



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU



Studijní program: **M2301 Strojní inženýrství**
Obor: **2303 T 002 Strojírenská technologie**
Zaměření: **Materiálové inženýrství**

DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV METODOU PECVD

DEPOSITION OF THIN LAYERS BY PECVD

Taťana Vacková

KMT – 187

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
Konzultant diplomové práce: Ing. Aleš Kolouch

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 53
Počet obrázků: 21
Počet tabulek: 13
Počet grafů: 3

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146072580

V Liberci, 13. května 2004



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Jméno a příjmení	Tat'ana V A C K O V Á
studijní program	M2301 Strojní inženýrství
obor	2303 T 002 Strojírenská technologie
zaměření	Materiálové inženýrství

Ve smyslu zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách se Vám určuje diplomová práce na téma:

Depozice tenkých vrstev metodou PECVD

Zásady pro vypracování:

(uveďte hlavní cíle magisterské práce a doporučené metody pro vypracování)

1. Seznamte se s literaturou, související se zadanou problematikou.
2. Sledujte vliv depozičních parametrů (tlak, teplota,...) na vlastnosti vrstev.
3. Vyhodnoťte vlastnosti získaných vrstev – tloušťka, tvrdost,....
4. Formulujte závěry.

Forma zpracování diplomové práce:

- průvodní zpráva v rozsahu 30 - 40 stran
- přílohy

Seznam literatury (uved'te doporučenou odbornou literaturu):

- [1] FREMUND,P., a kol.: Konstrukční oceli, CERM Brno, 1996
- [2] POSPÍCHAL,J.: Fázové přeměny a jejich využití. VUT Brno, 1994
- [3] PLUHAŘ,J. a kol.: Nauka o materiálech, SNTL Praha 1989
- [4] STRÁNSKÝ,K.: Termodynamika konzistacionární difúze uhlíku v ocelích, Academia Praha 1977

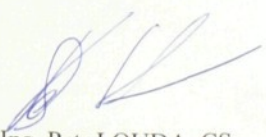
Vedoucí diplomové práce:
Konzultant diplomové práce:

prof.RNDr.Petr Špatenka,CSc.
Ing.Aleš Kolouch

L.S.




prof. RNDr.Petr ŠPATENKA,CSc.
vedoucí katedry


doc. Ing. Petr LOUDA, CSc.
děkan

V Liberci dne 31.10. 2003



Hálkova 6, 461 17 Liberec 1
Tel.: 48 535 3116, fax: 48 535 3342

ANOTACE

JMÉNO:	Tat'ana Vacková
STUDIJNÍ PROGRAM:	M2301 Strojní inženýrství
OBOR:	2303 T 002 Strojírenská technologie
ZAMĚŘENÍ:	Materiálové inženýrství
ZADÁNÍ PRÁCE:	Depozice tenkých vrstev metodou PECVD
ČÍSLO PRÁCE:	KMT – 187
VEDOUcí PROJEKTU:	prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
KONZULTANT:	Ing. Aleš Kolouch

Tato diplomová práce se zabývá studiem metody PECVD pro vytváření tenkých vrstev TiO_x .

První část diplomové práce obsahuje popis metod povlakování a analýz vlastností tenkých vrstev, které byly použity v experimentu. Druhá část obsahuje popis provedených zkoušek a jejich vyhodnocení. Vlastnosti TiO_x vrstev byly studovány v závislosti na depoziční teplotě a výkonu.



TECHNICAL UNIVERZITY
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
DEPRATMENT OF MATERIAL SCIENCE



Hálkova 6, 461 17 Liberec 1
Tel.: 48 535 3116, fax: 48 535 3342

ANNOTATION

NAME:	Tat'ana Vacková
STUDY PROGRAM:	M2301 Mechanical Engineering
SPECIALIZATION:	2303 T 002 Engineering technology
FOCUSING:	Material science
THEME OF WORK:	Deposition Of Thin Layers By PECVD
NUMBER OF WORK:	KMT – 187
LEADER OF WORK:	prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
CONSULTER:	Ing. Aleš Kolouch

This diploma dissertation aimed on study of PECVD method for deposition of TiO_x thin layers.

The first part of diploma dissertation is theoretical description of thin film deposition methods and used analyses of the properties of the deposited layers. The second part contains the description of done experiments and results summarization and discussion. The properties of the deposited TiO_x layers were studied in dependence on the deposition temperature and the discharge power.

Prohlášení

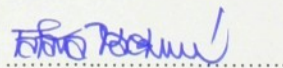
Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

V Liberci 13. května 2003



podpis

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat projektu COST 527.60 za umožnění tohoto výzkumu, panu prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. za odborné vedení a cenné připomínky. Ing. Alešovi Kolouchovi za pomoc při zpracování diplomové práce a poskytnuté informace. Dále bych chtěla touto cestou poděkovat Ing. Václavu Kubičkovi a paní Vlastě Čílové za pomoc při vyhodnocení vzorků.

Obsah

Použité symboly a zkratky.....	9
1 Úvod.....	10
1.1 Účel práce.....	13
TEORETICKÁ ČÁST.....	14
2 Oxidy titanu.....	14
2.1 Vlastnosti TiO_2	14
2.2 Vlastnosti tenkých vrstev oxidů titanu.....	15
3 Metody vytváření tenkých vrstev.....	18
3.1 Metody sol-gel.....	18
3.2 Metody elektrolytického nanášení.....	19
3.3 Fyzikální depozice vrstev - metody PVD.....	19
3.4 Chemická depozice vrstev - metody CVD.....	21
3.5 Plazmochemická depozice vrstev - metody PECVD.....	22
4 Vlastnosti tenkých vrstev.....	24
4.1 Mikrostruktura tenkých vrstev.....	24
4.1.1 Faktory ovlivňující mikrostrukturu tenkých vrstev.....	25
4.2 Měření mikrotvrdosti tenkých vrstev.....	25
4.3 Měření otěruvzdornosti tenkých vrstev.....	27
4.4 Měření adheze tenkých vrstev.....	28
4.5 Měření tloušťky tenkých vrstev.....	32
4.7 Měření složení tenkých vrstev.....	32
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	35
5 Výsledky a diskuse.....	35
5.1 Depozice tenkých vrstev.....	35
5.2 Měření tloušťky tenkých vrstev.....	40
5.3 Měření adheze tenkých vrstev.....	45
5.4 Měření tribologie tenkých vrstev.....	47
5.5 Měření složení tenkých vrstev.....	50
6 Závěr.....	52
Použitá literatura.....	53

Použité symboly a zkratky

AES - (Auger Electron Spectroscopy) Augerova elektronová mikroskopie

CVD - (Chemical Vapour Deposition) chemické metody utváření tenkých vrstev

EDX - (Energy-Dispersive X-ray Analysis) rozptylová rentgenová analýza

EPMA - (Electron Probe Microanalysis) elektronová mikrosonda

ERDA - (Elastic Recoil Detection Analyse) detekce elasticky odražených částic

ESCA - (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) rtg fotoelektronová spektroskopie

FTIR - (Fourier Transformation Infrared Spectroscopy) infračervená spektroskopie

s Fourierovou transformací

NRB - (Nuclear Resonance Broadening) jaderná rezonance

PACVD - (Plasma Assisted CVD) plazmochemické metody nanášení tenkých vrstev

PECVD - (Plasma Enhanced CVD) plazmochemické metody nanášení tenkých vrstev

PVD - (Physical Vapour Deposition) fyzikální metody utváření tenkých vrstev

RBS - (Rutherford Backscattering Spectroscopy) Rutherfordův zpětný rozptyl

SEM - (Scanning Electron Microscopy) řádkovací elektronová mikroskopie

TEM - (Transmission Electron Microscopy) transmisní elektronová mikroskopie

TTIP - titanium IV-isopropoxide

XPS - (X-ray Photoelectrons Spectroscopy) rtg fotoelektronová spektroskopie

XRD - (X-ray diffraction) rtg difrakční analýza

1 Úvod

V posledních letech dochází k velkému rozvoji nových fyzikálních technologií, zejména technologií plazmatického vytváření tenkých vrstev, iontové implantace, laserem stimulované depozice vrstev, povrchové modifikace materiálů plazmatem a laserovými svazky. Prudký rozvoj těchto technologií zásadním způsobem ovlivňuje vědecký, technický, technologický a hospodářský rozvoj nejvyspělejších států světa. Je to způsobeno tím, že intenzivní výzkum v této oblasti přináší nové fundamentální poznatky, které umožňují

1. vytvářet vrstvy a povlaky nových a přesně definovaných vlastností,
2. vyvíjet nové a dokonalejší technologické postupy povrchové úpravy materiálu velmi výhodné z energetického, surovinového a ekologického hlediska,
3. povlakování běžných materiálů vrstvami, které přináší výrazné kvalitativní zlepšení jejich užitných vlastností, a tím i mimořádné úspory deficitních kovů,
4. realizovat nové vysoce důmyslné a perspektivní prvky, zařízení a systémy.

Značných úspěchů ve světě bylo dosaženo zejména v oblasti plazmatické přípravy tenkých vrstev. Rozvoj plazmatických technologií a jejich urychlené zavedení do průmyslu přineslo zcela zásadní pokrok zejména v mikroelektronice a optoelektronice. Plazmatické technologie se však úspěšně využívají i v řadě dalších odvětví, například v elektronice, vakuové technice, optice, laserové a supravodičové technice, ve strojírenství, automobilovém, leteckém, kosmickém, chemickém a textilním průmyslu, ale i v medicíně a biologii.

Plazmatické technologie se používají v těch nejpokrokovějších výrobních postupech, které umožňují realizovat například mikroprocesory, velkokapacitní paměťové prvky, supravodivé dráty a prvky, interferenční filtry, sluneční články, tepelná zrcadla, zobrazovací prvky, ultrarychlé počítače a nové elektronické, rentgenové, UV, optické a infračervené systémy. Zcela reálná je dnes například i možnost vyvinutí nových vysoce spolehlivých motorů pracujících v extrémních podmínkách s vysokou životností. Všechny tyto příklady jasně ukazují, že plazmatické technologie hrají v současné vědě a technice rozhodující roli.

Zde je však třeba poznamenat, že přes značné úspěchy, kterých již bylo dosaženo, je rozvoj plazmatických technologií dnes v samém začátku a jejich maximální rozmach a masové nasazení do průmyslového využívání lze očekávat teprve v nejbližších letech. Tento stav souvisí s tím, že dosud ve většině případů není známa fyzikální a fyzikálně chemická podstata plazmatických procesů, na nichž jsou založeny nové technologické postupy. Proto je

třeba provádět systematický základní výzkum, především zaměřený na

1. objasnění fyzikální podstaty procesů rozhodujících o vytváření vrstev,
2. vyšetření korelace mezi vlastnostmi vytvářených vrstev a podmínkami depozičního procesu,
3. vyšetření souvislosti mikrostruktury vrstev s vlastnostmi vrstev a nalezení podmínek umožňujících vytvářet nové vrstvy se zamrzlou metastabilní jemně krystalickou a amorfni strukturou,
4. vývoj nových laboratorních a průmyslových depozičních zařízení a vhodných diagnostických metod jak procesu vytváření vrstev a modifikací povrchů, tak i vlastností a mikrostruktury vrstev.

V důsledku značné složitosti teoretického popisu procesů probíhajících při interakci plazmatu s povrchy materiálu a vytvářenou vrstvou a značné obtížnosti jejich experimentální identifikace je většina nových plazmatických technologií průmyslově využívána pouze na základě neúplných empirických poznatků. Tím vzniká řada otázek a problémů zejména při změnách geometrie depozičních zařízení a řízení technologických procesů. Reprodukovatelnost technologických procesů je dosud závislá na přesné kontrole a regulaci velkého množství vzájemně se ovlivňujících parametrů. Poslední výzkumy naznačují, že zřejmě existují obecnější zákonitosti, jejichž pochopení umožní řízení technologických procesů podstatně zjednodušit. Proto se v předních světových laboratořích intenzivně studuje tzv. optimalizační efekt a jeho podstata. Očekává se, že pochopení tohoto jevu umožní výrazně snížit počet depozičních parametrů rozhodujících o vytváření vrstev předepsaných vlastností při zajištění vysoké reprodukovatelnosti technologického procesu.

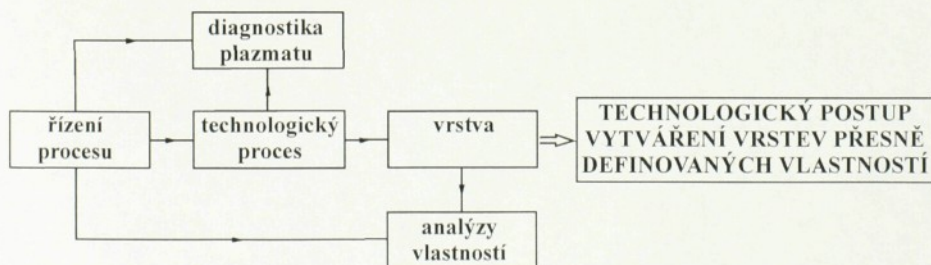
Vývoj každé nové technologie plazmatického nanášení vrstev přesně definovaných fyzikálních vlastností je vysoce náročný a komplexní problém. Vlastnosti vytvářených vrstev je nutné ihned korelovat s podmínkami depozičního procesu, stavem povrchu těsně před depozicí vrstvy a mikrostrukturou vytvářené vrstvy, viz obr. 1. Takový postup je jediná možnost, jak lze spolehlivě vyvinout novou technologii. Zvládnutí takového úkolu však vyžaduje disponovat nejrůznějšími diagnostickými prostředky a metodami. Přesně je třeba měřit

1. základní makroskopické parametry depozičního procesu: parametry výboje, výkon dodávaný do výboje, hmotové průtoky plynů napouštěných do depoziční nádoby, jejich celkový tlak, teplotu a předpětí povlakovaného předmětu (substrátu), hustotu iontového proudu tekoucího na substrát - předpětí,

2. mikroparametry plazmatu: elektronovou hustotu a teplotu, stupeň ionizace a aktivace, množství a druh aktivovaných částic,
3. vlastnosti vrstev: tloušťku vrstvy, fázové a chemické složení, makropnutí a mikropnutí ve vrstvě, mikrostrukturu a texturu vrstev, rozměry krystalitů, hustotu a pórovitost vrstvy, homogenitu vrstvy, adhezi vrstev, mikrotvrdost, otěruvzdornost, koeficient tření, korozivzdornost, tepelnou vodivost, elektrický plošný odpor, optickou transparentci a reflexi v různých oblastech spektra a řadu dalších vlastností podle druhu určení vrstvy, jako například magnetické vlastnosti, kritickou teplotu u supravodiivých vrstev atd.

Zvláště náročné je dnes měření zejména vlastností vrstev. Nejčastěji se používají následující metody měření: k zjištění složení se používají metody - Augerova elektronová mikroskopie (AES), Rutherfordův zpětný rozptyl (RBS), detekce elasticky odražených částic (ERDA), elektronová mikrosonda (EPMA), jaderná rezonance (NRB) a rtg fotoelektronová spektroskopie (XPS nebo ESCA) pro složení povrchové vrstvy, metody k vyhodnocení struktury jsou rtg difrakční analýzy (XRD), řádkovací a transmisní elektronová mikroskopie (SEM - struktura povrchu, TEM - vnitřní struktura a rozmístění), k zjišťování vazeb se používá infračervená spektroskopie (FTIR), elipsometrií zjišťujeme tloušťku vrstvy, index lomu, odrazu, vypově měření adheze s akustickou emisí a další metody. Většina měření je časově náročná. To je závažný problém, který značně zpomaluje vývoj nových technologií.

Výše uvedené skutečnosti ukazují velké problémy, které dnes existují při vývoji nových plazmatických technologií, a které zatím vyžadují řešit každou novou technologii jako samostatný problém. [5]



Obr. 1 Schematické znázornění vývoje technologického postupu vytváření tenkých vrstev.

1.1 Účel práce

Diplomová práce je zaměřena na studium vlastností TiO_x vrstev deponovaných metodou PECVD. V současnosti probíhá intenzivní výzkum velice zajímavých vlastností těchto vrstev (optických, elektrických, fotokatalytických, tribologických,...). Smyslem této práce je přispět k pochopení vztahů mezi depozičními parametry a mechanickými a tribologickými vlastnostmi deponovaných vrstev.

Diplomová práce je součástí mezinárodního projektu COST 527.60 a navazuje na spolupráci se Švýcarskou firmou Sulzer Innotec, která řešila zakázku pro firmu, která vyvinula nový vícefázový tkalcovský stav s rotačním tkalcovským systémem. Stav dovoluje mnohem vyšší rychlost tkaní, ale je omezen z hlediska tření v součástkách vodící dráhy skřípce, tzv. lamelách viz obr.2. Tyto problémy mohou být vyřešeny používáním TiO_x vrstev.

[6]

V rámci diplomové práce byly srovnány mechanické a tribologické vlastnosti tenkých vrstev z TiO_x připravovaných plazmochemickou metodou nanášení PECVD. Tato metoda je komplikována velkým množstvím procesních parametrů, které se musí nastavovat a kontrolovat. Na druhé straně PECVD umožňuje nanášení tenkých velmi kompaktních vrstev na součástky komplikovaných tvarů, včetně vnitřních průměrů otvorů.



Obr. 2 Lamely z vodící dráhy skřípce, vlevo standardní povrch, vpravo s TiO_x tenkou vrstvou.

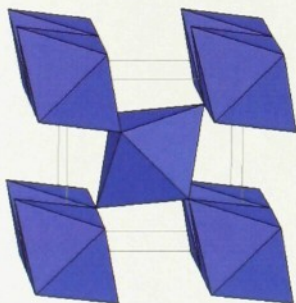
TEORETICKÁ ČÁST

2 Oxidy titanu

2.1 Vlastnosti TiO_2

Titan je sedmým nejrozšířenějším kovem v zemské kůře [7], patří mezi přechodové kovy skupiny IVB. Sloučeniny kovů této skupiny jsou známy svými mimořádnými fyzikálními vlastnostmi. [5] Nacházíme ho v přírodě zejména jako kysličník titaničitý TiO_2 a to v různých podobách - obvykle jako rutil, řidčeji jako anatas a brookit. [7]

Struktura rutilu odpovídá tetragonální mřížce. Je to vysokoteplotní modifikace TiO_2 s hustotou $4,23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Rutil je stříbřitě šedý, hnědý, červenohnědý až černý, často s červeným, či červenofialovým odstínem. Je dokonale štěpný podle $\{110\}$, na štěpných plochách kovově až diamantově lesklý viz. obr. 3.



Obr. 3 Mřížka rutilu a fotografie jeho přírodní podoby.

Struktura anatasu také odpovídá tetragonální mřížce, ale na rozdíl od rutilu je nízkoteplotní modifikací TiO_2 s hustotou $3,8\text{--}4,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Anatas je většinou šedý, šedomodrý, modrý, hnědý až hnědočervený, silně polokovově až diamantově lesklý, dokonale štěpný podle $\{101\}$ a $\{001\}$, obvykle průsvitný viz. obr. 4.



Obr. 4 Mřížka anatasu a fotografie jeho přírodní podoby.

Brookit s rombickou mřížkou a hustotou odpovídající $4,14 \text{ g.cm}^{-3}$ je trimorfní s rutilem a anatasem. Jeho barva je žlutohnědá, hnědá až černá, diamantově lesklá, průsvitná až průhledná, je neštěpný viz. obr. 5. [8]



Obr. 5 Mřížka brookitu a fotografie jeho přírodní podoby.

2.2 Vlastnosti tenkých vrstev oxidů titanu

Nejvýznamnějšími vlastnostmi tenkých vrstev oxidu titanu TiO_x , kde x určuje stechiometrii vrstvy, jsou

1. vysoká tvrdost spojená s poměrně nízkou křehkostí,
2. vynikající odolnost proti otěru,
3. vynikající odolnost proti korozi,
4. nízký koeficient tření,
5. chemická inertnost,
6. možnost vytvářet nestechiometrických sloučenin v širokém rozsahu,
7. polovodičová vodivost,
8. selektivní optické vlastnosti - transmise ve viditelné oblasti a reflexe v infračervené oblasti spektra,
9. transparentní hnědá až černohnědá barva s odstíny regulovatelnými stechiometrií x [5],
10. fotokatalytické vlastnosti a superhydrofilita. [9]

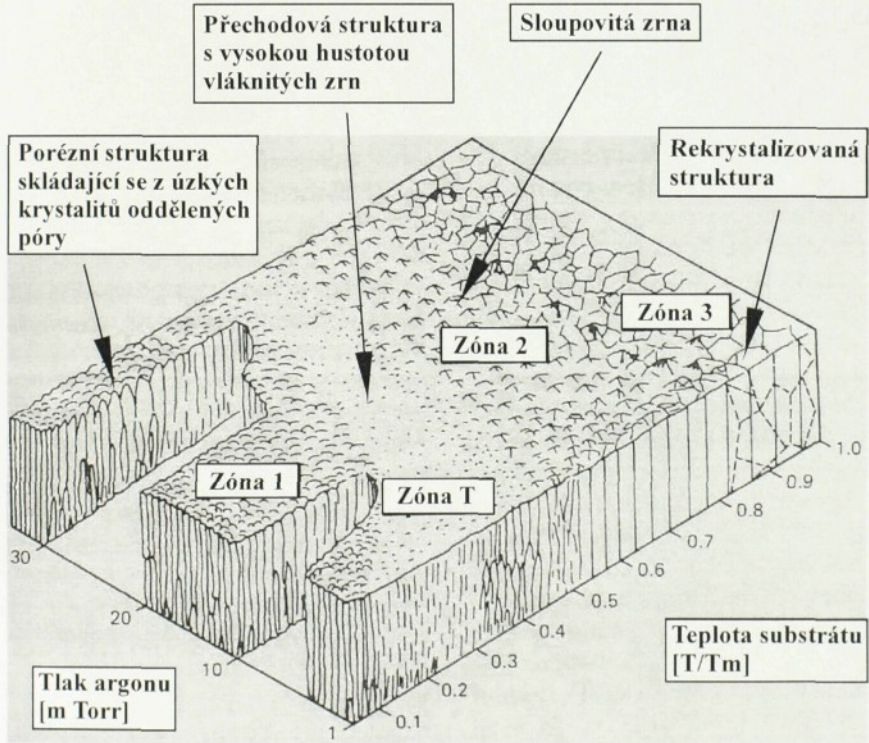
Tyto vlastnosti lze využít v řadě praktických aplikací.

Tenké vrstvy TiO_x se dnes používají jako dekorační, otěruvzdorné, antifrakční a mechanicky odolné povlaky.

Třebaže tenké vrstvy TiO_x již umožnily realizovat řadu aplikací, možnosti povlaků nejsou ještě zdaleka vyčerpány. Vlastnosti nestechiometrických TiO_x vrstev nejsou zatím uspokojivě prostudovány. To úzce souvisí s tím, že každé kombinaci parametrů depozičního procesu odpovídají určité vlastnosti vytvářených vrstev. Změna některého depozičního parametru může silně ovlivnit nejen plazmochemické procesy probíhající v depoziční nádobě, ale i kondenzaci částic na substrátu. Důsledkem takové, někdy velmi nepatrné změny může být značná změna vlastností vytvářených vrstev. Z toho je patrna obtížnost optimalizace vlastností vrstev, jejich reprodukovatelné přípravy a nemožnosti jednoduchého přenesení technologického postupu z laboratorního zařízení do velkého průmyslového zařízení. Tyto klíčové problémy přípravy tenkých vrstev lze řešit jedině na základě detailního studia a pochopení fyzikálních procesů probíhajících v depoziční nádobě, včetně procesů probíhajících na substrátu.

V mnoha případech bylo ukázáno, že vlastnosti vrstev přímo souvisí s jejich mikrostrukturou. Navzdory této významné skutečnosti existuje dnes pouze kvalitativní představa o vývoji mikrostruktury vrstev (obr. 6). Postupně byly vypracovány tři strukturní zónové modely. Tyto modely jsou založeny na faktu, že mikrostruktura tenkých vrstev úzce souvisí s pohyblivostí adsorbovaných atomů na povrchu rostoucí vrstvy. Liší se však způsobem, jakým je dodávána energie adsorbovaným atomům. První model byl vypracován pro napařované vrstvy a vývoj mikrostruktury vysvětluje pouze na základě tepelně

indukované povrchové pohyblivosti. Druhý a třetí model je použitelný pro nerovnovážné depoziční procesy (naprašování, aktivované napařování, iontové plátování) a ukazuje, jak se vyvíjí mikrostruktura při vzájemném působení tepelně indukované pohyblivosti a pohyblivosti indukované iontovým bombardováním řízeným předpětím substrátu U_s nebo tlakem pracovního média p_T . V aktivovaných plazmochemických procesech se kromě povrchové pohyblivosti indukované teplem a iontovým bombardováním může výrazně uplatnit i tzv. chemicky indukovaná povrchová hybnost. V podstatě se jedná o změnu množství, případně druhu adsorbovaných částic a ovlivnění jejich vazebných sil (adsorpce, desorpce) v důsledku chemických reakcí, které probíhají na povrchu rostoucí vrstvy. Značná složitost chemických procesů probíhajících na povrch vrstvy zatím neumožnila tento jev jednoduše zahrnout do strukturního modelu. Chemicky indukovaná povrchová pohyblivost rovněž silně ovlivňuje mikrostrukturu, a tím i vlastnosti vrstev.



Obr. 6 Vývoj mikrostruktury vrstvy v závislosti na teplotě substrátu a tlaku plynu. [10]

Lze očekávat, že intenzivní výzkum práce zaměřené zejména na oblast reaktivní depozice tenkých vrstev umožní nalézt obecné zákonitosti při růstu vrstev, zpřesnit strukturní model a vypracovat nové technologické postupy přípravy vrstev s přesně definovanými vlastnostmi. [5]

3 Metody vytváření tenkých vrstev

Pro vytváření tenkých vrstev bylo vyvinuto velké množství metod.

Nejčastěji používané metody jsou:

1. sol-gel,
2. elektrolytické nanášení,
3. PVD,
4. CVD,
5. PECVD.

Předmětem této práce jsou metody využívající plazmových výbojů.

3.1 Metody sol-gel

Metoda sol-gel umožňuje přípravu vrstev na povrchu substrátů z různých materiálů [11]. Sol je koloidní stav - pevná část (fáze) skládající se z malých oddělených částic. Gel je souvislý materiál propojený molekulární sítí (jednoduše souvislá síť). [12] Takto vytvořené vrstvy zlepšují vlastnosti podložního materiálu a mohou měnit absorpci záření ve viditelné části spektra, jsou homogenní a dobře přilnavé. Vrstvy se nanáší na substrát různými způsoby, například dip-coating, což je metoda nanášení vrstev na substrát ponořením substrátu do solu a poté vytažením substrátu s vrstvou konstantní rychlostí. Vzorky se po vysušení vypalují. [11]

3.2 Metody elektrolytického nanášení

Elektrolytické depoziční procesy jsou založeny na vylučování povlaků z elektrolytu působením elektrického pole mezi dvěma elektrodami. Jestliže jsou elektrody připojeny ke zdroji stejnosměrného proudu (DC), kladně nabitě ionty se v elektrolytu pohybují směrem ke katodě a negativně nabitě ionty obráceně. Tento pohyb iontů elektrolytem vytváří elektrický proud. Elektrolyza převádí elektrickou energii na chemickou energii, která je v elektrolytických reakcích spojena se změnou oxidačního stavu v části obvodu (v elektrolytu, na anodách nebo na rozhraní) a lze jí prokázat např.:

1. rozpouštěním kovových iontů v elektrolytu,
2. vylučováním kovů z elektrolytu,
3. vytvářením konverzního povlaku změnou oxidačního stavu na anodě, např. v procesu anodické oxidace vývojem plynů. [13]

3.3 Fyzikální depozice vrstev - metody PVD

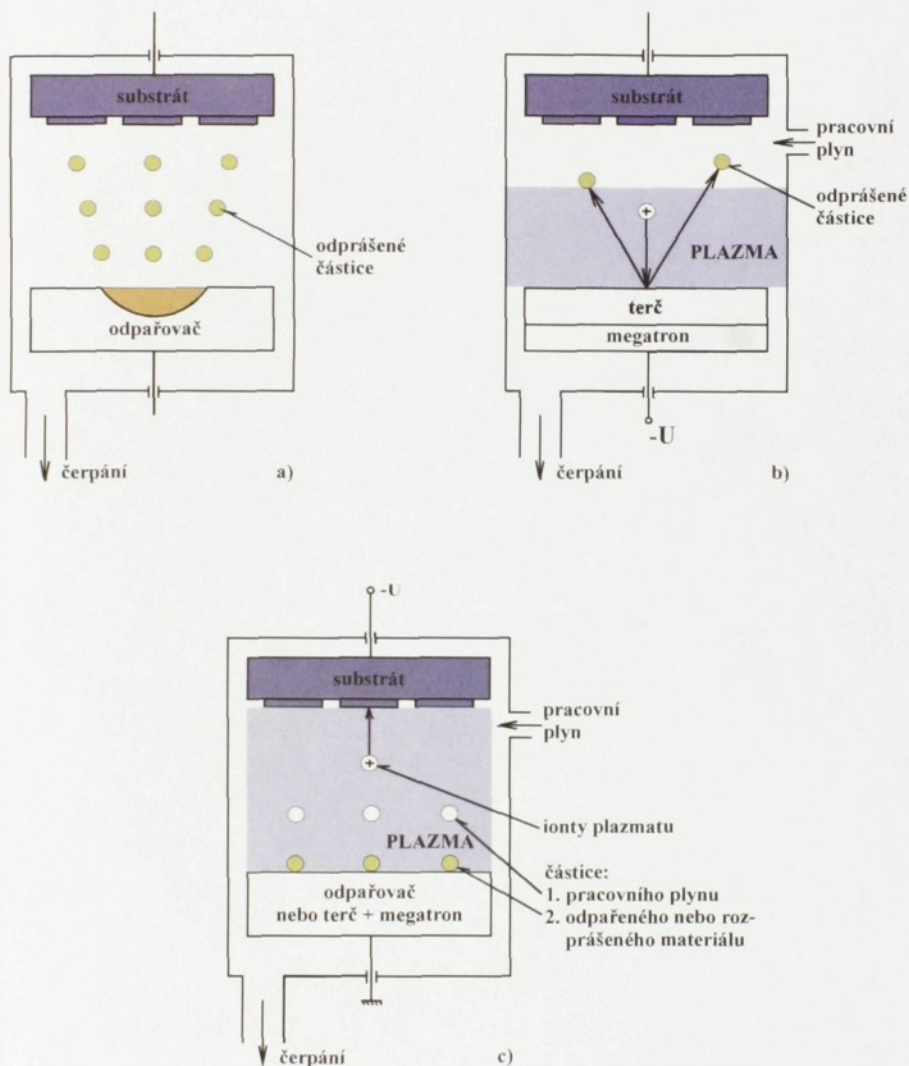
Technologie PVD mohou být s úspěchem použity nejen na součástky z oceli, ale i z hliníku a jeho slitin, z plastu a z dalších materiálů bez jejich tepelné degradace během depozice vrstvy. V současnosti jsou běžně používány v průmyslu. Dnes existuje několik základních PVD procesů používaných pro vytváření tenkých vrstev, např.:

1. reaktivní/nereaktivní napařování,
2. reaktivní/nereaktivní naprašování,
3. reaktivní/nereaktivní iontové plátování.

Principy těchto základních PVD metod jsou schematicky znázorněny na obr. 7. Napařování vrstev (obr. 7a) je založeno na odpařování materiálu ve vakuu a na kondenzaci par odpařovaného materiálu na substrátu.

Naprašování vrstev (obr. 7b) je založeno na rozprašování pevného terče proudem kladných iontů z plazmatu obklopujícího terč a na kondenzaci částic rozprašovaného terče na substrátu.

Obr. 7b znázorňuje princip velmi účinného magnetronového naprašování vrstev, při němž substrát leží mimo plazma.



Obr. 7 Principy činnosti základních PVD metod: a) naparování,
b) naprašování,
c) iontové plátování.

Iontové plátování (obr. 7c) je plazmatem aktivovaný proces, při kterém tok částic odpařených nebo rozprášených z pevného terče je ionizován v plazmatu plně vyplňujícím prostor mezi zdrojem deponovaných částic substrátem. Substrát může být připojen k zápornému

napětí a vystaven tak toku kladných iontů, jež zásadním způsobem ovlivňují nukleaci, mikrostrukturu a adhezi vrstvy k substrátu. Jde o hybridní proces, může být prováděn jak při procesu odpařování, tak i procesu rozprašování.

Nevýhodou této metody je značná směrovost a problémové depozice na tvarově komplikované substráty.

3.4 Chemická depozice vrstev - metody CVD

Technologie CVD patří mezi nejstarší a nejlépe propracované, je založena na principu klasické chemické syntézy vrstev z plynné fáze při teplotě cca 1000°C. Princip depozičního zařízení vhodného pro vytváření tenkých vrstev TiO_x metodou CVD je schematicky znázorněn na obr. 8. Skládá se ze šesti základních částí: generátoru plynné látky obsahující kov, řízení přívodu plynů, depoziční nádoby, ohřevu, čerpacího systému a systému regulace a řízení depozičního procesu. Řízení přívodu plynů umožňuje vytvářet gradientní vrstvy různého složení, jako silicid titanu TiSi_x , nitrid titanu TiN_x , karbid titanu TiC_x , apod. na tomtéž zařízení. Těchto několik příkladů názorně ukazuje, že možnosti chemické depozice vrstev jsou velmi široké. Principiálně je možné do depozičního zařízení napouštět prakticky libovolnou kombinaci plynů.

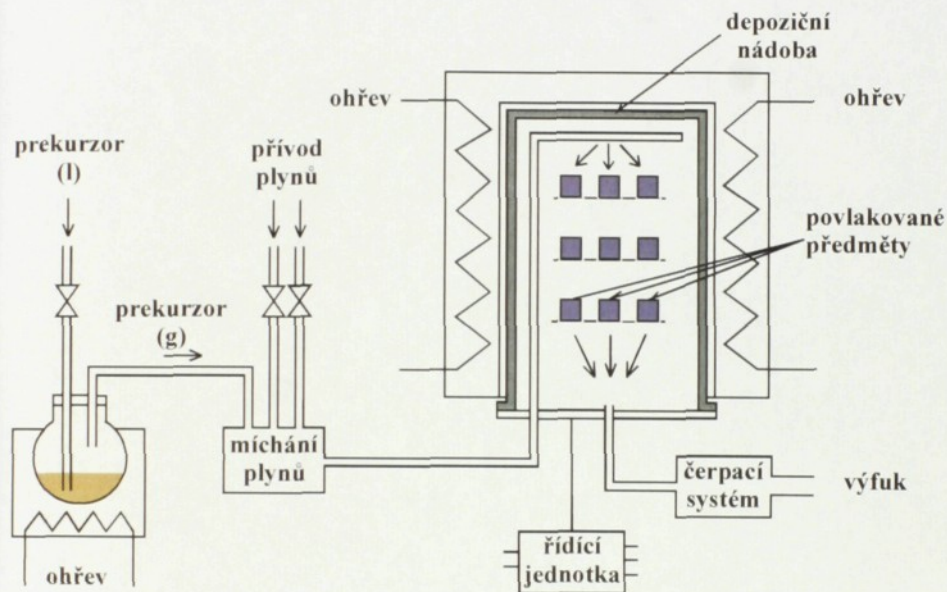
Třebaže technologie CVD přípravy tenkých vrstev je dnes dobře propracována, její použití je značně omezeno vysokou teplotou depozičního procesu. V řadě případů nelze metodu CVD použít, protože depoziční teplota musí být nízká, aby nedošlo k tepelné degradaci základního materiálu. Kromě toho má CVD technologie řadu závažnějších nedostatků, jako je

1. vysoká energetická náročnost - plyne z vysoké depoziční teploty cca 1000°C,
2. dlouhý pracovní cyklus cca 8 až 10 hodin - dlouhé nabíhání na pracovní teplotu a dlouhé chladnutí po skončení depozice,
3. ekologické problémy - pracuje se chemikáliemi, jejichž zplodiny je třeba likvidovat, aby neunikaly do ovzduší.

Výše uvedené skutečnosti jsou hlavními důvody, proč se hledají a zkoumají i jiné způsoby přípravy tenkých vrstev. Ukazuje se, že pro depozici kvalitních vrstev při teplotách cca 500°C a nižších jsou velmi perspektivní fyzikální metody PVD a plazmochemické

metody PECVD založené na procesech probíhajících v plazmatu za sníženého tlaku cca 10^0 až 10^3 Pa.

Jednou z největších předností této metody je difúzní charakter depozice umožňující povlakování tvarově složitých substrátů.



Obr. 8 Schematické zobrazení zařízení pro chemickou depozici tenkých vrstev,

l...tekutá fáze prekurzoru,

g...plynná fáze prekurzoru.

3.5 Plazmochemická depozice vrstev - metody PECVD

Rozvoj plazmochemických metod vytváření tenkých vrstev byl stimulován především naléhavou potřebou snížit teplotu předmětů při vytváření vrstev klasickou chemickou syntézou, tj. metodou CVD. Takovou možnost fyzikálně chemické metody poskytují, když

chemické reakce probíhají v ionizovaném prostředí, tj. v plazmatu. Proto se tyto metody, využívající k vytvoření vrstev plazmatu, obvykle nazývají metody PECVD.

Tyto metody pracují na principu plazmochemických reakcí. Ty probíhají v plazmatu výboje v plynné fázi, nejčastěji směsi dvou plynů, které spolu reagují a vytvářejí na povrchu substrátu vrstvu požadovaného složení. Pro vytváření vrstev lze použít nejrůznější plyny anorganické, organické i metalorganické.

Depozice tenkých vrstev metodou PECVD využívá aktivace pracovní směsi ve výboji obklopujícím povrch povlakovaných předmětů. V plazmatu tohoto výboje dochází k molekulární excitaci jednotlivých komponent pracovní směsi, která indukuje syntézu vrstev novým rovnovážným procesem bez nutnosti ohřevu povlakovaného předmětu na vysokou teplotu přesahující 650°C.

Při aktivaci pracovní směsi plazmatem, kdy plazma je v přímém kontaktu s povrchem povlakovaných předmětů, dochází i k přenosu části energie z plazmatu na povlakované předměty, čímž se nepřímo zahřívají. Teplota předmětů při depozici postupně vzrůstá. Tento vzrůst teploty předmětů limituje výkon dodávaný do plazmatu. Maximální výkon dodávaný do plazmatu je určen maximální povolenou teplotou předmětu na konci depozice.

Možnost vytváření plazmatu v zařízeních pracujících na principu PECVD může být výhodně využita i k čištění povrchu předmětů odprašováním bezprostředně před depozicí vrstev. Tím lze příznivě ovlivnit adhezi tenkých vrstev vytvářených CVD procesem při nízkých teplotách.

Pro generování plazmy lze použít elektrické pole a to buď stejnosměrné, nebo vysokofrekvenční. Vazba vysokofrekvenčního výkonu do plazmatu může být kapacitní, nebo induktivní. Pro povlakování rovinných substrátů je výhodnější depoziční nádoba s rovinnými paralelními elektrodami, pro povlakování válcových a tvarových předmětů je naopak výhodnější uspořádání s koncentrickými válcovými elektrodami. [5]

Použití stejnosměrného elektrického pole vylučuje možnost depozice na dielektrické substráty a nebo vytváření dielektrické vrstvy. Tento problém je odstraněn při použití vysokofrekvenčního napájení.

4 Vlastnosti tenkých vrstev

4.1 Mikrostruktura tenkých vrstev

Mikrostruktura tenkých vrstev v podstatě rozhoduje o výsledných fyzikálních vlastnostech vytvářených vrstev. Experimenty ukazují, že například elektrické a mechanické vlastnosti tenkých vrstev velice závisí na mikrostruktuře vrstvy. Póry mezi krystalitami výrazně zvyšují elektrický odpor a snižují tvrdost vrstvy. Rovněž zvyšující se rozměry krystalitů snižují tvrdost vrstvy. Naopak extrémně tvrdé vrstvy mají velmi jemnou strukturu, nebo strukturu s vysokou hustotou defektů.

Není přesně známo, jak mikrostruktura vrstev závisí na parametrech depozičního procesu. Dosud byly vypracovány pouze jednoduché kvalitativní metody, které ukazují, jak mikrostruktura vrstev závisí na třech základních parametrech depozičního procesu, tj. na teplotě substrátu T_S , tlaku plynu p a předpětí na substrátu U_S .

Zde je však třeba upozornit, že dnes existující kvalitativní modely nestačí k objasnění růstu vrstev v reaktivní atmosféře, kdy si v procesu vytváření vrstev uplatňují složité objemové a povrchové plazmochemické procesy. Zcela otevřeným problémem zůstává objasnění vzniku specifických jemně krystalických a amorfních mikrostruktur v důsledku nerovnovážných procesů, jež probíhají prakticky při všech vakuových depozičních metodách.

Vznik značně rozdílných struktur tenkých vrstev vytvářených za různých depozičních podmínek přímo souvisí se změnami mechanismu růstu vrstev při změně depozičních podmínek. Mechanismus růstu vrstev úzce souvisí s typem povrchových procesů probíhajících uvnitř vytvářené vrstvy. O tom jaké procesy - povrchové, či objemové - při vytváření vrstvy dominují, rozhoduje teplota substrátu T_S a energie dodaná na substrát a vytvářenou vrstvu kondenzujícími částicemi, tj. v podstatě pohyblivost adsorbovaných atomů a hranic jednotlivých zrn.

Pohyblivost může být indukována různými způsoby, například zahřátím substrátu na teplotu T_S , bombardováním substrátu ionty urychlenými předpětím substrátu U_S nebo řízením energie dopadajících částic nastavením tlaku pracovního plynu p , chemicky, tj.

1. fázovými transformacemi vyvolanými „netepelnými“ krystalizačními procesy uvolňujícími krystalizační teplo,
2. uvolněním slučovacího tepla při syntéze rozprášených kovových atomů s atomy reaktivního plynu,

3. přímou kontaminací rostoucí vrstvy například prvky difundujícími ze substrátu, nečistotami materiálu rozprašovaného terče nebo nečistotami pracovního plynu, a plazmochemicky ovlivněním vazby adsorbovaných atomů změnou procesu adsorpce nebo desorpce kondenzujících atomů.

4.1.1 Faktory ovlivňující mikrostrukturu tenkých vrstev

Hlavní faktory ovlivňující mikrostrukturu vrstev lze stručně shrnout následovně:

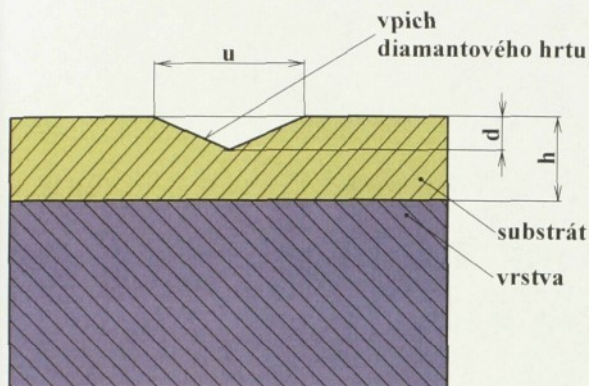
1. teplota substrátu T_s ,
2. energie nesená kondenzujícími a bombardujícími částicemi, tj.
 - a) tlak pracovního plynu p ,
 - b) napětí na substrátu U_s ,
3. energie uvolněná na substrátu při vytváření vrstvy (slučovací entalpie), tj.
 - a) průtok reaktivního plynu ϕ_r ,
 - b) chemické složení vrstvy,
4. kontaminace vrstvy,
5. depoziční rychlost a_D ,
6. úhel dopadu kondenzujících částic,
7. rozprašování vytvářené vrstvy vysokoenergetickými neutrálními atomy,
8. povrchové chemické a plazmochemické interakce,
9. chemické složení substrátu a vytvářené vrstvy,
10. drsnost povrchu substrátu. [5]

4.2 Měření mikrotvrdosti tenkých vrstev

Mikrotvrdost je jedna ze základních mechanických vlastností tenkých vrstev. Měří se obvykle mikrotvrdoměrem s Vickersovým hrotem. Takto měřená mikrotvrdost se označuje HV_f , kde f je zatížení diamantového hrotu v gramech a počítá se ze vztahu

$$HV_f = \frac{1854,4 f [g]}{u^2 [\mu m]} \quad (4.1)$$

u je průměrná délka úhlopříčky vpichu diamantového hrotu v mikrometrech, viz obr 9.



Obr. 9 Geometrie vpichu diamantového hrotu.

Volba vhodného zatížení diamantového hrotu závisí především na tloušťce měřené vrstvy a tvrdosti substrátu. Velká péče při výběru zatížení musí být věnována zejména při měření tenkých tvrdých vrstev deponovaných na substráty s nižší tvrdostí. Substrát nesmí být deformován při vtisku diamantového hrotu. Protože pro Vickersův hrot lze předpokládat, že tlak vyvolaný hrotem proniká do hloubky rovné 1,5 násobku úhlopříčky vpichu u , je minimální tloušťka vrstvy $h_{\min}$ zajišťující spolehlivé měření mikrotvrdost definována vztahem [14]

$$h_{\min} = 1,5 u. \quad (4.2)$$

Minimální tloušťku vrstvy lze vyjádřit i pomocí hloubky vpich d , viz obr 8. Jelikož Vickersův hrot má mezi diagonálami vrcholový úhel 148° , což odpovídá poměru

$$u/d = 6,98 \quad (4.3)$$

můžeme podmínku (4.2) přepsat do následujícího tvaru [15]

$$h_{\min} = 10 d \quad (4.4)$$

V případě, kdy tloušťka měřené vrstvy $h < h_{\min}$, vpich diamantového hrotu je ovlivněn substrátem. V případě, že substrát je měkký, hloubka vpichu diamantového hrotu d je větší a naměřená mikrotvrдость je nižší než skutečná mikrotvrдость vrstvy.

Při měření tenkých vrstev je nutné používat nízká zatížení diamantového hrotu, která zajistí splnění podmínky (4.2).

4.3 Měření otěruvzdornosti tenkých vrstev

Tenké vrstvy oxidu titanu mají vysokou otěruvzdornost a nízký koeficient tření, tyto vlastnosti jsou závislé na struktuře vrstvy. To je způsobeno tím, že odolnost proti otěru závisí na několika dominantních fyzikálních vlastnostech TiO_x vrstev a pravděpodobně na optimální kombinaci těchto vlastností. Dosud bylo zjištěno, že otěruvzdornost vrstev silně závisí zejména na

1. stechiometrii,
2. preferenční orientaci (textuře),
3. fázovém složení,
4. kontaminaci vrstvy. [5]

Část vědy zabývající se plochami dotyku ve vzájemném pohybu, to znamená jevy, souvisejícími s třením a opotřebením, se nazývá tribologie. Jedním ze způsobů zkoušení těchto jevů je použití tribometrů, které slouží k měření tření a opotřebení různých kombinací materiálů, různými metodami, např. „ball (pin)-on-disc“, tedy vzájemné působení kuličky nebo hrotu na plochý rotující materiál.

Znaky tribometru pin-on-disc:

1. zatížení je přímo nad hrotem - mnohem vyšší stabilita,
2. přesná kalibrace tření a opotřebení při měření,
3. stálý kontaktní bod a žádné nechtěné (parazitní) tření,
4. test možný hrotem, kuličkou, diskem,

5. automatické vypnutí při dosažení prahové hodnoty koeficientu tření nebo daném počtu kol,
6. testování v kapalině, v řízené vlhkosti nebo v inertních plynech,
7. testování srovnatelné s ASTM G99 & DIN 50324,
8. kontinuální snímání hloubky opotřebení (volitelné). [16]

4.4 Měření adheze tenkých vrstev

Dokonalá adheze vrstev na součástkách je podmínkou pro úspěšné nasazení povlakovaných předmětů v praxi.

Adheze vrstev je silně závislá na čistotě povrchu substrátu v okamžiku nukleace na počátku růstu vrstvy. Aby bylo dosaženo dobré adheze, je třeba, aby

1. substrát byl dokonale očištěn
 - a) chemicky (odstraňují se makroskopické nečistoty a mastnoty),
 - b) ve výboji (iontové bombardování odstraňuje povrchové oxidy a aktivuje povrch),
2. povrch povlakovaných ploch byl dokonale hladký, nejlépe leštěný - to snižuje preferenční růst vrstvy v důsledku preferenčního výběru nukleárních center.

Tenké vrstvy kopírují povrch substrátu včetně rýh vzniklých při broušení a leštění. Nerovnosti povrchu se navíc zvyrazňují preferenčním růstem na ostrých hranách.

Adheze tenkých vrstev závisí na vazbě vrstvy k substrátu, na generaci smykových napětí na rozhraní substrát - vrstva a na mikrostruktuře vrstvy, zejména pak v oblasti rozhraní.

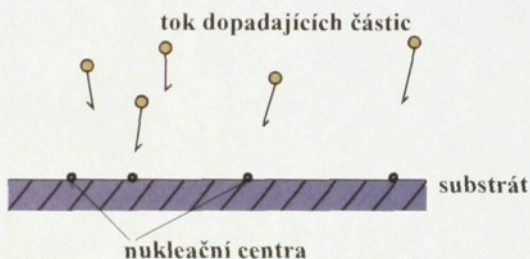
Vazba na rozhraní substrát - vrstva může být:

1. chemická (několik eV) - vyžaduje, aby atomy byly ve vhodných polohách pro vzájemné sdílení elektronů,
2. van der Waalsova (0,1 až 0,4 eV) - vzniká v důsledku polarizace mezi atomy,
3. elektrostatická - vzniká při vytváření elektrické dvojvrstvy mezi vrstvou a substrátem; u některých rozhraní kov - dielektrikum je srovnatelná s vazbou van der Waalsovou,
4. mechanická - v podstatě jde o spojování zapadáním vrstvy do nerovností substrátu ve směru rovnoběžném s rozhraním.

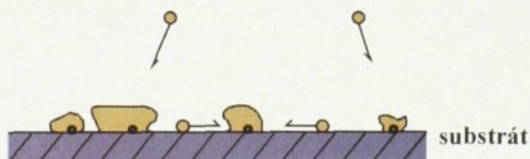
Dokonalá vazba k substrátu nestačí však k zajištění dobré adheze. Na rozhraní substrát - vrstva mohou vznikat silná smyková napětí. Příčiny jejich vzniku jsou

1. rozdílné moduly pružnosti substrátu a vrstvy,
2. rozdílné koeficienty teplotní roztažnosti substrátu a vrstvy,
3. vnitřní makropnutí (napětí) generovaná ve vrstvě během jejího vytváření.

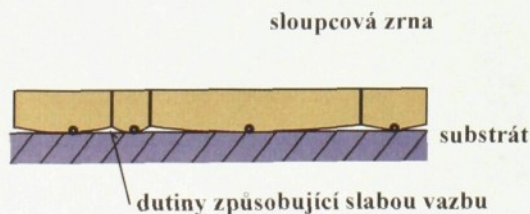
VYTVÁŘENÍ NUKLEAČNÍCH CENTER



POČÁTEČNÍ STADIUM VYTVÁŘENÍ VRSTVY



VYTVOŘENÍ SOUVISLÉHO POVLAKU



Obr. 10 Schematické zobrazení růstu vrstvy a vytváření dutin odpovědných za slabou vazbu.

Adheze vrstvy substrátu je špatná v případě, když smyková napětí dosáhnou hodnoty nebo jsou větší než cca 10^8 N/m^2 . V tomto případě totiž velikost smykových napětí je větší než vazba vrstvy k substrátu. Teoreticky bylo ukázáno, že van der Waalsova vazba by měla vydržet smykové napětí $5 \cdot 10^8 \text{ Pa}$. Takové vazební síly by měly být dostatečné pro většinu aplikací. Praxe však ukazuje, že skutečnost je poněkud jiná. Dosahovaná adheze je nižší, než předpokládaná teorie, a to i na čistých površích substrátu a dokonce i při chemické vazbě. To je způsobeno tím, že vnitřní pnutí ve vrstvě mohou být značně větší než $5 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ a že vazba vrstvy k substrátu na rozhraní může být silně ovlivněna mikrostrukturou vrstvy, zejména existencí oblastí se slabou vazbou viz obr. 10. Dutiny na rozhraní mezi substrátem a vrstvou, schematicky znázorněné na obr. 10, značně snižují adhezi vrstvy k substrátu. Navíc mohou způsobovat snadné praskání vrstvy podél takových dutin. Lze očekávat, že právě takové dutiny se budou vytvářet na rýhovaných površích v důsledku preferenční nukleace.

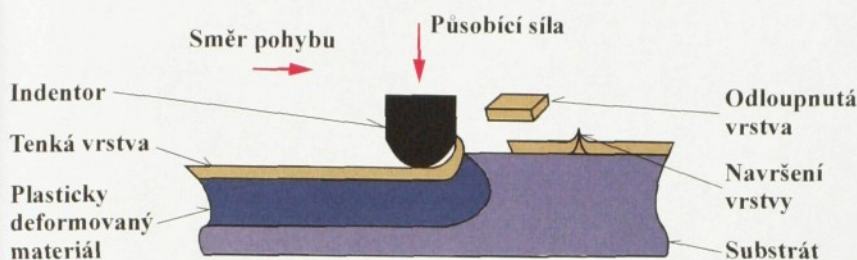
Adheze vrstvy k substrátu je jedním z nejdůležitějších parametrů rozhodujících o úspěšné aplikaci tenkých vrstev pro zvýšení životnosti součástí. U tvrdých vrstev je požadavek na adhezi a pevnost vazby vrstvy k substrátu mnohonásobně větší než např. u povlaků optických, dekorativních nebo ochranných.

Pro stanovení adheze tenkých vrstev se v současné době využívají pouze metody založené na generování pnutí na rozhraní při zatížení systému substrát - vrstva vpichem tělesa. Detailně jsou zatím popsány metody dvě:

1. vpichová metoda (indetation test),
2. vrypová metoda (scratch test).

Podstata vpichové metody spočívá v měření rozměru postranních trhlin šířících se podél rozhraní substrát - vrstva při vpichu diamantového hrotu pod dostatečně velkým zatížením.

Vrypová metoda je více rozšířena a používá se zejména pro testování kvality při sériové produkci povlaků. Tato metoda je založena na generaci pnutí na rozhraní substrát - vrstva deformováním povrchu při pohybu zatíženého diamantového hrotu (obvykle kulového - Rockwell s poloměrem $r = 200 \text{ } \mu\text{m}$) rovnoběžně s rozhraní viz obr. 11 [16]. Zatížení hrotu se postupně zvyšuje (spojitě nebo skokově) až do hodnoty, kdy deformace vyvolá pnutí, které způsobí odlupování nebo odprýskávání vrstvy. Minimální zatížení, při němž dojde k poškození vrstvy (v důsledku nedostatečné adheze nebo koheze vrstvy), se nazývá kritické zatížení a je mírou adheze dané vrstvy k danému substrátu. Kritické zatížení P_C může být vyhodnocováno sledováním dráhy vrypu v optickém mikroskopu, rtg zobrazením povrchu nebo signálu akustické emise, případně nárůstu tečné síly při pohybu hrotu.



Obr. 11 Působení indentoru na tenkou vrstvu

Podle teorie [17] lze tlak σ_A nezbytný k porušení vrstvy (který lze také použít k hodnocení adheze) určit z kritického zatížení podle následujícího vztahu:

$$\sigma_A = K \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi R^2}} \cdot \sqrt{P_C H} \quad (4.5)$$

R... poloměr hrotu,

P_C ...kritické zatížení,

H... tvrdost substrátu,

K... koeficient $0,2 < K < 1$.

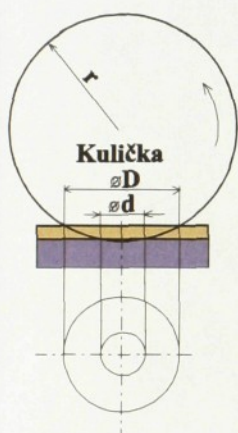
Hodnoty kritického zatížení závisí na řadě parametrů systému substrát - vrstva. Samotné kritické zatížení P_C :

1. vzrůstá s rostoucí tloušťkou vrstvy,
2. vzrůstá s rostoucí mikrotvrdostí vrstvy,
3. vzrůstá s rostoucí tvrdostí substrátu,
4. mírně klesá při zvyšování drsnosti substrátu.

Hlavním problémem vypově metody zatím zůstává nalezení přesného vztahu mezi naměřeným kritickým zatížením P_C a skutečnou hodnotou adheze, tj. energií nutnou k vytvoření trhliny na rozhraní substrát - vrstva. Proto zatím nelze provést kvantitativní srovnání velikosti adheze pro vrstvy různého složení s různou tloušťkou vrstev deponovaných na rozdílných substrátech. [5]

4.5 Měření tloušťky tenkých vrstev

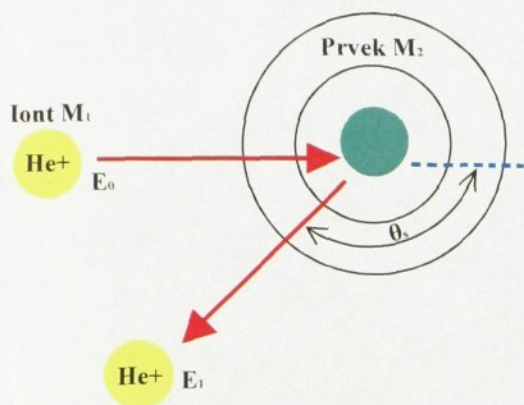
Pro měření tloušťky vrstvy se využívá řada metod, jednou z nich je měření na zařízení kalotest. Princip měření (obr. 12) je následující: pomocí otáčející se leštěné kuličky na kterou se nanese diamantová pasta dochází k proleštění jak nanesené vrstvy, tak i tenké podpovrchové vrstvy. Ze znalosti průměru kuličky a mikroskopem změřených průměrů kulových vrchlíků je možné jednoduchým výpočtem stanovit tloušťku nanesené vrstvy. Toto měření je z důvodů vyšší přesnosti vhodné provádět na vyleštěných etalonech. [18]



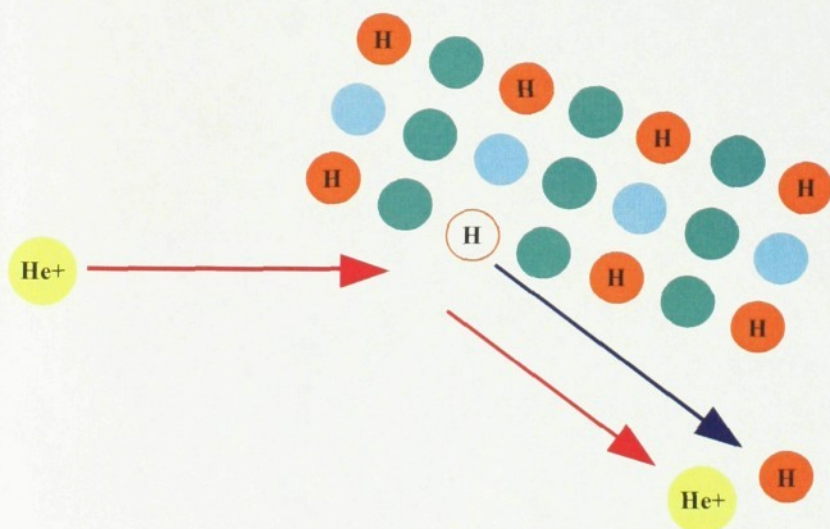
Obr. 12 Na obrázku je znázorněn princip měření tloušťky vrstvy kalotestem.

4.7 Měření složení tenkých vrstev

K určování složení tenkých vrstev můžeme použít hned několik různých metod. Jednou z nich je analytická Rutherfordova metoda zpětného rozptylu (RBS), pomocí níž lze určit povrchové složení látky a hloubkové profily prakticky všech prvků. Metoda RBS je založena na zpětném rozptylu dopadajících iontů, často se používají ionty helia (obr. 13). Ve spektru RBS jsou identifikovány zdeformované signály ovlivněné nerovným povrchem. V případě tenkých nerovných vrstev je tento způsob určování složení značně ovlivněn topologií povrchu. [19]



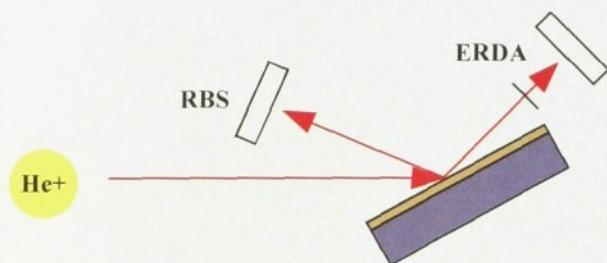
Obr. 13 Ion s hmotou M_1 je urychlován energií E_0 a je vystřelen k jádru atomu o hmotě M_2 . Ion se pružně odrazí od povrchu jádra. Odražené ionty jsou snímány detektorem.



Obr. 14 Princip využití iontů helia k vyražení lehkých atomů vodíku ze vzorku.

Další metodou založenou na stejných fyzikálních principech pružného rozptylu, jako RBS, je detekce elasticky odražených částic ERDA. Principem je využití urychlených iontů v paprsku k vyražení jader lehčích atomů ze vzorku (obr. 14). Jestliže je atomové jádro lehčí

než urychlovaného iontu, pak se atomové jádro vyrazí. Vyražený prvek je detekován, jestliže je vzorek vychýlen tak, aby svíral ostrý úhel s dopadajícím paprskem. V tomto případě, pružný rozptyl nastane jako u RBS a tedy energetické spektrum odražených atomů identifikuje druh atomových jader (obr. 15). To umožňuje získat kvantitativní analýzu obsahu vodíku ve vzorku, což je obtížné získat nějakou jinou konvenční metodou. [20]



Obr. 15 Srovnání metod RBS a ERDA.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

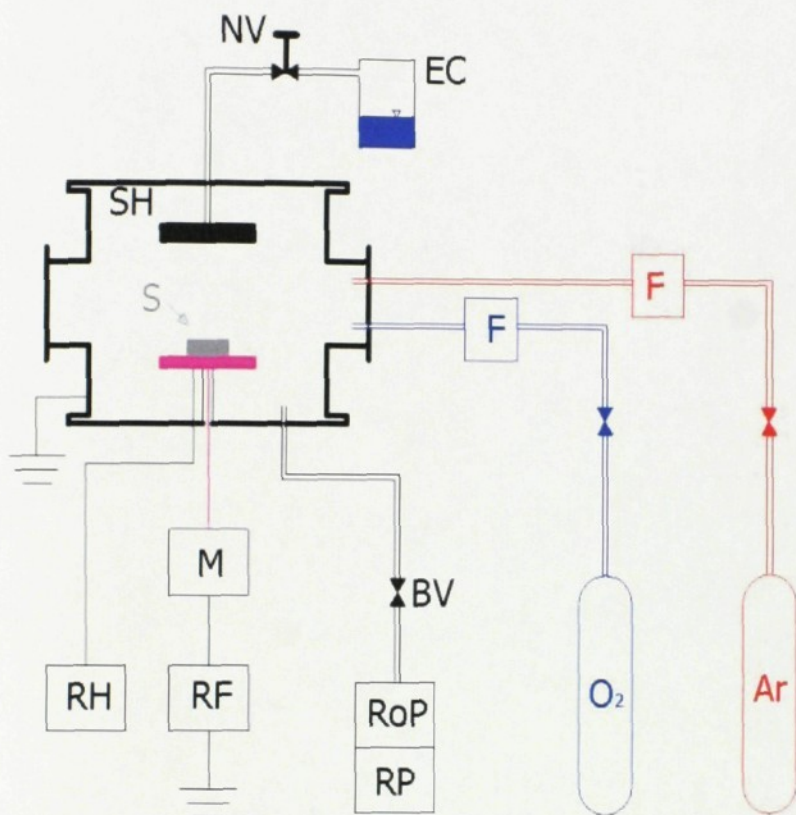
5 Výsledky a diskuse

5.1 Depozice tenkých vrstev

Depozice jsem prováděla v laboratoři povrchových technologií KMT na TU Liberec v aparatuře pro plazmochemickou depozici tenkých vrstev (metoda PECVD). Schematické znázornění depozičního zařízení je uvedeno na obr. 16. Depoziční aparatura se skládá z kovové uzemněné nádoby, vysokofrekvenční elektrody, čerpacího zařízení, plynového hospodářství a přídavných měřicích zařízení. Čerpací zařízení se skládá z rotační olejové vývěvy (Leybold-Heraus) a Rootsovy suché vývěvy (Alcatel). Ochrana pump proti poškození částicemi prachu je zajištěna vymrazovacím zařízením s tekutým dusíkem umístěným před vstupem do pump. Mezi vývěvami a depoziční komorou je umístěn motýlkový ventil (VAT Ltd.). Vysokofrekvenční elektroda je napájena z RF generátoru vysokého napětí (ENI ACG-3B) s frekvencí 13,56 MHz. Přenos RF napětí je zajištěn vyrovnávací impedanční jednotkou (MFJ-949). Elektroda umožňuje odporový ohřev do 500°C. Průtok plynu je řízen kontrolní jednotkou MKS. K depoziční nádobě je připojen kovový výparník s oběhovou ohřevovou jednotkou s glycerolem s maximální ohřevu teplotou 150°C. Vedení mezi výparníkem a komorou je odporově zahříváno, aby se zabránilo kondenzaci par na stěnách.

Pro experiment jsem použila vzorky z nerezové oceli ČSN 17 022 (X20 Cr 13 - EN 10 088, což odpovídá i normě DIN a 1.4021 podle W. Nr.), se složením: C (0,160 - 0,250)%, Cr (12,000 - 14,000)%, Mn 0,800%, P 0,040%, S 0,030%, Si 0,700%. Vzorky byly ve tvaru válečků o rozměrech ($\varnothing 10 - 7$)mm. Dalšími substráty bylo laboratorní sklo a Si wafer.

Před depozicí jsem vzorky brousila na brusných papírech a vyleštila na plátně pomocí diamantové pasty. Takto připravené vzorečky jsem následně zbavila povrchových nečistot a mastnoty v ultrazvukové čističce. Čištění v tomto přístroji probíhalo vždy stejným způsobem, a to 3 min v acetonu, 1 min v destilované vodě a 3 min v lihu. Skleněné a Si substráty byly důkladně očištěny lihem.



Obr. 16 Depoziční aparatura:

SH - sprcha (přívod TTIP),

F - průtokoměr,

BV - motýlkový ventil,

RoP - rotační olejová vývěva,

RP - Rootsova vývěva,

EC - výparník s prekurzorem,

NV - jehlový ventil,

S - substrát,

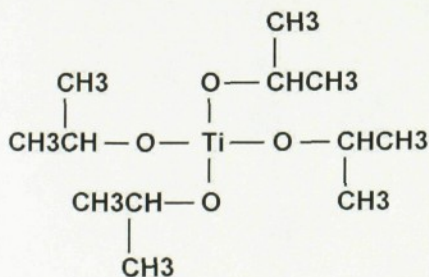
M - ladící jednotka,

RF - vysokofrekvenční generátor,

RH - odporové topení.

Substrát jsem umisťovala na RF elektrodu. Před depozicí byla nádoba vyčerpána na tlak 2 Pa. Tlak v reaktoru byl nastavován motýlkovým ventilem. Během čerpání jsem spustila ohřev a nastavila jej na hodnotu 80V, současně jsem zapnula odporové topení, kterým jsem udržovala teplotu depozičního děje. Dalším spuštěným prvkem aparatury byl ohřev výparníku, jeho teplotu jsem nastavila na 65 °C. Po ustálení všech hodnot jsem depoziční zařízení naplnila pracovním plynem, který byl přiváděn do reaktoru vstupem umístěným po straně reaktoru. Tímto plynem byl argon. Poté jsem zapnula výboj, nastavila požadovaný výkon a ladící jednotkou minimalizovala odražený výkon. V této fázi procesu probíhalo čištění povrchu substrátu odprašováním, způsobené jeho bombardováním ionty argonu po dobu 3 min. Následně jsem uzavřela ventil s argonem a změnila pracovní atmosféru na kyslíkovou o průtočném množství 20 sccm. Tlak v nádobě jsem nařídila na 6 Pa a vpustila jsem sprchu umístěnou nad elektrodou do aparatury páry prekursoru (titanium IV-isopropoxide - TTIP), vzorec viz obr.17. Množství prekursoru vtékajícího do reaktoru bylo kontrolováno jehlovým ventilem. Celá depozice trvala 2 hodiny. Po vypršení tohoto časového limitu jsem vypnula výboj zastavila přívod par prekursoru a plynu do nádoby. Vypojila jsem ohřev výparníku a odporového topení. Dále jsem vypnula čerpání, které bylo zajišťováno dvěma vývěvami. Chlazení na teplotu, kdy jsem mohla vyjmout vzorky z reaktoru probíhalo samovolně pod vakuem.

V následujících pěti tabulkách jsou uvedeny depoziční parametry, které lze rozdělit do dvou řad - výkonové a teplotní. Ve výkonové řadě jsem postupně měnila výkon v rozmezí od 50 do 250 W a ostatní parametry zůstávaly konstantní. U teplotní řady jsem teplotu měnila v rozmezí od 25 do 450 °C a ostatní parametry zůstávaly neměnné.



Obr. 17 Chemický vzorec prekursoru titanium IV-isopropoxide - TTIP

Teplotní řada:

VZOREK	39	41	42
Výkon [W]	100	100	100
Tlak [Pa]	6	6	6
Teplota elektrody, počátek [°C]	150	255	371
Teplota elektrody, konec [°C]	185	242	363
Self bias, počátek [V]	-470	-480	-477
Self bias, konec [V]	-461	-466	-462
Plyn [sccm]	kyslík-15	kyslík-15	kyslík-15
Teplota výparníku [°C]	65	65	65

Tab. č. 1

VZOREK	43A	46	56
Výkon [W]	100	100	100
Tlak [Pa]	6	6	20
Teplota elektrody, počátek [°C]	25	453	348
Teplota elektrody, konec [°C]	30	455	336
Self bias, počátek [V]	-457	-491	-403
Self bias, konec [V]	-457	-454	-368
Plyn [sccm]	kyslík-15	kyslík-15	kyslík-15
Teplota výparníku [°C]	65	65	65

Tab.č. 2

VZOREK	66	67	68
Výkon [W]	30	30	30
Tlak [Pa]	7	7	7
Teplota elektrody, počátek [°C]	217	310	403
Teplota elektrody, konec [°C]	211	301	395
Self bias, počátek [V]	-164	-204	-182
Self bias, konec [V]	-180	-184	-180
Plyn [sccm]	kyslík-20	kyslík-20	kyslík-20
Teplota výparníku [°C]	65	65	65

Tab. č. 3

VZOREK	69	70	71
Výkon [W]	30	30	30
Tlak [Pa]	7	7	7
Teplota elektrody, počátek [°C]	305	104	307
Teplota elektrody, konec [°C]	303	107	304
Self bias, počátek [V]	-179	-226	-229
Self bias, konec [V]	-179	-224	-232
Plyn [sccm]	kyslík-20	kyslík-20	kyslík-20
Teplota výparníku [°C]	65	65	65

Tab. č. 4

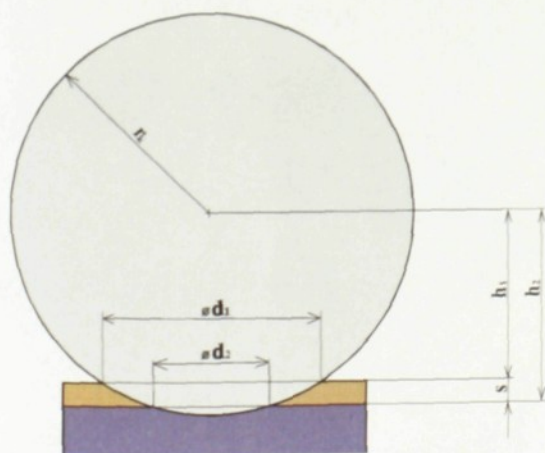
Výkonová řada:

VZOREK	45	49	54
Výkon [W]	50	150	200
Tlak [Pa]	6	6	6
Teplota elektrody, počátek [°C]	353	355	358
Teplota elektrody, konec [°C]	344	350	342
Self bias, počátek [V]	-355	-567	-640
Self bias, konec [V]	-347	-545	-630
Plyn [sccm]	kyslík-15	kyslík-15	kyslík-15
Teplota výparníku [°C]	65	65	65

Tab. č. 5

5.2 Měření tloušťky tenkých vrstev

Tloušťku tenkých vrstev jsem měřila kalotestem v laboratoři KMT na TU Liberec.



Obr. 18 Výpočet tloušťky vrstvy

Přístroj, na kterém jsem měřila byl sestaven tamtéž. K probroušení mezikruží jsem používala kalotu o průměru 50,2 mm a celkový čas broušení byl 15 s. Po probroušení vrstvy jsem měřila průměry obou kruhů mezikruží na mikroskopu Neophot. A po dosažení jednotlivých výsledků do vztahů, které jsou odvozeny z obr. 18, jsem spočítala tloušťku vrstvy, výsledky jsou uvedeny v tabulkách.

$$r_1 = d_1 / 2$$

$$r_k^2 = r_1^2 + h_1^2$$

$$h_1 = \sqrt{r_k^2 - r_1^2}$$

$$r_k = d_k / 2$$

$$r_2 = d_2 / 2$$

$$r_k^2 = r_2^2 + h_2^2$$

$$h_2 = \sqrt{r_k^2 - r_2^2}$$

$$s = h_2 - h_1$$

$$s = \sqrt{r_k^2 - r_2^2} - \sqrt{r_k^2 - r_1^2}$$

$$s = \sqrt{\left(\frac{d_k}{2}\right)^2 - \left(\frac{d_2}{2}\right)^2} - \sqrt{\left(\frac{d_k}{2}\right)^2 - \left(\frac{d_1}{2}\right)^2}$$

$$s = \frac{\sqrt{d_k^2 - d_2^2} - \sqrt{d_k^2 - d_1^2}}{2}$$

Teplotní řada:

VZOREK	39	41	42	43A	46	56
Výkon [W]	100	100	100	100	100	100
T _e počátek [°C]	150	255	371	25	453	353
T _e konec [°C]	185	242	363	30	455	364
Tloušťka vrstvy [μm]	2,833	2,300	1,887	x	3,115	3,600

Tab. č. 6

x...hodnota nezměřena, nízká adheze vrstvy

VZOREK	66	67	68	70
Výkon [W]	30	30	30	30
T _e počátek [°C]	217	310	403	104
T _e konec [°C]	211	301	395	107
Tloušťka vrstvy [μm]	3,659	4,002	4,545	x

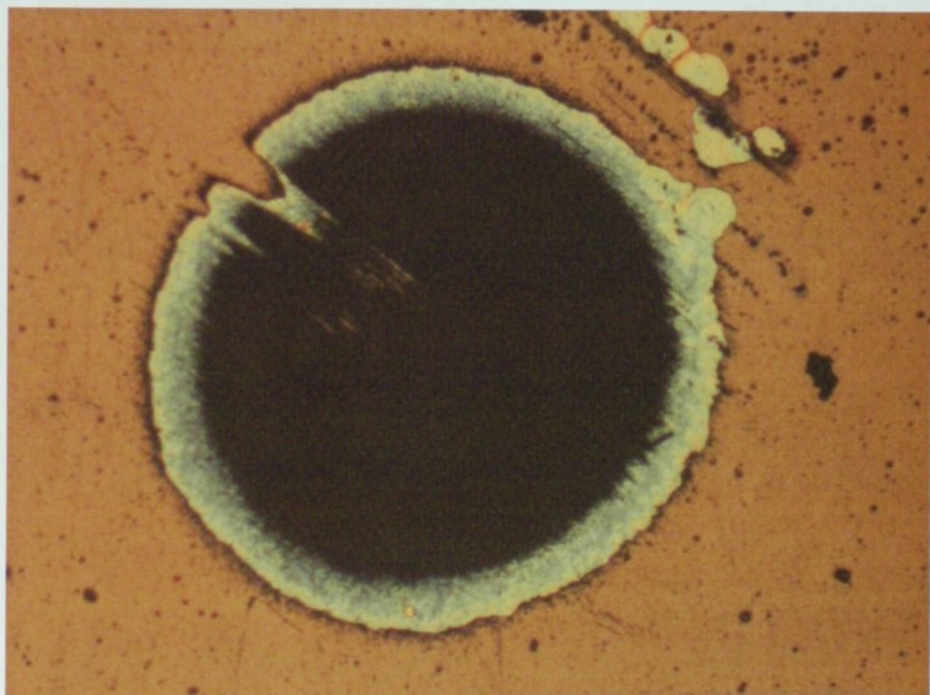
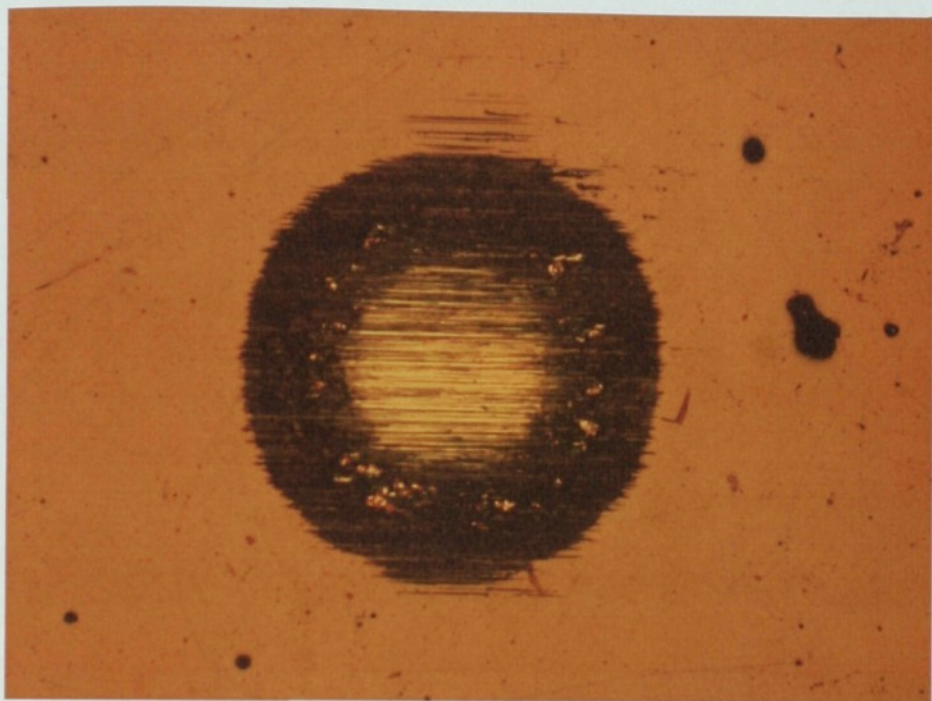
Tab. č. 7

x...hodnota nezměřena, nízká adheze vrstvy

Výkonová řada:

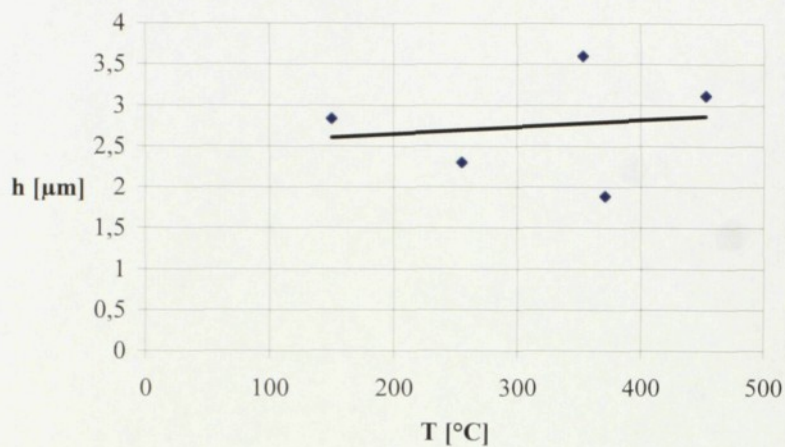
VZOREK	45	42	49	54
Výkon [W]	50	100	150	200
T _e počátek [°C]	353	371	355	358
T _e konec [°C]	344	363	350	342
Tloušťka vrstvy [μm]	1,700	1,672	1,500	1,075

Tab. č. 8



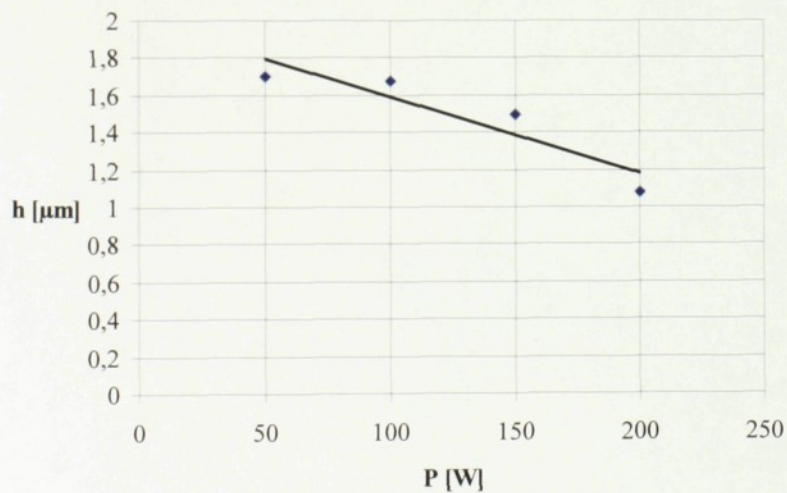
Obr. 19 Fotografie kalot, spodní obr - vrstva s nízkou adhezí.

Závislost tloušťky na teplotě



Graf. č.1

Závislost tloušťky vrstvy na výkonu



Graf č. 2

Diskuse:

Tato metoda je velice jednoduchá a rychlá. Jedinou nevýhodou je, že výsledky měření jsou ovlivněny nepřesnostmi odečítání v mikroskopu.

Vynesením vypočtených hodnot do grafů je patrné, že teplota (teplotní řada) nemá vliv na tloušťku vrstvy. Kdežto z grafu výkonové řady je vidět, že se stoupajícím výkonem klesá tloušťka vrstvy. To je důsledek toho, že se vzrůstajícím výkonem se zvětšuje množství odprášených částic a tudíž klesá rychlost růstu vrstvy.

5.3 Měření adheze tenkých vrstev

Adhezi tenkých vrstev jsem měřila scratchtestem v laboratoři KMT na TU Liberec, na univerzálním zařízení Zwick. Jednotlivé vrypy jsem prováděla konstantní rychlostí na délce 2 mm a vzdálené od sebe 0,5 mm. Vryp jsem prováděla zatíženým diamantovým hrotem kulového tvaru, tzv. Rockwell s poloměrem $r = 200 \mu\text{m}$. Zatížení hrotu jsem postupně skokově zvyšovala přidáváním závaží, až do hodnoty, kdy se začala vrstva odlupovat nebo odpráskávat. Minimální zatížení, při němž došlo k poškození vrstvy jsem vyhodnocovala sledováním průběhu dráhy vrypu v optickém mikroskopu tomtéž univerzálním zařízení Zwick.

VZOREK	66	67	68	70
Výkon [W]	30	30	30	30
T_e počátek [°C]	217	310	403	104
T_e konec [°C]	211	301	395	107
Zatížení scratchtest [kg]	0,5/1,0	0,5/1,0	0,5/1,0	0,2/0,5

Tab. č. 9



Obr. 20 Fotografie scratchtestu na vrstvě s nízkou adhezí.

Diskuse:

Touto metodou jsem dospěla k výsledkům, jež poukazují na nepříliš vysokou adhezi těchto vrstev. Vrstvy vykazují vysokou křehkost. Vzorky s vyšší teplotou depozice dosahovaly větší míry adheze.

Nízká adheze může být způsobena nevhodnými depozičními podmínkami, nebo také nedostatečným očištěním povrchu substrátu před depozicí, a nebo krátkým bombardem iontů argonu na začátku depozičního děje.

5.4 Měření tribologie tenkých vrstev

Tribologie tenkých vrstev byla měřena tribometrem, který umožňuje měření za vysokých teplot metodou pin-on-disc od firmy CSEM Instruments na ČTU v Praze. Měření probíhalo za pokojové teploty. Byly používány dva druhy kuliček. Jeden druh byl z ložiskové ocele 100 Cr 6, druhý z keramiky Si₃ N₄. Všechny kuličky měly stejný průměr d = 6 mm. Všechna měření byla prováděna při zatížení 5 N a konstantní rychlosti 5 cm.s⁻¹. Relativní vlhkost vzduchu byla (30 ± 5)%. Poloměry jednotlivých kruhových drah kolísaly v rozsahu (2,75 - 4) mm. Opotřebení kuliček bylo vyhodnocováno optickým mikroskopem. Opotřebení povrchu vrstvy bylo vyhodnocováno elektronovou mikroskopií spolu s rozptylovou rentgenovou analýzou (EDX) a také optickým mikroskopem. Profily vyhloubených drah byly měřeny mechanickým profilometrem. Rychlost opotřebení koule a vrstvy byla vypočítána podle vztahu:

$$K = \frac{V}{w \cdot s}$$

V...opotřebení
w...zatížení
s...posuvná vzdálenost

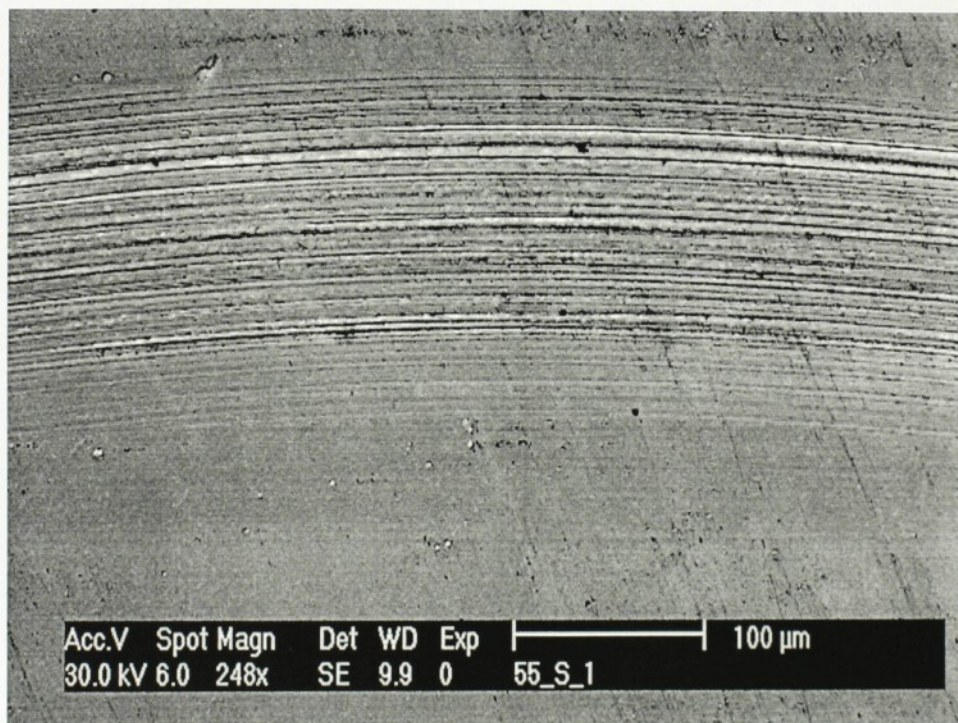
VZOREK	39	41	42	43A	46
Teplota [°C]	150	255	371	25	453
Výkon [W]	100	100	100	100	100
Bias [V]	-465	-475	-470	-457	-470
Frikční koef. 100Cr6	0,3	0,27	0,32	x	0,35
Frikční koef. Si ₃ N ₄	0,3	0,39	0,26	x	0,63
Tloušťka [µm]	2,1	1,5	1,4	1,5	2,2

Tab. č. 10

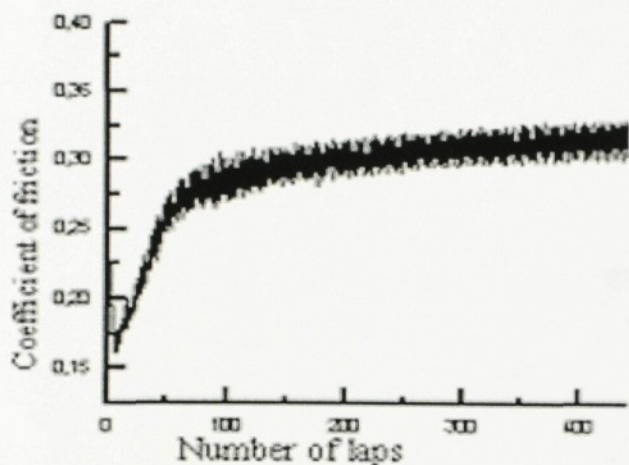
x...hodnota nezměřena, nízká adheze vrstvy

VZOREK	45	49	54
Teplota [°C]	350	355	350
Výkon [W]	50	150	200
Bias [V]	-350	-560	-635
Frikční koef. 100Cr6	0,3	0,27	0,25
Frikční koef. Si ₃ N ₄	0,35	0,25	0,23
Tloušťka [μm]	1,7	1,2	1,8

Tab. č. 11



Obr. 21 Ukázka opotřebení TiO_x vrstvy ocelovou kuličkou 100 Cr 6.



Graf č. 3 Závislost koeficientu tření na počtu cyklů.

Diskuse:

Míra opotřebení u všech vzorků, na kterých bylo prováděno měření tribologických vlastností, byla srovnatelná. (Část dráhy opotřebení je na obr. 21.) Koeficient tření na počátku všech měření prudce vzrostl a začal se ustalovat po 20 cyklech. Se vzrůstajícím počtem cyklů se koeficient tření zvyšoval už jen mírně. Po 100 cyklech byl koeficient tření v obou případech, ocelové i keramické kuličky srovnatelný a pohyboval se v rozmezí 0,30 - 0,36, viz graf č.3. Opotřebení obou kuliček bylo zanedbatelné. Dráhy opotřebení, které vznikly třením kuliček po povrchu tenké vrstvy, byly sledovány optickým mikroskopem a SEM. Byly velice hrubé, s velkými nerovnostmi povrchu s velkým množstvím trhlin, což je typické pro abrazivní opotřebení. Velikost a hloubka trhlin ubývala se zvětšující se teplotou substrátu a výkonem, ale jak je patrné z tabulek, parametry depozice nemají významný vliv na tribologické vlastnosti. Celková velikost opotřebení byla naměřena $26 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3$.

5.5 Měření složení tenkých vrstev

Složení tenkých vrstev bylo určováno metodami RBS a ERDA. Obsah a rozložení titanu a kyslíku ve vrstvě a množství včleněného uhlíku v tenké vrstvě bylo určeno technikou RBS.

Analýzou ERDA bylo určeno množství a rozložení vodíku ve vrstvách. Pro tyto dvě analýzy, RBS a ERDA, byly používány vrstvy na silikonovém substrátu.

RBS analýza byla vykonaná v elektrostatickém urychlovači Institutu Jaderné Fyziky Akademie věd ČR v Řeži u Prahy. Byl použit protonový paprsek o 2,54 MeV. RBS metoda byla vyhodnocována pomocí databází spekter GISA 3 používáním příčného řezu hodnoty od SigmaBase. Ne-Rutherford rozptylové příčné řezy jsou potřeba pro přesné vyhodnocení 2,54 MeV protonového spektra. RBS měření bylo vykonáno pod 170° laboratorními úhly rozptylu. Kombinované RBS a ERDA měření bylo zajištěno používáním 2,68 MeV částic alfa paprseku. V ERDA měření se protony odrážely pod úhlem 30° a byly detekovány povrchovou bariérou pokrytou 12 µm tlustou fólií. ERDA spektrum bylo vyhodnoceno použitím databáze spekter SIMNRA. Přístupná hloubka pro analýzu ERDA v případě TiOx vrstvy byla cca 0,5 µm. Složení z RBS měření bylo ohodnoceno s citlivostí 2 atomická % a ERDA měřící citlivostí 0,5 atomická %.

VZOREK		43A	39	41	42	46
Obsah	At. %H	16	13	13	13	7
Obsah	At. %Ti	21	23	24	24	27
Obsah	At. %O	53	54	54	53	58
Obsah	At. %C	10	10	9	10	8
Ti/O		0,4	0,42	0,42	0,5	0,46

Tab č. 12

VZOREK		45	49	54	56	55*
Obsah	At. %H	8	14,5	11,5	9,5	8
Obsah	At. %Ti	27	23	25	27	38
Obsah	At. %O	60	52,5	53,5	56	45
Obsah	At. %C	5	10	10	7,5	9
Ti/O		0,48	0,44	0,44	0,41	0,73

Tab č. 13

* Substrát 55 je deponován s požitím argonu místo kyslíku.

Diskuse:

Poměr Ti/O neukázal žádnou závislost na depoziční teplotě , nebo na výkonu. Tento poměr se měnil v rozsahu 0,4 - 0,5 v případě, kdy prekurzor byl smíchán s kyslíkem. Nejvyšší poměr Ti/O procentuelně 0,72 byl dosažen, když kyslík byl nahrazen v pracovní směsi plynů argonem.

Rozbory metodou ERDA indikovaly přítomnost vodíku ve všech vzorcích. To je pravděpodobně způsobeno přítomností malého množství vodní páry v reaktoru. Měření ERDA ukázala, že množství vodíku se snižuje se zvyšující se teplotou z 16% na 7%.

Množství uhlíku se pohybuje kolem 10% a je srovnatelné u všech vzorků, vyjma vzorku 45, kde je obsah uhlíku 5%. Uhlík byl pravděpodobně zabudován do vrstvy bombardem iontů z disociovaných molekul prekurzoru. To odpovídá depozičním podmínkám u substrátu 45, který byl deponován za nízkého výkonu a tím i nejnižšího generovaného předpětí z celé zkoumané řady.

6 Závěr

Účelem diplomové práce bylo studium vlastností TiO_x vrstev deponovaných metodou PECVD. Dále pak objasnit některé vztahy mezi depozičními parametry a mechanickými a tribologickými vlastnostmi deponovaných vrstev.

Z experimentů vyplývá, že teplota nemá významnější vliv na tloušťku vrstvy, ale na adhezi a složení tenké vrstvy, respektive obsah vodíku. Kdežto se vzrůstajícím výkonem klesá tloušťka TiO_x vrstev a roste obsah uhlíku.

Žádnou závislost na depoziční teplotě, nebo na výkonu neukázal poměr Ti a O, který se měnil v rozmezí 0,4 - 0,5 pokud pracovním plynem byl prekurzor smíchaný s kyslíkem. Nejvyšší poměr Ti/O - 0,72% byl dosažen, když kyslík byl nahrazen argonem. Tyto výsledky naznačují, že plyn má největší vliv na vlastnosti tenkých TiO_x vrstev.

TiO_x vrstvy mají nízký koeficient tření a vykazují abrazivní opotřebení. Celková velikost opotřebení byla naměřena $26 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3$.

Použitá literatura

- [1] Fremund, P., a kol. Konstrukční oceli, Brno: CERM, 1996
- [2] Pospíchal, J. Fázové přeměny a jejich využití, Brno: VUT, 1994
- [3] Pluhař, J. a kol. Nauka o materiálech, Praha: SNTL, 1989
- [4] Stránský, K. Termodynamika konzistacionární difúze uhlíku v ocelích, Praha: Academia, 1977
- [5] Musil, J., Vyskočil, J. Tenké vrstvy nitridu titanu. 1. vyd. Praha: Academia, 1989, s. 9-18, 22, 58-59, 71, 93, 108, 173-174, 179
- [6] Joerg Krumeich, XVth Symposium on Physics of Switching Arc, 22.-26.9.2003
- [7] Soukupová, R. Titan. [online, cit. 2004-03-23]. Dostupné z:< <http://www.oa.svitavy.cz>>
- [8] Martaus, S. Skupina TiO₂. [online, cit. 2004-03-23]. Dostupné z:< <http://www.dictor.net>>
- [9] Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T. TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace. 1. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2002, s. 44, 98
- [10] Cotell, C. M., Spragne, J. A., Amidy, F. A., Jr. Surface engeneering, ASM Handbook, vol. 5. 3. vyd. USA: ASM International, The Materiále Information Society, 1999, s. 575
- [11] Cincibusová, P. Příprava vrstev na skle metodou sol-gel s obsahem železa. [online, cit. 2004-04-28]. Dostupné z:<<http://www.vscht.cz>>
- [12] Rubic. Metoda sol-gel. [online, cit. 2004-04-28]. Dostupné z:< <http://www.temnet.org>>
- [13] SVUOM. Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro povrchové úpravy kovů a plastů s použitím elektrolytických nebo chemických postupů. [online, cit. 2004-04-28]. Dostupné z:<<http://www.ippc.cz>>
- [14] Hoffman, D. W., Thornton, J. A. Thin Solid Films 45, 1977, s. 387
- [15] Hummer, E., Perry, A. J. Thin Solid Films 101, 1983, s. 243
- [16] Zahálka, F. Hodnocení tenkých vrstev [online, cit. 2004-05-02]. Dostupné z:<<http://www.ums.zcu.cz>>
- [17] Methods of test for metallic and related coatings - Vickers and Knoop microhardness tests, Stand. 5441, Part 6, 1981 (British Standarts Institution)
- [18] Holubář, P. Měření [online, cit. 2004-05-02]. Dostupné z:<<http://www.shm-cz.cz>>
- [19] Macková, A. [online, cit. 2004-04-22]. Dostupné z:< <http://alpha.ujep.cz>>
- [20] Kolbe steel, ltd. [online, cit. 2004-04-22]. Dostupné z:< <http://www.kobelco.co.jp>>