



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 395

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 09 80
(21) PV 6257-80

(51) Int. Cl.³ H 01 L 21/363

(40) Zveřejněno 31 12 81
(45) Vydáno 01 07 84

(75)

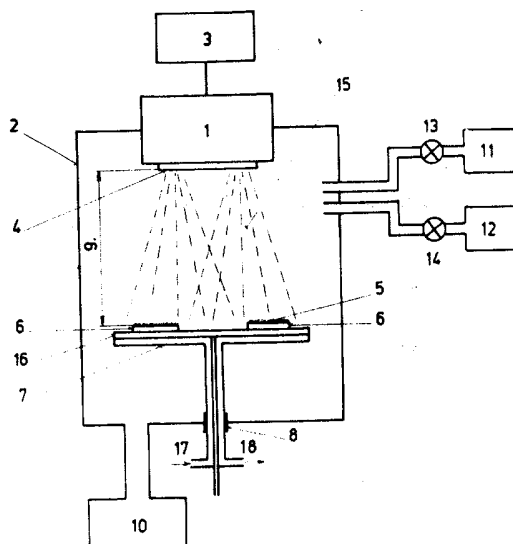
Autor vynálezu MUSIL JINDŘICH ing., DrSc., ŘEVNICE,
RAJSKÝ ANTONÍN, PRAHA,
ŠČOBÁK KAREL, PRAHA

(54) Způsob vytváření transparentních, elektricky vodivých kysličníkových vrstev

Způsob se uplatní při výrobě optických snímacích elektroněk, v laserové technice a ve fyzice.

Podle způsobu lze vytvořit na substrátu transparentní, elektricky vodivé vrstvy typu SnO_2 , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$, Cd_2SnO_4 , TiO_2 a Ta_2O_5 .

Podstatou vynálezu je rozprašování pevných terčů vytvořených z kovu M nebo jeho kysličníku MO_x ve směsi argonu a kyslík za tlaku 10^{-2} až 10 Pa.



Vynález se týká způsobu vytváření transparentních, elektricky vodivých, kysličníkových vrstev, zejména kysličníku ciničitého, kysličníku inditého nebo jejich směsí, dále ciničitanu kademnatého, kysličníku titaničitého a kysličníku tantaličného na povrchu pevných substrátů pomocí výboje v plazmatronu magnetronového typu.

K největšímu využití transparentních elektricky vodivých vrstev dochází v elektrovakuovém průmyslu, kromě toho lze je využít i v řadě dalších speciálních aplikací, například při výrobě tepelných zrcadel a solárních cel. Vrstvy lze připravovat nejrůznějšími způsoby. V podstatě jedná se o chemickou depozici, označovanou jako CVD - chemical vapour deposition - a fyzikální depozici označovanou jako PVD - physical vapour deposition. Elektricky vodivé transparentní vrstvy se dosud zhotovují převážně chemickou depozicí, pyroliticky. Zhotovení vodivé transparentní elektrody, například SnO_2 , pro snímací televizní elektronku typu vidikon se provádí tak, že skleněná, opticky vyčištěná, destička se zahřeje na teplotu ležící v transformační oblasti, tj. kolem 550°C , podle drhu skla, na povrch prohřátého skla se pak přivádí rozprášený ciničitý roztok, zpravidla roztok chloridu ciničitého - SnCl_4 - v metylalkoholu. Chlorid ciničitý působením vzdušného kyslíku a vlhkosti přechází na ohřátém povrchu skla v kysličník ciničitý - SnO_2 - a usazuje se v tenké vrstvě. Vodivá vrstva na skle musí být nezakalená a musí jevit dostatečnou vodivost. Propustnost vrstvy ve viditelném světle bývá kolem 80 až 90 % dopadajícího světla. Tloušťka vrstvy se nejčastěji sleduje průběžně během depozice vrstvy podle sledu interferenčních barev. Vrstva cyklicky prochází všemi barvami spektra, přičemž během každého cyklu vzroste její tloušťka o $0,14\ \mu\text{m}$. Vrstva SnO_2 ve své čisté formě je polovodič n - typu. Jeho elektrická vodivost je výsledkem existence bodových poruch - vlastních a cizích iontů - které působí jako donory a akceptory. Nevýhodou uvedeného technologického postupu je to, že při používaných teplotách dochází k difúzi vysoce pohyblivých iontů alkalických kovů ze skla do rostoucí vrstvy SnO_2 , a tím k znehodnocení destičky pro optické účely, a že vytvářené vrstvy jsou zpravidla radiálně nehomogenní, což může způsobit nerovnoměrnost signálu. Nevýhodou je i tepelné zpracování při teplotě 550°C , které narušuje optický povrch skleněné destičky a zvyšuje dilataci skla - pnutí -, přičemž ve vodivosti jednotlivých destiček vzniká značný rozdíl.

Mnohé z těchto nevýhod chemické depozice odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že pevné terče vytvořené z kovu nebo jeho kysličníku MO_x se rozprašují ve směsi argonu a kyslíku za tlaku 10^{-2} až $10\ \text{Pa}$, přičemž je výhodné působit na substrát záporným elektrickým potenciálem z elektrody umístěné pod substrátem, resp. umístit substrát mimo výboj plazmatronu a chladit jej na teplotu blízkou pokojové teplotě.

Vyšší účinek vynálezu se projevuje především v tom, že způsobem podle vynálezu lze vytvářet vysoce vodivé a vysoce transparentní vrstvy na málo tepelně odolné substráty, jako jsou například plastické hmoty a feromagnetické materiály. Působením ionizovaného nebo neutrálního kyslíku nebo jejich směsí vytváří se kysličník kovů MO_x , který se depo-

nuje na substrátu, přičemž stechiometrie, elektrická vodivost a transparence deponovaného kysličníku kovu MO_x se řídí pomocí změny poměru parciálních tlaků kyslíku a argonu, úpravou přívodu těchto plynů v plazmatronu, vzdáleností substrátu od rozprašovaných terčů a výkonem plazmatronu. Při vhodném chlazení substrátu mohou být tyto vrstvy deponovány prakticky při pokojové teplotě. Terče rozprašovaného materiálu, které tvoří katodu plazmatronu magnetronového typu, nejsou prakticky geometricky omezené. Tento způsob umožňuje ovlivňovat stechiometrii deponované vrstvy a zajišťuje větší rychlost depozice ve srovnání s klasickými postupy, jako je například vakuové naprašování.

Na přiloženém výkresu je schematicky znázorněno zařízení k provádění způsobu podle vynálezu. Plazmatron magnetronového typu 1 vakuově těsně uložený ve výbojové komoře 2 a napájený zdrojem 3, rozprašuje terčovou katodu 4, která je zhotovena z materiálu, jež musí být obsažen ve vrstvě 5 deponované na pevném substrátu 6 nebo soustavě substrátů 6, umístěných na vodivé elektrodě 16, která je uložena na stolku 7. Stolek 7 prochází vakuově těsným průchodem 8, který umožňuje měnit vzdálenost 2 katoda 4 - substrát 6 v prostoru 15 plazmatronu magnetronového typu 1. Výbojová komora 2 je čerpána čerpací jednotkou 10. Do vyčerpané výbojové komory 2 se napouští reaktivní plyn - kyslík - z prvního zásobníku 11 a inertní plyn z druhého zásobníku 12. Množství napouštěného reaktivního plynu se reaguje prvním ventilem 13 a množství inertního plynu druhým ventilem 14. Eventuální chlazení stolku 7 se zabezpečuje cirkulací média přiváděného přívodem 17 a odváděného vývodem 18.

Příklad provádění způsobu podle vynálezu:

Do vyčerpané výbojové komory 2 plazmatronu magnetronového typu 1 opatřené terčovou katodou 4 vytvořenou z cínu a india se napustí směs argonu a kyslíku na tlak v rozmezí 10^{-2} až 10 Pa. Po zapnutí plazmatronu se katoda 4 začne rozprašovat, reaguje s přítomnou směsí plynů a jako kysličník se deponuje na substrátu 6. Použije-li se místo kyslíku dusík N_2 , deponují se na substrátu 6 nitridy, při použití metanu CH_4 karbidy. Při správné funkci planárního plazmatronu magnetronového typu 1 napětí prakticky nezávisí na výbojovém proudu a rychlost rozprašované katody 4, tedy i rychlost růstu vrstvy, je přímo úměrná výbojovému proudu. Maximální výkon přiváděný do plazmatronu, tedy i rychlost vytváření vrstvy, je omezen chlazením rozprašovaného terče katody 4. Chlazení terče musí být účinné, aby nedocházelo k jeho roztavení. V případě, že přiváděný výkon je větší, kovový nebo kysličníkový terč se nejen rozprašuje, ale i odpařuje a na substrátu 6 kondensují odpařené a rozprášené částice terče za vzájemného působení iontů pracovního plynu, páry odpařeného terče a jeho rozprášených částic. Elektrickou vodivost, transparentnost a homogenitu deponované vrstvy lze významně ovlivňovat velikostí záporného napětí připojeného na vodivou elektrodu 16 umístěnou pod substrátem 6. Stolek 7 může být chlazen médiem, například vodou, přiváděným přívodem 17 a odváděným vývodem 18, a tak lze substráty 6 udržovat na nízké teplotě, blízké pokojové.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob vytváření transparentních, elektricky vodivých, kysličníkových vrstev, zejména kysličníku ciničitého, kysličníku inditého nebo jejich směsí, dále ciničitanu kademnatého, kysličníku titaničitého a kysličníku tantaličného na povrchu pevných substrátů pomocí výboje v plazmatronu magnetronového typu, vyznačující se tím, že pevné terče vytvořené z kovu M nebo jeho kysličníku MO_x se rozprašují ve směsi argonu a kyslíku za tlaku 10^{-2} až 10 Pa.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že na substrát se působí záporným elektrickým potenciálem z elektrody umístěné pod substrátem.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že substrát se umístí mimo výboj plazmatronu a chladí se na teplotu blízkou pokojové teplotě.

1 výkres

