.1

Tabulka 4.11 Tabulka třetí série vzorků

Na základě hodnot v tabulkách 4.10 a 4.11 a také deklarované tloušťky waferů v tabulce 4.4 byla pro jednotlivé energie primárního svazku stanovena zbytková pnutí s využitím vztahu (4.1). Hodnoty stanovených zbytkových pnutí jsou v tabulce 4.12 a na obrázku 4.5.

Tabulka 4	4.12	Tabulka	zby	tkov	ých	pnutí	nade	ponovan	ých	vrstev
-----------	------	---------	-----	------	-----	-------	------	---------	-----	--------

Energie svazku [eV]	400	600	800	1000
Stanovené zbytkové pnutí [GPa]	-3.7	-2.95	-3.53	-4.04
Nejistota měření [GPa]	0.2	0.03	0.06	0.03

Dále byly měřeny vrstvové odpory vzorků a na základě zjištěných tlouštěk v tabulce 4.11 také stanoveny hodnoty rezistivity. Hodnoty vrstvových odporů a rezistivity jsou v tabulce 4.13 a na obrázku 4.6.

Tabulka 4.13 Tabulka vrstvového odporu a rezistivity třetí série vzorků

Energie svazku [eV]	400	600	800	1000
Změřený vrstvový odpor [Ω·□ ⁻¹]	2.800	2.128	2.380	2.57
Směrodatná odchylka odporu [$\Omega \cdot \square^{-1}$]	0.013	0.008	0.008	0.04
Stanovená rezistivita [μΩ·cm]	53	73.8	80.2	85.5
Nejistota měření [μΩ·cm]	3	0.7	1.2	1.5

Lze zhodnotit, že závislost zbytkového pnutí a rezistivity na energii primárního svazku je při energiích 600 eV až 1000 eV přibližně lineární, přičemž jak rezistivita, tak zbytkové pnutí v absolutní hodnotě klesají. Dále lze zhodnotit, že výsledky pro energii primárního svazku 400 eV jsou zkresleny chybně stanovenou tloušťkou vrstvy, protože není znám předpoklad, proč by při nižší energii mělo zbytkové pnutí vzrůst. Pokud by byla stanovena tloušťka vrstvy přesně, lze předpokládat, že by závislosti rezistivity i zbytkového pnutí byly přibližně lineární na celém zkoumaném rozsahu.



Obrázek 4.5 Závislost zbytkového pnutí vrstev TiN na energii primárního svazku



Obrázek 4.6 Závislost rezistivity TiN na energii primárního svazku

4.1.4 Diskuse stanovení tloušťky vrstev

Stanovení přesných tlouštěk nadeponovaných vrstev s využitím suchého leptání a měření mechanickým profilometrem se ukázalo, zvláště pro vrstvy nadeponované při nízkých energiích primárního svazku, jako problematické. Pro přesné vyleptání vrstev by bylo vhodné více optimalizovat proces suchého leptání. Lze přepokládat, že nedoleptání vrstev nemusí být opticky patrné a míru přeleptání je obtížné určit. Pro malé vzorky, včetně 1" waferů, pak také nemusí být monitorování leptání s využitím optického spektrometru dostatečně citlivé. Pro optimální proces leptání by bylo nutné připravit více vzorků pro každou energii primárního svazku a s jejich využitím stanovit průměrnou relativní leptací rychlost. Míru nedoleptání by bylo možné ověřit měření vrstvového odporu, přičemž lze předpokládat, že i ultratenké vrstvy ≈ 10 nm by měřitelně snížily vrstvový odpor v leptané oblasti. Pro přesné vyleptání by bylo nutné předpokládat stabilní rychlost leptání.

4.2 Depozice průhledných ultratenkých vodivých vrstev na sklo

Tyto experimenty se zabývají přípravou a charakterizací ultratenkých průhledných vodivých vrstev z nitridu titanitého. Významem těchto experimentů je zhodnocení použitelnosti nitridu titanitého pro potenciálně perspektivní optoelektronické aplikace v bioelektronice. Zkoumání optické transmise je zaměřeno na oblast blízkého infračerveného záření, které lépe proniká skrz kůži. Konkrétní hodnoty vlnových délek 638 nm až 660 nm byly zvoleny na základě jmenovitých vlnových délek použitých LED v experimentu zaměřeném na chronickou elektrickou stimulaci periferních nervů s využitím implantovaného organického fotokapacitoru. [131]

Vrstvy byly deponovány na standardní mikroskopická sklíčka o rozměrech $(26 \times 76) \text{ mm}^2$. Výhodou použití mikroskopických sklíček je zvláště nízká cena a snadná dostupnost. Nevýhodou je, že tato sklíčka nejsou dodávána dostatečně čistá, aby byla přímo použitelná pro depozice vrstev. Na straně druhé i pro experimenty v předchozí kapitole byly wafery čištěny, a čištění sklíček nepřestavuje výraznější problém. Čištění bylo provedeno v ultrazvukové lázni ve dvou krocích. Prvním kroku byl pro čištění použit aceton po dobu alespoň 15 minut, v druhém kroku byl použit izopropylalkohol, rovněž po dobu alespoň 15 minut. Následoval oplach demineralizovanou vodou a čištění v kyslíkové plazmě.

4.2.1 Depozice ultratenkých vrstev bez přidaného zahřívání

Tento experiment se zabývá depozicí ultratenkých vrstev nitridu titanitého o tloušťce (5-50) nm na mikroskopická sklíčka. Depozice probíhala při energii primárního svazku 400 eV a stejných parametrech jako v tabulkách 4.3 a 4.4. Depoziční rychlost byla převzata z tabulky 4.8. Optická transmise vrstev byla měřena v rozsahu vlnových délek (455-775) nm.

Připravené vzorky byly charakterizovány pomocí metody XRD a její výsledky jsou na obrázku 4.7. Srovnáním s obrázkem 4.2, lze zhodnotit, že vrstvy nitridu titanitého jsou deponovány s krystalografickou orientací (200) nezávisle na použitém substrátu.

Dále byly vzorky charakterizovány optickým spektrometrem VIS/NIR Ocean optics NIRQuest 512. Změřené optické transmise jsou na obrázku 4.8. Lze zhodnotit, že pro tloušťky vrstev v rozsahu (5 – 20) nm je optická transmise téměř konstantní pro zvolený rozsah vlnových délek. Vrstvy o tloušťkách 30 nm a 50 nm však již výrazněji blokují vyšší vlnové délky, zvláště v oblasti blízkého infračerveného záření. Na obrázku 4.9 je průměrná optická transmise na měřeném rozsahu, a také transmise na vlnových délkách 638 nm a 660 nm. Je patrné, že optická transmise pro tloušťky vrstev 20 nm a vyšší klesá přibližně lineárně. Pro tloušťky 15 nm a nižší je optická transmise vyšší, než jak by bylo možné extrapolovat z vyšších tlouštěk. Transmise na vlnových délkách 638 nm a 660 nm



Obrázek 4.7 Výsledky rentgenové difrakční analýzy ultratenkých vrstev nitridu titanitého nadeponovaných na mikroskopická sklíčka



Obrázek 4.8 Optická transmise ultratenkých vrstev TiN nadeponovaných na mikroskopická sklíčka

Tabulka 4.14 Tabulka vrstvového odporu připravených ultratenkých vrstev TiN

Tloušťka vrstev [nm]	5	10	15	20	30	50
Vrstvový odpor [Ω·□ ⁻¹]	785	185	106	70,5	47,0	18,5
Směrodatná odchylka [Ω·□ ⁻¹]	51	5	1	0,5	0,1	0,1



Obrázek 4.9 Vztah mezi průměrnou optickou transmisí a transmisí pro vlnové délky 638 nm a 660 nm a tloušťkou připravených vrstev

Problematické využití vrstev o nižší tloušť ce než 15 nm je naznačeno na obrázku 4.10, kde znázorněna závislost mezi vrstvovým odporem a tloušťkou. Pro vrstvy o nižší tloušť ce než 15 nm je závislost plošného odporu neúměrná snižující se tloušť ce. Nevhodnost použití vrstev o nižší tloušť ce než 15 nm je lépe vidět na obrázku 4.11. Při transmisi o hodnotě větší než $\approx 60 \%$ roste hodnota vrstvového odporu v závislosti na transmisi velmi výrazně. Lze tak zhodnotit, že pro další experimenty jsou zajímavé tloušť ky vrstev o hodnotách (15 – 20) nm.



Obrázek 4.10 Vztah mezi vrstvovým odporem a tloušťkou připravených ultratenkých vrstev.



Obrázek 4.11 Vztah mezi vrstvovým odporem a průměrnou transmisí připravených ultratenkých vrstev.

4.2.2 Depozice ultratenkých vrstev při teplotách (150 – 300) °C

Při tomto experimentu byly deponovány vrstvy o tloušťce 20 nm při energii primárního svazku 400 eV a teplotách (150 – 300) °C s krokem 50 °C s využitím vestavěného systému pro vyhřívání substrátu. Motivací pro zahřívání substrátu je snaha o dosažení nižších hodnot vrstvového odporu. Ačkoliv je tato práce zaměřená na depozice při nízkých teplotách pro přímou depozici na flexibilní substráty, tento experiment může poskytnout informace pro použití, kdy je podložní flexibilní substrát tvořený Parylenem-C nanesen na nadeponované vrstvy.

Na obrázku 4.12 jsou optické transmise vrstev deponovaných při teplotách substrátu (150 – 300) °C, kde 100 °C odpovídá teplotě bez využití ohřívače substrátu. Je zřejmé, že se zvyšující se teplotou vzrůstá optická transmise, zvláště pak v oblasti vlnových délek viditelného spektra (450 – 600) nm. Na obrázku 4.13 je srovnání transmise vrstev o tloušťce 20 nm deponovaných při teplotách 100 °C a 300 °C a vrstvy o tloušťce 15 nm deponované při teplotě 100 °C. Je patrné, že na vlnových délkách (500 – 550) nm je transmise vrstvy o tloušťce 20 nm deponované při teplotě 300 °C vyšší než vrstvy o tloušťce 15 nm deponované při teplotě 100 °C. Zhodnocení vlivu teploty na průměrnou transmisi a transmisi vlnových délek 638 nm a 660 nm vrstvy o tloušťce 20 nm je na obrázku 4.14.

V tabulce 4.15 jsou uvedeny hodnoty vrstvového odporu v závislosti na teplotě substrátu při depozici vrstev o tloušť ce 20 nm. Dále je z obrázku 4.15 zřejmé, že vrstvový odpor v závislosti na teplotě při depozici klesá přibližně lineárně. Lze také zhodnotit, že vrstvový odpor při teplotě substrátu při depozici 300 °C je o \approx 50 % menší než při teplotě substrátu při depozici 100 °C.



Obrázek 4.12 Optická transmise ultratenkých vrstev TiN nadeponovaných při teplotách (150 – 300) °C



Obrázek 4.13 Srovnání transmise vrstev o tloušťce 20 nm deponovaných při teplotách 100 °C a 300 °C a vrstvy o tloušťce 15 nm deponované při teplotě 100 °C.

Tabulka	4.15 Tabulka vrstvového odporu vrstev TiN o tloušť ce 20 nm
	deponovaných při teplotách (150 – 300) °C

Teplota depozice [°C]	150	200	250	300
Vrstvový odpor [Ω·□-1]	116	97	78.5	61.1
Směrodatná odchylka [Ω·□ ⁻¹]	2	2	0.6	0.7



Obrázek 4.14 Vliv teploty při depozici na průměrnou transmisi a transmisi vlnových délek 638 nm a 660 nm vrstvy o tloušť ce 20 nm



Obrázek 4.15 Vliv teploty substrátu při depozici na vrstvový odpor TiN vrstvy o tloušť ce 20 nm

4.3 Výroba zavěšených struktur na křemíku pro ověření zbytkového pnutí

Tato kapitola ukazuje vyrobené zavěšené mikromechanické struktury a zhodnocuje zbytkové pnutí připravovaných vrstev při energii primárního svazku 400 eV.Pro realizaci byla vybrána skupina standardních testovacích struktur pro charakterizaci zbytkového pnutí zahrnující Guckelovy prstence, čtverce, lamelové mikrojazýčky a můstky. Motiv výrobních masek je na obrázku 4.16 a detail jednotlivých buněk je na obrázku 4.17.

Mikrostruktury byly vyrobeny na 4" křemíkovém waferu. Na něj bylo nadeponováno 1,5 µm parylenu a 200 nm TiN při energii 400 eV. Pro fotolitografii byl využit fotorezist AZ1518, nanesený "spin coatingem" při rychlosti 4000 otáček za minutu. Vrstva TiN byla leptána standardně metodou RIE s využitím směsi plynů Cl₂ a BCl₃ v poměru 5:1.

Parylen byl metodou RIE leptán kyslíkem a zbytky fotorezistu byly odstraněny pomocí DMSO při teplotě 80 °C. Dále byly struktury podleptány s využitím par XeF₂. Výsledné struktury jsou na obrázku 4.18.



Obrázek 4.16 Motiv výrobních masek pro výrobu testovacích struktur



Obrázek 4.17 Detail buňky motivu výrobních masek pro výrobu testovacích struktur

Struktury byly vyrobeny v poměrně dobré kvalitě a s malým množstvím defektů. Na obrázcích 4.19 a 4.20. je patrné kompresní zbytkové pnutí vrstvy TiN, projevující se mírným ohybem zvláště vyrobených lamelových mikrojazýčků. Důležitým zjištěním je, že nedochází k mechanickému poškození vrstev v podobě praskání.



Obrázek 4.18 Vyrobené zavěšené struktury



Obrázek 4.19 Detail vyrobeného Guckelova prstence se středním poloměrem 250 µm



Obrázek 4.20 Detail vyrobených lamelových mikrojazýčků

5. ZÁVĚR

V teoretické části byly představeny vybrané nitridové vrstvy a jejich použití v bioelektronice. Následuje podrobné přestavení CVD a PVD metod pro přípravu nitridových vrstev. Dále byla shrnuta problematika iontových zdrojů a byl představen naprašovací systém se dvěma Kaufmanovými zdroji, který je využíván v praktické části.

Praktická část se zabývá přípravou tenkých vrstev nitridu titanitého, jejich charakterizací a výrobou testovacích zavěšených mikromechanických struktur z vrstvy nitridu titanitého nadeponové na Parylenu-C.

Charakterizace vrstev metodou XRD ukázala, že při depozici vznikají preferenčně orientované vrstvy s krystalografickou orientací (200), a to jak při depozici na křemíkový wafer s orientací (100), tak i na amorfní mikroskopické sklíčko. Dále bylo zjištěno, že vrstvy s nejvyšší úrovní krystalinity vznikají při nejnižší energii primárního svazku iontů 400 eV.

Určování přesné tloušťky vrstev pro stanovení rezistivity a zbytkového pnutí s využitím suchého leptání a mechanického profilometru se ukázalo být problematické. S využitím čtyřbodové metody měření plošného odporu změřených tlouštěk vrstev však bylo jasně ukázáno, že s klesající hodnotou energie primárního svazku iontů klesá i rezistivita. Ta byla pro hodnotu energie primárního svazku 600 eV stanovena na 73.8 $\mu\Omega$ ·cm. Dále bylo s využitím mechanického profilometru zjištěno, že zbytkové pnutí vrstev má kompresivní charakter a na intervalu energií primárního svazku (600 – 1000) eV v absolutní hodnotě klesá.

Zajímavé výsledky poskytly experimenty, při kterých byly deponovány ultratenké vrstvy nitridu titanitého na mikroskopická sklíčka. Bylo zjištěno, že vrstva o tloušťce 15 nm má průměrnou hodnotu optické transmise 54 % při vrstvovém odporu 106 $\Omega \cdot \Box^{-1}$ a vrstva o tloušťce 20 nm má průměrnou hodnotu optické transmise 47,5 % při vrstvovém odporu 70,5 $\Omega \cdot \Box^{-1}$. Hodnoty vrstvového odporu lze, v případě možnosti, snížit depozicí se zahříváním substrátu. Zahříváním substrátu lze rovněž zvýšit transmisi ve viditelném spektru. Z výsledků lze zhodnotit, že ultratenké průhledné vrstvy nitridu titanitého mají potenciál pro praktické využití a jsou zajímavým předmětem pro další výzkum.

Z vyrobených zavěšených mikromechanických testovacích struktur bylo ověřeno, že připravené vrstvy mají zbytkové pnutí kompresního charakteru, které se projevilo ohnutím vyrobených lamelových jazýčků a Guckelových prstenců směrem k waferu. Důležitým zjištěním je fakt, že i přes tento ohyb nedocházelo k mechanickému poškození vrstev v podobě prasklin. Je však předpokládáno, že toto pnutí bude kompenzováno následnou depozicí stejně tlusté vrstvy Parylenu-C, jako je tloušťka té podložní.

LITERATURA

- [1] ZUMDAHL, Steven S. Nitride: chemical compound. In: *Encyclopedia Britannica* [online]. [cit. 2021-10-24]. Dostupné z: https://www.britannica.com/science/nitride
- HUDGINS, J.L., G.S. SIMIN, E. SANTI a M.A. KHAN. An assessment of wide bandgap semiconductors for power devices. *IEEE Transactions on Power Electronics* [online]. 2003, 18(3), 907-914 [cit. 2021-10-26]. ISSN 0885-8993. Dostupné z: doi:10.1109/TPEL.2003.810840
- [3] DALLA VECCHIA, Mauricio, Simon RAVYTS, Giel VAN DEN BROECK a Johan DRIESEN. Gallium-Nitride Semiconductor Technology and Its Practical Design Challenges in Power Electronics Applications: An Overview. *Energies* [online]. 2019, **12**(14) [cit. 2021-10-26]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en12142663
- [4] DE LA CRUZ, W., G. SOTO a F. YUBERO. Beryllium nitride: an alternative material to beryllium for extreme ultraviolet and soft X-ray uses. *Optical Materials* [online]. 2004, 25(1), 39-42 [cit. 2021-10-26]. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-3467(03)00214-3
- [5] RAMOUL, C., N. BELIARDOUH, R. BAHI, C. NOUVEAU, A.
 DJAHOUDI a Michael WALOCK. Surface performances of PVD ZrN coatings in biological environments [online]. 2018, 13(1), 12-19 [cit. 2021-10-26]. ISSN 1751-5831. Dostupné z: doi:10.1080/17515831.2018.1553820
- [6] MUSIL, J., S. ZENKIN, Š. KOS, R. ČERSTVÝ a S. HAVIAR. Flexible hydrophobic ZrN nitride films. *Vacuum* [online]. 2016, 131, 34-38 [cit. 2021-10-26]. ISSN 0042207X. Dostupné z: doi:10.1016/j.vacuum.2016.05.020
- [7] MUBOYADZHYAN, S. A. Erosion-resistant metal nitride coatings and carbide and their plasmochemical synthesis. *Russian Journal of General Chemistry* [online]. 2011, 81(5), 1053-1060 [cit. 2021-11-09]. ISSN 1070-3632. Dostupné z: doi:10.1134/S1070363211050409
- [8] RATHINASABAPATHY, Sasikumar, M.S. SANTHOSH a Manivannan ASOKAN. Significance of Boron Nitride in Composites and Its Applications. *Recent Advances in Boron-Containing Materials* [online]. IntechOpen, 2020 [cit. 2021-10-26]. ISBN 978-1-83880-040-6. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.81557
- [9] MAGGIONI, G., S. CARTURAN, L. FIORESE, N. PINTO, F. CAPROLI, D.R. NAPOLI, M. GIAROLA a G. MARIOTTO. Germanium nitride and oxynitride films for surface passivation of Ge radiation detectors. *Applied Surface Science* [online]. 2017, **393**, 119-126 [cit. 2021-10-26]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.10.006
- [10] DOW, Hwan, Woo KIM a Jung LEE. Thermal and electrical properties of silicon nitride substrates. *AIP Advances* [online]. 2017, 7(9) [cit. 2021-10-27]. ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/1.4996314

- [11] MANAVIZADEH, Negin, Alireza KHODAYARI a Ebrahim ASL-SOLEIMANI. An Investigation of the Properties of Silicon Nitride (SiNx) Thin Films Prepared by RF Sputtering for Application in Solar Cell Technology. *Proceedings of ISES World Congress 2007 (Vol. I Vol. V)* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, 1120-1122
 [cit. 2021-10-27]. ISBN 978-3-540-75996-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-75997-3_220
- BAUER, J. Optical properties, band gap, and surface roughness of Si3N4.
 Physica Status Solidi (a) [online]. 1977, **39**(2), 411-418 [cit. 2021-10-27].
 ISSN 00318965. Dostupné z: doi:10.1002/pssa.2210390205
- [13] HOSNEARA, A. a A.H. BHUYAN. STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SILICON NITRIDE CERAMIC. DAFFODIL INTERNATIONAL UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY [online]. 2012, 7(1), 50-58 [cit. 2021-10-27]. Dostupné z: https://www.banglajol.info/index.php/DIUJST/article/view/9648/7157
- [14] TIEN, Chuen-Lin a Tsai-Wei LIN. Thermal expansion coefficient and thermomechanical properties of SiN x thin films prepared by plasmaenhanced chemical vapor deposition. *Applied Optics* [online]. 2012, 51(30)
 [cit. 2021-10-27]. ISSN 1559-128X. Dostupné z: doi:10.1364/AO.51.007229
- [15] Silicon Nitride Overview & Applications. In: SINTX Technologies [online].
 [cit. 2021-10-27]. Dostupné z: https://sintx.com/materials/siliconnitride/si3n4-applications/
- [16] HEIMANN, Robert B. Silicon Nitride, a Close to Ideal Ceramic Material for Medical Application. *Ceramics* [online]. 2021, 4(2), 208-223 [cit. 2021-10-27]. ISSN 2571-6131. Dostupné z: doi:10.3390/ceramics4020016
- [17] Anterior Lumbar Interbody Spinal Fusion Device. In: TODAY'S MEDICAL DEVELOPMENTS [online]. 2013 [cit. 2021-11-02]. Dostupné z: https://www.todaysmedicaldevelopments.com/article/medical-device-designmaterials-amedica-spinal-102413/
- [18] ENSINGER, W. a M. KIUCHI. Composition, structure and optical properties of aluminum nitride films formed by low energy ion beam assisted deposition. *1998 International Conference on Ion Implantation Technology. Proceedings (Cat. No.98EX144)* [online]. IEEE, 1998, 1033-1035 [cit. 2021-11-02]. ISBN 0-7803-4538-X. Dostupné z: doi:10.1109/IIT.1998.813856
- [19] THORP, J., D. EVANS, M. AL-NAIEF a M. AKHTARUZZAMAN. The dielectric properties of aluminium nitride substrates for microelectronics packaging. *Journal of Materials Science* [online]. 1990, 25(12), 4965-4971 [cit. 2021-11-02]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/BF00580114
- [20] ZIENTARA, Dariusz, Mirosław BUćKO a Jerzy LIS. Dielectric properties of aluminium nitride–γ-alon materials. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2007, 27(13-15), 4051-4054 [cit. 2021-11-02]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.093
- [21] FRANCO JÚNIOR, A. a D. SHANAFIELD. Thermal conductivity of polycrystalline aluminum nitride (AlN) ceramics. *Cerâmica* [online]. 2004,

50(315), 247-253 [cit. 2021-11-02]. ISSN 0366-6913. Dostupné z: doi:10.1590/S0366-69132004000300012

- [22] JACKSON, T., Anil VIRKAR, Karren MORE, Ralph DINWIDDIE a Raymond CUTLER. High-Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramics: The Effect of Thermodynamic, Kinetic, and Microstructural Factors. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1997, 80(6), 1421-1435 [cit. 2021-11-02]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb03000.x
- [23] ZHANG, Meng, Jian YANG, Chaowei SI, Guowei HAN, Yongmei ZHAO a Jin NING. Research on the Piezoelectric Properties of AlN Thin Films for MEMS Applications. *Micromachines* [online]. 2015, 6(9), 1236-1248 [cit. 2021-11-16]. ISSN 2072-666X. Dostupné z: doi:10.3390/mi6091236
- [24] LI, Jing-Feng. Lead-Free Piezoelectric Materials [online]. Newark, GERMANY: Wiley, 2021 [cit. 2021-11-16]. ISBN 978-3-527-81705-4. Dostupné z: https://media.wiley.com/product_data/excerpt/24/35273451/3527345124-2.pdf
- BOWEN, C., H. KIM, P. WEAVER a S. DUNN. Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications. *Energy Environ. Sci* [online]. 2014, 7(1), 25-44 [cit. 2021-11-16]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C3EE42454E
- PIAZZA, Gianluca, Valeriy FELMETSGER, Paul MURALT, Roy OLSSON III a Richard RUBY. Piezoelectric aluminum nitride thin films for microelectromechanical systems. *MRS Bulletin* [online]. 2012, 37(11), 1051-1061 [cit. 2021-11-16]. ISSN 0883-7694. Dostupné z: doi:10.1557/mrs.2012.268
- [27] FUFLYIGIN, V., E. SALLEY, A. OSINSKY a P. NORRIS. Pyroelectric properties of AlN. *Applied Physics Letters* [online]. 2000, 77(19), 3075-3077
 [cit. 2021-11-16]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.1324726
- [28] KURZ, Nicolas, Yuan LU, Lutz KIRSTE, Markus REUSCH, Agnė
 ŽUKAUSKAITė, Vadim LEBEDEV a Oliver AMBACHER. Temperature Dependence of the Pyroelectric Coefficient of AlScN Thin Films. *Physica status solidi (a)* [online]. 2018, 215(13) [cit. 2021-11-17]. ISSN 18626300. Dostupné z: doi:10.1002/pssa.201700831
- [29] Ceramic Material with Very High Thermal Conductivity. In: *CeramTec* [online]. [cit. 2021-11-02]. Dostupné z: https://www.ceramtecindustrial.com/en/materials/aluminum-nitride
- [30] SOLOVAN, M., V. BRUS, E. MAISTRUK a P. MARYANCHUK.
 Electrical and optical properties of TiN thin films. *Inorganic Materials* [online]. 2014, **50**(1), 40-45 [cit. 2021-11-06]. ISSN 0020-1685. Dostupné z: doi:10.1134/S0020168514010178
- [31] MOHAMMED, W, A GUMAROV, I VAKHITOV et al. Electrical properties of titanium nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2017, **927** [cit.

2021-11-06]. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/927/1/012036

- [32] JEYACHANDRAN, Y.L., Sa.K. NARAYANDASS, D. MANGALARAJ, Sami AREVA a J.A. MIELCZARSKI. Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2007, 445-446, 223-236 [cit. 2021-11-06]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2006.09.021
- [33] PRICE, J., Philip TOBIN, Fabio PINTCHOVSKI a Christian SEELBACH. *TITANUM NITRIDE MOS DEVICE GATE ELECTRODE AND METHOD OF PRODUCING: US4605947A*. United States. Uděleno 12. 8. 1986.
- [34] Total Knee Replacement System. In: CELLUMED CO.,LTD [online]. [cit. 2021-11-06]. Dostupné z: https://cellumed.en.ecplaza.net/products/totalknee-replacement-system_3069012
- [35] ELSHAHAWY, Waleed. Biocompatibility. Advances in Ceramics Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment [online]. InTech, 2011 [cit. 2021-11-13]. ISBN 978-953-307-350-7. Dostupné z: doi:10.5772/18475
- [36] WILLIAMS, David F. Specifications for Innovative, Enabling Biomaterials Based on the Principles of Biocompatibility Mechanisms. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* [online]. 2019, 7 [cit. 2021-11-13]. ISSN 2296-4185. Dostupné z: doi:10.3389/fbioe.2019.00255
- [37] CHEN, Yanfei, Yun-Soung KIM, Bryan TILLMAN, Woon-Hong YEO a Youngjae CHUN. Advances in Materials for Recent Low-Profile Implantable Bioelectronics. *Materials* [online]. 2018, 11(4) [cit. 2021-11-13]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma11040522
- [38] HÄMMERLE, Hugo, Karin KOBUCH, Konrad KOHLER, Wilfried NISCH, Helmut SACHS a Martin STELZLE. Biostability of micro-photodiode arrays for subretinal implantation. *Biomaterials* [online]. 2002, 23(3), 797-804 [cit. 2021-11-13]. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(01)00185-5
- [39] CHENAIS, Naïg, Marta AIRAGHI LECCARDI a Diego GHEZZI.
 Photovoltaic retinal prosthesis restores high-resolution responses to singlepixel stimulation in blind retinas. *Communications Materials* [online]. 2021, 2(1) [cit. 2021-11-14]. ISSN 2662-4443. Dostupné z: doi:10.1038/s43246-021-00133-2
- [40] MALONEY, John, Sara LIPKA a Samuel BALDWIN. In Vivo Biostability of CVD Silicon Oxide and Silicon Nitride Films. *MRS Proceedings* [online]. 2005, 872 [cit. 2021-11-14]. ISSN 0272-9172. Dostupné z: doi:10.1557/PROC-872-J14.3
- [41] BESLEAGA, Cristina, Viorel DUMITRU, Liliana TRINCA et al. Mechanical, Corrosion and Biological Properties of Room-Temperature Sputtered Aluminum Nitride Films with Dissimilar Nanostructure. Nanomaterials [online]. 2017, 7(11) [cit. 2021-11-14]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano7110394

- [42] HASHIM, U., Soon CHONG a Wei-Wen LIU. Fabrication of Silicon Nitride Ion Sensitive Field-Effect Transistor for pH Measurement and DNA Immobilization/Hybridization. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2013, 2013, 1-9 [cit. 2021-11-17]. ISSN 1687-4110. Dostupné z: doi:10.1155/2013/542737
- [43] SUNG, Daeun a Jahyun KOO. A review of BioFET's basic principles and materials for biomedical applications. *Biomedical Engineering Letters* [online]. 2021, 11(2), 85-96 [cit. 2021-11-17]. ISSN 2093-9868. Dostupné z: doi:10.1007/s13534-021-00187-8
- [44] SCHÖNING, Michael a Arshak POGHOSSIAN. Recent advances in biologically sensitive field-effect transistors (BioFETs). *The Analyst* [online]. 2002, **127**(9), 1137-1151 [cit. 2022-01-26]. ISSN 0003-2654. Dostupné z: doi:10.1039/B204444G
- [45] LAMANNA, Leonardo, Francesco RIZZI, Francesco GUIDO, Luciana ALGIERI, Sergio MARRAS, Vincenzo MASTRONARDI, Antonio QUALTIERI a Massimo DE VITTORIO. Flexible and Transparent Aluminum-Nitride-Based Surface-Acoustic-Wave Device on Polymeric Polyethylene Naphthalate. *Advanced Electronic Materials* [online]. 2019, 5(6) [cit. 2021-11-17]. ISSN 2199-160X. Dostupné z: doi:10.1002/aelm.201900095
- [46] NATTA, L., V. MASTRONARDI, F. GUIDO et al. Soft and flexible piezoelectric smart patch for vascular graft monitoring based on Aluminum Nitride thin film. *Scientific Reports* [online]. 2019, 9(1) [cit. 2021-11-17]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-019-44784-1
- [47] SU, Juan, Raphaël BOICHOT, Elisabeth BLANQUET, Frédéric MERCIER a Michel PONS. Chemical vapor deposition of titanium nitride thin films: kinetics and experiments. *CrystEngComm* [online]. 2019, 21(26), 3974-3981
 [cit. 2021-11-30]. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/C9CE00488B
- [48] CHU, T. a R. KELM. The Preparation and Properties of Aluminum Nitride Films. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1975, 122(7), 995-1000 [cit. 2021-11-30]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/1.2134385
- [49] SUBRAMANI, Shanmugan a Mutharasu DEVARAJAN. Structural and surface analysis of chemical vapor deposited boron doped aluminum nitride thin film on aluminum substrates. *Materials Science-Poland* [online]. 2019, 37(3), 395-403 [cit. 2021-11-30]. ISSN 2083-134X. Dostupné z: doi:10.2478/msp-2019-0056
- [50] CHEMICAL VAPOR DEPOSITION: OVERVIEW. In: Angstrom Engineering Inc. [online]. [cit. 2021-11-30]. Dostupné z: https://angstromengineering.com/tech/chemical-vapor-deposition/
- [51] GIESKE, R., J. MCMULLIN a L. DONAGHEY. LOW PRESSURE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF POLYSILICON. 6th International Conference on Chemical Vapor Deposition [online]. Berkeley, California:

Lawrence Berkeley Laboratory, 1977, 1-4 [cit. 2021-11-20]. Dostupné z: https://escholarship.org/uc/item/3mc2f1sx

- [52] DHARMADHIKARI, Sameer Narsinha. Low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) of titanium nitride : synthesis and characterization: Theses. 847 [online]. 1999 [cit. 2021-11-20]. Dostupné z: https://digitalcommons.njit.edu/theses/847. Master Thesis. New Jersey Institute of Technology.
- [53] Thermal LPCVD. In: Angstrom Engineering [online]. [cit. 2021-11-20]. Dostupné z: https://angstromengineering.com/tech/chemical-vapordeposition/thermal-lpcvd/
- [54] RAMANUJA, N, R.A LEVY, S.N DHARMADHIKARI, E RAMOS, C.W PEARCE, S.C MENASIAN, P.C SCHAMBERGER a C.C COLLINS. Synthesis and characterization of low pressure chemically vapor deposited titanium nitride films using TiCl4 and NH3. *Materials Letters* [online]. 2002, 57(2), 261-269 [cit. 2021-11-20]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-577X(02)00776-0
- [55] ROMAN, Y.G. a A.P.M. ADRIAANSEN. Aluminium nitride films made by low pressure chemical vapour deposition: Preparation and properties. *Thin Solid Films* [online]. 1989, 169(2), 241-248 [cit. 2021-11-20]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6090(89)90707-4
- [56] YANG, Chris a John PHAM. Characteristic Study of Silicon Nitride Films Deposited by LPCVD and PECVD. *Silicon* [online]. 2018, **10**(6), 2561-2567
 [cit. 2021-11-20]. ISSN 1876-990X. Dostupné z: doi:10.1007/s12633-018-9791-6
- [57] Horizontal LPCVD reactor. In: Lurie Nanofabrication Facility Wiki [online]. University of Michigan, 2016 [cit. 2021-11-19]. Dostupné z: https://lnfwiki.eecs.umich.edu/wiki/File:L.jpg
- [58] BOYD, David, Richard HAASCH, Daniel MANTELL, Roland SCHULZE, John EVANS a Wayne GLADFELTER. Organometallic azides as precursors for aluminum nitride thin films. *Chemistry of Materials* [online]. 1989, 1(1), 119-124 [cit. 2021-11-20]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm00001a023
- [59] JENSEN, K., A. ANNAPRAGADA, K. HO, J.-S. HUH, S. PATNAIK a S. SALIM. METALORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION:
 EXAMPLES OF THE INFLUENCE OF PRECURSOR STRUCTURE ON FILM PROPERTIES. *Le Journal de Physique IV* [online]. 1991, 02(2), 2-243-2-252 [cit. 2021-11-20]. ISSN 1155-4339. Dostupné z: doi:10.1051/jp4:1991230
- [60] JONES, Anthony, Simon RUSHWORTH, David HOULTON, John ROBERTS, Victoria ROBERTS, Colin WHITEHOUSE a Gary CRITCHLOW. Deposition of aluminum nitride thin films by MOCVD from the trimethylaluminum-ammonia adduct. *Chemical Vapor Deposition* [online]. 1996, 2(1), 5-8 [cit. 2021-11-20]. ISSN 0948-1907. Dostupné z: doi:10.1002/cvde.19960020102

- [61] SHIN, H.-K., H.-J. SHIN, J.-G. LEE, S-W. KANG a B.-T. AHN. MOCVD of Titanium Nitride from a New Precursor, Ti[N(CH 3)C 2 H 5] 4. *Chemistry of Materials* [online]. 1997, 9(1), 76-80 [cit. 2021-11-21]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm960171w
- [62] NAMI, Z., A. ERBIL a G.S. MAY. Reactor design considerations for MOCVD growth of thin films. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing* [online]. 10(2), 295-306 [cit. 2021-11-20]. ISSN 08946507. Dostupné z: doi:10.1109/66.572085
- [63] YANG, F.H. Modern metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) reactors and growing nitride-based materials. *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs)* [online]. Elsevier, 2014, 27-65 [cit. 2021-11-20]. ISBN 9780857095077. Dostupné z: doi:10.1533/9780857099303.1.27
- [64] HAMEDANI, Yasaman, Prathyushakrishna MACHA, Timothy BUNNING, Rajesh NAIK a Milana VASUDEV. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: Where we are and the Outlook for the Future. *Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices* [online]. InTech, 2016 [cit. 2021-11-21]. ISBN 978-953-51-2572-3. Dostupné z: doi:10.5772/64654
- [65] PARK, In-Wook a Kwang KIM. Coating materials of TiN, Ti–Al–N, and Ti–Si–N by plasma-enhanced chemical vapor deposition for mechanical applications. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2002, 130-131, 254-259 [cit. 2021-11-21]. ISSN 09240136. Dostupné z: doi:10.1016/S0924-0136(02)00807-5
- [66] LING, C., C. KWOK a K. PRASAD. Silicon Nitride Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) of SiH 4 /NH 3 /N 2 Mixtures: Some Physical Properties. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 1986, 25(110), 1490-1494 [cit. 2021-11-21]. ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.25.1490
- [67] BONNEVILLE, Dawson, Jeremy MILLER, Caitlin SMYTH, Peter MASCHER a Jonathan BRADLEY. Low-Temperature and Low-Pressure Silicon Nitride Deposition by ECR-PECVD for Optical Waveguides. *Applied Sciences* [online]. 2021, **11**(5) [cit. 2021-11-21]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app11052110
- [68] Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD). In: Oxford Instruments Plasma Technology [online]. [cit. 2022-02-03]. Dostupné z: https://plasma.oxinst.com/assets/components/phpthumbof/cache/ PECVD ck2.d4fe7be202ea4ce2a194145f2f6aa059.png
- [69] GEORGE, Steven M. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews* [online]. 2010, **110**(1), 111-131 [cit. 2021-11-21]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr900056b
- JOHNSON, Richard, Adam HULTQVIST a Stacey BENT. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials Today* [online]. 2014, 17(5), 236-246 [cit. 2021-11-21]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2014.04.026

- [71] MUSSCHOOT, J., Q. XIE, D. DEDUYTSCHE, S. VAN DEN BERGHE,
 R.L. VAN MEIRHAEGHE a C. DETAVERNIER. Atomic layer deposition of titanium nitride from TDMAT precursor. *Microelectronic Engineering* [online]. 2009, 86(1), 72-77 [cit. 2021-11-21]. ISSN 01679317. Dostupné z: doi:10.1016/j.mee.2008.09.036
- [72] KNOOPS, Harm, Eline BRAEKEN, Koen DE PEUTER, Stephen POTTS, Suvi HAUKKA, Viljami PORE a Wilhelmus KESSELS. Atomic Layer Deposition of Silicon Nitride from Bis(tert -butylamino)silane and N 2 Plasma [online]. 2015, 7(35), 19857-19862 [cit. 2021-11-21]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.5b06833
- [73] FARAZ, Tahsin, Harm KNOOPS, Marcel VERHEIJEN et al. Tuning Material Properties of Oxides and Nitrides by Substrate Biasing during Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition on Planar and 3D Substrate Topographies [online]. 2018, 10(15), 13158-13180 [cit. 2021-11-21]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.8b00183
- [74] THERMAL EVAPORATION: OVERVIEW. In: Angstrom Engineering Inc.
 [online]. [cit. 2021-11-28]. Dostupné z: https://angstromengineering.com/tech/resistive-thermal-evaporation/
- BOAT & FILAMENT SOURCES. In: Angstrom Engineering Inc. [online].
 [cit. 2021-11-28]. Dostupné z: https://angstromengineering.com/tech/resistive-thermal-evaporation/boat-filament-sources/
- [76] ELECTRON BEAM EVAPORATION: OVERVIEW. In: Angstrom Engineering Inc. [online]. [cit. 2021-11-28]. Dostupné z: https://angstromengineering.com/tech/electron-beam-evaporation/
- [77] MONTES DE OCA VALERO, J., Y. LE PETITCORPS, J. MANAUD, G. CHOLLON, F. CARRILLO ROMO a A. LÓPEZ M. Low temperature, fast deposition of metallic titanium nitride films using plasma activated reactive evaporation [online]. 2005, 23(3), 394-400 [cit. 2021-11-28]. ISSN 0734-2101. Dostupné z: doi:10.1116/1.1874152
- [78] RYYNÄNEN, Tomi, Maria TOIVANEN, Turkka SALMINEN, Laura YLÄ-OUTINEN, Susanna NARKILAHTI a Jukka LEKKALA. Ion Beam Assisted E-Beam Deposited TiN Microelectrodes—Applied to Neuronal Cell Culture Medium Evaluation. *Frontiers in Neuroscience* [online]. 2018, **12** [cit. 2021-11-28]. ISSN 1662-453X. Dostupné z: doi:10.3389/fnins.2018.00882
- [79] SLAVNIKOV, V., N. USYNINA, M. SLAVNIKOVA a A. TRUBITSYN.
 Properties of aluminum nitride films obtained by reactive evaporation. *Soviet Physics Journal* [online]. 1973, 16(6), 877-879 [cit. 2021-11-28]. ISSN 0038-5697. Dostupné z: doi:10.1007/BF00895716
- [80] RAO, M. C. PULSED LASER DEPOSITION ABLATION MECHANISM AND APPLICATIONS. International Journal of Modern Physics: Conference Series [online]. 2013, 22, 355-360 [cit. 2021-12-04]. ISSN 2010-1945. Dostupné z: doi:10.1142/S2010194513010362

- [81] KREBS, Hans-Ulrich, Martin WEISHEIT, Jörg FAUPEL et al. Pulsed Laser Deposition (PLD) -- A Versatile Thin Film Technique. *Advances in Solid State Physics* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, 505-518 [cit. 2021-12-04]. Advances in Solid State Physics. ISBN 978-3-540-40150-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-44838-9 36
- [82] ASHFOLD, Michael, Frederik CLAEYSSENS, Gareth FUGE a Simon HENLEY. Pulsed laser ablation and deposition of thin films. *Chemical Society Reviews* [online]. 2004, 33(1) [cit. 2021-12-04]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/b207644f
- [83] DE BONIS, Angela a Roberto TEGHIL. Ultra-Short Pulsed Laser Deposition of Oxides, Borides and Carbides of Transition Elements. *Coatings* [online]. 2020, 10(5) [cit. 2021-12-02]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings10050501
- [84] KOLAKLIEVA, Lilyana, Vasiliy CHITANOV, Anna SZEKERES et al.
 Pulsed Laser Deposition of Aluminum Nitride Films: Correlation between Mechanical, Optical, and Structural Properties. *Coatings* [online]. 2019, 9(3)
 [cit. 2021-12-04]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings9030195
- [85] MIHAILESCU, I., Adriana LITA, V. TEODORESCU, A. LUCHES, M. MARTINO, A. PERRONE a Maria GARTNER. Pulsed laser deposition of silicon nitride thin films by laser ablation of a Si target in low pressure ammonia. *Journal of Materials Science* [online]. 1996, **31**(11), 2839-2847 [cit. 2021-12-04]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/BF00355991
- [86] MAJOR, B., W. MRÓZ, T. WIERZCHOń, W. WALDHAUSER, J. LACKNER a R. EBNER. Pulsed laser deposition of advanced titanium nitride thin layers. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2004, 180-181, 580-584 [cit. 2021-12-04]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.154
- [87] KRISHNAN, R., C. DAVID, P. AJIKUMAR et al. Reactive Pulsed Laser Deposition of Titanium Nitride Thin Films: Effect of Reactive Gas Pressure on the Structure, Composition, and Properties. *Journal of Materials* [online]. 2013, 2013, 1-5 [cit. 2021-12-04]. ISSN 2314-4866. Dostupné z: doi:10.1155/2013/128986
- [88] GUDMUNDSSON, J T. Physics and technology of magnetron sputtering discharges. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2020, 29(11)
 [cit. 2021-12-06]. ISSN 1361-6595. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6595/abb7bd
- [89] KELLY, P.J a R.D ARNELL. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* [online]. 2000, 56(3), 159-172 [cit. 2021-12-06]. ISSN 0042207X. Dostupné z: doi:10.1016/S0042-207X(99)00189-X
- [90] RF SPUTTERING. In: Angstrom Engineering Inc. [online]. [cit. 2021-12-06]. Dostupné z: https://angstromengineering.com/tech/magnetron-sputtering/rf-sputtering/

[91]	ASSOUAR, M.B., O. ELMAZRIA, L. LE BRIZOUAL a P. ALNOT.
	Reactive DC magnetron sputtering of aluminum nitride films for surface
	acoustic wave devices. Diamond and Related Materials [online]. 2002, 11(3-
	6), 413-417 [cit. 2021-12-06]. ISSN 09259635. Dostupné z:
	doi:10.1016/S0925-9635(01)00708-7

- [92] Diagram of the DC Magnetron Sputtering Process. In: Semicore Equipment, Inc. [online]. 2014 [cit. 2021-12-05]. Dostupné z: http://www.semicore.com/images/photos/dc-magnatron.png
- [93] MARTIN, Philip J. Ion-enhanced adhesion of thin gold films. *Gold Bulletin* [online]. 1986, **19**(4), 102-116 [cit. 2021-12-07]. ISSN 0017-1557. Dostupné
 z: doi:10.1007/BF03214650
- [94] MANOVA, Darina, Jürgen GERLACH a Stephan MÄNDL. Thin Film Deposition Using Energetic Ions. *Materials* [online]. 2010, 3(8), 4109-4141
 [cit. 2021-12-07]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma3084109
- [95] DEUTCHMAN, Arnold a Robert PARTYKA. Ion beam enhanced deposition: ion beam enhanced deposition is capable of depositing a wide range of coatings with a high degree of precision and uniformity. Advanced Materials & Processes [online]. 2003, 161(7), 33-35 [cit. 2021-12-07]. Dostupné z: https://www.asminternational.org/documents/10192/1881872/amp16107p033.pdf/474c2b96-4a02-4386-80ad-53e963b20ee6
- [96] NIELSEN, B.R. Ion Beam Assisted Deposition. *Europhysics News* [online].
 1994, 25(7), 149-150 [cit. 2021-12-07]. ISSN 0531-7479. Dostupné z: doi:10.1051/epn/19942507149
- [97] LI, Yu-Qiong, Hua-Qing WANG, Wu-Yu WANG, Zhi-Nong YU, He-Shan LIU a Gang JIN. Effect of ion-beam assisted deposition on the film stresses of TiO2 and SiO2 and stress control. *Acta Mechanica Sinica* [online]. 2012, 28(5), 1382-1388 [cit. 2021-12-07]. ISSN 0567-7718. Dostupné z: doi:10.1007/s10409-012-0146-z
- [98] BHATTACHARYYA, R. Indigenous Ion Sources for Material Processing. *Defence Science Journal* [online]. 2009, 59(4), 377-394 [cit. 2022-05-19]. ISSN 0011748X. Dostupné z: doi:10.14429/dsj.59.1537
- [99] FAIRCLOTH, D.C. Negative Ion Sources: Magnetron and Penning. *CERN Yellow Report* [online]. 2013, 2013(2013-007), 285-310 [cit. 2022-05-20].
 Dostupné z: doi:10.5170/CERN-2013-007.285
- [100] M. ABDEL RAHMAN, M. Ion Sources for Use in Research and Low Energy Accelerators. *International Journal of Instrumentation Science* [online]. 2012, 1(5), 63-77 [cit. 2022-05-20]. ISSN 2324-9994. Dostupné z: doi:10.5923/j.instrument.20120105.02
- [101] CHIVERS, D. J. Freeman ion source: An overview (invited). In: *Review of Scientific Instruments* [online]. 1992, s. 2501-2506 [cit. 2022-05-20]. ISSN 0034-6748. Dostupné z: doi:10.1063/1.1142874
- [102] Dr. Harold R. Kaufman. In: *NASA* [online]. [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: https://www.nasa.gov/feature/dr-harold-r-kaufman
- [103] KAZELLE, Jiří. Elektrotechnické výrobní procesy [online]. Brno, 2018 [cit. 2021-12-10]. Elektronická skripta. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně.
- [104] Fundamentals of the KDC-10 Kaufman Ion Source for the IBS/e and Operational Notes: Applications Laboratory Report [online]. San Clemente, California: South Bay Technology, Inc., 1-4 [cit. 2021-12-10]. Dostupné z: http://www.southbaytech.com/pdfs/123_KaufmanIonSource.pdf
- [105] KAUFMAN, Harold R a Paul D READER. *Electrostatic ion engine having a permanent magnetic circuit*. United States. US3238715A.
- [106] KDC 40 4-CM DC ION SOURCE MANUAL: Supplement for MICRODISHED™ MOLYBDENUM ION OPTICS. 13 30 Blue Spruce Drive F ort Collins, Colorado 80524, 2011. Dostupné také z: http://www.cen.iitb.ac.in/slotbooking/GLIMPSE/209 GLIMPSE.pdf
- [107] REUSCHLING, Ralf a Eberhard SCHULTHEISS. Ion Sources for Vacuum Thin Film Technology. *Vakuum in Forschung und Praxis* [online]. 2006, 18(1), 46-51 [cit. 2021-12-10]. ISSN 0947-076X. Dostupné z: doi:10.1002/vipr.200690031
- [108] Ion Thruster Accelerator Grids. Fundamentals of Electric Propulasion
 [online]. Hoboken, NJ, USA, 2008, 189-241 [cit. 2022-05-17]. ISBN 9780470436448. Dostupné z: doi:10.1002/9780470436448.ch5
- [109] Ion Sources Accessories and consumables. In: *BeamTec GmbH* [online]. [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: https://www.beamtec.de/en/ion-sources/
- [110] GABLECH, Imrich, Vojtěch SVATOŠ, Ondřej CAHA et al. Preparation of high-quality stress-free (001) aluminum nitride thin film using a dual Kaufman ion-beam source setup. *Thin Solid Films* [online]. 2019, 670, 105-112 [cit. 2021-12-08]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2018.12.035
- [111] GABLECH, Imrich, Ondřej CAHA, Vojtěch SVATOŠ, Jan PEKÁREK, Pavel NEUŽIL a Tomáš ŠIKOLA. Stress-free deposition of [001] preferentially oriented titanium thin film by Kaufman ion-beam source. *Thin Solid Films* [online]. 2017, 638, 57-62 [cit. 2021-12-10]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2017.07.039
- [112] Ion-Beam Sputter Deposition System BESTEC (KAUFMAN). In: CEITEC Nano Research Infrastructure [online]. [cit. 2021-12-10]. Dostupné z: https://nano.ceitec.cz/ion-beam-sputter-deposition-system-bestec-kaufman/
- ZECCHINO, M. Dektak Stylus Capabilities: How to Choose the Correct Stylus for Any Application [online]. Brucker Corporation, 2010, 1-4 [cit. 2021-12-11]. Dostupné z: https://www.bruker.com/en/products-andsolutions/test-and-measurement/stylus-profilometers/ dektakxt/_jcr_content/root/sections/more_information/ sectionpar/search_copy_copy.download-asset.pdf/ 06baed8b-03dd-47b3a62d-7ad7de65b14c/ Dektak Stylus Capabilities - How to Choose the Correct Stylus for Any Applications App Note-BRUKER.pdf

- KAPłONEK, W., M. UNGUREANU, K. NADOLNY a P. SUTOWSKI. STYLUS PROFILOMETRY IN SURFACE ROUGHNESS MEASUREMENTS OF THE VERTICAL CONICAL MIXING UNIT USED IN A FOOD INDUSTRY. *Journal of Mechanical Engineering* [online]. 2018, 47(1), 1-8 [cit. 2021-12-11]. ISSN 0379-4318. Dostupné z: doi:10.3329/jme.v47i1.35352
- [115] Principle of Operation: Stylus Profiler. In: Australia Surface Metrology Lab
 [online]. [cit. 2021-12-11]. Dostupné z: https://australiasurfacemetrologylab.org/new-page
- [116] CONROY, Mike a Joe ARMSTRONG. A comparison of surface metrology techniques. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2005, 13, 458-465 [cit. 2021-12-11]. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/13/1/106
- [117] Principle of Operation: Optical Profiler. In: Australia Surface Metrology Lab
 [online]. [cit. 2021-12-12]. Dostupné z: https://australiasurfacemetrologylab.org/principles-of-operation-opticalprofiler
- [118] JIANG, Xiangqian, Zhen TONG a Duo LI. On-Machine Measurement System and Its Application in Ultra-Precision Manufacturing. *Precision Machines* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2019, 1-36 [cit. 2021-12-12]. Precision Manufacturing. ISBN 978-981-10-5192-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-10-5192-0 16-1
- [119] The tension of metallic films deposited by electrolysis. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character [online]. 1909, 82(553), 172-175 [cit. 2021-12-13]. ISSN 0950-1207. Dostupné z: doi:10.1098/rspa.1909.0021
- [120] On the determination of film stress from substrate bending: Stoney's formula and its limits [online]. Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, 2006
 [cit. 2021-12-13]. Dostupné z: https://monarch.qucosa.de/api/qucosa%3A18453/attachment/ATT-0/
- [121] JANSSEN, G.C.A.M., M.M. ABDALLA, F. VAN KEULEN, B.R. PUJADA a B. VAN VENROOY. Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers. *Thin Solid Films* [online]. 2009, **517**(6), 1858-1867 [cit. 2021-12-13]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2008.07.014
- [122] BUNACIU, Andrei A., Elena gabriela UDRIşTIOIU a Hassan Y. ABOUL-ENEIN. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* [online]. 2014, **45**(4), 289-299 [cit. 2022-05-23]. ISSN 1040-8347. Dostupné z: doi:10.1080/10408347.2014.949616
- [123] ALI, Asif, Yi Wai CHIANG a Rafael M. SANTOS. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals* [online].

2022, **12**(2) [cit. 2022-05-23]. ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:10.3390/min12020205

- [124] ERMRICH, Martin a Detlef OPPER. X-RAY POWDER DIFFRACTION: XRD for the analyst [online]. 2. Lelyweg 1, 7602 EA Almelo: PANanalytical B.V., 2013 [cit. 2022-05-23]. ISBN 978-90-809086-0-4. Dostupné z: https://imf.ucmerced.edu/sites/imf.ucmerced.edu/files/page/documents/xray_powder_diffraction.pdf
- [125] FABRICIUS, Alexandra, Alessandro CATANZARO a Alessandro CULTRERA, ed. Good Practice Guide on the electrical characterisation of graphene using contact methods [online]. 1. 2020 [cit. 2022-05-24]. ISBN 978-88-945324-0-1. Dostupné z: https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/2007/2007.13348.pdf
- [126] Sheet Resistance: A Guide to Theory. In: *Ossila Ltd* [online]. [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory
- [127] The Basics of UV-Vis Spectrophotometry. In: A primer [online]. USA: Agilent Technologies, Inc, 2021 [cit. 2022-05-20]. Dostupné z: https://www.agilent.com/cs/library/primers/public/primer-uv-vis-basics-5980-1397en-agilent.pdf
- [128] Instrumentation of a UV Vis Spectrophotometer: A basic block diagram of the elements in a single beam UV-Visible spectrometer. In: *Optical Spectroscopy and Chromatography - JASCO* [online]. 2022 [cit. 2022-05-20]. Dostupné z: https://jascoinc.com/wp-content/uploads/2022/01/Figure-1-1-480x153.png
- [129] Ocean FX Miniature Spectrometer: User Manual [online]. In: . 1.5. Ocean Optics, Inc., 2017 [cit. 2022-05-20]. Dostupné z: https://www.oceaninsight.com/globalassets/catalog-blocks-andimages/manuals--instruction-old-logo/spectrometer/oceanfx_users_guide_ver_01.5.pdf
- [130] The Journey of a Photon From Spark to Spectra. In: *Technical Note* [online]. Ocean Insight [cit. 2022-05-20]. Dostupné z: https://www.oceaninsight.com/globalassets/catalog-blocks-and-images/appnotes/journey-of-a-photon_technote.pdf
- [131] SILVERå EJNEBY, Malin, Marie JAKEŠOVÁ, Jose J. FERRERO et al. Chronic electrical stimulation of peripheral nerves via deep-red light transduced by an implanted organic photocapacitor. *Nature Biomedical Engineering* [online]. [cit. 2022-03-25]. ISSN 2157-846X. Dostupné z: doi:10.1038/s41551-021-00817-7