



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

## NAPRAŠOVÁNÍ TENKÝCH VODIVÝCH VRSTEV

SPUTTERING OF THIN CONDUCTIVE LAYERS

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

**Alexander Sloboda**

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

**Ing. Miroslav Zatloukal**

**BRNO 2020**



# Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Alexander Sloboda

**ID:** 193261

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2019/20

**NÁZEV TÉMATU:**

## Naprašování tenkých vodivých vrstev

### POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se se základními metodami tvorby funkčních tenkých vrstev. Zvládněte obsluhu a nastavení parametrů magnetronového naprašovacího zařízení. Připravte skleněné substráty a vytvořte oxidové vrstvy systémem reaktivního naprašování. Proveďte proměření základních parametrů vytvořených vrstev a posuďte vliv následného tepelného zpracování.

### DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 3.2.2020

**Termín odevzdání:** 8.6.2020

**Vedoucí práce:** Ing. Miroslav Zatloukal

**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.

## **Abstrakt**

Bakalárska práca sa venuje problematike tenkých vrstiev, najmä tenkých vodivých priehľadných vrstiev a ich depozície na povrch substrátov. Ďalej sa práca zaoberá možnými metódami depozície, ich výhodami a nevýhodami, popisom konštrukcie magnetronového naprašovacieho zariadenia NP12, popisom princípu depozície tenkých vodivých vrstiev, použitím metódy reaktívneho magnetronového naprašovania, prípravou substrátu pred procesom naprašovania a teplotným spracovaním substrátov po nanosení tenkej vrstvy. Pre účely tejto práce bol vytvorený aj návod na obsluhu naprašovacieho zariadenia NP12. V rámci práce boli magnetronovým naprašovaním vytvorené a zažíhané vrstvy ITO na sódnovápenatý kremičitý sklenený substrát pri rôznych procesných parametroch. Tieto experimentálne vytvorené vrstvy boli vyhodnotené z pohľadu kryštalografie pomocou XRD merania, pre určenie vplyvu žihania na kryštalovú mriežku. Ďalej boli substráty analyzované skenovacím elektrónovým mikroskopom na zistenie prítomných prvkov vo vrstve.

## **Kľúčová slová**

Tenké vodivé vrstvy, reaktívne magnetronové naprašovanie, metódy depozície tenkých vrstiev, popis magnetronového zariadenia NP12, metódy vyhodnocovania tenkých vrstiev, štádia a popis rastu tenkých vrstiev

## **Abstract**

This bachelor's thesis is focused on the issues of thin films, especially thin transparent conductive films, and their deposition on substrate surface. Methods of deposition, their pros and cons, construction of the NP12 sputtering device, fundamentals of a deposition of thin conductive films, using reactive magnetron sputtering, preparation of substrates before deposition and thermal processing of substrates after deposition are issues that are described in this thesis. Instruction manual for magnetron sputtering device NP12 was created. For the purpose of this thesis several samples were prepared by magnetron sputtering device NP12 with different process parameters. These experimentally created samples were evaluated with the help of XRD measurement, to determine the influence of annealing in a vacuum oven on a crystal lattice. Substrates were also analysed by scanning electron microscope to evaluate presence of chemical elements inside the thin films.

## **Keywords**

Thin conductive film, reactive magnetron sputtering, methods of thin film deposition, description of magnetron sputtering device NP12, thin film evaluation methods, stages and description of thin film growth

SLOBODA, Alexander. *Naprašování tenkých vodivých vrstev*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/127796>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Miroslav Zatloukal.

# Prehlásenie

Prehlasujem, že svoju prácu na tému Naprašovanie tenkých vodivých vrstiev som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho semestrálneho projektu a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedeného semestrálneho projektu ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tohoto projektu som neporušil autorská práva tretích osôb, najmä som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomí následkov porušenia ustanovení § 11 a nasledujúceho autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení § 152 trestného zákona č. 140/1961 Sb.

V Brne dňa .....

.....

podpis autora

# Pod'akovanie

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce Ing. Miroslavovi Zatloukalovi za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a Ing. Dávidovi Strachalovi za pomoc pri vytváraní vzoriek.

V Brne dňa .....

.....

podpis autora

# Obsah

Úvod.....	8
1. Tenké vodivé vrstvy.....	9
2. Metódy nanášania tenkých vodivých vrstiev .....	11
2.1. Nevákuové metódy .....	11
2.1.1. Metóda sol-gel .....	11
2.1.2. Elektrodepozícia .....	11
2.2. Vákuové metódy .....	12
2.2.1. Chemická metóda depozície CVD.....	12
2.2.2. Fyzikálna metóda depozície PVD.....	13
2.2.2.1. Vákuové naparovanie.....	14
2.2.2.2. Magnetronové naprašovanie .....	15
2.2.2.3. Reaktívne naprašovanie .....	18
2.2.2.4. RF naprašovanie.....	18
2.2.2.5. DC naprašovanie.....	19
2.3. Depozičné podmienky .....	20
3. Rast tenkých vrstiev .....	22
3.1. Nukleácia .....	22
3.2. Vplyv faktorov na proces nukleácie .....	24
3.3. Rast ostrovčekov .....	25
4. Metódy analýzy tenkých vrstiev .....	26
4.1. Meranie elektrického odporu 4-vodičovou metódou.....	26
4.2. Röntgenová difrakcia XRD.....	27
4.3. Energeticky disperzná röntgenová spektroskopia EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy).....	28
4.4. Meranie hrúbky tenkej vrstvy .....	29
4.4.1. Röntgenová fluorescencia XRF .....	30
4.4.2. Röntgenová odrazivosť XRR.....	30
5. Substráty .....	31
6. Naprašovacie zariadenie np12 .....	33
6.1. Návod na obsluhu .....	35
7. Experimentálna časť .....	36
7.1. Príprava vzoriek .....	36

7.2. Depozícia tenkých vrstiev .....	36
7.3. Žihanie vo vákuovej peci .....	38
7.4. Analýza vzoriek .....	39
7.4.1. XRD Analýza.....	39
7.4.1.1. Nežíhaná vrstva ITO .....	39
7.4.2. Prvková analýza .....	40
7.4.2.1. Nežíhaná vrstva ITO .....	40
7.4.2.2. Žíhaná vrstva ITO .....	41
8. Záver .....	43
Literatúra.....	45
Zoznam symbolov a skratiek .....	49

# ÚVOD

Tenké vrstvy sú význačné tým, že ich hrúbka je veľmi malá oproti dĺžke a šírke. Ak ich chceme správne pochopiť a zdokonaľiť proces tvorby tenkých vrstiev, nemôžeme s nimi pracovať ako s objemovým telesom, ktoré má všetky tri dimenzie v „klasických“ jednotkách. Ich malá hrúbka má za následok vplyv kvantovej fyziky na vlastnosti tenkej vrstvy. Teória tenkých vrstiev zažila svoj boom v druhej polovici 20. storočia a odvtedy sa jej princíp a pochopenie zdokonaľuje. Dnes už máme dobré chápanie ich vlastností, metód tvorby tenkých vrstiev a samotného rastu tenkých vrstiev.

Tenké vrstvy sa vyznačujú tepelnou stabilitou, dlhodobou trvácnosťou a jednotnosťou vrstvy. Pri vysokých frekvenciách majú malý šum, širokú frekvenčnú charakteristiku a nízku parazitnú kapacitu. V dnešnej dobe majú široké použitie v rôznych odvetviach priemyslu. Používajú sa pri vytváraní polovodičových čipov ale aj na výrobu šperkov. Významnú úlohu zohrávajú pri výrobe polovodičových čipov. Malé rozmery tenkých vrstiev umožňujú miniaturizáciu rozmerov čipov, ktoré sú dnes rádovo v nanometroch a stále sa pracuje na ich ďalšom znižovaní. Ďalšie použitie si tenké vrstvy našli v LCD displejoch, kde slúžia ako elektróda na snímanie dotyku. Používajú sa aj ako antireflexný povlak, ochrana proti koróziám alebo izolačné alebo vodivé vrstvy (tenkovrstvé rezistory a kondenzátory).

Magnetronové naprašovanie, ktorému sa práca venuje, je schopné deponovať rôzne druhy materiálov, vrátane polymérov, ktoré by nemohli byť deponované inak než naprašovaním. Medzi jeho výhody patrí vysoká depozičná rýchlosť, vyššia čistota vrstiev, nižšie nároky na napätie a tlak a tepelné nenamáhanie substrátu.

Práca obsahuje úvod do problematiky tenkých vrstiev, základné delenie a priblíženie metód tvorby tenkých vrstiev, základný princíp rastu tenkých vrstiev, typy a použitie substrátov a v neposlednom rade popis magnetronového naprašovacieho zariadenia NP12 a aj návod na obsluhu zariadenia NP.

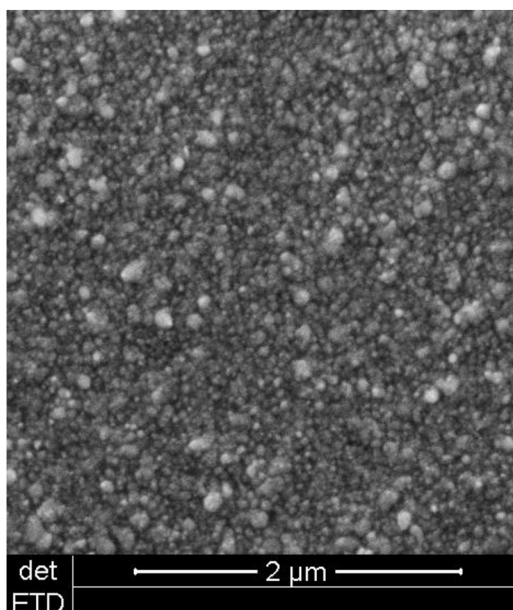
Cieľom tejto práce je osvojenie si a pochopenie princípu tenkých vrstiev a práce s magnetronovým naprašovacím zariadením. Zoznámenie sa s metódami tvorby funkčných tenkých vrstiev. Vytvorenie vzoriek magnetronovým naprašovaním, následné premeranie základných vlastností a posúdenie vplyvu tepelného spracovania.



# 1. TENKÉ VODIVÉ VRSTVY

Tenká vodivá vrstva je vrstva vodivého materiálu o hrúbke v desiatkach nanometrov až po jednotky mikrometrov, vytvorená na základnom materiáli (substráte). Práve vďaka týmto malým rozmerom je fyzikálne správanie tenkých vrstiev odlišné od objemových materiálov. Podmienky, pri ktorých je depozícia vykonávaná, ako aj typ depozičnej metódy, ovplyvňujú fyzikálne vlastnosti tenkých vrstiev ako napríklad zloženie vrstvy, hrúbka vrstvy a makroštruktúra. Problematika tenkých vrstiev a pre elektroniku hlavne tenkých vodivých vrstiev je zaujímavá z pohľadu možnej miniaturizácie polovodičových komponentov, ktoré je v dnešnej dobe možné vytvárať na úrovni jednotiek nanometrov. [36]

Na obr. 1.1. sa nachádza SEM obrázok vytvorenej tenkej vrstvy materiálu ITO.



Obr. 1.1. SEM obrázok tenkej vrstvy ITO [21]

V dnešnej dobe je hlavné využitie tenkých vrstiev znižovanie rozmerov v polovodičovej elektronike (čipov), vytváranie Schottkyho bariér alebo transparentné elektródy pre LCD displeje a fotovoltaické články alebo napríklad aj pokovovanie skiel a zrkadiel.

Tieto vrstvy je možno nanášať pomocou vákuových a nevákuových metód. Vákuové metódy rozdeľujeme na chemické (Chemical Vapor Deposition – CVD) alebo fyzikálne (Physical Vapor Deposition – PVD). Chemická metóda využíva na depozíciu zmes chemicky reaktívnych plynov zahriatych na teplotu 900 – 1100°C. Reakčné zložky sú privádzané v plynnom skupenstve a vrstva vzniká na povrchu substrátu heterogénnou reakciou. Fyzikálna metóda je zložená na fyzikálnych princípoch ako je odparenie alebo odprášenie materiálov a ich následné nanosenie na substrát. [1] [2]

Naprašovanie bolo prvý-krát pozorované pánmi Bunsenom a Groveom pred vyše 150 rokmi. Pozorovali rozpad materiálu katódy, ktorý bol zapríčinený výbojom. Od vtedy sa vyvíja teória naprašovania tenkých vrstiev. V dnešnej dobe je známe, že za rozpad katódy môžu vysoko energetické pozitívne nabité ióny, ktoré vznikajú vo výboji a následne sú priťahované ku katóde. Veľká výhoda vytvárania tenkých vrstiev touto metódou je, že nedochádza

k zahrievaniu naprašovaného materiálu. Naprašovanie je výnimočné v tom, že na rozdiel od ostatných metód nie sú tenké vrstvy vytvárané za podmienky termodynamického equilibria a teda výsledná vrstva nie je teplotne namáhaná. Ďalej naprašovaním môžeme vytvárať exotické materiály, ktoré by nebolo možné vytvoriť inými metódami.

Dobry príklad je rast diamantovej vrstvy pri izbovej teplote. Objemové diamanty sú konvenčne vytvárané pri vysokom tlaku a vysokej teplote. Naprašovanie eliminuje nutnosť vysokej teploty a pomocou vysoko energetických uhlíkových iónov je možné deponovať diamant pri izbovej teplote. [36]

Vodivé vrstvy, ktoré sú priehľadné vo viditeľnom spektre svetla, sa nazývajú transparentné vodivé vrstvy. Tieto materiály sú vodivé, buď kvôli vnútorným defektom ako sú vsunuté častice kovu do štruktúry materiálu a voľné miesta kyslíka, alebo kvôli prímiesiam. Koexistencia transparentnosti a vodivosti v týchto materiáloch závisí na počte a atómovom usporiadaní kovových katiónov v kryštálovej mriežke alebo v štruktúre amorfných oxidov, ďalej na štruktúre vlastného materiálu a na prítomnosti vnútorných alebo zámerne zavedených defektov. K dôležitým elektricky vodivým transparentným tenkým vrstvám sa radí ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cínom dotovaný In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ITO) a flórom dotovaný SnO<sub>2</sub> sú preferované materiály pre väčšinu dnešných aplikácií. Stále sa zvyšujúci dopyt pre transparentné vodivé materiály ohrozuje vysoká cena a nedostatok India. Táto situácia núti výskum zamerať sa na alternatívne materiály, ktoré nahradia ITO. Najlepší kandidát na náhradu ITO je hliníkom dotovaný ZnO - AZO. [3] [4]

## 2. METÓDY NANÁŠANIA TENKÝCH VODIVÝCH VRSTIEV

Metódy nanášania tenkých vrstiev sa delia na dve základné skupiny:

- 1) Nevákuové metódy – Metóda sol-gel, elektrodepozícia
- 2) Vákuové metódy – CVD (Chemical Vapor Deposition), PVD (Physical Vapor Deposition), PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition)

### 2.1. Nevákuové metódy

#### 2.1.1. Metóda sol-gel

Pri tejto metóde je možnosť kontrolovať textúru a povrchové vlastnosti deponovaného materiálu. Ide o nízкотepelný spôsob prípravy sklenených a keramických materiálov pomocou chemickej polymerácie.

Sol-gel metóda vyžaduje niekoľko krokov, na dosiahnutie finálnej podoby deponovaného materiálu a tieto sú hydrolyza, kondenzácia a vysušovanie. Formácia oxidu kovu začína prudkou hydrolyzou daného kovového prekursoru, na vytvorenie roztoku hydroxidu kovu, ktorý ďalej podstúpi kondenzáciu, ktorá vedie k formácii gélu, vytvoreného z trojdimenzionálnej siete oxidu kovu. Následne je získaný gél vysušený a výsledný produkt je konvertovaný do Xerogel-u alebo Aerogel-u, podľa toho, aký sušiaci proces bol zvolený.

Sol-gel metóda sa delí na aqueous sol-gel metódu a nonaqueous sol-gel metódu. Toto delenie závisí od toho, či bola voda použitá ako reakčné médium. Ak bola voda použitá ako reakčné médium, tak sa jedná o aqueous sol-gel metódu. Kyslík je potrebný pre formáciu oxidu kovu a pri aqueous sol-gel metóde sa na dodanie kyslíka používa voda, zatiaľ čo pri nonaqueous metóde sa využíva alkohol, ketón, aldehyd alebo kovový prekursor. Medzi výhody tejto metódy v porovnaní s inými organickými polymérmi patrí vysoká variabilita deponovaných materiálov a substrátov, na ktoré môžu byť nanosené. Taktiež sa dosiahne aj lepšia stabilita, permeabilita a optická priehľadnosť.

Praskanie vrstiev hrubších ako 0,5 až 1  $\mu\text{m}$ , pri sušení, odparovaní rozpúšťadla a vypálení je spôsobené namáhaním deponovanej vrstvy a patrí medzi nevýhody pri použití tejto metódy. Znížením koncentrácie vody dosiahneme zvýšenie kritickej hrúbky vrstvy, keďže sa znižuje objem vody v póroch materiálu a klesá namáhanie vrstvy. [9][10][24]

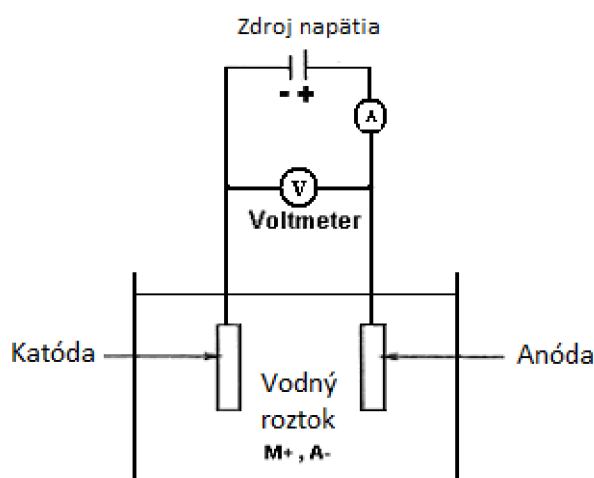
#### 2.1.2. Elektrodepozícia

Metóda elektrodepozície zahrňuje depozíciu kovu alebo zliatiny na vodivý povrch substrátu spôsobom elektrolýzy z elektrolytu. Elektrolyt je vodný roztok jednoduchej alebo zložitej soli. Obvod elektrolýzy sa skladá z pozitívnej elektródy anódy, negatívnej katódy, elektrolytickej vane a zdroja prúdu. Katóda je vodivý substrát, na ktorom bude prebiehať elektrodepozícia. Anóda môže byť buď rozpustná alebo nerozpustná. Obe elektródy sú ponorené v elektrolytickom roztoku, obsahujúcom rozpustné kovy, ktoré mu poskytujú elektrickú vodivosť a je na ne pripojený zdroj jednosmerného napätia s tým, že anóda je pripojená na kladný pól a katóda na záporný. Privedením jednosmerného prúdu, anóda a katóda oxidujú, kvôli kovovým iónom a elektrónom, ktoré dokážu prejsť cez elektródovo-

elektrolytické rozhranie. Rozpustené ióny kovu sa prichytávajú na katódu. Kovový materiál, ktorý ma byť deponovaný na substrát, môže byť priamo rozpustený v roztoku vo vani a po privedení prúdu bude deponovaný na substrát. Čím je vyššia prúdová hustota, tak tým vyššia je rýchlosť depozície. Ak je prúdová hustota príliš veľká, tak je materiál nanášaný príliš rýchlo a zhoršuje sa kvalita výslednej vrstvy. [10][11]

Existuje aj bezprúdový ekvivalent tejto metódy nazývaný bezprúdová elektrodepozícia (resp. bezprúdové elektrolytické nanášanie). Táto metóda je založená na rovnakom princípe ako elektrolytické nanášanie popísané vyššie. Kov sa pri tejto metóde vylučuje z roztoku pomocou elektrochemických prechodov bez pôsobenia vonkajšieho napätia a prúdu. Rýchlosť vylučovania je ovplyvnená teplotou elektrolytu a je možné ju stimulovať katalyzátorom za účelom urýchlenia reakcie. Touto metódou sa vytvárajú vrstvy niklu na povrchoch kovov. [23]

Na obr. 2.1. je zobrazená schéma princípu metódy elektrodepozície.



Obr. 2.1. Schéma princípu elektrodepozície

## 2.2. Vákuové metódy

### 2.2.1. Chemická metóda depozície CVD

Princíp metódy CVD spočíva v napustení plynnej komory prekurzorovým plynom a následné chemické reakcie na a pri povrchu zahriateho substrátu majú za následok nanosenie tenkej vrstvy na povrch. Molekuly a atómy sú absorbované na špecifických miestach na substráte. Vedľajšie produkty tejto reakcie a nepoužitý prekurzorový plyn sú odčerpané z plynovej komory. Táto metóda má viacero výhod ako sú rýchla depozičná rýchlosť, nie je potreba tak vysokého vákua ako pri PVD procesoch, široké spektrum materiálov ktoré môžu byť deponované, vysoká čistota a konformnosť výslednej tenkej vrstvy. Ďalšia výhoda je selektívne nanášanie na vzorovaných substrátoch.

Keďže sa dá metódou CVD deponovať vysoké množstvo rôznych materiálov, tak existuje mnoho variant metódy CVD. Jedna z hlavných nevýhod spočíva vo vlastnostiach plynu používaného ako prekurzor. Ideálne by tento plyn mal byť prchavý pri izbovej teplote. Prekurzory môžu byť taktiež veľmi toxické, výbušné, leptavé a niektoré z nich sú aj drahé. Keďže CVD proces využíva medzifázovú chemickú reakciu, tak je citlivý na kontamináciu. Medzi ďalšie nevýhody patrí zvýšená teplota počas procesu depozície, čo nielen obmedzuje

druhy substrátov, ktoré môžu byť použité ale aj spôsobuje pnutie v tenkej vrstve nanesej na substrát, ktoré môže viesť k mechanickej nestabilite deponovanej vrstvy. S použitím nových prekursorových plynov a plazmy je možné podstatne znížiť teplotu počas depozície, čo priaznivo ovplyvní výslednú tenkú vrstvu. Znížením okolitého tlaku je možné dosiahnuť veľmi ostré rozlíšenie pri selektívnom nanášaní.[10][12][28]

CVD technológia je veľmi všestranná vo vytváraní tenkých vrstiev rôznych vlastností. Deponovať môžeme široké spektrum materiálov. Niektoré príklady využitia sú:

- V oblasti mikroelektroniky sa využíva CVD na tvorbu epitaxných, dielektrických, vodivých, pasívnych vrstiev, oxidačných bariér atď. Začína sa využívať aj selektívna depozícia pomocou CVD.
- Optické vlákna sú vyrábané vytvorením povlaku oxidov kremíka, germánia atď. vo vnútri trubice z taveného oxidu kremičitého.
- Tenko vrstve solárne bunky
- Vodivé povlaky

Chemická metóda depozície sa rozdeľuje podľa okolitého tlaku na:

- 1) Atmospheric pressure CVD (APCVD) – Proces prebieha pri atmosferickom tlaku
- 2) Low-pressure CVD (LPCVD) – Proces prebieha pri nízkom tlaku
- 3) Ultrahigh vacuum CVD (UHVCVD) – Proces prebieha pri veľmi nízkom tlaku, typicky menej ako  $10^{-6}$  Pa

Medzi ďalšie metódy CVD patrí metal-organic CVD (kovovo-organická CVD), laser CVD, photochemical vapor deposition (fotochemická depozícia pary), plasma-assisted CVD (plazmou asistovaná metóda CVD), plasma-enhanced CVD (plazmou rotširená metóda CVD). [28]

### **2.2.2. Fyzikálna metóda depozície PVD**

Je to proces depozície, v ktorom sú materiáli odparané z tuhej alebo kvapalnej formy vo forme atómov a molekúl a sú transportované cez vákuum vo forme pary na substrát, kde kondenzujú. PVD procesy sú používané na formovanie tenkých vrstiev hrubých niekoľko nanometrov až tisícky nanometrov, viacvrstvových povlakov, veľmi hrubých vrstiev a voľne stojacich štruktúr. Substráty môžu byť, buď úplne hladké alebo môžu obsahovať geometrické štruktúry napríklad časti pracovných nástrojov. Reaktívny proces depozície, ktorý patrí pod metódu PVD, využíva na vytvorenie vrstvy na substráte reakciu deponovaného materiálu a okolitého plynu. Je to proces, ktorý kompenzuje stratu viacej prchavých alebo menej reaktívnych zložiek materiálu, počas transportu a kondenzácie, tým že sa v depozičnom prostredí nachádza parciálny tlak spôsobený reaktívnym plynom. Reaktívnym naprašovaním sa dajú vytvoriť tenké vrstvy s rôznou stechiometriou, zmenou parciálneho tlaku reaktívneho plynu. Tento mechanizmus sa využíva pri naprašovaní tenkej vodivej vrstvy ITO, kde je ako reaktívny plyn v plazme použitý kyslík. [13][14]

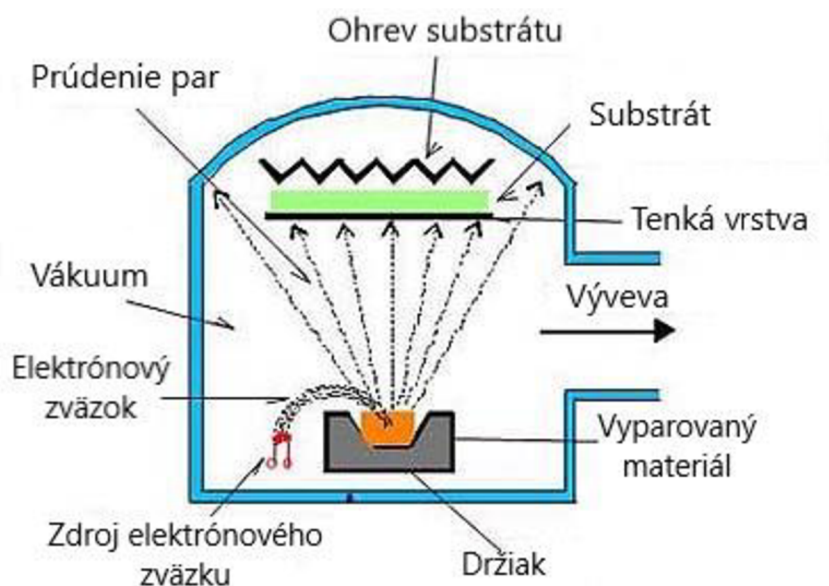
PVD procesy sa všeobecne rozdeľujú na:

- 1) Vákuové naparovanie
- 2) Vákuové naprašovanie

### 2.2.2.1. Vákuové naparovanie

Princípom vákuového naparovania je uvedenie naparovaneho materiálu, tiež nazývaného terč, do plynného skupenstva a jeho následné kondenzovanie na povrchu substrátu. Tento proces využíva na uvoľnenie molekúl terča teplo, ktoré sa dosahuje odporovým, indukčným ohrevom, oblúkovým výbojom, elektrónovým delom alebo laserovým zväzkom. Bombardovanie terča elektrónovým zväzkom sa používa na dosiahnutie veľmi vysokých teplôt a vyparovanie materiálov, ktoré sa nedajú konvenčne zahriať. Ďalšou výhodou tohto ohrevu je nulové znečistenie materiálom držiaku, ohrievaný je len terč a držiak je chladený.

Na obr. 2.2 je zobrazený princíp metódy vákuového naparovania.

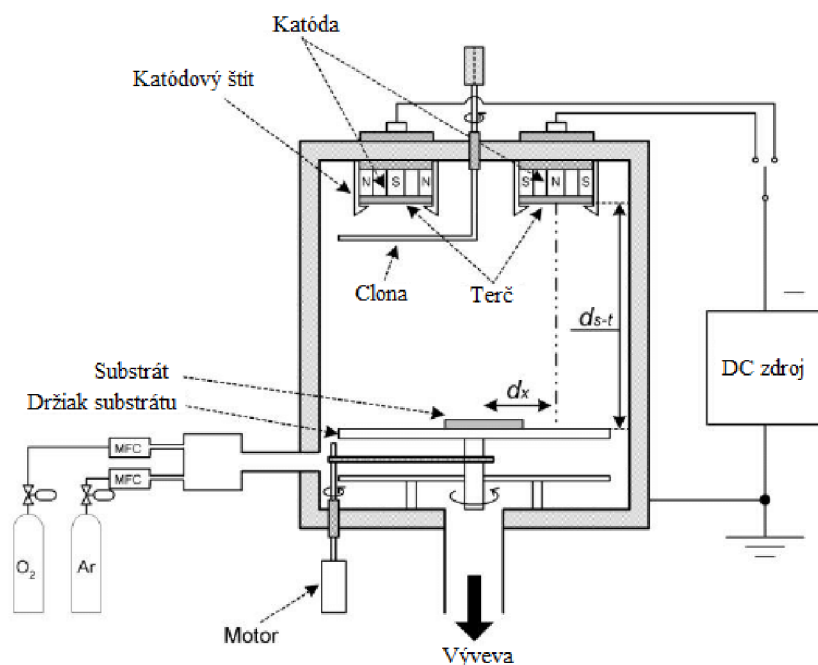


Obr. 2.2 Princíp vákuového naparovania

V uzavretom systéme sa pri danej teplote ustáli rovnovážny tlak, tiež nazývaný aj tenzia nasýtených par. Uvoľnené molekuly sú transportované z miesta s najvyššou teplotou (terč), do miesta s nižšou teplotou (substrát), kde kondenzujú. Tento teplotný rozdiel je dôležitý pre umožnenie kondenzácie pár. Substrát musí byť umiestnený v dohľade terča aby mohol byť daný materiál nanesený na substrát. Atómy vyparovanej látky majú priamočiaru dráhu pohybu pokiaľ sa nezrazia s iným atómom/molekulou. Aby bola zaistená priamočiara dráha molekúl medzi substrátom a terčom, musí sa medzi nimi nachádzať čo najmenej častíc. Kvôli zrážkam atómov s časticami zvyškových plynov v komore je rozptýlená určitá časť uvoľnených atómov. Aby bol zaistený čo najmenší počet zrážok, tak proces naparovania prebieha v uzavretom priestore s vytvorením vákuom aspoň  $10^{-4}$  Torr. Avšak aj pri takomto tlaku sa v komore nachádzajú zvyškové plyny, ktoré spolu s atómami nanášaného materiálu dopadajú na povrch substrátu a kontaminujú výslednú tenkú vrstvu. Čistota tenkej vrstvy sa dá upraviť zvýšením vákuua prostredia, rýchlosťou naparovania, teplotou a štruktúrou podložky. Pre reprodukovateľnosť procesu je dôležité aby tieto parametre boli konštantné. Koncentrácia nečistôt ovplyvňuje výsledné mechanické, magnetické a elektrické vlastnosti vrstvy.[10][13][14][23]

### 2.2.2.2. Magnetronové naprašovanie

Pri magnetronovom naprašovaní je terč umiestnený na katóde a substrát na anóde, ktorá je zvyčajne uzemnená. Všeobecná schéma popisujúca princíp magnetronového naprašovania je na obr. 2.4. Na schéme je vidieť umiestnenie magnetov za terčom, ktoré zachytávajú



Obr. 2.4 Schéma magnetronového naprašovacieho zariadenia [22]

elektróny.

V pracovnej komore zaplnenej inertným pracovným plynom (zväčša argón) sa pri napätí radovo v jednotkách kilovoltov vytvorí tlejúci výboj, v ktorom sa generujú kladné ióny plynu. V tlejúcom výboji nie je potenciál rozdelený rovnomerne a pri katóde vzniká tzv. katódový spád (obr. 2.6). Kladné ióny plynu sú unášané smerom na katódu, na ktorú dopadajú s rýchlosťou prakticky identickou s tou, čo získali vo výboji. Toto bombardovanie má za následok odprášenie atómov terču (obr. 2.5), ktoré potom kondenzujú na substráte a vytvárajú tenkú vrstvu. Z povrchu terču kladné ióny vyrážajú aj elektróny, ktoré sú emitované smerom k anóde a sú dôležité na zachovanie plazmy. Katóda pri tejto metóde musí byť vodič prúdu, keďže izolant by vyvolal povrchový náboj, ktorý by bránil bombardovaniu povrchu terča kladnými iónmi.

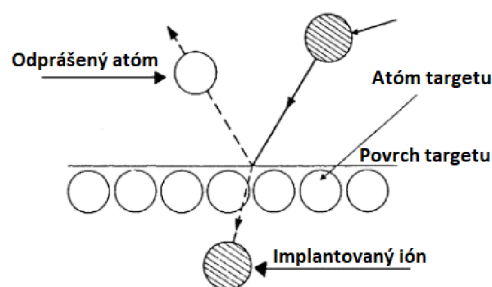
Množstvo naprašenej látky  $Q$  je za konštantných podmienok rovné

$$Q = \frac{kVi}{pd}, \quad 2.1$$

kde  $k$  je konštanta úmernosti,  $V$  je veľkosť vonkajšieho napätia,  $i$  je výbojový prúd,  $p$  je tlak plynu a  $d$  je vzdialenosť medzi anódou a katódou. Z tejto rovnice je zrejmé, že množstvo naprašenej látky je možné zvýšiť zvýšením napätia, prúdu alebo znížením tlaku alebo vzdialenosti. Avšak existuje určitá minimálna kritická hodnota katódového spádu, pod ktorou neprebíha naprašovanie. Nad touto hodnotou je množstvo rozprášenej látky úmerné rozdielu

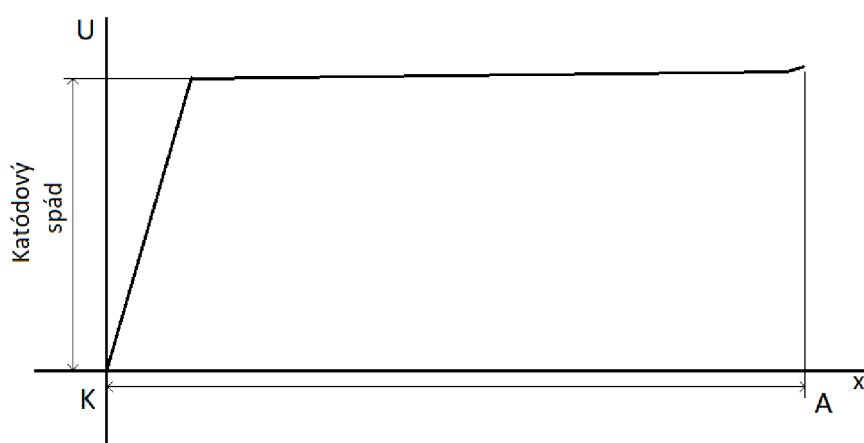
medzi hodnotou katódového spádu a kritickou hodnotou katódového spádu a tento rozdiel je veľkosť  $V$  v rovnici (2.1). Vzdialenosť katódy od anódy volí tak aby sa temný katódový priestor výboja rovnal tejto vzdialenosti. Táto podmienka je splnená vždy iba pre určitý tlak pri určitom napätí. [23]

Problémom vákuového naprašovanie je obmedzený počet iónov v pracovnom plyne a tým aj malá naprašovacia rýchlosť a efektivita ionizácie. Toto bolo vyriešené zvýšením



Obr. 2.5. Odprašovanie atómov terča (target)

ionizácie pridaním magnetického poľa ku katóde. Dráhy elektrónov pohybujúcich sa od katódy k anóde sú vplyvom magnetického poľa zakrivované, elektróny sa pohybujú po špirálach a tým sa mnohonásobne predĺži ich dráha. Takýto vysoký prúd elektrónov zvyšuje pravdepodobnosť zrážky elektrónu a atómu pracovného plynu a tým sa zvyšuje efektivita ionizácie. Zvýšená efektivita ionizácie má za následok zvýšenie hustoty plazmy, z ktorej môžu byť extrahované ióny na odprášenie terča a tým pádom sa zvýši aj depozičná rýchlosť, z dôvodu zväčšenia počtu dopadajúcich iónov na povrch terča. Vyššia efektivita ionizácie dovoľuje udržať výboj pri menšom tlaku ( $10^{-3}$  mbar, namiesto  $10^{-2}$  mbar) a napätí (500 V, namiesto 2 až 3 kV ako obyčajné vákuové naprašovanie bez použitia magnetického poľa. [15] [16] [17] [23]



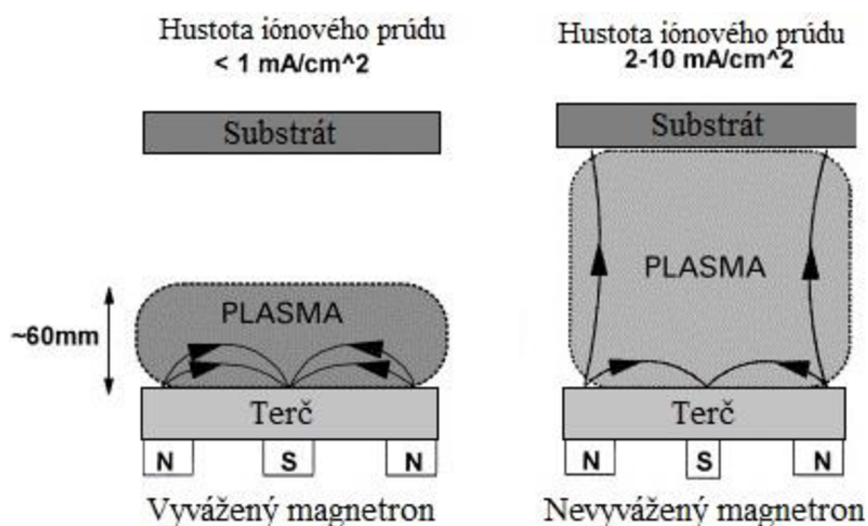
Obr. 2.5 Katódový spád v tlejúcom výboji

Plazma zvyčajne zasahuje približne do 60 mm od povrchu terča. Ak substrát zasahuje do oblasti plazmy, tak aj jeho povrch bude bombardovaný iónmi, čo môže veľmi ovplyvniť



výsledné vlastnosti tenkej vrstvy. Ak je substrát mimo tejto oblasti, plazma má malú hustotu a prúd iónov je dostatočne malý aby neovplyvnil štruktúru tenkej vrstvy.

Magnetronové naprašovanie rozdeľujeme podľa magnetického poľa na vyvážené a nevyvážené. Rozdiel medzi nimi ilustruje obr. 2.6., kde je naľavo vyvážený a napravo nevyvážený magnetron. Vo vyváženom magnetrone sú stredný a bočné magnety rovnakej veľkosti. Plazma sa drží v oblasti terča a zasahuje do 60 mm od jeho povrchu. Energia dopadajúcich iónov, môže byť zväčšená zvýšením negatívneho predpätia privedeného na anódu – substrát, lenže to môže spôsobiť zväčšené pnutie vo vrstve, defekty a celkovo zhoršiť jej vlastnosti. Z toho dôvodu je vyvážený magnetron nevhodný na deponovanie hustých vrstiev na komplexné a veľké plochy. Na deponovanie hustých tenkých vrstiev bez nadmerného vnútorného pnutia, je potrebný vysoký prúd iónov s relatívne nízkou energiou. Týmto podmienkam vyhovuje nevyvážený magnetron, ktorého bočné magnety sú silnejšie ako stredný magnet. Siločiar magnetického poľa už nie sú uzavreté medzi stredným a bočným magnetom ale smerujú aj smerom k substrátu. Plazma sa už nenachádza iba v oblasti terča ale rozťahne



Obr. 2.6 Vyvážený a nevyvážený magnetron [20]

sa až k substrátu. Toto umožňuje extrahovať z plazmy vysoký prúd iónov bez nutnosti pripojenia predpätia na substrát. [17]

#### Výhody:

- Nižší tlak a napätie na udržanie výboja
- Vysoká depozičná rýchlosť
- Väčšia stredná dráha elektrónov a tým hustejšia plazma
- Substrát nie je tepelne namáhaný
- Väčšia čistota vrstiev

#### Nevýhody

- Nemožnosť nanášať feromagnetické materiály
- Nehomogenita naprašenej vrstvy

### 2.2.2.3. Reaktívne naprašovanie

Okrem inertného plynu je možné použiť aj neinertný plyn ako kyslík alebo dusík namiesto alebo spolu s inertným plynom. Metóda s použitím oboch plynov je častejšie používaná. Pri naprašovaní s neinertným plynom dochádza k ionizácií tohto plynu, ktorý potom môže chemicky reagovať s odprášenou parou materiálu targetu a vytvárať molekulárnu zlúčeninu, ktorá je následne deponovaná na substrát. Pri tejto metóde je možné použiť jednosmerný alebo vysoko-frekvenčný napájací zdroj. [32] [33]

Reaktívny plyn je potrebné čo najrovnomernejšie rozmiestniť v pracovnej komore. Na rozdiel od inertného plynu, ktorý môže byť znova po ionizácii použitý, je reaktívny plyn počas procesu naprašovania spotrebovávaný na výrobu požadovaného materiálu. Na rovnomerné rozdelenie reaktívne plynu v komore sa používa "plynový prstenec" obklopujúci katódu (terč). Zvyčajne je to trubica s malými dierami po celom obvode. Cez tieto malé diery je do plazmy vypúšťaný reaktívny plyn. Tento plyn je následne ionizovaný a urýchlený elektrickým poľom do targetu, čím prispieva k odprašovaniu molekúl z targetu. [33]

Tento proces sa používa aj pri nanášaní tenkej vrstvy ITO. Ako target je použitý materiál cín a indium. Do komory je pripúšťaný pracovný plyn argón a reaktívny plyn kyslík. Kyslík reaguje s targetom a na substrát je deponovaný materiál ITO.

### 2.2.2.4. RF naprašovanie

RF je skratka slovného spojenia radio frequency, ktoré v preklade znamená rádiová frekvencia. Jedná sa teda o naprašovací systém, v ktorom je ako zdroj elektrickej energie použitý vysoko frekvenčný striedavý zdroj. Následne je vytvorené striedavé elektrické pole namiesto jednosmerného. Striedavé elektrické pole urýchľuje elektróny a ióny v oboch smeroch pri rádiových frekvenciách radovo v mega hertzoch (13.56 MHz). Toto má za následok osciláciu elektrónov v plazme pracovného plynu, čo zvyšuje počet zrážok s jeho atómami. Z tohto dôvodu je možné znížiť tlak v komore pri zachovaní rovnakej depozičnej rýchlosti.

Striedavé pole tiež zabraňuje akumulácii náboja na niektorých druhoch terču, ktorý by mohol mať za následok zníženie kvality vrstvy alebo úplne zastavenie deponácie. Výhodou RF naprašovania oproti DC naprašovaniu je teda schopnosť naprašovať aj dielektrické materiály – izolanty a polovodiče. Medzi dielektrické materiály, ktoré sa naprašujú touto metódou patrí oxid hliníku, oxid kremíku a oxid tantalu.

Po čase sa začnú na terči akumulovať pozitívne nabité ióny pracovného plynu, ktoré zmenia jeho polaritu na kladnú. Toto spôsobí úplne zastavenie naprašovania. Vďaka zmene elektrického potenciálu pomocou striedavého zdroja, dôjde k očiste terča každý cyklus. Počas kladného cyklu sú elektróny priťahované smerom ku katóde, ktorej dávajú negatívny náboj. Pri zápornej časti cyklu sú kladné ióny priťahované smerom k terču a pokračuje bombardovanie. Ak by nebolo vykonané toto "čistenie", mohlo by dôjsť k zapáleniu elektrického oblúku na povrchu terču, ktorý by drasticky znižoval kvalitu výslednej tenkej vrstvy.

Ďalší rozdiel medzi RF naprašovaním a DC naprašovaním je oveľa rovnomernejšia distribúcia plazmy po celej pracovnej komore pri RF naprašovaní, namiesto lokálnej koncentrácie v okolí targetu alebo substrátu. Ďalej je možné udržať plazmu pri nižšom tlaku,

vd'aka lepšej efektívite ionizácie. Je potrebný menší počet zrážok pri zachovaní rovnakej ionizácie.

Kombináciou magnetrónového naprašovania a RF naprašovania môžeme dosiahnuť ešte vyššiu rýchlosť deponácie pri nižšom tlaku v komore.

Príčina pohybu kladných iónov k targetu zostáva rovnaká, ako pri iných metódach. Kladné ióny sú unášané na target kvôli zápornému napäťovému offset-u na targete. Následná depozícia tenkej vrstvy prebieha vd'aka kondenzácii pár na substráte. [32][35]

#### Výhody:

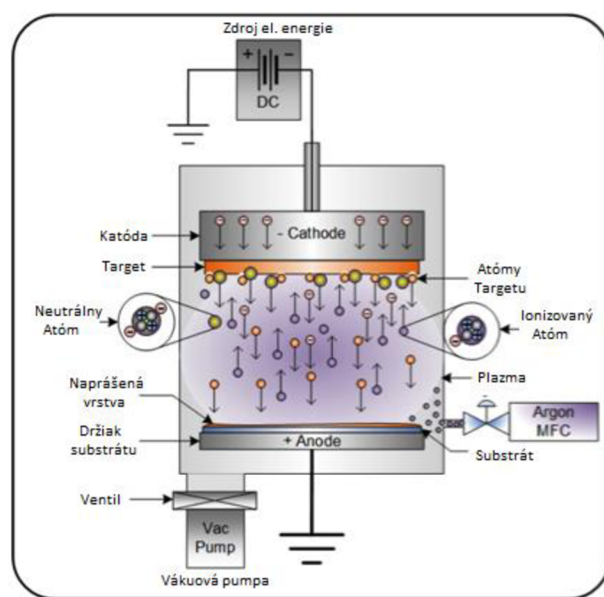
- Možnosť naprašovať izolanty a polovodiče
- Odprašovacia rýchlosť pri rovnakom tlaku v komore je niekoľkonásobne vyššia ako pri DC naprašovaní
- Menší ohrev substrátu

#### Nevýhody:

- Drahšia metóda ako DC naprašovanie
- Relatívne nízka depozičná rýchlosť

### 2.2.2.5. DC naprašovanie

DC je skratka slovného spojenia direct current, ktoré v preklade znamená jednosmerný prúd. Jedná sa teda o naprašovací systém, v ktorom sa ako zdroj elektrickej energie používa jednosmerný zdroj. Je to najjednoduchší a lacný spôsob naprašovania. Používa sa na vytváranie polovodičových mikročipov, poťahovanie šperkov zlatom, realizujú sa ním nerefektívne vrstvy na skle a aj pokovovanie plastu. Jeho schematické zobrazenie je možné vidieť na obrázku 2.3. [34]



Obr. 2.3 DC naprašovacieho zariadenia [34]

Vo vákuovej komore je umiestnený target a substrát paralelne oproti sebe. V komore je vytvorené vákuum, do ktorého je vpustený vysoko-čistý inertný pracovný plyn. Hlavne sa používa argón, kvôli jeho relatívnej hmotnosti a schopnosti prenášať kinetickú energiu pri dopade na target. Následne sú v plazme ionizované atómy pracovného plynu. Po aplikovaní negatívneho elektrického napätia na katódu sú kladne nabití ióny priťahované smerom k targetu, z ktorého vybijajú molekuly. Na anódu, kde je umiestnený substrát, je aplikované kladné napätie zo zdroja a vyrazené molekuly na ňom kondenzujú, pričom dochádza k vytváraniu tenkej vrstvy. [34]

DC naprašovanie dosahuje malé rýchlosti depozície a efektívnosť ionizácie pracovného plynu, lebo iba veľmi málo molekúl pracovného plynu je ionizovaných. Target použitý pri naprašovaní touto metódou musí byť elektricky vodivý. Ak nie je elektricky vodivý, tak dôjde k nahromadeniu elektrického náboja na katóde, ktorý zabráni bombardovaniu terča urýchlenými kladnými iónmi pracovného plynu. Na prekonanie vyššie spomenutých obmedzení, boli vyvinuté komplikovanejšie metódy ako magnetronové naprašovanie a RF naprašovanie. [32] [34]

### 2.3. Depozičné podmienky

Ako už bolo viackrát spomenuté, vlastnosti výslednej tenkej vrstvy závisia na parametroch depozičného procesu ako sú depozičná rýchlosť, teplota substrátu, materiál substrátu a atmosféra počas depozície. Chemické zloženie tenkej vrstvy určuje teplota substrátu a depozičná atmosféra. Pri nízkych teplotách substrátu sa zloženie vrstvy zhoduje s materiálom targetu. Pri vysokých teplotách sa zloženie tenkej vrstvy líši od materiálu targetu z dôvodu znovu odparovania materiálov s vysokým tlakom pár z tenkej vrstvy počas depozície.

Zloženie tenkej vrstvy tiež závisí aj na atmosfére pri depozícii. Molekuly plynov sa často nachádzajú v tenkej vrstve, keďže reagujú s tenkou vrstvou počas jej rastu a výsledok je zlúčenina materiálu targetu a aktívneho plynu, ktorý tvorí atmosféru počas depozičného procesu. Tento efekt je možné využiť pri naprašovaní oxidov kovov. Tenké vrstvy oxidov kovov sú pripravované reaktívnym naprašovaním v kyslíkovej atmosfére.

Počet uvoľnených častíc dopadajúcich na substrát  $N_0$  vieme vyčísliť pomocou vzorca:

$$N_0 = 3.5 \times 10^{22} \frac{p_0}{(MT)^{1/2}}, \quad (2.2)$$

$$m_e = 5.8 \times 10^{-2} p_0 \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2}, \quad (2.3)$$

kde  $p_0$  je tlak pár uvoľnených molekúl,  $M$  je molárna hmotnosť uvoľnených molekúl,  $T$  je teplota uvoľnených molekúl a  $m_e$  je váha dopadnutých častíc. Na substrát, ktorý je v atmosfére plynu zloženého z uvoľnených častíc s tlakom  $p_0$ , budú dopadať častice a bude na ňom narastať tenká vrstva. Za predpokladu, že sú na substrát deponované celé molekuly bez toho aby sa znovu odparovali, môžeme vyjadriť rýchlosť depozície ako:

$$D = 5.8 \times 10^5 \frac{p_0(MT)^{1/2}}{\rho}, \quad (2.4)$$

kde  $\rho$  je hustota tenkej vrstvy a  $D$  má jednotku  $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Kryštalické vlastnosti deponovanej tenkej vrstvy sú určené materiálom substrátu a teplotou substrátu. Amorfne tenké vrstvy sú pripravované na sklenom alebo keramickom substráte pri teplotách nižších, ako je teplota kryštalizácie tenkej vrstvy. Polykryštalické vrstvy sú pripravované tiež na sklenom alebo keramickom substráte pri teplotách vyšších, ako je teplota kryštalizácie tenkej vrstvy. Monokryštalické sú pripravované na monokryštalových substrátov kvôli epitaxnému rastu pri teplote vyššej ako je epitaxiálna teplota. Proces epitaxného rastu opisuje vzorec

$$R = \alpha e^{\left(-\frac{Q}{kT_e}\right)}, \quad (2.5)$$

kde R je depozičná rýchlosť,  $T_e$  je minimálna teplota pre epitaxný rast a Q je aktivačná energia potrebná pre epitaxný rast. [36]

V tabuľke 2.1 sú uvedené parametre pri depozičných procesoch

Tab. 2.1. Parametre depozičných procesov

Typ depoziácie	Naparovanie		Napašovanie		CVD	
	Odporový ohrev	Elektrónový zväzok	Diódové	Magnetronové	Pyrolýza	Plazma
Materiál	Materiály s nízkou teplotou tavenia	Materiály s vysokou teplotou tavenia, žiaruvzdorné kovy	Široké spektrum kovov a zlúčenín			
Teplota substrátu	Nízka		Vysoká (>300°C)	Nízka (< 100°C)	Vysoká (>1000°C)	Vysoká (>300°C)
Depozičná rýchlosť	0.5-5 μm/min		0.02-0.2 μm/min	0.5-5 μm/min	0.5-5 μm/min	
Tlak	<10 <sup>-5</sup> torr		0.01-0.1 torr	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-3</sup> torr	1-10 torr	
Energia uvoľnených atómov	0.2eV		10-200 eV	10-20 eV		

### 3. RAST TENKÝCH VRSTIEV

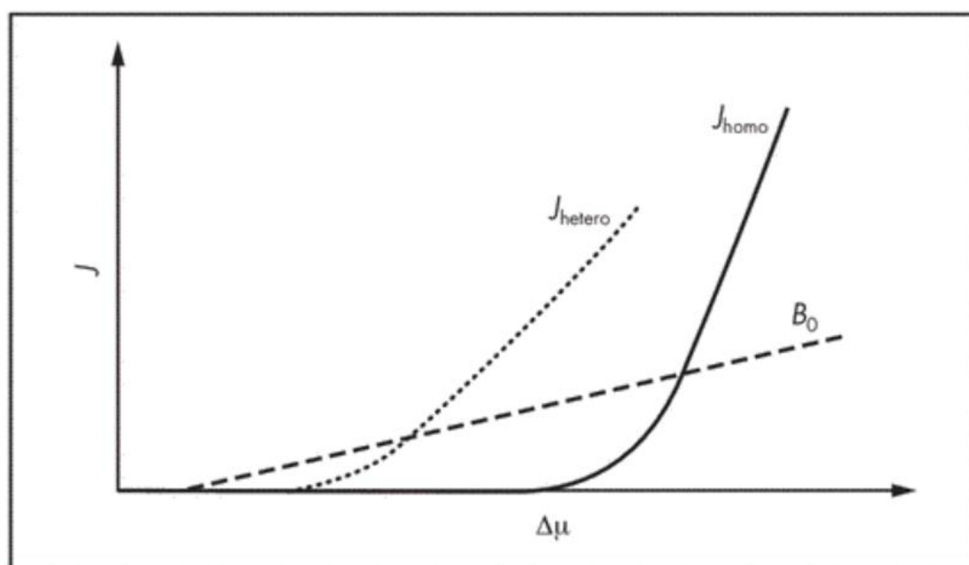
Pochopenie princípu rastu tenkých vrstiev je absolútne nevyhnutné pre zlepšenie vlastností a kvality výslednej vrstvy. Kryštalizácia a drsnosť povrchu sú dôležité parametre ovplyvňujúce mechanickú spoľahlivosť ITO. Vplyvy depozičnej metódy a typ substrátov na nukleáciu sú intenzívne študované. Rast tenkých vrstiev možno rozdeliť na štyri štádia: [25]

1. Nukleácia (vytváranie jadier), pri ktorej sa na substráte tvoria malé zárodky, ktoré sú rovnomerne rozložené po celom povrchu substrátu
2. Rast ostrovčekov
3. Zrastanie ostrovčekov a vytváranie súvislej siete
4. Zaplňovanie kanálikov

#### 3.1. Nukleácia

Nukleácia je proces, pri ktorom sa vytvára nový kryštalický materiál. Rýchlosť nukleácie je funkcia presýtenia. Typ nukleácie závisí od veľkosti presýtenia. Druhotná nukleácia je najviac žiadaná zo všetkých typov a nastáva pri malej veľkosti presýtenia. Táto nukleácia nastane iba ak sa na povrchu už nachádzajú kryštály daného materiálu. Heterogénna nukleácia nastáva pri stredných úrovniach presýtenia a pri najvyšších hodnotách presýtenia nastáva homogénna nukleácia. Homogénna nukleácia je najmenej žiadaný typ nukleácie, pre jej nepredvídateľnosť a nevhodné vlastnosti častíc výsledného materiálu.

Na obr. 3.1 je zobrazená závislosť rýchlosti nukleácie od hodnoty presýtenia a teda aj typu nukleácie. [26]



Obr. 3.1 Závislosť rýchlosti nukleácie od presýtenia [26]

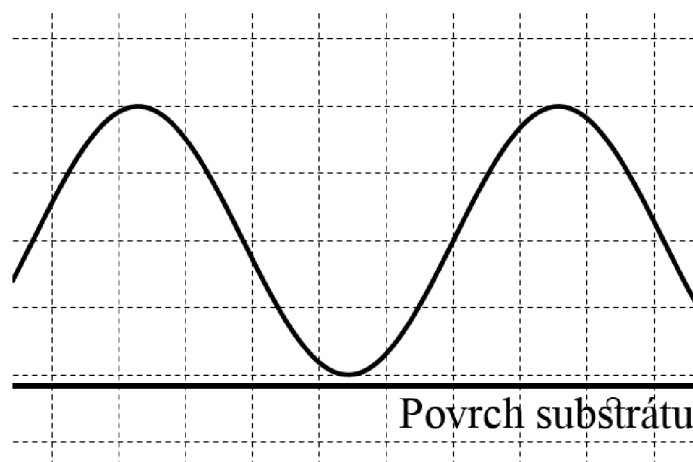
Odprášené častice po dopade na substrát strácajú časť svojej energie a sú k povrchu substrátu priťahované silami a teda sa stanú časticami absorbovanými na povrchu. Koeficient

kondenzácie je veľmi dôležitý pri vytváraní tenkých vrstiev. Udáva aká časť dopadajúcich molekúl sa na podložke trvalo prichytí a vytvorí súvislú vrstvu. Aby sa častica odrazila od povrchu substrátu a nepodielala sa na vytváraní tenkej vrstvy, musí mať energiu väčšiu ako je dvadsaťpäť násobok energie desorpcie. Hodnoty energie desorpcie bývajú v rozpätí 1 až 4 eV, čo odpovedá teplote  $10^5$  K, čo je teplota vysoko prevyšujúca teploty, používané pri naprašovaní. Preto je pre väčšinu dopadajúcich častíc pravdepodobné, že zostanú fyzikálne absorbované na povrchu substrátu.

Niektoré častice si zachovávajú časť svojej energie a vďaka tejto energii a tepelnej energii získanej z podložky, sa tieto častice dokážu pohybovať po povrchu substrátu. Zvýšením teploty substrátu dodáme časticiam viac energie a teda zvýšime pravdepodobnosť toho, že častice ostanú migrovať po povrchu. Čím majú dopadajúce častice väčšiu energiu, tým sa rýchlejšie pohybujú po povrchu. Absorbovaná častica sa vždy snaží zaujať stav s čo najmenšou energiou, a keďže väzobná energia nie je všade na povrchu rovnaká, tak sa častica nachádza v niektorej z absorpčných pozícií. Povrch substrátu sa dá znázorniť potenciálovým reliéfom (obr. 3.2), pričom absorpčné pozície sa nachádzajú na jeho minimách. Pri tomto pohybe po substráte je možné, že sa častica počas svojho difúzneho pohybu spojí s inou časticou a vytvorí s ňou dvojicu. Táto dvojica má potom väčšiu pravdepodobnosť, že ostane na povrchu. Tak isto sa pravdepodobnosť zvyšuje, ak častica behom svojej doby zotrvania na povrchu prejde do stavu chemickej absorpcie, ktorá má oveľa väčšiu desorpčnú energiu a teda aj väčšiu dobu zotrvania  $\tau_s$ . Doba zotrvania na povrchu je charakterizovaná ako:

$$\tau_s = \left(\frac{1}{\nu}\right)^{\frac{Q_{des}}{kT}}, \quad (3.1)$$

kde  $\nu$  je vibračná frekvencia atómu,  $Q_{des}$  je desorpčné teplo danej častice na danej podložke,  $k$  je Boltzmannová konštanta a  $T$  je teplota danej častice. Rýchlosť naprašovania musí byť dostatočne rýchla aby sa migrujúce častice na povrchu stretli skôr, ako sa z povrchu vyparia. Ak je rýchlosť naprašovania veľmi malá, tak aj pravdepodobnosť vytvorenia kondenzačných jadier bude veľmi malá až zanedbateľná. Pri vysokej rýchlosti naprašovania bude prúd dopadajúcich častíc väčší ako prúd odparujúcich sa častíc, a tento pomer sa nazýva presýtenie. [23][27]



Obr. 3.2 Potenciálový reliéf povrchu

Pri raste jadier na povrchu substrátu sa ich energie zvyšuje, kvôli pripojovaniu ďalších častíc, hlavne vďaka povrchovej difúzií. Ak je polomer jadra menší ako kritická hodnota polomeru  $r^*$ , tak je jadro nestabilné a je veľká pravdepodobnosť, že sa rozpadne, keďže sa jadro snaží zaujať stav s čo najnižšou energiou, ktorý v tomto prípade zodpovedá prechodu z celku na jednotlivé atómy. Energia začína klesať potom, čo je prekonaná kritická hodnota polomeru  $r^*$  a jadro začne neustále rásť až do vytvorenia súvislej tenkej vrstvy. Rýchlosť nukleácie je významná veličina v problematike vytvárania tenkých vrstiev.

$$J = Z \cdot 2\pi r^* \cdot \Gamma N^* \cdot \sin \vartheta, \quad (3.2)$$

kde  $Z$  je tzv. Zeldovičová konštanta, ktorá charakterizuje odchýlku skutočného stavu od rovnovážneho (približne  $10^{-2}$ ),  $\Gamma$  je rýchlosť s akou sa pripojí ďalšia častica ku kritickému jadrú a  $2\pi r^* \sin(\vartheta)$  je obvod kritického jadra. Vzťah pre úmernú koncentráciu kritických jadier  $N^*$  je nasledujúci:

$$N^* = (n_0) \left( \frac{-\Delta G^*}{kT} \right), \quad (3.3)$$

kde  $n_0$  je koncentrácia absorpčných pozícií a  $\Delta G^*$  je hodnota kritickej energie tvorenia jadra. [23]

### 3.2. Vplyv faktorov na proces nukleácie

Rýchlosť nukleácie je silne závislá od hodnoty presýtenia a zase hodnota presýtenia je závislá od teploty. Rýchlosť nukleácie sa prudko mení už pri malej zmene presýtenia od zanedbateľných hodnôt až po veľmi veľké hodnoty. Ak je vzdialenosť jadier rovná strednej difúznej dĺžke  $X$ , tak je hustota jadier maximálna a ďalej nerastie. Zväčšujú sa už iba existujúce jadrá, ku ktorým sa pripojujú ďalšie častice vďaka povrchovej difúzií. K tvoreniu vrstvy môžu prispieť len častice, ktoré sa na povrchu absorbujú a kondenzujú. Hustotu jadier možno zvýšiť vonkajšími vplyvmi ako je zavedenie elektrického náboja na vrstvu, čím sa zníži energetická nukleačná bariéra a zvýši väzobná energia. Hustota sa dá ďalej zvýšiť aj tzv. prednukleáciou, pri ktorej sa napráši/naparí na substrát veľmi tenká vrstva iného kovu. Pri vhodnom výbere dvojice, sa zvyšuje zmáčanie povrchu a tým aj väzobná energia a je možné dosiahnuť súvislé pokrytie povrchu už aj pri malých hrúbkach výslednej vrstvy. [23]

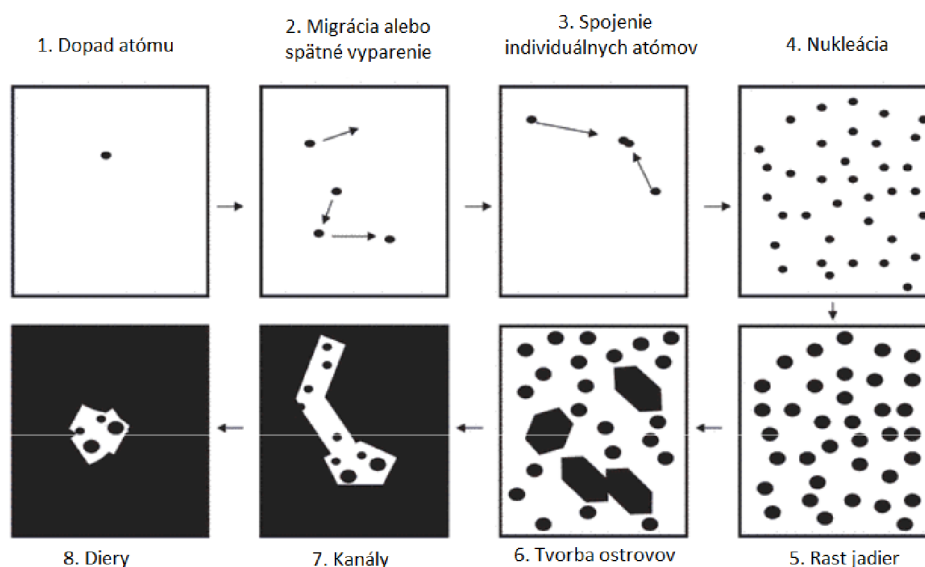
Nukleácia nastáva hlavne na miestach, kde je porušená kryštalická mriežka. Túto vlastnosť je možné využiť pri vytváraní vzorov pomocou naprašovania alebo naporovania. Vznik jadier avšak nie je obmedzený len na miesta s porušenou kryštalickou mriežkou ale vznikajú na povrchu náhodne a celkom rovnomerne. Ich počet je menší ako počet absorpčných pozícií ale zároveň aj väčší ako je počet porúch kryštalovej mriežky. Hustoty nukleácie sú radovo rovnaké pre rôzne materiály, aj keď majú iné hustoty porúch. Z tohto môžeme usúdiť, že je pravdepodobnejšie, že je neukleácia náhodný proces, ovplyvnený meniacou sa hodnotou presýtenia. Avšak, čím je drsnosť povrchu väčšia, tým je potrebná väčšia hrúbka tenkej vrstvy, aby bol celý povrch súvislo pokrytý. [23][27]

Z teoretických vzťahov pre rýchlosť nukleácie vychádza, že so zvýšením teploty sa zvyšuje aj kritická veľkosť jadra. Táto závislosť má za následok, že si vrstva zachová ostrovitý charakter do väčších hrúbok vrstvy. Pri zvýšenej teplote klesá rýchlosť tvorenia jadier a tým rastie čas potrebný na vytvorenie súvislej vrstvy. Zvýšenie rýchlosti naprašovania pri konštantnej teplote vedie k zníženiu kritického polomeru jadra  $r^*$  a zároveň k zvýšeniu rýchlosti tvorby jadier. [23]



### 3.3. Rast ostrovčekov

Na obr. 3.3 sú zobrazené štádia nukleácie a rastu ostrovčekov až po vytvorenie súvislej vrstvy deponovaného materiálu na substráte.



Obr. 3.3 Štádia nukleácie [27]

Tvorba ostrovčekov je proces, pri ktorom narastajú jadrá. Jadrá postupne narastajú do ostrovčekov a niektoré z nich sa dostanú do svojej tesnej blízkosti. Ak je vzdialenosť medzi nimi rovná kritickej vzdialenosti, tak sa jadrá alebo ostrovčeky začnú pohybovať jeden k druhému a spoja sa do jedného celku. S príchodom nových atómov ďalej ostrov narastá. Tento pohyb pri formácii väčších ostrovčekov, za sebou necháva prázdne miesta bez atómov deponovaného materiálu. Na tomto mieste vznikajú a rastú nové jadrá. S pokračujúcim rastom sa spájajú viaceré jadrá a ostrovčeky do jedného celku a vytvárajú komplexnejšiu štruktúru a po čase vytvoria sieť prepojených ostrovčekov (obr. 3.3). Táto sieť sa zväčšuje a tým sa zväčšuje aj pokrytie povrchu deponovaným materiálom až na niekoľko izolovaných prázdnych dier v štruktúre. S ďalšou depozíciou sa diery zmenšujú až pokiaľ nie je vrstva súvislá. Minimálna hrúbka pokrytia povrchu závisí od materiálu substrátu. Potom, čo je pokrytý celý povrch pokračuje vrstva v hrubnutí. Z dôvodu nedokonalostí v kryštálovej mriežke, budú niektoré miesta na povrchu rásť rýchlejšie ako iné. Toto má za následok stĺpovitý rast vrstvy. Ak nie je rast korigovaný, tak bude povrch textúrovaný a matný. Tento problém sa hlavne týka vrstiev hrubších ako 1  $\mu\text{m}$ . [27]

# 4. METODY ANALÝZY TENKÝCH VRSTIEV

## 4.1. Meranie elektrického odporu 4-vodičovou metódou

Najpoužívanejšia metóda merania elektrického odporu je 4-vodičová metóda (Kelvinová metóda). Štyri elektródy, rozmiestnené od seba v rovnakej vzdialenosti, sú priložené na substrát. Vonkajšie elektródy sú pripojené na prúdový zdroj a vnútorné elektródy na voltmeter. Jednosmerný prúd je aplikovaný medzi vonkajšie elektródy a vnútorné elektródy merajú úbytok napätia. Povrchový odpor je určený zo vzorca:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta U}{I}, \quad (4.1)$$

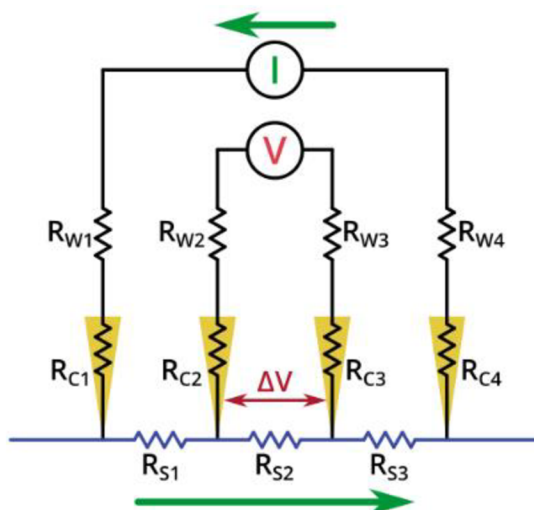
kde  $\Delta U$  je úbytok napätia na vnútorných elektródach a  $I$  je prúd aplikovaný medzi vonkajšie elektródy. Povrchový odpor má jednotku ohm na štvorec ( $\Omega/\square$ ).

Ak je známa hrúbka vrstvy  $h$ , tak je možné pomocou povrchového odporu dopočítať rezistivitu  $\rho$  vrstvy:

$$\rho = R_s \cdot h, \quad (4.2)$$

Na obr 4.1 je zobrazený diagram 4-vodičovej metódy. Vysoký vstupný odpor voltmetra spôsobuje, že iba veľmi malý prúd prechádza cez vnútorné elektródy voltmetra. To znamená, že odpor vodičov a kontaktný odpor medzi tenkou vrstvou a elektródami veľmi málo až vôbec ovplyvňuje meraný úbytok napätia. Prúd z prúdového zdroja, prechádzajúci cez všetky odpory, je rovnaký a pomocou ohmového zákone je možné vypočítať odpor  $R_s$ . [38]

4-vodičová metóda eliminuje nepresnosti klasickej 2-vodičovej metódy, lebo nie sú k meranému odporu pridané aj odpory kontaktov a vodičov.



Obr. 4.1 Diagram Kelvinovej metódy merania povrchového [38] odporu

## 4.2. Röntgenová difrakcia XRD

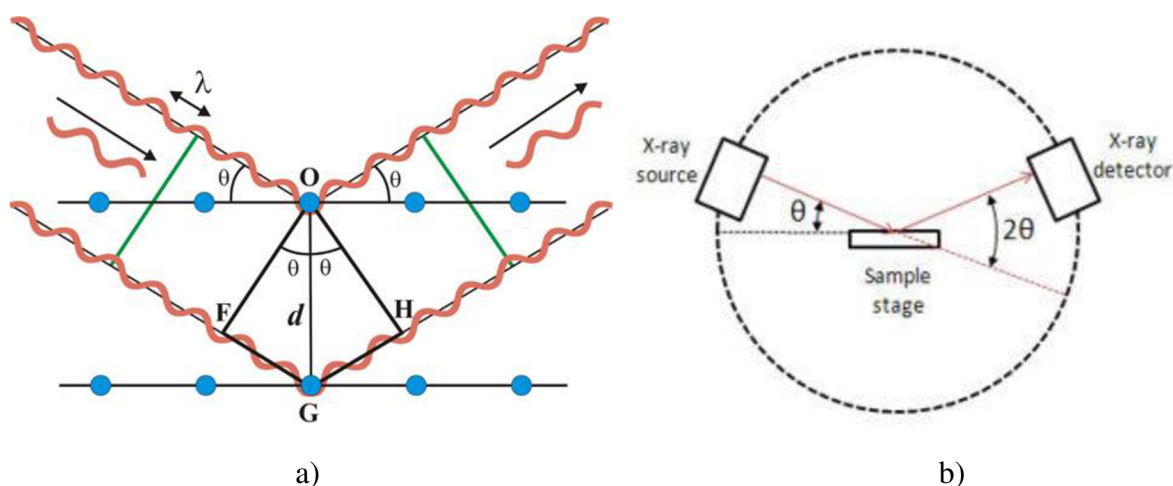
Princíp röntgenovej difrakčnej analýzy spočíva v zmapovaní intenzity röntgenového žiarenia, ktoré je odrazené od vzorky pod rôznymi uhlami. Detektor röntgenového žiarenia krúži okolo vzorky a zaznamenáva intenzitu odrazeného žiarenia. Pozícia detektoru je zaznamenaná ako uhol 2-theta a intenzita žiarenia ako „counts“. Aby bol lúč žiarenia presne zaostrený musí sa otáčať aj vzorka alebo samotný zdroj žiarenia.

Každý materiál má jedinečný difrakčný vzor, vďaka rôznemu usporiadaniu atómov v kryštálovej mriežke. Zmes materiálu vytvára vzor, ktorý je sumou difrakčných vzorov každého individuálneho materiálu. Dáta získané XRD analýzou sú porovnané s referenčnými vzormi a z toho je určené aké druhy materiálu sa nachádzajú vo vzorku. Ďalej je možné určiť aj ich kvantitatívny podiel. [29]

Pomocou Braggovho zákona (obr 4.2), je možné, vyčísliť vzdialenosť častíc v kryštálovej mriežke materiálu:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (4.3)$$

kde  $\lambda$  je vlnová dĺžka röntgenového žiarenia,  $d$  je vzájomná vzdialenosť medzi kryštálovými rovinami,  $\theta$  je medzi dopadajúcim žiarením a kryštálovou rovinou a  $n$  je celé číslo charakterizujúce odraz.

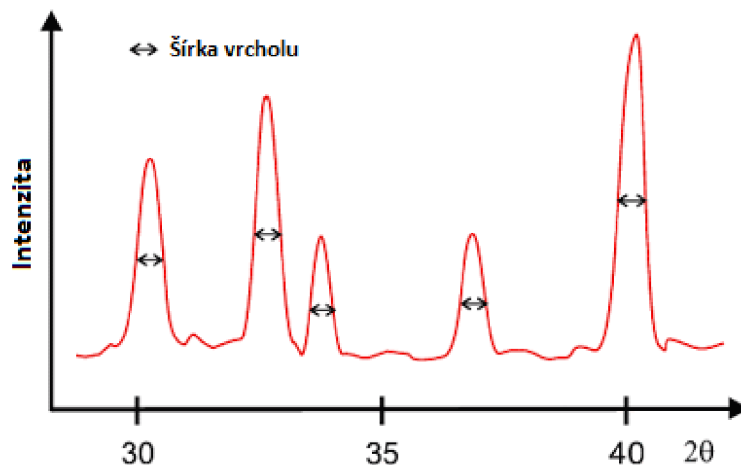


Obr. 4.2 a) Diagram Braggovho zákona [40] b) Základný princíp röntgenovej difrakcie [42]

Pomocou röntgenovej difrakcie je možné zistiť aj veľkosť kryštálov v mriežke. Difrakčné línie pochádzajúce z kryštálov sú veľmi úzke. Scherrerovou rovnicou je možné zistiť veľkosť kryštálu zo šírky difrakčných línií:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.4)$$

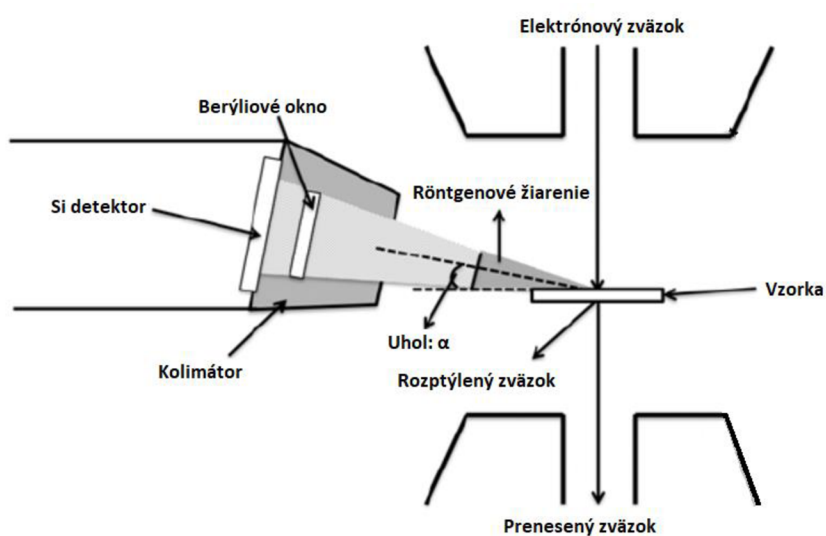
Kde  $L$  je veľkosť častice v smere kolmom na odrazovú rovinu,  $\beta$  je šírka difrakčného vrcholu a  $k$  je konštanta. Na obr. 4.3 sú zobrazené difrakčné vrcholy.



Obr. 4.3 Difrakčné vrcholy [41]

### 4.3. Energeticky disperzná röntgenová spektroskopia EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)

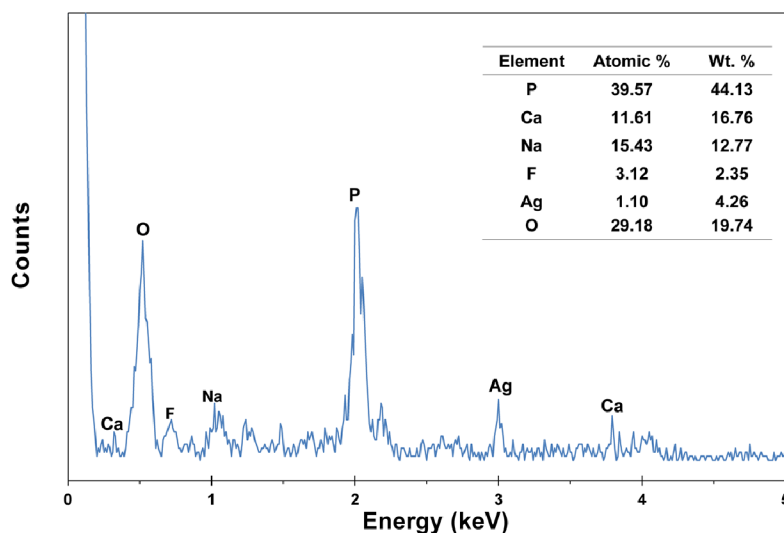
Energeticky disperzná röntgenová spektroskopia je súčasť skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) a používa sa na určenie typu a množstva základných prvkov v malom množstve vzorky. Atómy, vybudené elektrónovým zväzkom, emitujú röntgenové žiarenie špecifických energií, ktoré je charakteristické pre atómovú štruktúru základných prvkov. Vyžiarené röntgenové žiarenie je zachytené detektorom, ktorý je schopný rozlíšiť röntgenové energie. Energie röntgenového fotónu sú charakteristické pre prvok, ktorý ich vyprodukoval. Na základe analýzy zachyteného röntgenového žiarenia je možné určiť aké prvky sa nachádzajú vo vzorke. Na základe rýchlosti zachytávania charakteristických röntgenových žiarení, je možné určiť množstvo konkrétneho prvku vo vzorke. [44]



Obr. 4.4 Diagram EDS analýzy [45]

Na obrázku 4.4 je zobrazený diagram energeticky disperznej röntgenovej spektroskopie. Elektrónový zväzok prechádza cez analyzovanú vzorku a následne je zo vzorky emitované röntgenové žiarenie, ktoré zachytáva detektor. Časť elektrónového zväzku je rozptýlená a druhá časť prejde cez vzorku.

Príklad výsledku analýzy a EDS spektrum je možné vidieť na obr. 4.5. Horizontálna os zobrazuje energiu zachyteného röntgenového žiarenia a vertikálna os počet zachytených röntgenových lúčov s danou energiou.



Obr. 4.5 EDS spektrum [43]

#### 4.4. Meranie hrúbky tenkej vrstvy

Meranie hrúbky tenkej vrstvy je možné vykonať deštruktívnou metódou pomocou elektrónového skenovacieho mikroskopu (SEM). Po depozícií tenkej vrstvy je testovaná vzorka prerezaná a vložená do SEM systému. Elektrónový zväzok presvieti a preskenuje vzorku a bombardovanie elektrónmi má za následok druhotnú elektrónovú emisiu. Keďže majú rozličné materiály rozličný stupeň druhotnej elektrónovej emisie, tak SEM dokáže presne zmerať hrúbku tenkej vrstvy na základe intenzity druhotnej emisie elektrónov. Tento proces je avšak deštruktívny, drahý a časovo náročný.

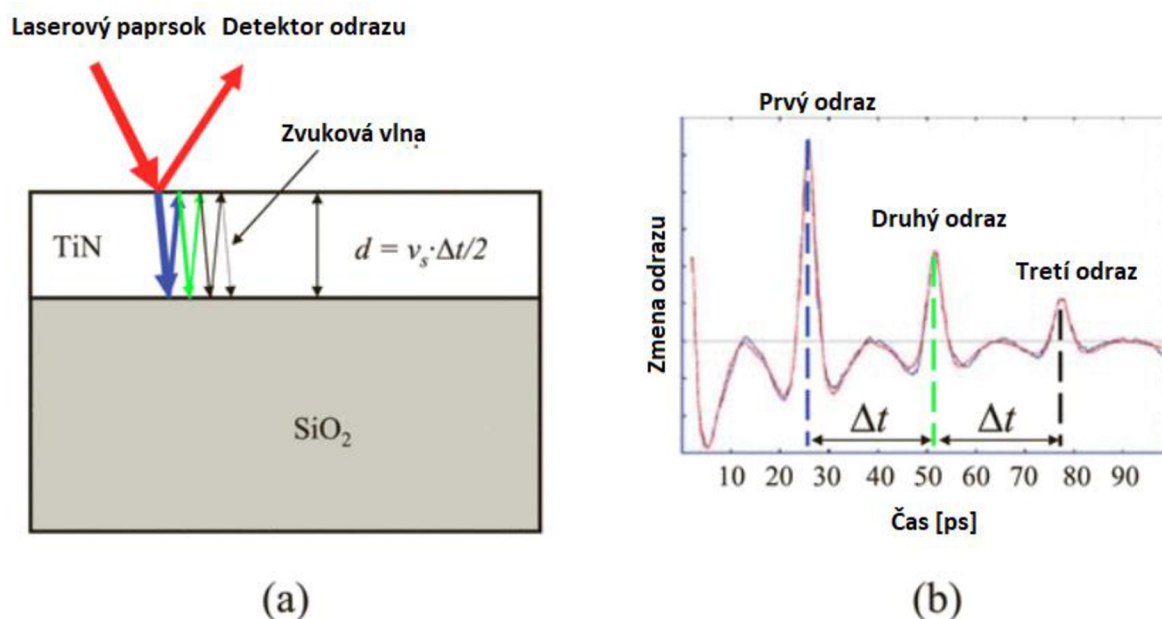
Kelvinovú 4-vodičovú metódu je tiež možné použiť na nepriame meranie hrúbky tenkej vrstvy za predpokladu, že rezistivita je konštantná naprieč celou kovovou vrstvou.

Ďalšou metódou merania hrúbky nepriesvitných tenkých vrstiev je akustická metóda. Jej princíp spočíva v zamierení laserového lúča na povrch tenkej vrstvy. Fotodetektor zachytáva a meria intenzitu odrazeného svetla. Veľmi krátky laserový pulz ( $10^{-13}$  s) je zamierený a vystrelený na povrch tenkej vrstvy. Laserový lúč zahreje povrch na mieste kde dopadol a tepelná rozťažnosť materiálu na tom mieste vyprodukuje zvukovú vlnu, ktorá sa šíri cez materiál rýchlosťou zvuku daného materiálu. Keď zvuková vlna dosiahne rozhranie tenkej vrstvy a iného materiálu, napríklad substrát na ktorom je nanosená tenká vrstva, časť vrstvy je od tohto rozhrania odrazená späť a druhá časť pokračuje v šírení sa cez druhý materiál. Akustická vlna sa odráža od vrchu a spodku tenkej vrstvy až dokým nezanikne, kvôli strate

energie pri každom odraze. Na základe času, ktorý uplynie medzi odrazom od vrchnej vrstvy a spodnej vrstvy, je možné určiť hrúbku tenkej vrstvy. Na obr. 4.6. je zobrazený základný princíp tejto metódy ako aj šírenie zvukovej vlny v tenkej vrstve. [47]

#### 4.4.1. Röntgenová fluorescencia XRF

Vzorka je ožiarená röntgenovým alebo gamma žiarením, čo má za následok privedenie elektrónov vo vzorke do vybudeneho stavu. Radiálny rozpad vybudenej elektrónov späť do ich pôvodného stavu, vyprodukuje druhotné röntgenové žiarenie, charakteristické pre energetickú úroveň každého atómového druhu. Intenzita XRF signálu priamo koreluje



Obr. 4.6 a) Princíp akustickej metódy [47] b) Graf zobrazujúci čas medzi vrcholkami zmeny odrazu[47]

s počtom prítomných atómov a teda je možné určiť hrúbku zlúčenín a kovov.

XRF metóda je schopná zmerať hrúbku tenkých vrstiev menších ako 100 nm. Okrem merania hrúbky tenkých vrstiev je možné použiť XRF metódu aj na meranie koncentrácie zlúčenín prítomných vo vzorke.

Limitácia XRF metódy je pri prvkoch, ktoré majú nízke atómové číslo (<11), z dôvodu nízkej fluorescencie z týchto prvkov. Výhoda XRF metódy je nepotrebnosť matematického modelovania. [46]

#### 4.4.2. Röntgenová odrazivosť XRR

Princíp XRR metódy spočíva v ožiarení vzorku röntgenovým žiarením a meraním intenzity odrazeného žiarenia pod rôznymi uhlami. XRR metóda umožňuje získať hrúbku tenkej vrstvy, odvodením z matematického modelovania dĺžok optických trás zo získaných vzoriek. Avšak matematické modelovanie limituje použitie tejto metódy. Táto metóda požaduje počítateľný odhad parametrov a zloženia skúmanej tenkej vrstvy. [46]

## 5. SUBSTRÁTY

Podložka, nazývaná aj substrát, slúži ako mechanická opora vrstvy a pri elektronických aplikáciách má aj izolačný účel. Aby bola docielená dlhodobá stabilita parametrov nanesej tenkej vrstvy, je nutné aby medzi substrátom a tenkou vrstvou neprebíhali žiadne chemické reakcie, ktoré by mohli ovplyvniť vlastnosti vrstvy. Vrstva musí mať dostatočnú adhéziu k podložke a to nie len pri izbovej teplote ale aj pri vyšších teplotách a teplotných zmenách. Teplotné zmeny môžu nastať pri deponovaní vrstvy alebo priamo pri vykonávaní žiadanej činnosti. Substrát zároveň musí mať dostatočnú teplotnú vodivosť pre zaručenie konštantnej teploty povrchu a odvádzanie nadbytočného tepla. [23]

Ďalej je potrebné aby bol povrch dostatočne rovný, hladký a v neposlednom rade úplne čistý. Úplne atomárne čistý povrch je možné dosiahnuť u monokryštalických materiáloch, ktoré sú štiepané vo vákuu. Medzi najrozšírenejšie substráty pre vytváranie polykryštalických vrstiev patrí sklo, tavený kremeň a keramika na báze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pre monokryštalické vrstvy zase kremík, germánium, zafír a slúda. Podložky so zvýšením obsahom alkálií sú často elektrickými a inými vlastnosťami nestabilné. Povrch skla je možné upraviť leštením na pomerne rovný a hladký. Povrch skla je po ťažbe pomerne veľmi čistý. Avšak po znečistení povrchu skla už nie je možné tento čistý stav dosiahnuť žiadnym čistením podložky okrem techniky fire polishing, teda leštenie ohňom. Jedná sa o opätovné pretavenie skla. Najhladšie povrchy majú leštený tavený kremeň a leštený monokryštal slúdy. Avšak leštenie je finančne náročná úprava povrchu a v skle môže vyvolať nežiaduce pnutie. Niekedy je možné na substráty naniesť vrstvu  $\text{SiO}$  pre zvýšenie hladkosti. Keramické podložky sú horšie v rovnosti povrchu ale oproti skleneným povrchom majú výhodu v lepšej mechanickej a teplotnej odolnosti a väčšej tepelnej vodivosti. Vyššiu hladkosť povrchu možno dosiahnuť leštením. [23]

Na očistenie povrchu sa doporučuje čistenie ultrazvukom v roztoku iónového detergentu, omytie destilovanou vodou, odmastenie v parách alkoholu a osušenie prúdom suchého dusíka. [23]

Substráty možno rozdeliť na ohybné a neohybné. V posledných rokoch sa zvýšil dopyt pre ohybné substráty pre ich jedinečné vlastnosti. Sú ľahké, ohybné, odolné a jednoducho formovateľné do rôznych tvarov. Možno ich nájsť nie len v priemyselnej elektronike ale aj v spotrebnej elektronike. Ďalej sa používajú vo fotovoltaických aplikáciách, organických LED diódach, displejoch, tenkovrstevných tranzistoroch (TFT), RFID (Radiofrequency identification systems) systémoch a rôznych elektro-chemických senzoch.

Ohybné substráty možno rozdeliť na plastové fólie a tenké kovové fólie. Tenké kovové fólie sú alternatíva pre plastové fólie. Používajú sa tam, kde nemožno použiť polymérové substráty, teda pri výrobe, kde je používaná vysoká teplota. Medzi ich vlastnosti patrí výborná vodivosť, dobrá chemická odolnosť a na rozdiel od plastových fólií, ktoré veľakrát potrebujú ochranný obal, poskytujú lepšiu zábranu pre vlhkosť a kyslík. Používajú sa hlavne fólie z nerezovej ocele a titánu. Pre optoelektronické aplikácie, kde aspoň jeden substrát musí byť priehľadný nemožno použiť kovové fólie a využívajú sa hlavne PET a PEN substráty.

Polymérové fólie sú ľahké a lacné. Používajú sa pre low-cost komerčnú veľkovýrobu hlavne pre spotrebnú elektroniku. Keďže sú tieto fólie plastové, tak sú dobre mechanicke odolné, prispôsobivé a formovateľné. Ďalšia výhoda pri polymérových substrátoch je možnosť

ich vyrobiť transparentné. Táto vlastnosť je dôležitá pre širokú škálu aplikácií, kde svetlo vchádza alebo naopak vychádza z daného zariadenia.

Termoplasty, ako napríklad polykarbonát alebo polyimid, vykazujú výborné teplotné vlastnosti ale kvôli ich nízkej priehľadnosti sa používajú ako nepriehľadné substráty napríklad pre tenkovrstevné tranzistory (TFT).

Dnes najviac používané ohybné transparentné polyméry sú polyetyléntereftalát (PET) a polyetylénnaftalát (PEN). Poskytujú dobrú odolnosť voči rozpúšťadlám ale hlavne ich vnútorná čistota ich robí vhodnými substrátmi pre transparentné elektródy po pokrytí tenkou vrstvou ITO. Všetky tieto vlastnosti sú veľmi dôležité pre optoelektronické aplikácie vyžadujúce prenos svetla a elektrickú vodivosť. Nevýhoda plastových substrátov je teplotná odolnosť. Substráty ako sklo alebo kremík majú vyššiu teplotnú stabilitu dokážu odolať vyšším teplotám.



## 6. NAPRAŠOVACIE ZARIADENIE NP12

Magnetronové naprašovanie zariadenie NP12, zobrazené na obr. 6.2, na ktorom boli experimentálne vytvorené vzorky pre potreby tejto práce je výrobok spoločnosti KWS CZ s.r.o. s rokom výroby v roku 2012. Toto zariadenie je určené na realizáciu tenkých vodivých vrstiev na substrátoch rôzneho materiálu, kovových či nekovových. Medzi materiály, ktoré môžu byť odprášené z terča a deponované na substrát patria: hliník, titán, ITO, meď, cín a ďalšie materiály podľa potreby. Naprašovať tenké vrstvy je možné aj reaktívnym magnetronovým naprašovaním s použitím reaktívneho plynu  $O_2$  alebo  $N_2$  v pracovnom plyne, ktorý je Argón. Zariadenie obsahuje aj režim plazmatického čistenia substrátu, systém kontroly hrúbky naprašovanej vrstvy, chladiaci systém a systém na odsatie plynu zo zariadenia. Zariadenie sa skladá z pracovnej komory (obr. 6.1) a ovládacieho systému. [18]



Obr. 6.1. Pracovná komora magnetronové naprašovacieho zariadenia NP12

### Parametre zariadenia NP12:

- Dvojplášťová kvadratická pracovná komora z nerezovej ocele
- Vákuová sústava s primárnou a turbo-molekulárnou vývevou na dosiahnutie nízkeho tlaku až  $10^{-5}$  Pa v pracovnej komore
- 4 QCM kryštály na riadenie hrúbky vrstvy
- 3 terče môžu byť umiestené nad substrátom
- Možnosť pripúšťania 3 plynov naraz

- Ohrev substrátu do teploty 320°C
- Riadiaci systém



Obr. 6.2. Naprašovanie zariadenie NP12 od firmy KWS CZ: 1 – Pracovná komora; 2 – Ovládací systém

Pracovná komora je v tvare kvádra s dvojitým opláštením z nerezovej ocele. Jej súčasťou je otváracie veko a malé okienko, cez ktoré je možné sledovať proces. Vnútri pracovnej komory sa nachádza podložka, na ktorú sa položí substrát, magnetronová hlavica s možnosťou obsahu až 3 terčov naraz a 4 QCM kryštály na sledovanie a riadenie hrúbky naprašenej tenkej vrstvy.

Magnetronovú hlavicu je možné ručne ovládať a presúvať podľa potreby a umiestnenia substrátu pomocou tlačidiel umiestnených pod dotykovým displejom ovládacieho systému, ktorý je situovaný napravo od pracovnej komory, viď obr. 6.3. Ovládacím systémom sa ovláda celý proces naprašovania. Je ním možné nastaviť rôzne parametre, ovplyvňujúce kvalitu



Obr. 6.3. Ručné ovládanie magnetronovej hlavice



Obr. 6.4. Systém na odsávanie pracovnej komory

a vlastnosti naprášenej vodivej vrstvy, napríklad tlak v komore a privádzané predpätie na anódu. Na obr. 6.4. je výveva na vytvorenie vákua v pracovnej komore.

## 6.1. Návod na obsluhu

Naprašovacie zariadenie NP12 sa spúšťa do prevádzky hlavným vypínačom, ktorý sa nachádza v pravej dolnej časti zariadenia. Ďalej je potrebné pripojiť plyny, ktoré sa využívajú počas procesu depozície, a otvoriť ich ventily (obr. 6.4). Pred otvorením pracovnej komory, je nutné skontrolovať, že prívod plynov do komory je vypnutý a zavzdušniť komoru tlačidlom „Zavzdušnenie komory“, ktoré sa nachádza vo fyzickej podobe pod obrazovkou ovládacieho panelu. Po zavzdušení komory je možné veko otvoriť pri tlaku 100 kPa a do komory umiestniť vzorky určené na naprašovanie.

Ďalej je nutné otočiť magnetónovú hlavicu aby sa nad substrátom nachádzal správny terč, keďže hlavica obsahuje 3 terče - ITO, Titán, Meď. Po uložení vzoriek do komory, sa po stlačení tlačidla „Štart“ spustí vákuovanie komory, ktoré sa nachádza v hlavnom okne rozhrania. Po vyvakuovaní komory sa nastavujú plyny pripúšťané do komory. Toto je možné nastaviť v záložke „Vákuum a plyny“, kde sa nastavuje prietok plynov do komory v jednotkách sccm. V tejto záložke je ešte nutné nastaviť hodnotu pracovné vákua v komore. Zapnutím tlačidla „Regulácia vákua“ sa zreguluje tlak na zadanú hodnotu pripúšťaním daných plynov.

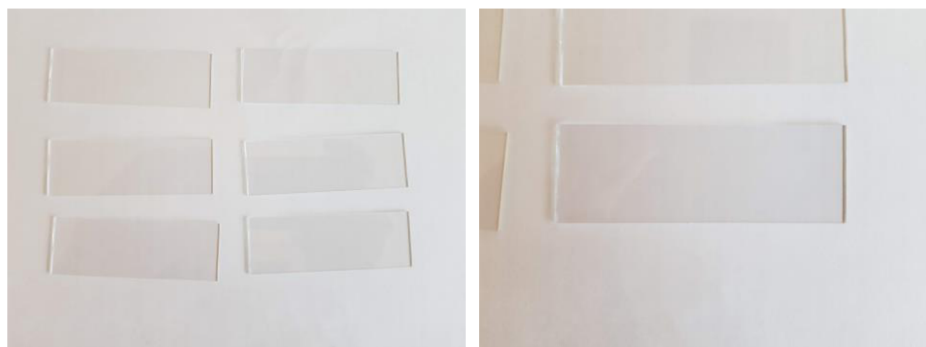
Pred zapálením výboja treba umiestniť magnetónovú hlavicu nad substrát použitým fyzických tlačidiel na ručné ovládanie pojazdu magnetónovej hlavice (obr. 6.2.). Ďalej sa v záložke „Naprašovanie“ nastaví parametre zdroja pre zapálenie výboja, prúd a výkon a zvolí sa magnetron. Po nastavení parametrov sa zapáli výboj zapnutím tlačidla „Chod zdroja“. Rast naprašovanej tenkej vrstvy je možné sledovať buď internými QCM kryštálmi, vtedy sa odporúča substrát uložiť do ich blízkosti pre presnejšie meranie alebo externým QCM kryštálom, ktorý keď sa nepoužíva je vhodné umiestniť mimo plochu naprašovania.

Pre ukončenie naprašovania vypneme chod zdroja v záložke „Naprašovanie“. Po ukončení naprašovania sa v záložke „Vákuum a plyny“ vypne regulácia vákua a v hlavnom okne sa zvolí „Stop procesu“. Pred otvorením veka pracovnej komory je ešte nutné tlačidlom „Zavzdušnenie komory“, umiestnením pod obrazovkou, zavzdušniť komoru. Po dosiahnutí tlaku aspoň 100 kPa, je možné otvoriť komoru a vybrať vzorky. Po vybratí vzoriek sa znovu zavrie veko a stroj sa odstaví stlačením „Odstavenie stroja“. Nakoniec je nutné vypnúť hlavný vypínač a manuálne vypnúť prívod pracovných plynov.

# 7. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

## 7.1. Príprava vzoriek

Na substráty sódnovápenatého kremičitého skla (obr. 7.1.) boli pre účel tejto bakalárskej práce naprášené tenké vrstvy materiálu ITO. Pred samotným procesom depozície tenkej vrstvy boli substráty vyčistené. Na odmastenie povrchu skla bol použitý saponát, určený na kuchynské riady a voda. Po odmastení bol povrch dodatočne vyčistený isopropylalkoholom. Následne po čistení boli substráty vysušené prúdom vzduchu.



Obr. 7.1 Substráty po čistení a pred depozíciou

## 7.2. Depozícia tenkých vrstiev

Po vyčistení povrchov substrátov bolo uvedené naprašovacie zariadenie NP12 do prevádzky. Naprašovanie vzoriek prebehlo v 2 fázach. V prvej fáze bolo deväť substrátov po troch skupinách postupne vložených do zariadenia. Pre každú trojčlennú skupinu vzoriek boli použité iné parametre naprašovania. Použité parametre počas naprašovania pre jednotlivé skupiny sú uvedené v tabuľke č. 7.1.

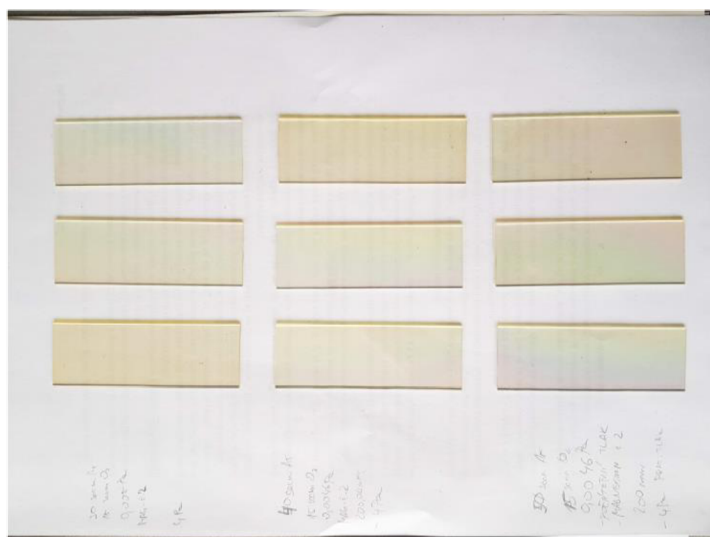
	Počiatkové vákuum [Pa]	Pracovné vákuum [Pa]	Prietok Ar [sccm]	Prietok O <sub>2</sub> [sccm]	Hrúbka vrstvy [nm]
1	$5 \cdot 10^{-3}$	4	30	15	200
2	$4.6 \cdot 10^{-3}$	4	40		
3	$4.6 \cdot 10^{-3}$	4	50		

Tab. 7.1 Parametre pri naprašovaní jednotlivých skupín vzoriek v prvej fáze

Vyčistené substráty boli vložené do zariadenia a následne bola vyvakuovaná pracovná komora na tlak  $5 \cdot 10^{-3}$ . Po vyvakuovaní komory boli nastavené parametre procesu podľa tabuľky 7.1. Naprašovanie bolo vykonané procesom reaktívneho magnetronového naprašovania. Princíp reaktívneho naprašovania je bližšie popísaný v kapitole 2.2.2.3. Ako pracovný plyn bol použitý argón a reaktívny plyn bol kyslík. Pomer a presné hodnoty pripúšťania plynov sú uvedené v tabuľke 7.1. Po nastavení procesných parametrov bol zapálený tlejúci výboj a na povrch vzoriek bola naprášená tenká vodivá vrstva materiálu ITO

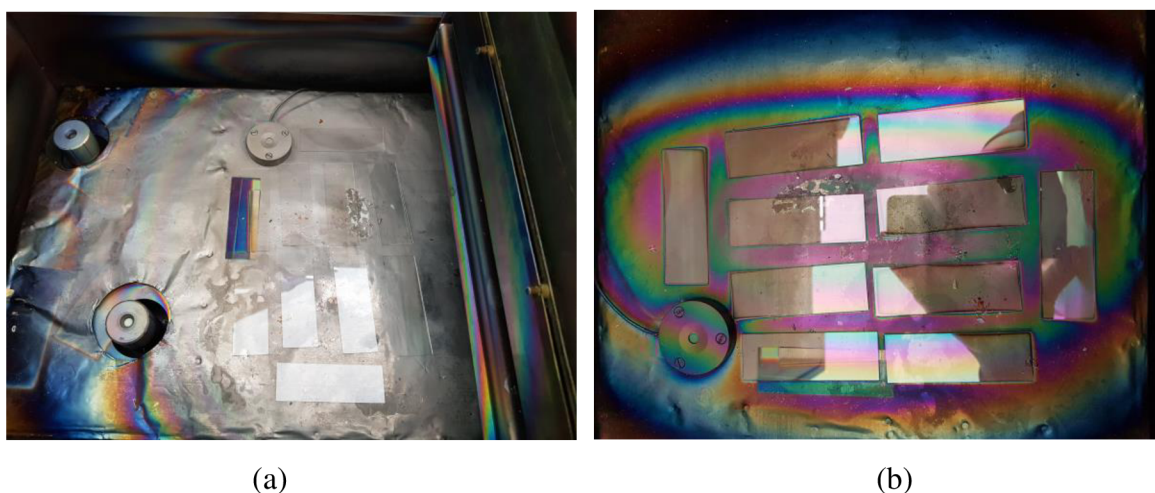
o hrúbke 200 nm. Hrúbka vrstvy bola kontrolovaná počas procesu naprašovania externým QCM kryštálom QCM 02/5M od firmy KWS CZ s.r.o., umiestneným v blízkosti substrátov.

Proces bol zastavený keď zobrazoval merač hrúbku 200 nm. Substráty boli po dokončení procesu depozície vybrané z komory zariadenia NP12, zdokumentované vid' obr. 7.2 a následne boli vložené do vákuovej pece.



Obr. 7.2. Vzorky prvej fáze po naprašení a pred žihaním vo vákuovej peci

V druhej fáze bolo naraz naprašovaných 10 vzoriek ITO na sódnovápenaté kremičité sklá (obr. 7.3). Parametre procesu reaktívneho magnetronového naprašovania sú uvedené v tabuľke 7.2. Ako pracovný plyn bol znovu zvolený argón a reaktívny plyn kyslík. Pomer pripúšťaného argónu a kyslíku bol prebraný zo záverečnej práce [10].



Obr. 7.3. Vzorky druhej fáze pred naprašovaním (a) a po naprašovaní (b)

Po naprašení vrstvy ITO bolo 5 vzoriek vložených do vákuovej pece a zažiháných pri teplote 350°C po dobu 30 minút pri nábežnej hrane 2°C za minútu. Zvyšných 5 vzoriek ostalo nezažiháných, aby bolo možné sledovať a vyhodnotiť vplyv žihania na kryštálovú mriežku naprašeneho materiálu, ktorý je bližšie popísaný v kapitole 7.4.

Počiatkové vákuum [Pa]	Pracovné vákuum [Pa]	Prietok Ar [sccm]	Prietok O <sub>2</sub> [sccm]	Výkon zdroja [kW]	Rýchlosť depozície [nm/s]	Hrúbka vrstvy [nm]
5·10 <sup>-3</sup>	3.5	16	18.5	1	0.2	200

Tab. 7.2 Parametre pri naprašovaní vzoriek v druhej fáze

### 7.3. Žihanie vo vákuovej peci

Po naprašení tenkej vrstvy ITO, boli vzorky prvej a polovica vzoriek druhej fázy, umiestnené do vákuovej pece (obr. 7.4). Teplota žihania bola nastavená na 350°C a udržiavaná po dobu 30 minút. Počiatočná teplota bola 30°C a nábežná hrana teploty vo vákuovej peci bola zvolená na 2°C za minútu.



Obr. 7.4. Vákuová pec

Vypaľovanie sa vykonáva z dôvodu rekryštalizácie amorfnej vrstvy a difúzie prebytočného kyslíka. Počas žihania vzoriek vo vákuu difundujú atómy kyslíka von z vrstvy, avšak pri opúšťaní vrstvy kryštalickú mriežku deformujú a rozťahujú, čo vedie k zmenšeniu mriežkového parametru. Vplyv žihania na vlastnosti kryštalovej mriežky je bližšie popísaný v praktickej časti bakalárskej práce v kapitole 7.1. [10]

Rezistivita výslednej tenkej vrstvy ITO závisí od teploty žihania. Čím vyššia teplota, tým nižšia rezistivita. Táto zmena rezistivity je pripísaná zvýšeniu koncentrácie nosičov náboja, z dôvodu difúzie dotovaného cínu z hraníc zŕn do kryštalovej mriežky oxidu indium. Keďže má cín o jeden valenčný elektrón viac, správa sa ako donor. Za zníženie rezistivity môže aj zvýšenie pohyblivosti nosičov. Pohyblivosť nosičov z počiatku klesá a potom začne stúpať. Po žihaní majú nosiče náboja z dôvodu zväčšenia zŕn väčšiu pohyblivosť a tým pádom zníženie počtu hraníc medzi zrnami, ktoré znižujú pohyblivosť nosičov.

S vyššou žihacou teplotou avšak klesá priehľadnosť naprášenej vrstvy. Počas žihania rastú zrná ITO, čo spôsobuje zdrsnenie povrchu ITO, čo má za následok rozptýlenie dopadajúceho svetla a teda zníženie priehľadnosti. Vo viditeľnom spektre na teplote žihania až tak transparentnosť vrstvy nezávisí a ITO si drží transparentnosť okolo 80% s odchýlkami rádovo v jednotkách percent. [19]

Počas prípravy vzoriek, pred a po žihaní vo vákuovej peci bolo so vzorkami manipulované iba v rukaviciach, aby sa predišlo kontaminácií vrstvy. Taktiež boli vzorky uložené do petriho misky, ktorá bola vyčistená IPA.

## 7.4. Analýza vzoriek

### 7.4.1. XRD Analýza

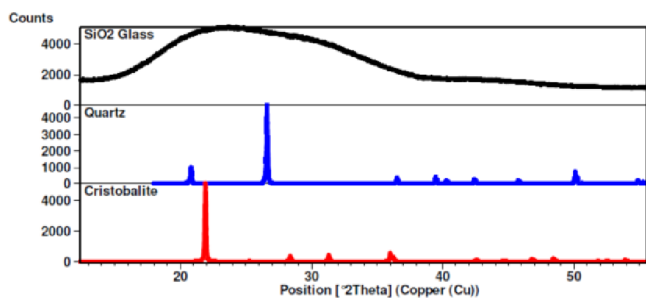
Základný princíp röntgenovej difrakčnej analýzy spočíva v zmapovaní intenzity röntgenového žiarenia, ktoré je odrazené od vzorku pod rôznymi uhlami. Detektor röntgenového žiarenia krúži okolo vzorku a zaznamenáva intenzitu odrazeného žiarenia. Pozícia detektoru je zaznamenaná ako uhol 2-theta a intenzita žiarenia ako „counts“. Aby bol lúč žiarenia presne zaostrený musí sa otáčať aj vzorka alebo samotný zdroj žiarenia. Každý materiál má jedinečný difrakčný vzor, vďaka rôznemu usporiadaniu atómov v kryštálovej mriežke. Zmes materiálu vytvára vzor, ktorý je sumou difrakčných vzorov každého individuálneho materiálu. Dáta získané XRD analýzou sú porovnané s referenčnými vzormi a z toho je určené aké druhy materiálu sa nachádzajú vo vzorku. Ďalej je možné určiť aj ich kvantitatívny podiel. XRD analýza je bližšie popísaná v podkapitole 4.2. [29]

#### 7.4.1.1. Nežihaná vrstva ITO

Na obr. 7.6 je zobrazený priebeh merania nežihaného vzorku XRD metódou. Medzi uhlom  $20^\circ$  a  $40^\circ$  môžeme vidieť prítomnosť skla, ktoré slúži ako nosič vrstvy (substrát). Charakteristický priebeh pre sklo je pre referenciu zobrazený na obr. 7.5. Vrcholy v grafe XRD merania zobrazujú prítomnosť oxidu india resp. ITO, čo ale nie je z tejto analýzy možné zistiť, keďže z pohľadu kryštalografie majú identickú štruktúru. Z XRD merania vieme učiť aj veľkosť buniek, či veľkosť kryštálov a kvantitatívny podiel materiálov vo vzorku. V tab. 7.4 je zhrnutie vlastností naprášenej ITO vrstvy z pohľadu kryštalografie. Táto analýza dokazuje, že nami naprášené vzorky naozaj obsahujú materiál ITO resp. oxid india a to s podielom 100%. Podmienky pri meraní sú uvedené v tabuľke 7.3.

<b>X-Ray</b>	40 kV , 15 mA	<b>Scan speed/Duration time</b>	1.0000 deg/min
<b>Goniometer</b>	MiniFlex 300/600	<b>Step width</b>	0.0200 deg
<b>Attachment</b>	Standard Sample Holder	<b>Scan axis</b>	Theta/2-Theta
<b>Filter</b>	K-beta(x2)	<b>Scan range</b>	29.5000 - 31.5000 deg
<b>CBO selection slit</b>	-	<b>Incident slit</b>	0.625deg
<b>Diffrected beam mono.</b>	None	<b>Length limiting slit</b>	10.0mm
<b>Detector</b>	D/teX Ultra	<b>Receiving slit #1</b>	13.0mm(Open)
<b>Scan mode</b>	CONTINUOUS	<b>Receiving slit #2</b>	13.0mm

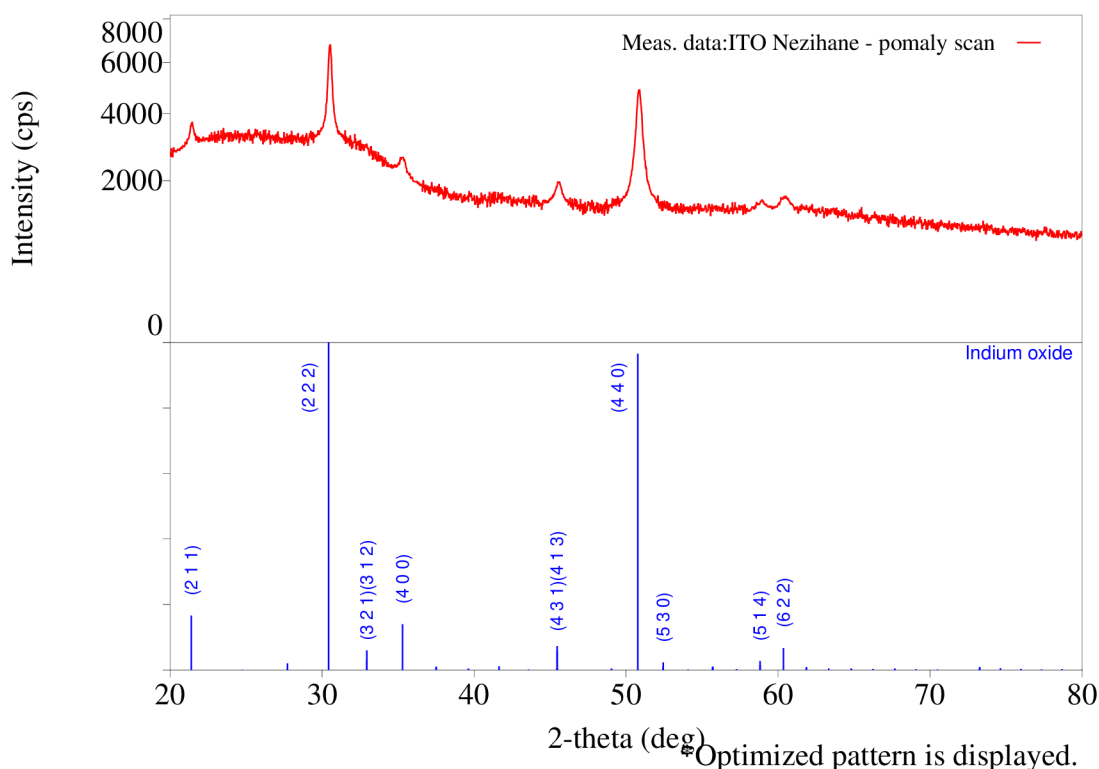
Tab. 7.3. Podmienky pri XRD meraní nežihaného vzorku



Obr. 7.5. Charakteristický priebeh pre sklo

Podiel Oxidu India	100%
Veľkosť buniek	10.16 Å = 1.016 nm
Veľkosť kryštálov	183 Å = 18.3 nm
Hustota	7.056 g/cm <sup>3</sup>

Tab. 7.4. Parametre tenkej vrstvy



Obr. 7.6. Priebeh merania nežihaného vzorku – závislosť odrazeného röntgenového

## 7.4.2. Prvková analýza

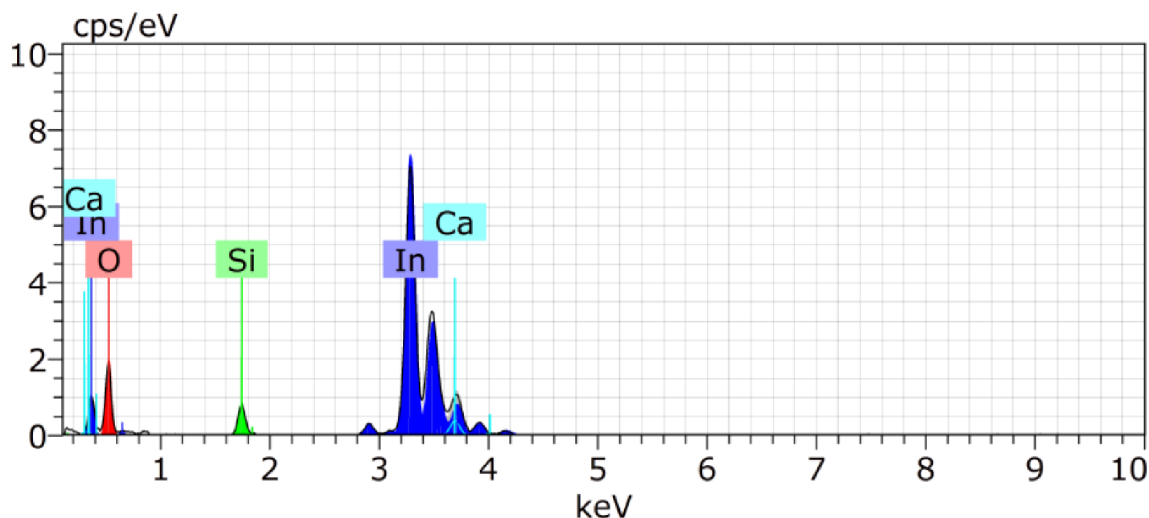
ESD (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) je založená na princípe zachytávania röntgenového spektra emitovaného vo vzorku bombardovaného zamiereným lúčom elektrónov. Je možné detekovať prvky od atómového čísla 4 až po 92. Energie röntgenových fotónov sú charakteristické pre každý element, ktorý ich emitoval. Dáta z detekcie röntgenového žiarenia môžu byť použité na vypočítanie množstva prvkov, ktoré sa nachádzajú vo vzorku. ESD analýza je bližšie popísaná v podkapitole 4.3.

### 7.4.2.1. Nežihaná vrstva ITO

Prvková analýza nežihaného vzorku ITO ukázala prítomnosť india a kyslíku, avšak nebola zaznamenaná žiadna prítomnosť cínu čo nasvedčuje tomu, že nami naprášená vrstva nie je ITO ale oxid india  $In_2O_3$ . Kalcium a kremík, ktoré boli tiež zachytené počas analýzy boli emitované práve zo sódnovápenatého kremičitého skla, ktoré slúžilo ako nosný substrát pre



tenkú vrstvu. Na obr. 7.8. je vyjadrené množstvo prvkov, ktoré sa nachádzali v skenovanej časti vzorku.



Obr. 7.7. Prvková analýza nežihanej vrstvy

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	22,40	64,49	5,26
Silicon	14	K-series	2,32	3,81	0,26
Indium	49	L-series	73,27	29,39	4,16
Calcium	20	K-series	2,01	2,31	0,19
Total:			100,00	100,00	

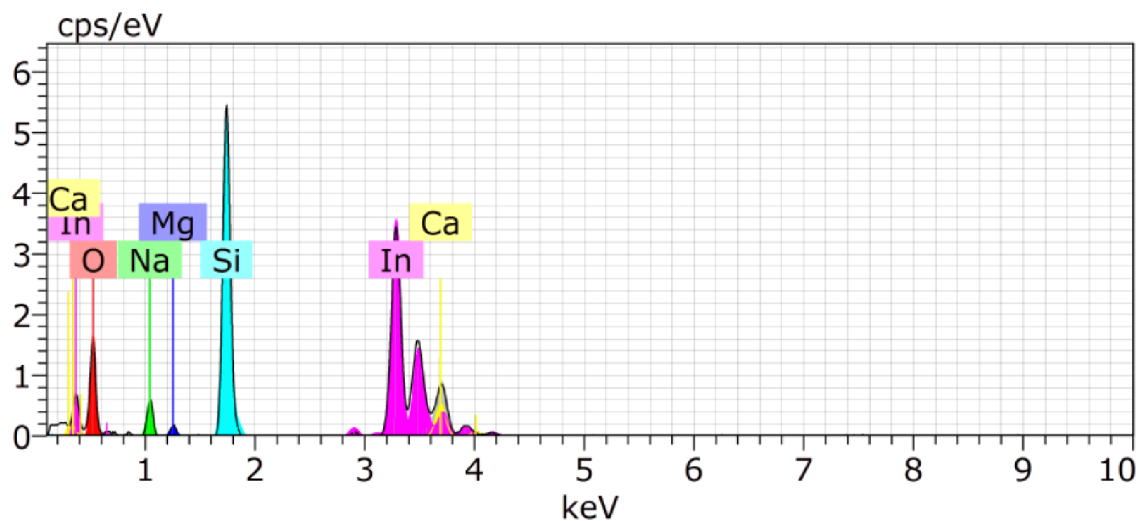
Obr. 7.8. Množstvo prvkov v pozorovanej časti nežihanej vrstvy

Z výsledkov analýzy, ktoré sú zobrazené na obr. 7.7., môžeme vidieť, že vrstva nie je kontaminovaná zvyškami iných prvkov, ktoré by sa mohli nachádzať v pracovnej komore magnetronového naprašovacieho zariadenia NP12 a teda sa jedná o čistú vrstvu oxidu india.

#### 7.4.2.2. Žíhaná vrstva ITO

Prvková analýza nežíhaného vzorku ukázala podstatne vyššiu prítomnosť kremíka ako analýza nežíhaného vzorku. Ďalej okrem kalcia boli zaznamenané aj magnézium a sodík. Tieto prvky pravdepodobne pochádzajú ako aj kalcium a kremík práve zo skleneného substrátu. Prítomnosť kyslíka sa pohybuje okolo úrovne, ktorá bola zaznamenaná pri nežíhanom vzorku.

Výsledky analýzy sú zobrazené na obr. 7.9. a množstvá prvkov obsiahnuté v žíhanéj vrstve sú na obr. 7.10.



Obr. 7.9. Prvková analýza žihanej vrstvy

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	23,03	51,51	4,04
Sodium	11	K-series	2,97	4,63	0,34
Magnesium	12	K-series	0,63	0,93	0,13
Silicon	14	K-series	18,29	23,30	1,12
Indium	49	L-series	50,84	15,84	2,20
Calcium	20	K-series	4,24	3,78	0,26
Total:			100,00	100,00	

Obr. 7.10. Množstvo prvkov v pozorovanej časti žihanej vrstvy

## 8. ZÁVER

V teoretickej časti semestrálne práce je obsiahnutý úvod do problematiky tenkých vodivých vrstiev, oboznámenie sa s metódami depozície tenkých vrstiev s dôrazom na fyzikálne metódy naprašovania a to hlavne magnetronové naprašovanie a reaktívne naprašovanie. Časť práce je venovaná teórii a problematike nukleácie a rastu ostrovčekov tenkej vrstvy počas procesu nanášania vrstvy, metód skúmania vlastností tenkých vrstiev a problematike substrátov pre tenké vrstvy. V práci je uvedený popis naprašovacieho zariadenia NP12 a aj jeho stručný návod na ovládanie.

V praktickej časti bolo pripravených deväť a následne desať vzoriek metódou reaktívneho magnetronového naprašovania. Vzorky vytvorené v prvej fáze boli rozdelené do troch skupín po troch a pre každú skupinu bol použitý iný parameter prietoku argónu do pracovnej komory. Celkovo bolo vytvorených deväť vzoriek. Pre prvú skupinu bola hodnota pripúšťania argónu 30 sccm, pre druhú 40 sccm a pre tretiu skupinu 50 sccm. Pred samotným procesom depozície boli vzorky odmastené vodou so saponátom, vyčistené izopropylalkoholom a následne vysušené prúdom vzduchu. Vzorky boli po naprašení tepelne upravené žihaním vo vákuovej peci pri teplote 350°C po dobu 30 minút.

V druhej fáze bolo nových 10 sklenených substrátov odmastených saponátom a usušených prúdom vzduchu. Substráty boli spolu vložené do komory zariadenia NP12 a bola nanosená tenká vrstva ITO približne o hrúbke 200 μm. Po nanosení vrstvy, bolo 5 vzoriek z 10, vložených do vákuovej pece a vyžihaných opäť pri teplote 350°C po dobu 30 minút. Nami vytvorené vzorky boli použité pri XRD difrakčnej metóde a ESD prvkovej analýze.

Z výsledkov XRD analýzy môžeme konštatovať, že nami nanosené vrstvy nie sú z ITO ale z oxidu india, ktoré má rovnakú kryštalovú mriežku ako ITO. V tomto tvrdení nás ďalej utvrdzuje ESD prvková analýza, ktorá neukázala žiadnu prítomnosť cínu. Kremík, kalcium, magnézium a sodík sú stopy, ktoré v detektore zanecháva sklo. Elektronový lúč o intenzite 15 keV, je dostatočne silný aby prenikol cez nanosenú vrstvu až na substrát zo skla. V žihanom vzorku bola očakávaná zvýšená prítomnosť kyslíka vplyvom procesu žihania vo vákuovej peci ale z výsledkov ESD je vidieť, že množstvo kyslíka vo vrstve sa zvýšilo len málo. Množstvo kremíka sa však zvýšilo podstatne až o niekoľko percent. Toto môže byť zapríčinené menšou hrúbkou naprašenej vrstvy. Vzorka, ktorá bola žihaná a analyzovaná sa mohla nachádzať na okraji a teda mohla mať menšiu hrúbku. Ďalšie môže byť to, že elektronový zväzok dopadol práve na miesto škrabanca, kde bola časť vrstvy zoškrabaná a to by vysvetľovalo skok v množstve detekovaného kremíka. Napriek tomu, že so vzorkami bolo narábano výhradne s nitrilovými rukavicami, tak sa nepodarilo vyhnúť poškodeniu povrchu vzoriek. Po bližšom skúmaní vzoriek boli objavené malé škrabance, ktoré mohli vzniknúť pri transporte a zaobchádzaní so vzorkami.

Experimentálna časť práce je v obmedzenom rozsahu z dôvodu globálnych podmienok v prvom a druhom kvartáli roku 2020, ktoré mali za následok obmedzenie a následne úplne zakázanie vstupu študentov na pôdu fakúlt vysokých škôl v celej Českej Republike. Aj z tohto dôvodu nebolo možné vytvoriť ďalšie vzorky tenkých vrstiev z iného kovu ako ITO a preto sú výsledky práce obmedzené na materiál ITO. Práca obsahuje výsledky z analýzy XRD a prvkovej analýzy, čo ale na vyhodnotenie tenkej vrstvy úplne nestačí. Meranie povrchového odporu a meranie hrúbky vrstvy sú ďalšie metódy analýzy tenkých vrstiev, dostupné na ústave

UMEL, ktoré by nám pomohli vyhodnotiť realizované vzorky. Meranie hrúbky síce prebehlo počas procesu naprašovania vzoriek pomocou QCM kryštálu, avšak toto meranie slúži skôr orientačne ako evaluačne.

Ďalej by bolo vhodné vytvoriť vzorky tenkých vrstiev z iných materiálov ako napríklad tenká vrstva oxidu hliníku, oxidu zinečnatého alebo titániu. Analýza týchto vrstiev by nám poskytla možnosť porovnania tenkých vrstiev z rôznych materiálov medzi sebou. Ďalej by sa z analýz mohli určiť výhody a nevýhody takýchto vrstiev ako aj určenie použitia vrstvy. Zmena by mohla byť aj v prípade substrátu, keby sa sklovápenatý kremičitý substrát vymenil za čistý kremík, čo by malo za následok jednoduchšie určenie čistoty vrstvy pomocou prvkovej analýzy, ktorú je možné vykonať v skenovacom elektrónovom mikroskope. V analýze by sa teda nevyskytovali ďalšie prvky, ktoré sú súčasťou skleneného substrátu ale len kremík a prvky skladajúce nami vytvorenú tenkú vrstvu. Kremíkový substrát by avšak nedovoľoval vykonať optickú analýzu v prípade transparentných tenkých vrstiev. Skúmanie a použitie ohybných plastových substrátov by bolo tiež prínosné ale je už nad rámec zadania bakalárskej práce.

Zmyslom bakalárskej práce je osvojenie si teórií týkajúcich sa tenkých vrstiev, vytvárania tenkých vrstiev rôznymi metódami, ako fyzikálnymi, tak aj chemickými metódami, princípu magnetronového naprašovania a osvojenie a naučenie ovládania naprašovacieho zariadenia NP12, aby bolo umožnené samostatné vytváranie vzoriek a vyhodnotenie vplyvu tepelného spracovania nanesej vrstvy.

# LITERATÚRA

- [1] *Tenké vrstvy* [online]. s. 41 [cit. 2018-10-26]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_fel\\_1.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf)
- [2] *Tenké vrstvy (aplikace, metody přípravy, hodnocení vlastností)* [online]. s. 77 [cit. 2018-10-26]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)
- [3] *Review of TCO Thin Films* [online]. [cit. 2018-10-26]. Dostupné z: [https://www.eng.tau.ac.il/~boxman/TCO%2020singapore%20207%2020July%202008-rb-sg\[3\].doc](https://www.eng.tau.ac.il/~boxman/TCO%2020singapore%20207%2020July%202008-rb-sg[3].doc)
- [4] HUIYONG, Liu. *Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices* [online]. 2010 [cit. 2018-10-26]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749603610001795>
- [5] Indium Tin Oxide. *American Elements* [online]. [cit. 2018-12-14]. Dostupné z: <https://www.americanelements.com/indium-tin-oxide-ito-50926-11-9#section-properties>
- [6] JOSHI, R., V.P. SINGH a J.C. MCCLURE. *Characteristics of indium tin oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering* [online]. 1994 [cit. 2018-10-26]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609094063311#!>
- [7] SWATI, Ray, Banerjee RATNABALI, N. BASU, A.K. BATABYAL a A.K. BARUA. *Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering* [online]. 1983 [cit. 2018-10-26]. Dostupné z: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.332415>
- [8] OPTICAL SOCIETY OF AMERICA. *Transparent, conductive films promising for developing flexible screens* [online]. 2018 [cit. 2018-10-26]. Dostupné z: <https://phys.org/news/2018-06-transparent-flexible-screens.html>
- [9] *Sol-gel Method* [online]. [cit. 2018-11-09]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/sol-gel-method>
- [10] VITEK, J. *Optimalizace tenkých oxidových vrstev kovových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Šubarda.
- [11] SAJI, Viswanathan a Ronald COOK. *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials* [online]. Woodhead Publishing, 2012 [cit. 2018-11-09]. ISBN 978-1-84569-949-9.
- [12] PARK, Jong-Hee, ed. *Chemical Vapor Deposition* [online]. [cit. 2018-11-09]. ISBN 0-87170-731-4. Dostupné z: [https://books.google.sk/books?hl=sk&lr=&id=oQ3wW4cQdLYC&oi=fnd&pg=PP7&dq=chemical+vapor+deposition&ots=FI9mMy\\_YWw&sig=lvno2zvnmlGy-06PbL9S6niS5Os&redir\\_esc=y#v=onepage&q=chemical%20vapor%20deposition&f=true](https://books.google.sk/books?hl=sk&lr=&id=oQ3wW4cQdLYC&oi=fnd&pg=PP7&dq=chemical+vapor+deposition&ots=FI9mMy_YWw&sig=lvno2zvnmlGy-06PbL9S6niS5Os&redir_esc=y#v=onepage&q=chemical%20vapor%20deposition&f=true)

- [13] MATTOX, Donald M. *Handbook of Physical Vapor Deposition Processing* [online]. Elsevier, 2010 [cit. 2018-11-09]. ISBN 978-0-8155-2037-5. Dostupné z: [https://books.google.sk/books?hl=sk&lr=&id=aGUxoVTYjA8C&oi=fnd&pg=PP1&dq=physical+vapor+deposition&ots=bWtU667HZu&sig=PrzwKrqBYaOcTKCf6ZLF39lPrxs&redir\\_esc=y#v=onepage&q=physical%20vapor%20deposition&f=true](https://books.google.sk/books?hl=sk&lr=&id=aGUxoVTYjA8C&oi=fnd&pg=PP1&dq=physical+vapor+deposition&ots=bWtU667HZu&sig=PrzwKrqBYaOcTKCf6ZLF39lPrxs&redir_esc=y#v=onepage&q=physical%20vapor%20deposition&f=true)
- [14] ONDRÁČEK, M. *Tvorba motivů tenkovrstvými metodami*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 72 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Šubarda.
- [15] ALFONSO, Edgar, Jairo OLAYA a Gloria CUBILLOS. *Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications*[online]. [cit. 2018-11-09].
- [16] BOUŠEK, Jaroslav a Josef ŠANDERA. *Elektrovakuové přístroje a technika nízkých teplot* [online]. Brno, 2011 [cit. 2018-11-10].
- [17] KELLY, P.J. a R.D. ARNELL. *Vacuum* [online]. 2000 [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X9900189X>
- [18] *Zaměření výzkumu a vývoje, přístrojové vybavení, nabídka služeb* [online]. [cit.2016-11-10]. Dostupné z: [http://www.cvvoze.cz/wp-content/uploads/2016/11/katalog\\_cvvoze.pdf](http://www.cvvoze.cz/wp-content/uploads/2016/11/katalog_cvvoze.pdf)
- [19] WU, Wen-Fa a Bi-Shious. *Applied Surface Science* [online]. 4. 1993 [cit. 2018-10-11]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0169433293902332>
- [20] KELLY, P.J. a R.D. ARNELL. *Vacuum*. ScienceDirect [online]. 2000 [cit. 2018-11-23]. Dostupné z: <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0042207X9900189X-gr1.jpg>
- [21] Scanning electron micrograph of the ITO thin film. In: ResearchGate [online]. 2008 [cit. 2018-12-28]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Scanning-electron-micrograph-of-the-ITO-thin-film\\_fig2\\_259009032](https://www.researchgate.net/figure/Scanning-electron-micrograph-of-the-ITO-thin-film_fig2_259009032)
- [22] The schematic diagram of DC magnetron sputtering. In: ResearchGate [online]. 2012 [cit. 2018-12-28]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/The-schematic-diagram-of-DC-magnetron-sputtering\\_fig1\\_269360059](https://www.researchgate.net/figure/The-schematic-diagram-of-DC-magnetron-sputtering_fig1_269360059)
- [23] *Fyzika tenkých vrstev: Populární přednášky o fyzice - svazek 21*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1973. Populární přednášky o fyzice. L11b-A-1V-31/11 627/IX.
- [24] MACALÍK, M. *Tenkovrstvé elektrody pro elektrochromní prvky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 98 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [25] EUN-HYE, Kim, Kim GYEOM, Lee GEON-HWAN a Park JIN-WOO. Nucleation and growth of crystalline Indium Tin Oxide (ITO) coatings on polyethylene terephthalate (PET). *Surface and Coatings Technology*. Seoul, 2010, s. 1-8.
- [26] Dunne, Robert C. Kawatra, S. Komar Young, Courtney A.. (2019). *SME Mineral Processing & Extractive Metallurgy Handbook - 69.4.2 Growth*. (pp. 1925). Society

- for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME). Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011R8FO1/sme-mineral-processing/growth>
- [27] Bishop, Charles A.. (2015). *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils (3rd Edition) - 12.3 Nucleation*. Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010SFFT4/vacuum-deposition-onto/nucleation>
- [28] Martin, Peter M.. (2010). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings - Science, Applications and Technology (3rd Edition) - 7.2 Important Reaction Zones in CVD*. William Andrew Publishing. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007XBTM2/handbook-deposition-technologies/important-reaction-zones>
- [29] SPEAKMAN, Scott A. Introduction to X-Ray Powder Diffraction Data Analysis. *Center for Materials Science and Engineering at MIT*[online]. [cit. 2019-05-25]. Dostupné z: <http://prism.mit.edu/xray/introduction%20to%20xrpd%20data%20analysis.pdf>
- [30] Bergström, Jörgen. (2015). *Mechanics of Solid Polymers - Theory and Computational Modeling - 2.6.2 Energy Dispersive Spectroscopy*. Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UD0FR3/mechanics-solid-polymers/energy-dispersive-spectroscopy>
- [31] DESJARDINS, P., GREENE, J.E., ed. *Thin Solid Films* [online]. [cit. 2020-03-22]. ISSN 0040-6090. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/journal/thin-solid-films/vol/708/suppl/C>
- [32] Sputtering: Process, Types, and Uses. *Nanografi* [online]. 2019 [cit. 2020-03-22]. Dostupné z: <https://nanografi.com/blog/sputtering-process-types-and-uses/>
- [33] HARDY, Norm. What is Reactive Sputtering? *Semicore* [online]. 2013 [cit. 2020-03-22]. Dostupné z: <http://www.semicore.com/news/67-reactive-sputtering-basics>
- [34] HARDY, Norm. What is DC Sputtering? *Semicore* [online]. 2016 [cit. 2020-03-22]. Dostupné z: <http://www.semicore.com/news/94-what-is-dc-sputtering>
- [35] HARDY, Norm. What is RF Sputtering? *Semicore* [online]. 2016 [cit. 2020-03-22]. Dostupné z: <http://www.semicore.com/news/92-what-is-rf-sputtering%20/>
- [36] WASA, Kiyotaka, Makoto KITABATAKE a Hideaki ADACHI. *Thin Film Materials Technology - Sputtering of Compound Materials* [online]. William Andrew Publishing/Noyes, 2004 [cit. 2020-03-23]. ISBN 978-0-8155-1483-1. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt003HVOP6/thin-film-materials-technology/thin-film-materials>
- [37] BRÁNECKÝ, M. Tenké vrstvy připravené v RF doutnavém výboji a jejich fyzikálně-chemické vlastnosti. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 74 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

- [38] Sheet Resistance Measurements of Thin Films. *Ossila* [online]. [cit. 2020-06-03]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-measurements-thin-films>
- [39] RAMACHANDRAN, V.S. a James J. BEAUDOIN. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology* [online]. William Andrew Publishing/Noyes, 2001 [cit. 2020-06-03]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHATCST01/handbook-analytical-techniques/handbook-analytical-techniques>
- [40] The Bragg's Law. *CSIC* [online]. [cit. 2020-06-03]. Dostupné z: [https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05\\_5-en.html](https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html)
- [41] BARNES, Paul, Simon JACQUES a Martin VICKERS. Introduction to Synchrotron Powder Diffraction. *Department of Chemistry, University College London* [online]. [cit. 2020-04-25]. Dostupné z: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst2/intro.htm>
- [42] COMPONENT PARTS OF AN X-RAY DIFFRACTOMETER. *XRD* [online]. [cit. 2020-04-25]. Dostupné z: <http://xrd.co/component-parts-x-ray-diffractometer/>
- [43] EXPERIMENTAL RESULTS - SILVER FLUOROPHOSPHATE GLASS. *Pandian Bio-Medical Research Center* [online]. [cit. 2020-04-25]. Dostupné z: <http://pbrc.in/gallery.html>
- [44] BERGSTRÖM, Jörgen. *Mechanics of Solid Polymers: Theory and Computational Modeling* [online]. Elsevier, 2015 [cit. 2020-04-26]. ISBN 978-0-32332-296-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpMSPTCM06/mechanics-solid-polymers/mechanics-solid-polymers>
- [45] SEIICHIRO, Li. Nanoscale Chemical Analysis in Various Interfaces with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. *ResearchGate* [online]. [cit. 2020-06-03]. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpMSPTCM06/viewerType:toc//root\\_slug:mechanics-solid-polymers/url\\_slug:size-exclusion-chromatography?issue\\_id=kt00UD0FP2](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpMSPTCM06/viewerType:toc//root_slug:mechanics-solid-polymers/url_slug:size-exclusion-chromatography?issue_id=kt00UD0FP2)
- [46] SESHAN, Krishna, ed. *Handbook of Thin Film Deposition* [online]. William Andrew, 2012 [cit. 2020-04-26]. ISBN 978-1-4377-7873-1. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/book/9781437778731/handbook-of-thin-film-deposition>
- [47] XIAO, Hong. *Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology* [online]. 2nd ed. SPIE, 2012 [cit. 2020-04-26]. ISBN 978-1-62870-104-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpISTE0002/introduction-semiconductor/introduction-semiconductor>



# ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK

ITO	Indium Tin Oxide
PVD	Physical Vapor Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
LCD	Liquid Crystal Display
DC	Direct Current
AC	Alternating Current
QCM	Quartz Crystal Microbalance
O <sub>2</sub>	Kyslík
N <sub>2</sub>	Dusík
SEM	Skenovací elektrónový mikroskop
XRD	X-Ray Diffraction
Å	Angström
Deg.	Degrees
ESD	Energy Dispersive X-ray Spectrometry