

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

23845

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C23C 4/12 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012 - 25478**

(22) Přihlášeno: **13.01.2012**

(47) Zapsáno: **21.05.2012**

(73) Majitel:

Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Praha - Libeň, CZ

(72) Původce:

Hubička Zdeněk Mgr. Ph.D., Praha, CZ

Dejneka Alexander Ing. Ph.D., Brandýs nad Labem, CZ

Čada Martin Mgr. Ph.D., Praha, CZ

Adámek Petr Doc. PaedDr. Ph.D., České Budějovice, CZ

Jastrabík Lubomír RNDr. Ph.D. CSc., Praha, CZ

Suchaneck Gunnar Dr. rer. nat., Dresden, DE

Olejníček Jiří Mgr. Ph.D., České Budějovice, CZ

Kment Štěpán Ing., Hranice, CZ

Straňák Vítězslav RNDr. Ph.D., České Budějovice, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Petr Soukup, Vídeňská 8, Olomouc, 77200

(54) Název užitého vzoru:

Plazmový systém určený pro depozici perovskitových tenkých vrstev

CZ 23845 U1

Plazmový systém určený pro depozici perovskitových tenkých vrstev

Oblast techniky

Technické řešení spadá do oblasti technologických postupů depozice tenkých perovskitových, a to dielektrických, piezoelektrických i ferroelektrických, vrstev s využitím plazmochemických reakcí a pulzním ohřevem substrátu. Týká se konstrukce systému zejména pro realizaci depozice tenkých nanokrystalických vrstev $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (dále vrstev PZT) za nízké teploty na polymerový substrát nebo na polymerový substrát s kovovou elektrodou.

Dosavadní stav techniky

Tenké perovskitové vrstvy typu $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT vrstvy), kde $0 \leq x \leq 1$, vykazují piezoelektrické a ferroelektrické vlastnosti a vyznačují se vysokým piezoelektrickým koeficientem. PZT vrstvy se dále chovají jako širokopásmový polovodič s šífkou zakázaného pásu v intervalu 3,4 až 3,72 eV a jejich aplikace je velmi široká, když se používají se jako piezoaktuátory, piezosenzory, pyrodetektory atd. Technologie přípravy PZT vrstev je zvládnuta na vysoké technické úrovni, nicméně pro jejich přípravu je vždy nutný ohřev substrátu na vysokou teplotu nad 400°C. V poslední době je žádoucí připravit vrstvy na flexibilní polymerové substráty za nízké teploty pro rozvíjející se obor flexoelektroniky a příprava kvalitních PZT polykrystalických vrstev za nízké teploty a s vysokou kvalitou nebyla dosud dostatečně zvládnuta. Této problematice jsou například věnovány odborné statě: *Hubička Z., Čada M., Adámek P., Virostko P., Olejníček J., Deyneka A., Jastrabík L., Jurek K., Suchaneck, G., Guenther G, Gerlach G, Boháč P., Investigation of the RF pulse modulated plasma jet system during the deposition of $\text{Pb}(\text{ZrxTi}_{1-x})\text{O}_3$ thin films on polymer substrates, Surf. Coat. Technol. 200: 940-946 (2005).; Suchaneck G., Labitzke R., Adolphi B., Jastrabík L., Adamek P., Drahoukoupil J., Hubička Z., Kiselev D. A., Kholkin A. L., Gerlach G., Dejneka A., Deposition of PZT thin film onto copper-coated polymer films by mean of pulsed-DC and RF-reactive sputtering, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) S241-S244; Ichiki M, Maeda R., Suga T. Transfer Technology of Ferroelectric Films onto the Polymer Substrate for the Application of High Density Capacitor NEMS/MEMS TECHNOLOGY AND DEVICES Book Series: Advanced Materials Research 74 (2009) 311-314; Suchaneck G., Hubička Z., Dejneka A., Guenther M., Guenther S., Meyer B., Jastrabík L., Gerlach G., Schultheiss E., Deposition of PZT Thin Films on Copper-Coated Polymer Foils-Challenges and Perspectives FERROELECTRICS 379 (2009) 331-336.*

V současné době se používají technologie přípravy perovskitových tenkovrstvých struktur zahrnující chemické depoziční techniky jako CSD (Chemical Solution Deposition), MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) apod. Druhou skupinu představují fyzikální depoziční techniky jako MBE (Molecular Beam Epitaxy), PLD (Pulsed Laser Deposition) a různé naprašovací metody, o nichž je pojednáváno ve statích *R.J. Shul, S.J. Pearton (Eds.), Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques, Springer-Verlag, Berlin (2000); D.M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, William Andrew Publishing, New York (1998); J.E. Mahan, Physical Vapor Deposition of Thin Films, John Wiley & Sons, New York (2000); H.O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technologies and Applications, 2nd Edition, William Andrew Publishing, New York (1999); D.L. Smith, Thin-Film Deposition: Principles and Practice, McGraw-Hill, New York (1995).* Zmíněné chemické metody pracují v mnoha případech s toxickými materiály a vyžadují následně tepelné zpracování připravovaných vrstev při poměrně vysokých teplotách, což ztěžuje případnou integraci těchto struktur na polymerové substráty a zachování jejich parametrů.

Fyzikální depoziční techniky, především MBE, představují vysoce nákladné zařízení s dlouhou dobou přípravy procesu a jsou vhodné hlavně pro určité speciální aplikace. PLD depozice pomocí pulzního laseru je sice značně flexibilní, ovšem vrstvy nebývají dostatečně kvalitní z hlediska morfologie povrchu a lze jimi pokrývat pouze menší plochy. PLD technika je tak vhodná především pro výzkumné laboratoře. Největšího průmyslového rozšíření dosáhly naprašovací techniky, například magnetron sputtering apod. Ovšem i při použití těchto depozičních metod je nutné pro

dosažení krystalických PZT vrstev ohřívát substrát na vysokou teplotu. Dalším problémem těchto naprašovacích technik je to, že bez vyhřívání substrátu při depozici na vysokou teplotu většinou PZT vrstvy trpí přebytkem nebo nedostatkem olova obsaženého v této PZT vrstvě. Z těchto důvodů jsou stále hledány další nové technologie vhodné pro přípravu krystalických PZT vrstev s vysokou kvalitou, které by zajistily možnost přímé depozice na polymerové substráty za nízké teploty, reprodukovatelnost procesu, vysokou depoziční rychlost, snadnou přenosnost do průmyslové výroby atd. Proto jsou laboratorně studovány aplikace vysokofrekvenčního (dále RF) nízkoteplotního plazmochemického reaktoru s dutou katodou a proudícími plazmovými kanály na depozici různých oxidových vrstev. Výhodou tohoto systému na rozdíl od klasického magnetronového naprašování je podstatně rychlejší oxidace deponovaných materiálů bez poklesu depoziční rychlosti a bez vzniku deficitu kyslíku v deponovaných vrstvách. Díky vysoké hustotě plazmatu a nízké teplotě proudícího ionizovaného plynu lze deponovat tyto vrstvy na tepelně citlivé substráty, například polymery.

Různé modifikace tohoto plazmatického systému jsou pak již dlouhou dobu studovány na pracovišti předkladatele technického řešení pro depozici různých typů vrstev a jsou v současné konfiguraci unikátní. Je známo použití systému využívajícího RF reaktor s dutými katodami osazenými vodivými a polovodivými tryskami pro plazmové leptání, PECVD depozici Si:H vrstev a rychlou depozici TiN vrstev, což je například popsáno ve statích *L. Bárdoš and V. Dušek, Thin Solid Films 158 (1988) 265*; *L. Bárdoš, V. Dušek, and M. Vaněček, J. Non-Crystal Solids 97 & 98, (1987) 281* nebo *L. Bárdoš and S. Berg, Surface Coating Technol. 54/55, (1992) 91*. Využití dvoutryskového systému pro depozici SiGe, ZrCN_x a SiGe:H je pak popsáno ve statích *M. Šícha, Z. Hubička, L. Soukup, L. Jastrabík, M. Čada, P. Špatenka, Surf. Coat. Technol. 148 (2001) 199* nebo *RJ. Soukup, NJ. Ianno, G. Pribil, Z. Hubicka, Surf. Coat. Technol. 177 (2004) 676-681*. V tomto případě bylo využito reaktivní rozprašování tryskových dutých katod zhotovených z Si, Ge, Zr, C atd. Systém, který generuje plazma v trysce je popsán ve spise CZ 17139 U1 a předmětné technické řešení pracuje za atmosférického tlaku, přičemž tryska není plazmatem rozprašována. Proto nelze tímto systémem nanášet vrstvy složené z materiálu trysky a PZT vrstvy s krystalickou strukturou za nízké teploty substrátu. Systém, který používá odprašování keramických dutých katod ve formě trysky za účelem depozice perovskitových vrstev, například Ba_xSr_{1-x}TiO₃, je prezentován ve spise CZ 17135 U1. Jeho nevýhodou pak je, že neumožňuje nanášení nanokrystalických a polykrystalických PZT vrstev na polymerové substráty, protože nepoužívá řízený pulzní ohřev nanášené vrstvy urychlenými elektrony a ionty.

Úkolem předkládaného technického řešení je pak představit nový systém pro depozici perovskitových tenkých vrstev aplikovaný na RF reaktoru, který by umožňoval depozici ferroelektrických, piezoelektrických či dielektrických polovodivých tenkých PZT vrstev na polymerové substráty s nanokrystalickou strukturou, kontrolovatelným množstvím olova obsaženém ve vrstvě a nenulovou piezoelektrickou odezvou.

Podstata technického řešení

Stanoveného cíle je do značné míry dosaženo technickým řešením, kterým je plazmový systém určený pro depozici perovskitových tenkých vrstev, zejména tenkých nanokrystalických vrstev Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃, obsahující vakuový reaktor, v němž je jednak vnitřní prostor uzpůsobený pro uložení substrátu, na jehož povrch má být realizována depozice, a jednak je do jeho pláště vestavěna alespoň jedna radiofrekvenční elektroda, která je napojena na výkonový vysokofrekvenční generátor, je opatřena dutou katodou ve formě nevodivé vysokofrekvenční trysky směřované na povrch substrátu a je napojena na přívod pracovního plynu, jehož podstata spočívá v tom, že jednak je do pláště reaktoru vestavěn alespoň jeden rozprašovací zdroj situovaný směrem k povrchu substrátu a jednak je substrát společně se svým držákem připojen k vnějšímu výkonovému bipolárnímu zdroji laditelného napětí s nastavitelným modulačním cyklem.

Ve výhodném provedení je rozprašovací zdroj tvořen magnetronovým dělem opatřeným terčem vyrobeným z deponovaného materiálu a substrát je společně s kovovým držákem připojen k výkonovému bipolárnímu zdroji přes vakuovou průchodku pláště, přes měřicí rezistor, který je opatřen kontrolním osciloskopem, a přes feritový transformátor.

Rovněž je výhodné, když za účelem měření vysokofrekvenčního napětí na radiofrekvenční elektrodě je před vysokofrekvenční generátor napojen řídicí osciloskop a když substrát určený pro deponování perovskitové vrstvy je uložen na kovovém držáku, který je upevněn na uzemněném nosiči substrátu, od něhož je elektricky oddělen izolační deskou umístěnou na povrchu nosiče.

- 5 Technickým řešením se dosahuje nového a vyššího účinku v tom, že použitím reaktivního rozprašování radiofrekvenční duté katody zhotovené z PZT se deponuje PZT vrstva na polymerní substrát ve formě tenké fólie nebo polymerní substrát s kovovou elektrodou, který je současně pulzně ohříván bombardováním urychlenými elektrony na energie v nastavitelném intervalu 0 až 600 V. To způsobuje časově lokální ohřev povrchu rostoucí PZT vrstvy, ale nedochází k ohřevu 10 objemu polymerního substrátu. Substrát s rostoucí vrstvou je bombardován také pulzním tokem iontů s energiemi kolem 50 eV, které mají pozitivní vliv na formování žádané nanokrystalické struktury, ale díky nízké energii nezpůsobují v rostoucí vrstvě nežádoucí defekty. Díky použití pomocného naprašovacího zdroje rozprašujícího olovo je možné dosáhnout žádaného množství tohoto olova ve vrstvě bez jeho přebytku či deficitu.

15 Popis obrázků na připojených výkresech

Konkrétní příklad provedení technického řešení je schematicky znázorněn na připojených výkresech a objasňujících grafech, kde:

obr. 1 je schéma základního provedení systému s jednotryskovým RF reaktorem,

- 20 obr. 2 je graf periodické časové závislosti modulovaného RF napětí na elektrodě vztaženého k zemněnému reaktoru,

obr. 3 je periodická časová závislost změřené okamžité velikosti pulzního (dále MF) napětí na substrátu vůči zemněnému reaktoru,

obr. 4 je časová závislost z obr. 3 v podrobnějším časovém měřítku, a

- 25 obr. 5 je změřená periodická časová závislost použitého průběhu MF proudu tekoucího přes substrát do plazmatu.

Výkresy, které doplňují a znázorňují technické řešení, a následně popsany příklad konkrétního provedení plazmového systému v žádném případě neomezují rozsah ochrany uvedený v definici, ale jen objasňují podstatu technického řešení.

Příklady provedení technického řešení

- 30 Základem příkladného provedení plazmového systému podle technického řešení je vakuový reaktor 1 napojený na vakuovou vývěvu 2, jehož vnitřní prostor 101 je uzpůsoben pro uložení uzemněného nosiče 31 substrátu, na jehož povrchu je umístěna izolační deska 32 a na ní je upevněn kovový držák 33 substrátu, na němž je uložen vlastní substrát 4, určený pro deponování PZT vrstvy. V horní části reaktoru 1 je do jeho pláště 102 vestavěna radiofrekvenční elektroda 5, která 35 je elektricky izolována nevodivým pouzdem 6 od uzemněného pláště 102 reaktoru 1, a v této elektrodě 5 je vestavěna dutá katoda 7 ve formě nevodivé PZT trysky, napojené na přívod 8 pracovního plynu, tvořeného s výhodou směsí Ar + O₂, přičemž katoda 7, tedy tryska, je směřována do jedné oblasti povrchu substrátu 4 a je vytvořena z keramiky PZT. Radiofrekvenční elektroda 5 je napojena na samostatný výkonový RF generátor 9, který je pulzně modulovaný. RF napětí na 40 elektrodě 5 je měřeno řídicím osciloskopem 10 napojeným mezi RF generátor 9 a radiofrekvenční elektrodu 5.

- Do pláště 102 reaktoru 1 je dále vestavěn rozprašovací zdroj 11, například magnetronové dělo, opatřené terčem 111 z olova (Pb), které je rozprašováno do vnitřního prostoru 101 reaktoru 1 směrem k substrátu 4. Pro buzení rozprašovacího zdroje 11 je použito stejnosměrného, střídavého 45 nebo vysokofrekvenčního výkonového zdroje 12. Za účelem dosažení požadované funkce systému je substrát 4 společně s kovovým držákem 33 připojen přes vakuovou průchodku 1021 pláště 102 a přes měřicí rezistor 13, který je opatřen kontrolním osciloskopem 14 na sekundární vinutí

feritového transformátoru 15, jehož primární vinutí je připojeno k výkonovému bipolárnímu zdroji 16 obdélníkového napětí pracujícím na přeladitelných frekvencích v rozsahu 10 až 400 kHz a nastavitelným modulačním cyklem.

Při vlastní činnosti systému je uvnitř katody 7, tedy trysky, zapálen RF výboj, který rozprašuje materiál katody 7 a je unášen proudem plazmatu na substrát 4. RF napětí na radiofrekvenční elektrodě 5 je přitom měřeno řídicím osciloskopem 10 a příklad periodické časové závislosti modulovaného RF napětí na elektrodě 5 vtaženého vůči zemněnému reaktoru 1 je znázorněn na obr. 2. Aby bylo dosaženo žádaného množství olova v deponované PZT vrstvě, je toto olovo rovněž kontrolovaně rozprašováno z terče 111 magnetronového děla a difunduje do rostoucí PZT vrstvy na substrátu 4. Za účelem dosažení nanokrystalické fáze v deponované PZT vrstvě je pomocí kontrolního osciloskopu 14 měřen na rezistoru 13 úbytek pulzního napětí a je určována okamžitá hodnota proudu tekoucího na substrát 4 a je měřeno pulzní napětí na substrátu 4 vztahované k uzemněnému reaktoru 1. Příklad měřeného MF napětí na substrátu 4 je znázorněn na obr. 3 a v podrobnějším měřítku na obr. 4. Průběh MF napětí na substrátu 4 obsahuje kladné úzké pulzy vysokého kladného napětí vůči stěnám pláště 102 zemněného reaktoru 1 a dlouhé pulzy záporného malého napětí. Příklad použitého průběhu MF proudu tekoucího přes substrát 4 do plazmatu a stěny pláště 102 reaktoru 1 je znázorněn na obr. 5. Kladné pulzy vysokého napětí na substrátu 4 způsobují bombardování substrátu 4 s rostoucí PZT vrstvou elektrony s energiemi s maximální hodnotou maxima velikosti kladného napětíového pulzu. To způsobí časově lokální ohřev povrchu rostoucí PZT vrstvy na substrátu 4 a absorbovaná energie přispívá ke vzniku nanokrystalické struktury PZT na substrátu 4. Není však přehříván vlastní substrát 4 díky časově lokálnímu charakteru ohřevu. Záporná část napětíového pulzu na substrátu 4 způsobí neutralizaci záporného náboje akumulovaného na dielektrické PZT vrstvě rostoucí na substrátu 4 a také regulované časově lokální bombardování rostoucí PZT vrstvy ionty. Ty mají dostatečně malé energie, aby nezpůsobily defekty v rostoucí PZT vrstvě a jsou to vhodné energie k formování nanokrystalické struktury v rostoucí PZT vrstvě na substrátu 4.

Nanokrystalická struktura PZT byla dokázána strukturální analýzou pomocí XRD difrakce a pomocí AFM mikroskopu upraveného pro měření lokálního piezoelektrického koeficientu. Složení PZT vrstvy bylo ověřeno měřením elektronové mikrosondy.

Popsaný příklad není jediným možným provedením podle technického řešení, ale depoziční systém nemusí pracovat pouze s jednou katodou 7, ale může být rozšířen na tři, čtyř a vícetryskový systém, kde radiofrekvenční elektrody 5 s tryskami a magnetronové rozprašovače 11 jsou umístěny do jedné nebo více řad pod různými úhly. Je možné tak zvětšit pokrývanou plochu vrstvou PZT.

35 Průmyslová využitelnost

Systém podle technického řešení lze s výhodou použít pro depozici funkčních nanokrystalických PZT tenkých vrstev na polymerové substráty, polymerové fólie, polymery s kovovou elektrodou nebo další tepelně citlivé substráty vhodné pro flexoelektronické aplikace, jako jsou například levné pyrodetektory, piezoaktuátory, superkacitory, feroelektrické prvky, akustické prvky atd.

40

NÁROKY NA OCHRANU

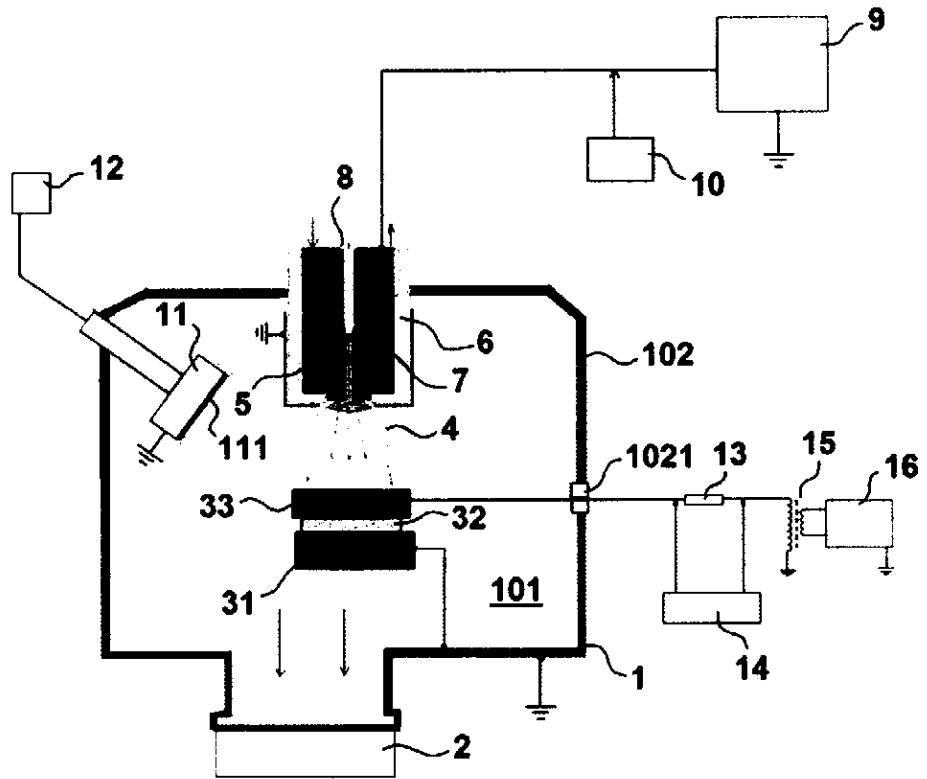
1. Plazmový systém určený pro depozici perovskitových tenkých vrstev, zejména tenkých nanokrystalických vrstev $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, obsahující vakuový reaktor (1), v němž je jednak vnitřní prostor (101) uzpůsobený pro uložení substrátu (4), na jehož povrch má být realizována depozice, a jednak je do jeho pláště (102) vestavěna alespoň jedna radiofrekvenční elektroda (5), která je napojena na výkonový vysokofrekvenční generátor (9), je opatřena dutou katodou (7) ve formě nevodivé vysokofrekvenční trysky směřované na povrch substrátu (4) a je napojena na přívod (8)

pracovního plynu, **vyznačující se tím**, že jednak je do pláště (102) reaktoru (1) vestavěn alespoň jeden rozprašovací zdroj (11) situovaný směrem k povrchu substrátu (4), a jednak je substrát (4) společně se svým držákem (33) připojen k vnějšímu výkonovému bipolárnímu zdroji (16) laditelného napětí s nastavitelným modulačním cyklem.

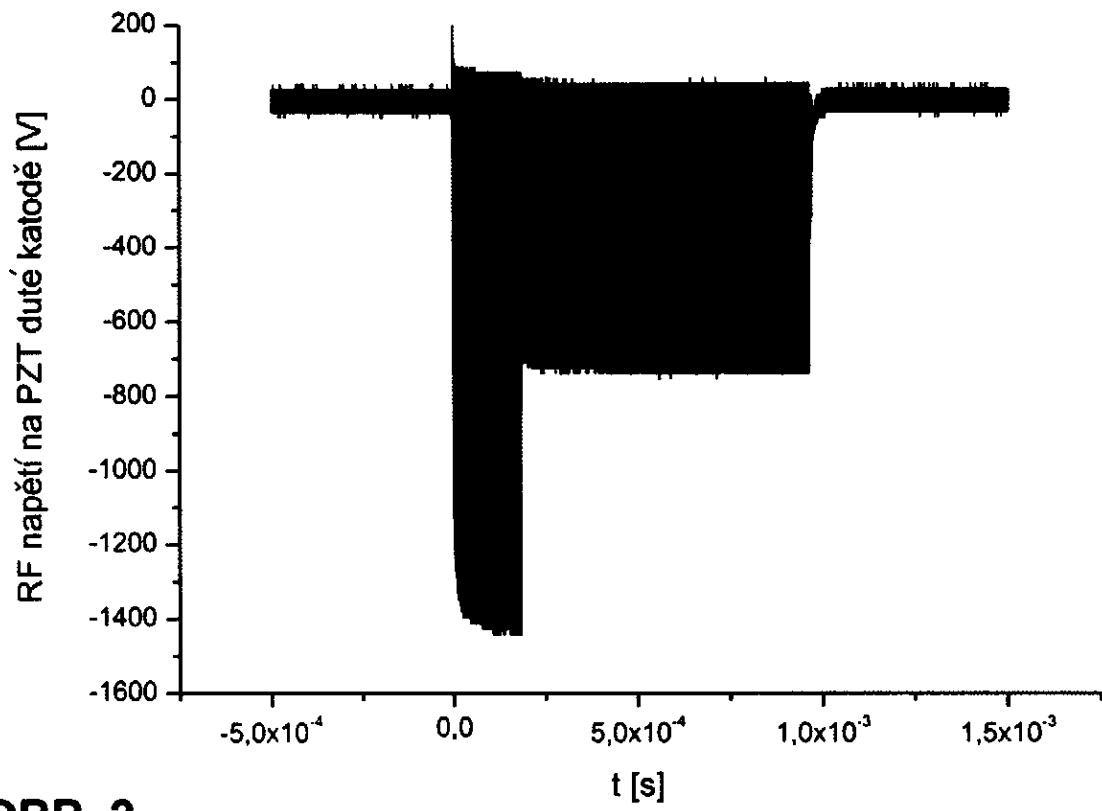
- 5 **2.** Plazmový systém podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že rozprašovací zdroj (11) je tvořen magnetronovým dělem opatřeným terčem (111) vyrobeným z deponovaného materiálu.
- 10 **3.** Plazmový systém podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že substrát (4) je společně s kovovým držákem (33) připojen k výkonovému bipolárnímu zdroji (16) přes vakuumovou průchodku (1021) pláště (102), přes měřicí rezistor (13), který je opatřen kontrolním osciloskopem (14), a přes feritový transformátor (15).
- 15 **4.** Plazmový systém podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že za účelem měření vysokofrekvenčního napětí na radiofrekvenční elektrodě (5) je před vysokofrekvenční generátor (9) napojen řídicí osciloskop (10).
- 15 **5.** Plazmový systém podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že substrát (4) určený pro deponování perovskitové vrstvy je uložen na kovovém držáku (33), který je upevněn na uzemněném nosiči (31) substrátu (4), od něhož je elektricky oddělen izolační deskou (32) umístěnou na povrchu nosiče (31).

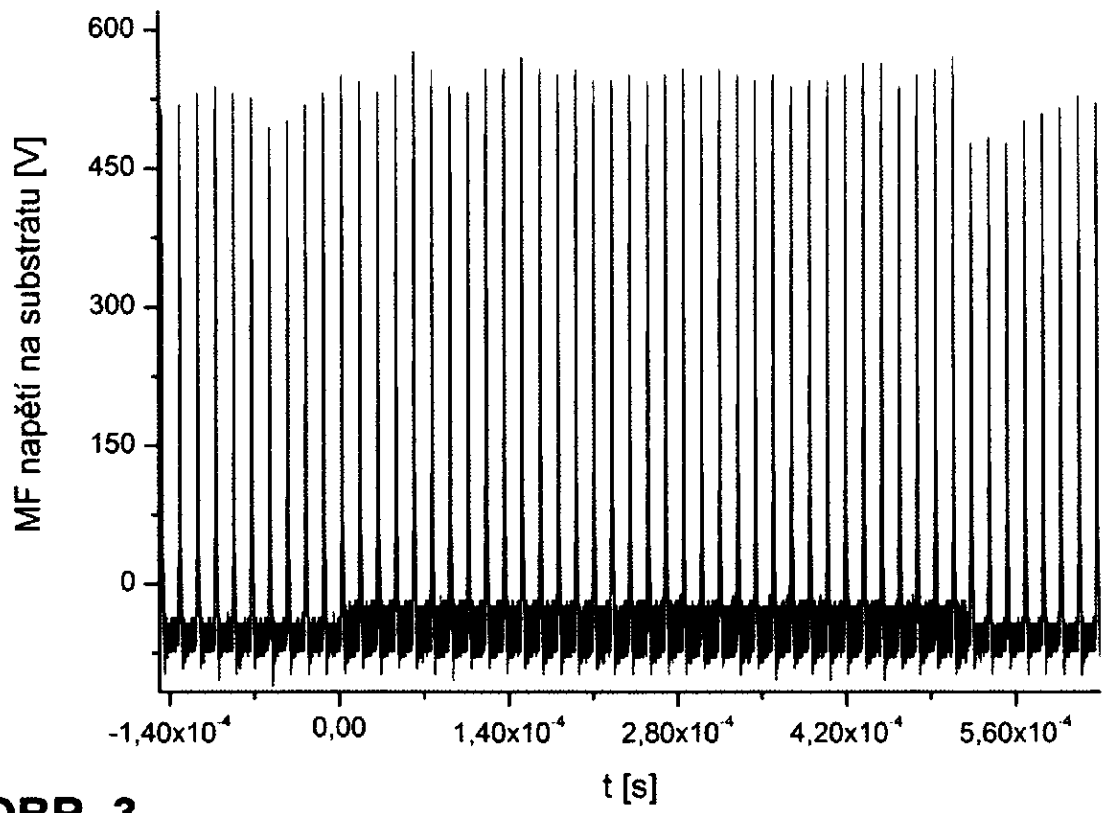
20

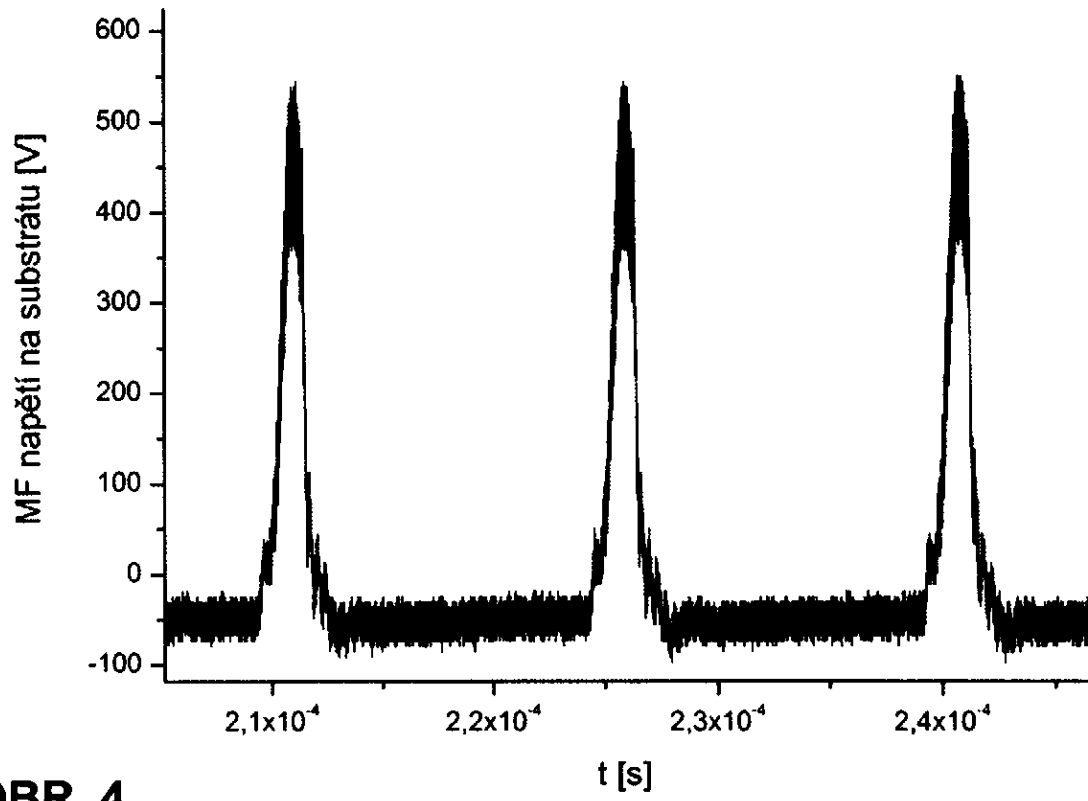
5 výkresů



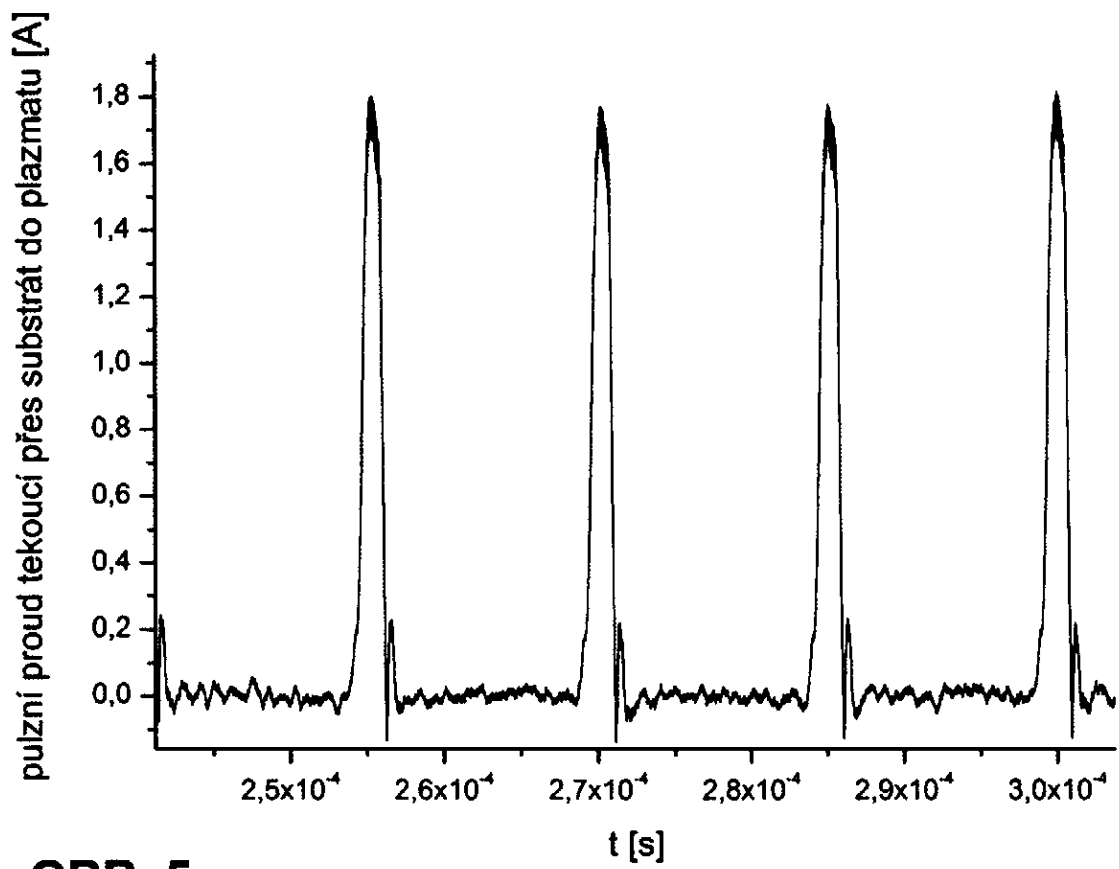
OBR. 1

**OBR. 2**

**OBR. 3**



OBR. 4

**OBR. 5**

Konec dokumentu
