

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 854

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B82Y 30/00 (2011.01)
C23C 24/04 (2006.01)
H01J 37/32 (2006.01)
H05H 1/46 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-455**
(22) Přihlášeno: **27.07.2016**
(40) Zveřejněno: **09.08.2017**
(Věstník č. 32/2017)
(47) Uděleno: **28.06.2017**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **09.08.2017**
(Věstník č. 32/2017)

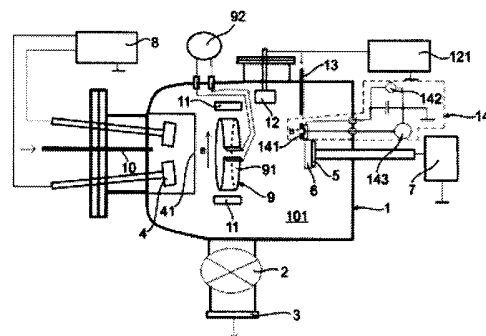
(56) Relevantní dokumenty:
Hans Oechsner, Theoretical background and some applications of ECWR-plasmas, Vacuum, Volume 83, Issue 4, Pages 727–731, 26.11.2008 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X08003278>; H. Oechsner, M. Scheib, H. Goebel, ECWR-Plasma CVD as a novel technique for phase controlled deposition of semiconductor films, Thin Solid Films, Volume 341, Issues 1–2, Pages 101–104, 12.03.1999 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609098015478>.
DE 10008482 A; WO 2005008717 A; WO 2008031604 A; CZ 29519 U.

(73) Majitel patentu:
Univerzita Palackého, Olomouc, CZ

(72) Původce:
Mgr. Zdeněk Hubička, Ph.D., Praha 5, CZ
Mgr. Martin Čada, Ph.D., Praha 9, CZ
Mgr. Jiří Olejníček, Ph.D., Praha 4, CZ
Ing. Štěpán Kment, Ph.D., Olomouc, CZ
doc. RNDr. Vítězslav Straňák, Ph.D., České
Budějovice, CZ
doc. Paeddr. Petr Adámek, Ph.D., České
Budějovice, CZ
RNDr. Lubomír Jastrabík, Ph.D.CSc., Praha 3, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Petr Soukup, Vídeňská 8, 772 00 Olomouc

odprášeného z nízkotlakého depozičního zdroje (12). Přitom je měřena poměrná frakce ionizovaných klastrů pomocí modifikovaného QCM (14). Podstatou vynálezu je rovněž konstrukce zařízení k provádění tohoto způsobu.



(54) Název vynálezu:
Způsob vytváření tenkých depozičních vrstev pomocí nízkotlakého plazmatu a zařízení k provádění tohoto způsobu

(57) Anotace:
Způsob vytváření tenkých depozičních vrstev pomocí nízkotlakého plazmatu se provádí v zařízení, které je tvořeno vakuovou komorou (1), v jejímž vnitřním prostoru (101) jsou jednak protilehle umístěny zdroj (4) klastrů a držák (5) substrátu (6) propojený s bipolárním zdrojem (7) a jednak bočně zavedeny nízkotlaký depoziční zdroj (12) a přívod (10) pracovního plynu. Nanočástice vytvořené ve zdroji (4) klastrů jsou ve vnitřním prostoru (101) vakuové komory (1) směřovány do oblasti nízkotlakého vysokofrekvenčního výboje induktivně vázaného ve stejnosměrném magnetickém poli ECWR zdroje (9), kde jsou ionizovány a jsou urychleny směrem k povrchu substrátu (6), kam je v závislosti na polaritě klastrů přiváděno buď kladné, nebo záporné napětí a kde je vytvářena nanokompozitní vrstva z implantovaných klastrů a materiálů matrice

Způsob vytváření tenkých depozičních vrstev pomocí nízkotlakého plazmatu a zařízení k provádění tohoto způsobu

5 Oblast techniky

Vynález spadá do oblasti nízkotlakého plazmatu, které se používá pro různé aplikace jako je plazmatická depozice tenkých vrstev, plazmové leptání, plazmové iontové zdroje atd., a týká se nového způsobu vytváření tenkých depozičních vrstev pomocí nízkotlakého plazmatu a zařízení k provádění tohoto způsobu.

Dosavadní stav techniky

15 V současné době byla vyvinuta celá řada systémů pro tvorbu a depozici nanočástic, tzv. klastrů, které jsou vytvářeny v pracovní komoře přímo v jejím vnitřním prostoru shlukováním částic. Takto vzniklé nanočástice jsou pak transportovány směrem k substrátu, kde dochází k jejich depozici. Některé příklady zdrojů klastrů jsou uvedeny např. ve statích Haberland, M. Karrais, M. Mail, A new type of cluster and cluster ion source Z. Phys. D Atoms, Molecules and Clusters 20, 413-415 (1991)) a spisech US 4,217,855, US 5,019,712; US 20080142735, US 7,670,964 nebo
20 US 20020036261. Určitou skupinu zdrojů klastrů tvoří systém s nízkoteplotním plazmatem. Shlukování a tvorba klastrů, vzniká v prostoru nízkoteplotního plazmatu. Některé plazmové zdroje klastrů jsou uvedeny ve stati K. Franzreb I, A. Wucher and H. Oechsner, Formation of neutral and positively charged clusters (Ag_n and Ag_n^+ ; $n \leq 4$) during sputtering of silver, Surface Science Letters 279 (1992) L225–L230. Jedním plazmovým zdrojem klastrů je magnetronový zdroj, který se používá v mnoha případech a je popsán a studován ve stati P. V. Kashtanov, B. M. Smirnov and R. Hippler, Efficiency of cluster generation in a magnetron discharge EPL, 91 (2010) 63001. V tomto systému jsou v magnetronovém výboji pracujícím za vyššího tlaku (10–30 Pa) rozprašovány atomy terče, které se díky zvýšenému tlaku v oblasti výboje shlukují do nanočástic. Tyto vytvořené částice (klastry) se pohybují ve směru kolmém k povrchu magnetronového terče, kde pak prochází kruhovou clonou (diafragmou) do oblasti nízkého tlaku v rozsahu 0,05 až 1 Pa, který je čerpán vakuovou vývěvou s vysokou čerpací rychlostí. Část takto vytvořených klastrů je nabitá záporně, část kladně, ale značná část klastrů bývá neutrální. Ionizace klastrů v uvedených systémech byla popsána ve stati Chuhang Zhang, Hironori Tsunoyama, Hiroki Akatsuka, Hiroki Sekiya, Tomomi Nagase, and Atsushi Nakajima, Advanced Nanocluster Ion Source Based on High-Power Impulse Magnetron Sputtering and Time-Resolved Measurements of Nanocluster Formation, J. Phys. Chem. A 2013, 117, 10211–10217. Aby vytvořené klastry bylo možné lépe využít pro technologické účely, případně řídit jejich energii dopadu na substrát, bylo by výhodné, aby velká část klastrů byla ionizována. Potom by bylo možné vytvořit systém pro depozici kompozitních vrstev, kdy na substrátu z dalšího plazmového zdroje je vytvářena tenká vrstva jako matrice a zdroj klastrů do vrstvy implantuje vlastní klastry. Takovýto systém je popsán ve stati Muhammad Hanif, Raghavendra R. Juluri, Manohar Chirumamilla, Vladimír N. Popok, Poly(methyl methacrylate) Composites with Size-selected Silver Nanoparticles Fabricated Using Cluster Beam Technique, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART B: POLYMER PHYSICS 2016, 54, 1152–1159. Pokud bychom dosáhli toho, že by velká část klastrů byla ionizována s jedním znaménkem, bylo by možné klastry k substrátu urychlovat elektrickým polem a dosáhnout tak jejich řízené implantace do deponované vrstvy. Metoda dodatečné ionizace klastrů byla dosažena např. pomocí výboje v duté katodě, jejímž prostorem klastry procházely a byly ionizovány. Tento způsob ionizace klastrů je uveden ve stati Amir Mohammad Ahadi, Alexander Hinz, Oleksandr Polonskyi, Thomas Trottenberg, Thomas Strunskus, Holger Kersten, and Franz Faupel Modification of a metal nanoparticle beam by a hollow electrode discharge Journal of Vacuum Science & Technology A 34, 021301 (2016).

Ve statích Pfeiffer BJ. Skin Effect in Anisotropic Plasmas and Resonance Excitation of Electron–Cyclotron Waves. I. Theory Appl Phys 1966;7:1624–8.; B. Pfeiffer, Skin Effect in Anisotropic Plasmas and Resonance Excitation of Electron–Cyclotron Waves. II. Experiments, Journal of Applied Physics 37, 1628 (1966); H. Qechsner, Electron Cyclotron Wave Resonances and Power Absorption Effects in Electrodes Low Pressure H.F. Plasmas with a Superimposed Static Magnetic Field, Plasma Physics, Vol. 16, (1974) pp. 835 to 844. je popsán ECWR (Electron–Cyclotron Waves Resonance) nízkotlaký výboj, který ke své činnosti využívá vlnovou rezonanci elektronové cyklotronové vlny v plazmatu v prostoru závitu pro vysokofrekvenční induktivní excitaci plazmatu. Frekvence buzení ECWR výboje se pohybuje typicky v rozsahu 13,56 až 27,12 MHz. Jeho výhodou je to, že vytváří plazma s velmi vysokou hustotou plazmatu za velmi nízkého tlaku až 0,05 Pa. Ve spise CZ 23845 U1 je popsán plazmový systém určený pro depozici perovskitových tenkých vrstev, využívající modifikovaného křemenného krystalového monitoru (QCM – Quartz Crystal Monitor), který umožňuje měřit ionizační frakce depozičních částic při využití magnetického filtru pro elektrony s možností přikládat na měřicí elektrodu stejnosměrné kladné nebo záporné předpětí. Tento QCM monitor má pak využití v jiných oblastech aplikací nízkotlakého plazmatu.

Cílem předkládaného vynálezu je představit nový způsob vytváření tenkých depozičních vrstev pomocí nízkotlakého plazmatu a zařízení k provádění tohoto způsobu, který využívá veškeré známé poznatky z této oblasti pro zajištění efektivní ionizace klastrů a jejich deponování v ionizovaném stavu na substrát.

Podstata vynálezu

Stanoveného cíle je dosaženo vynálezem, kterým je způsob vytváření tenkých depozičních vrstev pomocí nízkotlakého plazmatu v zařízení, které je tvořeno vakuovou komorou, v jejímž vnitřním prostoru jsou jednak protilehle umístěny zdroj klastrů a držák substrátu propojený s bipolárním zdrojem a jednak bočně zavedeny nízkotlaký depoziční zdroj a přívod pracovního plynu, kde podstata vynálezu spočívá v tom, že nanočástice vytvořené ve zdroji klastrů jsou ve vnitřním prostoru vakuové komory směřovány do oblasti nízkotlakého vysokofrekvenčního výboje induktivně vázaného ve stejnosměrném magnetickém poli ECWR zdroje, kde jsou ionizovány a jsou urychleny směrem k povrchu substrátu, kam je v závislosti na polaritě klastrů přiváděno buď kladné nebo záporné napětí a kde je vytvářena nanokompozitní vrstva z implantovaných klastrů a materiálů matrice odprášeného z nízkotlakého depozičního zdroje, přičemž je měřena poměrná frakce ionizovaných klastrů pomocí modifikovaného QCM.

Dále je podstatou vynálezu zařízení pro vytváření tenkých depozičních vrstev pomocí nízkotlakého plazmatu, které je tvořeno vakuovou komorou, v jejímž vnitřním prostoru jsou jednak protilehle umístěny zdroj klastrů a držák substrátu propojený s bipolárním zdrojem a jednak bočně zavedeny nízkotlaký depoziční zdroj a přívod pracovního plynu, kde mezi zdrojem klastrů, do něhož je zaveden přívod pracovního plynu a který je s vnitřním prostorem komory propojen clonou, a mezi držákem substrátu je v oblasti nízkého tlaku uložen ECWR zdroj, který je tvořen páskovým prstencovým závitem propojeným s vnějším vysokofrekvenčním zdrojem, přičemž jednak vně prstencového závitu jsou umístěny dvě Helmholtzovy cívky, jednak jsou do vnitřního prostoru komory bočně zavedeny nízkotlaký depoziční zdroj a přívod reaktivního plynu, a jednak je bočně vedle substrátu umístěn modifikovaný QCM vybavený magnetickým elektronovým filtrem, měřicí elektrodou a napájený vysokofrekvenčním pomocným zdrojem.

Ve výhodných provedeních je nízkotlaký depoziční zdroj tvořen rozprašovacím magnetronem nebo PECVD depozičním zdrojem nebo PVD depozičním zdrojem.

Novým vynálezem se dosahuje vyššího účinku v tom, že ionizované klastry jsou implantovány do deponované vrstvy definovanou energií, jejíž velikost je rovna urychlujícímu napětí substrátu, čímž je dosaženo vyšší adheze a koheze vrstvy vytvořené z klastrů nebo nanokompozitní vrstvy

tvořené maticí a klastry. Účinek urychlení klastrů a jejich energetická implantace a depozice na substrát nebo do vrstvy je v novém způsobu ionizace klastrů vyšší oproti stávajícím metodám díky faktu, že je ionizována, a tak urychlena velká poměrná část použitých klastrů a jenom malá poměrná část klastrů je neutrální. Nový způsob ionizace a implantace klastrů umožňuje také vytvořit definované rozhraní mezi substrátem a vrstvou nebo mezi dvěma různými vrstvami, kde jsou klastry definovaně implantovány a rozloženy v okolí rozhraní substrátu a vrstvy případně pod povrchem substrátu, kdy prostorové rozdělení klastrů je funkcí vzdálenosti od povrchu substrátu nebo rozhraní mezi dvěma vrstvami.

Objasnění výkresu

Konkrétní příklad provedení vynálezu je znázorněn na připojeném výkrese zobrazujícím základní schéma depozičního zařízení.

Výkres, který znázorňuje představovaný vynález, a následně popsany příklad konkrétního provedení v žádném případě neomezují rozsah ochrany uvedený v definici, ale jen objasňují podstatu vynálezu.

Příklady uskutečnění vynálezu

Zařízení pro realizaci vynálezu je tvořeno vakuovou komorou 1, jejíž vnitřní prostor 101 je přes regulační ventil 2 propojen s vakuovou vývěvou 3. Ve vnitřním prostoru 101 pláště jsou protilehle umístěny zdroj 4 klastrů a držák 5 substrátu 6, na který je deponována nanokompozitní vrstva a který je propojen s vnějším bipolárním zdrojem 7 stejnosměrného předpětí. Zdroj 4 klastrů je napájen magnetronovým zdrojem 8 umístěným vně komory 1, je s vlastním vnitřním prostorem 101 vakuové komory 1 propojen clonou 41 a je do něj zaveden přívod 10 pracovního plynu. Mezi zdrojem 4 klastrů a držákem 5 substrátu 6 je v oblasti nízkého tlaku uložen ECWR zdroj 9, který je tvořen páskovým prstencovým závitem 91 propojeným s vysokofrekvenčním zdrojem 92 umístěným vně komory, přičemž vně prstencového závitu 91 jsou umístěny dvě Helholtzovy cívky 11 za účelem zajištění vytvoření stejnosměrného magnetického pole. Do vnitřního prostoru 101 komory 1 je dále bočně zaveden jednak nízkotlaký depoziční zdroj 12, tvořený rozprašovacím magnetronem, který je napájený přídatným zdrojem 121, a jednak přívod 13 reaktivního plynu. Pro umožnění měření ionizace klastrů je bočně vedle substrátu 6 umístěn modifikovaný QCM 14 vybavený magnetickým elektronovým filtrem 141, měřicí elektrodou 142 a napájený vysokofrekvenčním pomocným zdrojem 143.

Při činnosti zařízení vystupují nanočástice vytvořené ve zdroji 4 klastrů přes clonu 41 do vnitřního prostoru 101 komory 1 a po vstupu do oblasti nízkotlakého vysokofrekvenčního výboje indukativně vázaného ve stejnosměrném magnetickém poli ECWR zdroje 9 jsou ve vnitřním prostoru závitu 91 ionizovány a jsou urychleny směrem k povrchu substrátu 6, kde se vytváří nanokompozitní vrstva z implantovaných klastrů a materiálů matrice odprášeného z nízkotlakého depozičního zdroje 12, tedy rozprašovacího magnetronu. Na substrát je připojeno z bipolárního zdroje 7 buď kladné napětí v případě záporných klastrů, nebo záporné napětí v případě kladných klastrů. Klastry tak jsou implantovány do deponované vrstvy definovanou energií rovné urychlujícímu napětí substrátu. Poměrná frakce ionizovaných klastrů se měří pomocí modifikovaného QCM 14.

Popsané řešení není jediným možným provedením podle vynálezu, ale v alternativním řešení může být místo rozprašovacího magnetronu pro depozici matrice nanokompozitní vrstvy použit jiný nízkotlaký depoziční zdroj 12 této matrice, například PECVD depoziční zdroj (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), který využívá nízkoteplotního plazmatu k rozkladu par chemických prekurzorů pro depoziční proces, nebo jiný PVD nízkotlaký depoziční zdroj pro depozici matrice, který využívá k depozici matrice tepelné odpařování par pevného materiálu.

Průmyslová využitelnost

5 Způsob vytváření tenkých depozičních vrstev pomocí nízkotlakého plazmatu a zařízení k provádění tohoto způsobu jsou využitelné pro depozice nanokompozitních materiálů ve formě tenkých vrstev s vysokou hustotou a vysokou adhezí k použitému substrátu. Tyto kompozitní vrstvy jsou vhodné zejména pro optické aplikace.

10

PATENTOVÉ NÁROKY

15 **1.** Způsob vytváření tenkých depozičních vrstev pomocí nízkotlakého plazmatu v zařízení, které je tvořeno vakuovou komorou (1), v jejímž vnitřním prostoru (101) jsou jednak protilehle umístěny zdroj (4) klastrů a držák (5) substrátu (6) propojený s bipolárním zdrojem (7) a jednak bočně zavedeny nízkotlaký depoziční zdroj (12) a přívod (10) pracovního plynu, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že nanočástice vytvořené ve zdroji (4) klastrů jsou ve vnitřním prostoru (101) vakuové komory (1) směřovány do oblasti nízkotlakého vysokofrekvenčního výboje induktivně vázaného ve stejnosměrném magnetickém poli ECWR zdroje (9), kde jsou ionizovány a jsou urychleny směrem k povrchu substrátu (6), kam je v závislosti na polaritě klastrů přiváděno buď kladné nebo záporné napětí a kde je vytvářena nanokompozitní vrstva z implantovaných klastrů a materiálů matrice odprášeného z nízkotlakého depozičního zdroje (12), přičemž je měřena poměrná frakce ionizovaných klastrů pomocí modifikovaného QCM (14).

25

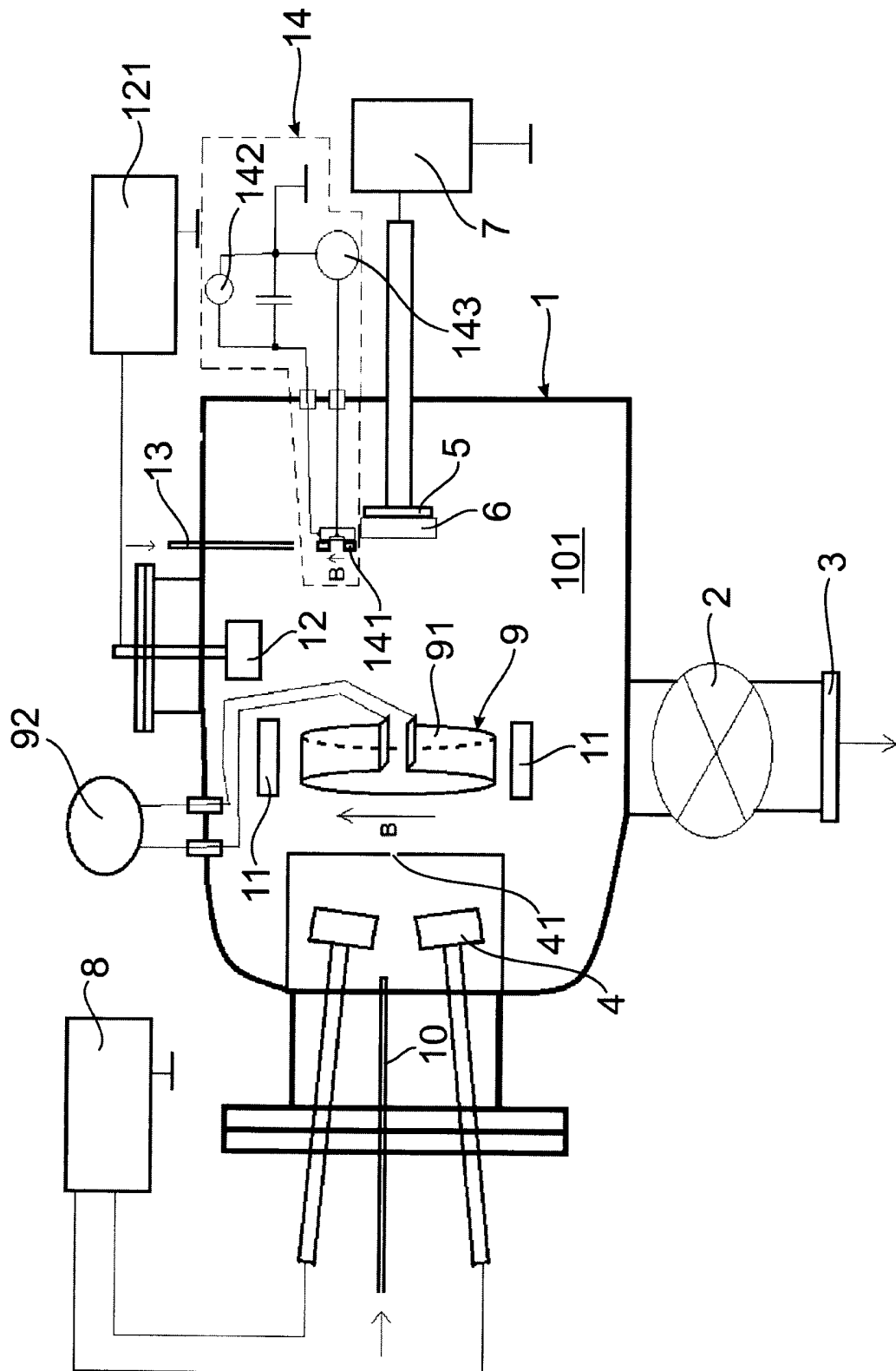
2. Zařízení pro vytváření tenkých depozičních vrstev pomocí nízkotlakého plazmatu, které je tvořeno vakuovou komorou (1), v jejímž vnitřním prostoru (101) jsou jednak protilehle umístěny zdroj (4) klastrů a držák (5) substrátu (6) propojený s bipolárním zdrojem (7) a jednak bočně zavedeny nízkotlaký depoziční zdroj (12) a přívod (10) pracovního plynu, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že mezi zdrojem (4) klastrů, do něhož je zaveden přívod (10) pracovního plynu a který je s vnitřním prostorem (101) komory (1) propojen clonou (41), a mezi držákem (5) substrátu (6) je v oblasti nízkého tlaku uložen ECWR zdroj (9), který je tvořen páskovým prstencovým závitem (91) propojeným s vnějším vysokofrekvenčním zdrojem (92), přičemž jednak vně prstencového závitu (91) jsou umístěny dvě Helholtzovy cívky (11), jednak jsou do vnitřního prostoru (101) komory (1) bočně zavedeny nízkotlaký depoziční zdroj (12) a přívod (13) reaktivního plynu, a jednak je bočně vedle substrátu (6) umístěn modifikovaný QCM (14) vybavený magnetickým elektronovým filtrem (141), měřicí elektrodou (142) a napájený vysokofrekvenčním pomocným zdrojem (143).

35

3. Zařízení podle nároku 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že nízkotlaký depoziční zdroj (12) je tvořen rozprašovacím magnetronem nebo PECVD depozičním zdrojem nebo PVD depozičním zdrojem.

45

1 výkres



Konec dokumentu