

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

NÁVRH APARATURY PRO VF PLASMOVÉ LEPTÁNÍ

DESIGN OF APARATURE FOR RF PLASMA ETCHING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

STANISLAV BÁRDY

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Stanislav Bárdu

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Návrh aparatury pro VF plasmové leptání

v anglickém jazyce:

Design of aparature for RF plasma etching

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V rámci bakalářské práce bude studentem navržena aparatura pro leptání vzorků ve vysokofrekvenčním (VF) plasmatickém výboji. Bude sestavena vhodná jednotka vyrovnávající impedanci VF plasmatu. Budou určeny základní fyzikální parametry vyhotoveného zařízení a bude provedena charakterizace vytvořeného VF plasmatického výboje. Dále budou testovány parametry procesu leptání (rychlost, drsnost leptaného substrátu,...).

Cíle bakalářské práce:

- 1) Provedení rešeršní studie na téma leptání a čištění grafenových povrchů užitím VF plasmatického výboje.
- 2) Návrh a realizace aparatury pro VF plasmatické leptání (čištění).
- 3) Měření základních fyzikálních parametrů aparatury pro VF plasmatické leptání (čištění).
- 4) Měření parametrů procesu leptání (rychlost, drsnost leptaného substrátu,...).

Abstrakt

Táto bakalárska práca sa zaoberá návrhom aparatury na vysokofrekvenčnú (VF) indukčne viazanú plazmu. V teoretickej časti je rešerne spracované čistenie grafénových povrchov plazmovým leptaním, ďalej sú popísané metódy generovania plazmového výboja a návrh VF elektrického obvodu. Praktická časť sa zaoberá samotnou konštrukciou aparatury a vyrovnávacej jednotky, optickou diagnostikou plazmového výboja a meraním parametrov leptania PMMA (rýchlosť leptania, drsnosť) použitím spektroskopickkej reflektometrie a mikroskopie atomárnych síl.

Summary

This bachelor's thesis deals with a design of an ICP (Inductively Coupled Plasma) apparatus. The theoretical part consists of a research of a plasmatic graphene surface cleaning. Next are described plasma generation methods and an RF circuit design. The experimental part deals with a construction of the ICP apparatus and the impedance matching box, an optical diagnostics of a plasma discharge and a measurement of PMMA etching parameters (etch rate, roughness) by a spectroscopic reflectometry and an atomic force microscopy.

Klíčové slová

indukčne budená plazma, čistenie grafénu, leptanie PMMA, suché leptanie, vyrovnávanie impedancií

Keywords

inductively coupled plasma, graphene cleaning, PMMA etching, dry etching, impedance matching

BÁRDY, S. *Návrh aparatury pro VF plasmové leptání*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 51 s. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Prehlasujem, že svoju bakalársku prácu som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce, s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované a uvedené v zozname literatúry.

Stanislav Bárty

Ďakujem Ing. Jindřichovi Machovi Ph.D. za vedenie mojej práce v laboratóriu, za vecné pripomienky k textu bakalárskej práce a za jeho inšpiratívne nápady, ktoré ma vedeli usmerniť.

Stanislav Bárdy

Obsah

1 Úvod	3
2 Plazmové zdroje	5
2.1 Charakteristika ionizovaného plynu	5
2.2 Optická diagnostika plazmového výboja	6
2.2.1 Optická emisná spektroskopia	7
2.3 Plazmové leptanie	7
2.4 Princípy generovania plazmy	8
2.5 RF reaktory	9
2.5.1 Indukčne viazaná plazma	10
2.6 Návrh RF elektrického obvodu	12
2.6.1 Vlastnosti elektrických súčiastok pri vysokých frekvenciách	12
2.6.2 Vyrovnávanie impedancií	15
2.6.3 Smithov diagram	15
3 Čistenie grafénových povrchov	19
3.1 Grafén a jeho vlastnosti	19
3.2 Metódy prípravy grafénu	20
3.2.1 Mechanická exfoliácia	20
3.2.2 Chemická depozícia z plynnej fázy	20
3.2.3 Syntéza na SiC	20
3.2.4 Molekulárna zväzková epitaxia (MBE - <i>Molecular beam epitaxy</i>)	21
3.2.5 Chemická syntéza	21
3.3 Vplyv PMMA rezistu na vlastnosti grafénu	21
3.4 Čistenie grafénových povrchov mokrým leptaním	21
3.5 Plazmové čistenie grafénových povrchov	23
3.6 Leptanie PMMA	24
3.6.1 Suché leptanie PMMA	25
4 Aparatúra na indukčne viazanú plazmu	27
4.1 Vyrovnávací jednotka	27
4.2 Čerpanie komory	29
4.3 Meranie tlaku	29
4.4 Napúšťanie plynu	30
4.5 Dodávanie RF výkonu	31
4.6 Budenie plazmy	32
4.6.1 Argónová plazma	33
4.6.2 Vzduchová plazma	34
4.6.3 Kyslíková plazma	36
5 Parametre leptania PMMA v O₂ plazme	39
5.1 Metódy merania	39
5.1.1 Hrúbka vrstvy	39
5.1.2 Drsnosť povrchu	39
5.2 Príprava vzoriek	40

OBSAH

5.3	Postup leptania	40
5.4	Leptanie na kraji cievky v závislosti na výkone	41
5.5	Leptanie na kraji cievky v závislosti na tlaku	42
5.6	Leptanie v strede cievky	43
6	Záver	45
7	Literatúra	47
8	Zoznam použitých skratiek	51

1. Úvod

Grafén pripravený depozíciou z plynnej fázy (CVD - *Chemical Vapour Deposition*) sa nachádza na kovovom substráte. Pre jeho použitie v mikro(nano)elektronike je potrebné ho preniesť na polovodičový substrát. Manipulácia samotnej monovrstvy grafénu je náročná, preto sa pri prenose používa nosná vrstva PMMA (polymetylmetakrylát), čo vytvorí dvojvrstvu grafén-PMMA. Po prenose sa buď PMMA odstráni alebo sa využije ako fotorezist pre litografické účely a odstráni sa až potom. PMMA sa štandardne odstraňuje mokrým leptaním v roztoku acetónu. Tento postup však zanecháva zvyšky PMMA na graféne. Inou možnosťou odstránenia PMMA je suché leptanie v plazme. Ďalšie využitie plazmy je odstraňovanie nežiadúcich častí grafénu pri príprave mikro(nano)elektronických zariadení. Na tieto účely sa používa vysokofrekvenčná (VF) plazma, lebo elektródy budiace plazmu sú umiestnené mimo leptací priestor a tak nedochádza k ich odprašovaniu a kontaminácii leptacej komory. Táto bakalárska práca sa zaoberá návrhom práve takej VF plazmovej aparatury.

Druhá kapitola sa venuje charakteristike plazmy, jej diagnostike a princípom jej generovania. Ďalej popisuje fungovanie a návrh VF elektrického obvodu budiaceho plazmu. Tretia kapitola sa zaoberá čistením grafénových povrchov mokrým aj suchým leptaním a leptaním PMMA fotorezistu. Štvrtá kapitola popisuje konštrukciu plazmovej aparatury a jej základné charakteristiky. V poslednej piatej kapitole sú uvedené parametre leptania PMMA.

2. Plazmové zdroje

2.1. Charakteristika ionizovaného plynu

Plazma je ionizovaný plyn, obsahujúci voľne a náhodne sa pohybujúce elektróny a ióny. Názov plazma pre ionizovaný plyn použil prvýkrát Irwing Langmuir v roku 1928. Plazma je elektricky neutrálna, lebo počet elektrónov a iónov, ktoré obsahuje je takmer rovnaký. Elektrické náboje sú kolektívne viazané vonkajším elektrickým poľom. Pri nízkych frekvenciách externého elektrického poľa sa plazma správa ako vodič a pri dostatočne vysokých frekvenciách má skôr dielektrické vlastnosti. Pri priemyselnom a laboratórnom využití je plazma zvyčajne málo ionizovaná a obsahuje neutrálné častice ako atómy, molekuly a voľné radikály.

Plazma sa dá rozdeliť podľa teploty na:

- *Plazmu v úplnej termodynamicknej rovnováhe*

V tomto type plazmy sú teploty všetkých častíc rovnaké. Táto plazma existuje iba vo hviezdach alebo počas krátkeho intervalu silnej explózie. Iný názov pre tento typ plazmy je horúca plazma.

- *Plazmu v lokálnej termodynamicknej rovnováhe*

Táto plazma tiež zdieľa pomenovanie horúca a v tomto prípade sú všetky teploty (teplota elektrónov, ťažkých častíc) okrem radiačnej teploty v úplnej termodynamicknej rovnováhe v každom malom objeme plazmy. Existencia tejto plazmy je podmienená dvomi podmienkami: ťažké častice (ióny, molekuly) sú veľmi energické s teplotou rádovo $10^6 - 10^8$ K a tlak plynu je atmosférický.

- *Plazmu v lokálnej termodynamicknej nerovnováhe*

V tomto type nie je dosiahnutá tepelná rovnováha elektrónov a ťažkých častíc. Elektróny dosahujú teplotu až $10^4 - 10^5$ K, zatiaľ čo ťažké častice môžu mať aj izbovú teplotu. Preto sa táto plazma nazýva tiež studená.

Priemyselná aplikácia studenej plazmy je využívaná práve pre jej tepelno-nerovnovážne vlastnosti, kvôli ktorým je plazma schopná sa udržať za relatívne nízkych teplôt. Aplikácia studenej plazmy je široká a zahŕňa procesy od výroby mikro(nano)elektroniky až po úpravu povrchov kovov (zvyšovanie tvrdosti, zmena adhézie). Celá táto bakalárska práca sa zaoberá aplikáciou výhradne studenej plazmy.

Plazma je charakterizovaná základnými parametrami:

- hustota neutrálnych častíc n_n ,
- hustota elektrónov a iónov, n_e a n_i .

V kvázineutrálnom stave plazmy sú hustoty elektrónov a iónov zvyčajne rovnaké, $n_i = n_e = n$ a n sa nazýva hustota plazmy

- Rozdelenie energie neutrálnych častíc, $f_n(E)$; iónov, $f_i(E)$; a elektrónov, $f_e(E)$.

2.2. OPTICKÁ DIAGNOSTIKA PLAZMOVÉHO VÝBOJA

Hustota plazmy je dôležitá veličina v aplikácii plazmy, predovšetkým v polovodičovom priemysle, pretože účinnosť procesu, na ktorý je plazma využitá a rýchlosť reakcií sú všeobecne závislé na hustote nabitých častíc. Elektróny sú najľahšie plazmové častice a preberajú najviac energie z externého elektromagnetického poľa budiaceho plazmu. Elektróny potom túto energiu predávajú prostredníctvom zrážok molekulám a atómom, ktoré disociujú a ionizujú. Účinnosť týchto procesov sa zvyšuje so zvyšovaním hustoty plazmy. Častice plazmy sú v neustálom pohybe, čo má za následok zrážky medzi nimi. Nastávajú dva typy zrážok. Zrážky medzi elektrónmi a ťažkými časticami (ióny a neutrálné častice), ktorých výsledkom nie je excitácia ťažkej častice. Pri týchto zrážkach sa zachováva kinetická energia a nazývajú sa pružné zrážky. Zrážky, pri ktorých dochádza k excitácii alebo ionizácii ťažkých častíc sa volajú nepružné zrážky.

Parameter definujúci hustotu nabitých častíc v plazme je stupeň ionizácie plazmy a určuje pomer ionizovaných a neionizovaných častíc:

$$\alpha = \frac{n_i}{n}. \quad (2.1)$$

Pre plazmu používanú pri depozíciách tenkých vrstiev a leptaní je stupeň ionizácie 10^{-6} [13].

Ďalší parameter charakterizujúci plazmu je teplota, čo je stredná translačná energia častíc systému. V aproximácii je plazma považovaná za termodynamický systém pozostávajúci z dvoch podsystemov, z ktorých jeden obsahuje len elektróny a druhý ťažké častice. Častice týchto systémov sa tepelne charakterizujú ich priemernými teplotami, teplotou elektrónov T_e a teplotou plynu T_p .

Ak je v plazme vytvorené elektrické pole, nabité častice budú reagovať tak, aby znížili účinok tohto poľa. Najrýchlejšie reagujú elektróny lebo sú najľahšie. Prebytok záporných alebo kladných častíc v plazme vytvorí elektrické pole a elektróny sa budú pohybovať tak, aby znížili účinok tohto poľa. Proces odozvy nabitých častíc na zníženie účinku lokálnych elektrických polí sa nazýva Debyeovo tienenie, ktoré dáva plazme jej kvázineutrálnu charakteristiku. V prípade privedenia napätia na dve plochy umiestnené v plazme budú tieto plochy priťahovať rovnaké množstvo opačne nabitých častíc. Zvýšená koncentrácia nabitých častíc blízko plôch bude tieniť elektrické pôsobenie nabitých plôch od hlavnej časti plazmy, ktorá tak zostane neutrálna. Elektrické pole bude mať nenulový gradient len v určitej blízkosti od nabitých plôch o dĺžke λ_D , nazývanej Debyeova dĺžka definovaná:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}}, \quad (2.2)$$

kde ϵ_0 je permitivita voľného priestoru, k je Boltzmannova konštanta a e je elementárny náboj. Debyeova dĺžka je u studených plaziem rádovo desiatky μm .

2.2. Optická diagnostika plazmového výboja

Optické diagnostické metódy sú *in-situ* merania poskytujúce informácie o koncentrácii jednotlivých častíc plazmy bez narušenia samotnej plazmy. Sú založené na analýze optického vyžarovania plazmy, ktoré je spôsobené najmä zachytením voľných elektrónov do rôznych excitovaných stavov atómov a iónov a urýchľovaním elektrónov počas kolízií s

ťažkými časticami. Optické spektrum plazmy sa môže skladať z čiarového spektra (atómové prechody), pásového spektra (molekulárne vibračné a rotačné prechody) a spojitého spektra (urýchľovanie elektrónov).

2.2.1. Optická emisná spektroskopia

Optická emisná spektroskopia (OES) je spektrálna analýza svetla vyžarovaného plazmou. Meraním vlnových dĺžok a intenzít spektrálnych čiar je možné identifikovať neutrálne častice a ióny prítomné v plazme. Najintenzívnejšie žiarenie zvyčajne vznikne prechodom z prvého excitovaného stavu s energiou E_2 do základného stavu s energiou E_1 . Vlnová dĺžka tohto žiarenia je

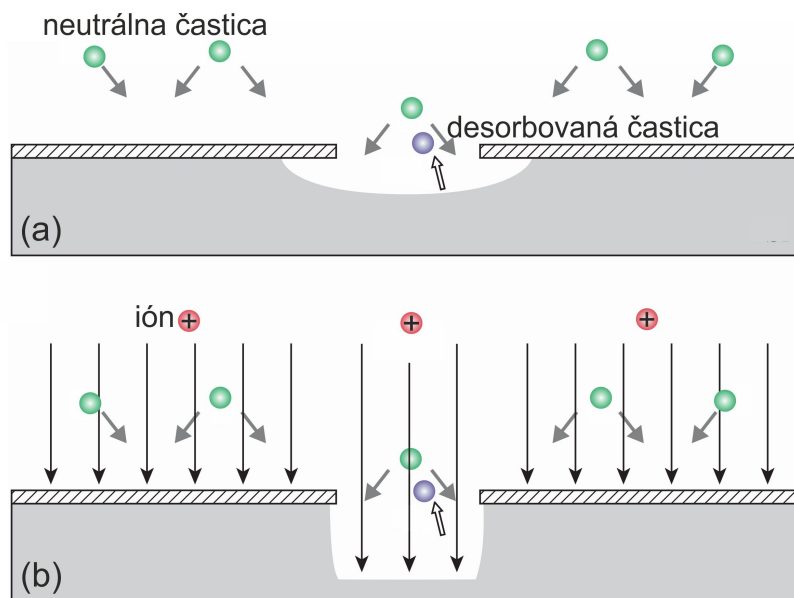
$$\lambda_{21} = \frac{hc}{E_2 - E_1}, \quad (2.3)$$

kde h je Planckova konštanta a c je rýchlosť svetla vo vákuu. Optický emisný spektroskop pozostáva z monochromátoru, ktorý rozkladá svetlo difrakčnou mriežkou a prepúšťa ďalej štrbinou len svetlo vybraných vlnových dĺžok. Toto svetlo dopadá do fotonásobiča, kde vzniká fotoprúd úmerný intenzite svetla alebo sa priamo počíta počet fotónov. Celé spektrum plazmy je získané rotáciou difrakčnej mriežky monochromátora. Štandardné spektroskopy merajú spektrum v rozmedzí 200 - 900 nm. Pre získanie kratších vlnových dĺžok ako 200 nm musí byť monochromátor vo vákuu, aby nedochádzalo k absorpcii tohto žiarenia. Pre dlhšie vlnové dĺžky ako 900 nm musí byť monochromátor umiestnený priamo do plazmy, pretože optické vlákno má nízku priepustnosť infračerveného žiarenia.

2.3. Plazmové leptanie

Princíp plazmového leptania spočíva v nanosení tenkej vrstvy fotorezistu na substrát s naneseným materiálom, ktorý má byť odleptaný. Vo fotoreziste je následne litograficky vytvorená žiadaná štruktúra: fotorezist je vystavený UV žiareniu alebo elektrónovému zväzku, čo spôsobí vysoký rozdiel v rozpustnosti ožiarenej a neožiarenej časti. Ožiarená časť fotorezistu je odstránená mokrým leptaním. Vzorka s vytvorenou štruktúrou je potom vystavená plazme. Zrážky elektrónov s ostatnými časticami plazmy vytvárajú zlúčeniny nazývané radikály, ktoré chemicky reagujú s materiálom na substráte a vytvárajú na jeho povrchu nové molekuly. Tieto molekuly môžu byť v plynnej fáze a preto desorbujú z povrchu. Leptanie pokračuje až kým nie je po vrstvách odstránený celý leptaný materiál. Leptanie prebieha od povrchu materiálu smerom dovnútra rovnomerne všetkými smermi. Takéto leptanie sa nazýva izotropické, keďže leptajúce častice dopadajú na vzorku z rôznych smerov. Izotropické leptanie je zobrazené na obr. 2.1 (a). Energické ióny dopadajúce na povrch vzorky zvyšujú efektivitu leptania v porovnaní s neutrálnymi časticami a toto je využité aj v niektorých plazmových reaktoroch. Substrát sa privedie na nižší potenciál než majú ióny vzniknuté v objeme plazmy a tie sú tak urýchľované smerom kolmým k substrátu. Týmto spôsobom je možné získať smerové leptanie. Preto sa leptanie v prítomnosti urýchľovaných iónov nazýva anizotropické leptanie. Schéma anizotropického leptania je zobrazená na obr. 2.1 (b). Cieľené použitie energických iónov na zlepšenie leptacích reakcií je známe ako leptanie reaktívnymi iónmi (RIE - *Reactive Ion Etching*).

2.4. PRINCÍPY GENEROVANIA PLAZMY



Obr. 2.1: Schematické znázornenie smerovosti leptania. (a) Izotropické leptanie. (b) Anizotropické leptanie.

2.4. Princípy generovania plazmy

Plazma je v pozemských podmienkach vytváraná použitím elektromagnetického poľa. K tomuto účelu sú používané zdroje jednosmerného (DC plazma) alebo striedavého vysokofrekvenčného (VF) napätia. Generátor vysokofrekvenčného napätia vytvára plazmu použitím rádiového (RF) alebo mikrovlnného (MW) poľa dodávaného do plynu. Vhodná voľba metódy budenia plazmy a typu aparatury na vytvorenie plazmy závisí na požiadavkách flexibility (ovládanie toku plazmy, rýchlosť nastavenia požadovaného módu), stálosti procesu (konštantné parametre plazmy v určitej dobe), ceny a rýchlosti procesov (čistenie, leptanie, depozícia).

Výbojová trubica je zariadenie s nízkym tlakom ($1 - 1500$ Pa) naplnené plynom, vnútri ktorého sú na koncoch elektródy. V každom plyne je malé množstvo voľných elektrónov.¹ Privedenie napätia na elektródy spôsobí, že tieto elektróny sú urýchľované elektrickým poľom medzi elektródami a získavajú tak kinetickú energiu. Pružnými zrážkami strácajú elektróny len nepatrný zlomok energie, rádovo len 10^{-3} %. Keď elektrón získa z poľa dostatočnú energiu, tak je schopný prostredníctvom nepružnej zrážky excitovať a ionizovať atómy a molekuly. Ďalšie elektróny, uvoľnené behom ionizácie sa vzápätí zapájajú do vyššie popísaných procesov.

Na udržanie DC výboja je potrebné, aby boli vodivé elektródy umiestnené vnútri reakčnej komory a v priamom kontakte s plazmou. Ak má byť plazma použitá pri spracovaní polovodičov alebo leptaní, tak je nežiadúci odprašovaný materiál z elektród.² Odprašovaniu sa dá zabrániť umiestneniu elektród mimo reakčnú komoru. V tomto prípade však privedenie napätia na elektródy spôsobí akumulovanie opačného náboja z plynu na di-

¹Voľné elektróny sa v plyne nachádzajú kvôli prirodzenej rádioaktivite, kozmickému žiareniu, fotoionizácii a emisii z elektród vplyvom elektrického poľa

²V DC plazme je odprašovaný bombardovaním elektródy iónmi.

elektrickej trubici v blízkosti elektród. Týmto mechanizmom je elektrické pole od elektród v trubici tienené a plazmatický výboj trvá len okamžik alebo vôbec nevznikne. Alternatívou je použitie striedavého elektrického poľa, kedy sa každá elektróda periodicky mení z katódy na anódu a naopak. Keď je frekvencia elektrického poľa vyššia ako kritická frekvencia nosičov náboja f_c definovaná ako

$$f_c = \frac{\langle v \rangle_d}{2L}, \quad (2.4)$$

kde $\langle v \rangle_d$ je priemerná driftová rýchlosť nosičov náboja a L je vzdialenosť medzi elektródami, potom čas potrebný k presunu nosičov náboja medzi elektródami je vyšší než polperióda elektrického poľa. Nosiče blízko jednej z elektród nemôžu dosiahnuť druhú elektródu pri zmene polarít napätia. Kritická frekvencia elektrónov je vďaka ich hmotnosti mnohonásobne vyššia ako kritická frekvencia iónov. Keď je frekvencia striedavého elektrického poľa vyššia ako kritická frekvencia elektrónov, tak nosiče náboja oscilujú v priestore reakčnej komory, čoho dôsledkom je udržiavanie zapálenej plazmy. Frekvencie často používané vo vysokofrekvenčných výbojoch sú v rozsahu rádiových frekvencií, dávajúc im tak názov rádiokvénčné výboje. Frekvencia pružných zrážok v plyne vo výbojke je zvyčajne medzi $10^9 - 10^{11}$ zrážkami za sekundu [13]. Frekvencia zrážok je tak oveľa vyššia ako rádiové frekvencie a to aj pre štandardizované $13,56 \text{ MHz}^3$ výboje a elektróny tak podstúpia mnoho zrážok počas každej zmeny cyklu poľa. Voľné elektróny sú z plazmy odstránené difúziou do stien reakčnej komory a nové sú vytvorené ionizáciou ťažkých častíc plazmy. Ióny sú vytvárané hlavne nepružnými zrážkami elektrónov s neutrálnymi atómami a molekulami plynu, kedy tieto ionizujú.

Výhody RF plazmy oproti DC plazme sú:

- RF plazma môže byť prevádzkovaná s internými aj externými elektródami, DC plazma len použitím interných elektród, z ktorých sa odprašuje materiál a kontaminuje sa reakčná komora.
- RF plazma má vyššiu efektivitu ionizácie v porovnaní s DC plazmou, pretože kým elektrón z RF reaktora difunduje prejde väčšiu vzdialenosť než v DC plazme.
- RF plazma môže byť udržiavaná pri nižších tlakoch než DC plazma, čo je priamy dôsledok predchádzajúceho bodu.

2.5. RF reaktory

RF zdroje obyčajne pracujú na frekvencii $13,56 \text{ MHz}$ (niektoré na vyšších harmonických frekvenciách $27,12 \text{ MHz}$ a $40,68 \text{ MHz}$) a majú vnútornú impedanciu $Z_S = 50 \Omega$. Impedancia plazmového výboja je rôzna a závisí na parametroch výboja. Z teórie elektrických obvodov vyplýva, že maximálny prenos výkonu zo zdroja do záťaže (spotrebiča) nastáva, keď sa rovná vnútorný odpor zdroja odporu záťaže pre DC obvod. Toto sa dá ukázať deriváciou výkonu, ktorý záťaž odoberá. V prípade VF a špeciálne RF obvodu sa musí rovnať impedancia zdroja komplexne združenej impedancii záťaže (v plazmovom

³Zdroje elektrického výkonu pre priemysel a medicínske aplikácie v oblasti RF pracujú na špecifických frekvenciách schválených medzinárodnými dohodami. Zvyšok RF spektra je vyhradený pre telekomunikáciu.

2.5. RF REAKTORY

zdroji je to budiaca cievka alebo kondenzátor). Ladenie impedancií zabezpečuje zariadenie, ktoré sa volá vyrovnávací jednotka a zapája sa medzi zdroj a elektródu, ktorá vytvára plazmu.

Pri použití RF zdroja je možné umiestniť elektródy mimo pracovný priestor plazmy, pretože elektrická väzba medzi elektródami a plazmou nastáva napriek prítomnosti dielektrika medzi nimi. Týmto dielektrikom, v ktorom sa nachádza plazma je zvyčajne kremenné sklo. Existujú dve základné geometrie usporiadania budenia plazmy:

- **Kapacitná**

RF výkon je dodávaný do plazmy prostredníctvom dvoch separovaných elektród priložených k reakčnej komore, v ktorej je nízke vákuum ($10^{-1} - 10^2$ Pa). Medzi elektródami, tvoriacimi kondenzátor a RF zdroj je umiestnená vyrovnávací jednotka. Táto geometria vytvára kapacitne viazanú plazmu (CCP - *Capatively Coupled Plasma*) s hustotou častíc typicky $n = 10^{15} - 10^{16} \text{ m}^{-3}$ [9].

- **Indukčná**

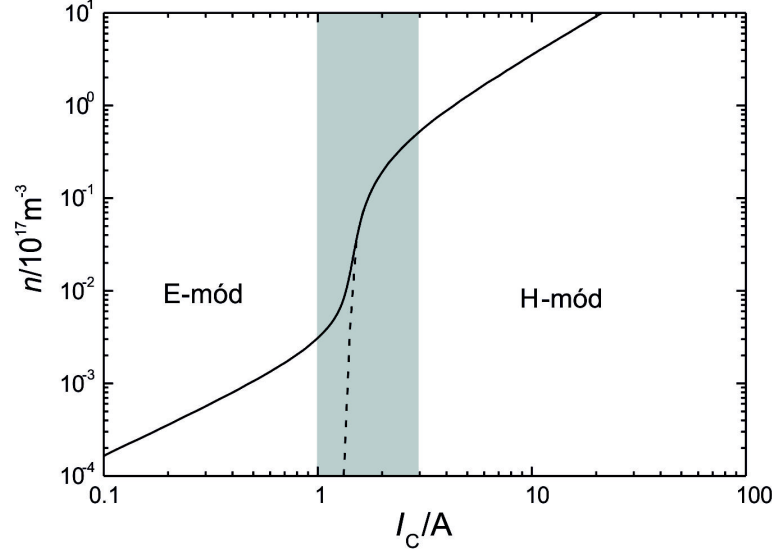
Cievka navinutá na trubicový reaktor je pripojená k RF zdroju cez vyrovnávací jednotku. Cievkou preteká RF prúd, ktorý indukuje RF prúdy v plazme. Hustota plazmy je $n = 10^{16} - 10^{18} \text{ m}^{-3}$ [9]. Takéto zostavenie obvodu vytvára indukčne viazanú plazmu (ICP).

Indukčne, resp. kapacitne budené plazmy nie sú striktne indukčné, resp. kapacitné. V indukčnom zapojení sa prejavujú kapacitné vlastnosti cievky (parazitná kapacitancia medzi závitmi cievky) a kapacitancia vzniká aj medzi cievkou a uzemnenými časťami aparatury. CCP a ICP sú zvyčajne asociované s dvoma režimami alebo módmi plazmy. Elektrostatický mód (E-mód) označuje kapacitnú väzbu a elektromagnetický mód (H-mód) označuje indukčnú väzbu medzi elektródou a plazmou. Indukčné reaktory pri budení plazmy začínajú v E-móde a podstupujú E-H prechod, keď sa výkon dodávaný do cievky zvyšuje a hustota plazmy tak dosiahne kritickú hodnotu. Hustota plazmy závislá na prúde v cievke a s tým asociovaný mód plazmy je znázornená na obr. 2.2. CCP reaktory môžu tiež podstúpiť E-H prechod pri dostatočne vysokých frekvenciách, kedy sa indukuje magnetické pole rovnobežne s elektródami.

Typov plazmových reaktorov je viacero s rôznymi usporiadaniami a pre rôzne aplikácie. Vyššie popísané trubicové reaktory majú v porovnaní s komerčnými zariadeniami relatívne jednoduchú konštrukciu a dajú sa postaviť za nižšiu cenu. Používajú sa najmä v laboratóriách na odstraňovanie fotorezistu, leptanie mikro(nano)elektroniky a depozičné procesy.

2.5.1. Indukčne viazaná plazma

Indukčné výbojové trubice sú známe od konca 19. storočia a ich princíp spočíva v indukovaní elektrických prúdov v plazme cievkou, ktorou prechádza striedavý prúd. Rýchlo sa meniace magnetické pole späté s cievkou vytvára elektromagnetické pole v plazme a pôsobí v H-móde. Cievka sa k plazme tiež viaže elektrostaticky, čo znamená, že elektrický výboj môže operovať aj v E-móde a preto výboj môže prechádzať z E do H-módu a naopak. Hustotu plazmy určuje výkon dodávaný do ICP z RF zdroja. Pri dodávaní nízkeho výkonu dominuje elektrostatická väzba medzi cievkou, uzemnenou časťou aparatury



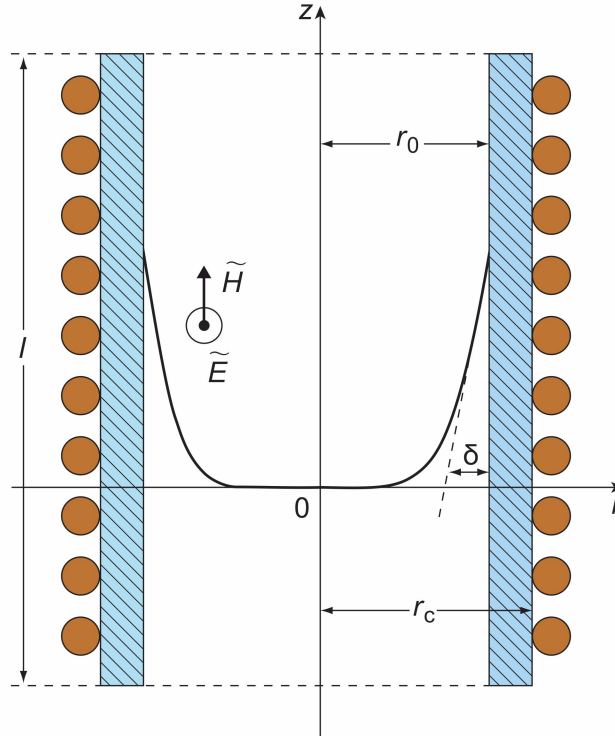
Obr. 2.2: Závislosť hustoty plazmy n na veľkosti prúdu v cievke I_C . Pri malých prúdoch nastáva plazmový E-mód. So zvyšujúcim sa prúdom prechádza do hybridizovaného E-H módu (šedá časť grafu), ktorý sa s ďalším zvyšovaním prúdu dostane do H-módu. Prerušovaná čiara znázorňuje ako by vyzerala závislosť pri absencii kapacitancií medzi cievkou a zvyškom aparatury. Prevzaté z [9].

a plazmou a reaktor pracuje v E-móde. Indukčné výboje sa dajú chápať aj ako analógia transformátoru, kedy RF prúdová slučka v plazme sa správa ako sekundárne vinutie transformátoru. Primárne vinutie je cievka.

Plazma v ICP reaktore je reprezentovaná komplexnou permitivitou ϵ_p a je generovaná v dielektrickej trubici s vnútorným polomerom r_0 , vonkajším polomerom r_c a dĺžkou $l \gg r_0$. Na trubici je rovnomerne navinutá cievka s N závitmi ako je zobrazené na obr. 2.3.

Hĺbka vniku δ je vzdialenosť v prostredí, v ktorom klesne veľkosť elektromagnetického poľa na $\frac{1}{e}$ z veľkosti poľa na hranici tohto prostredia. Pri nízkej hustote elektrónov je hĺbka vniku v plazme $\delta \ll r_0$ a zložka intenzity magnetického poľa H_z je takmer konštantná cez celý polomer trubice. Azimutálna zložka intenzity elektrického poľa E_θ klesá lineárne smerom k osi trubice. Priebeh elektromagnetických polí v plazme o nízkej hustote je podobný priebehu polí vo voľnom priestore. Pri vysokej hustote plazmy obe polia klesajú exponenciálne v plazme v jej hĺbke vniku. Výkon disipovaný v plazme stúpa lineárne s hustotou plazmy n pri nízkej hustote plazmy. Potom prechádza maximom a následne klesá s $\sqrt{n}$ pri vysokej hustote plazmy. ICP reaktory sú navrhované, aby pracovali v indukčnom H-móde pri vysokej elektrónovej (plazmovej) hustote, ale môžu pracovať aj v E-móde, keď je do cievky dodávaný nízky výkon, čo spôsobuje nízku elektrónovú hustotu. V indukčnom reaktore je žiadúce, aby bola minimalizovaná kapacitná väzba, kvôli nestabilitám v E-H prechode a aby nebola odprašovaná dielektrická trubica iónmi, ktoré zrýchľujú smerom k nej. Redukcia kapacitnej väzby tiež zníži RF fluktuácie potenciálu plazmy, ktoré komplikujú elektrickú diagnostiku výboja. Na druhej strane, neprítomnosť kapacitnej väzby značne sťažuje zapálenie plazmy.

2.6. NÁVRH RF ELEKTRICKÉHO OBVODU



Obr. 2.3: Schéma indukčného výboja. Plazma je umiestnená vnútri dielektrickej trubice s vnútorným polomerom r_0 , vonkajším polomerom r_c a dĺžkou $l \gg r_0$. Indukované elektrické pole $\tilde{E}$ je azimutálne a indukované magnetické pole $\tilde{H}$ je axiálne. Pri vysokej hustote elektrónov obe polia začínajú rapídne zanikať po dosiahnutí skinovej hĺbky δ . Prevzaté z [9].

2.6. Návrh RF elektrického obvodu

Pri navrhovaní RF elektrického obvodu je potrebné sa vysporiadať s hlavným problémom - aby výkon dodávaný do bol záťaže maximálny a odrazený výkon minimálny.

2.6.1. Vlastnosti elektrických súčiastok pri vysokých frekvenciách

Pasívne elektrické súčiastky majú v RF obvode celkom odlišné vlastnosti ako keď sú použité v DC obvode. U vodičov sa pri vysokých frekvenciách prejavuje skinový jav, ktorý spôsobuje šírenie prúdu po povrchu vodiča, čím sa znižuje jeho účinný prierez a zvyšuje odpor. Vodiče v RF vedení sú obvykle koaxiálne káble. Medzi vodičom a tienením kábla vzniká kapacitancia a priamo vo vodiči vzniká vďaka vysokej frekvencii prúdu indukancia. Charakteristická impedancia koaxiálneho kábla je

$$Z_0 = \sqrt{\frac{R + i\omega L}{G + i\omega C}}, \quad (2.5)$$

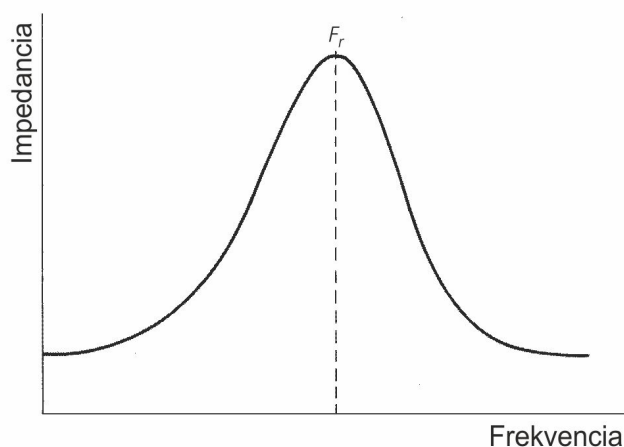
kde R je odpor vodiča, G vodivosť tienenia, L je indukčnosť, C je kapacita medzi vodičom a tienením a ω je uhlová frekvencia napätia. Všetky veličiny sú charakteristiky daného kábla a sú vzťahované na jednotku dĺžky. U rezistoru v RF obvode dochádza k poklesu potenciálu na každej jeho slučke⁴, ktorou prechádza prúd. Toto sa prejavuje ako parazitná

⁴Platí pri type rezistoru zo zvinutého odporového drôtu.

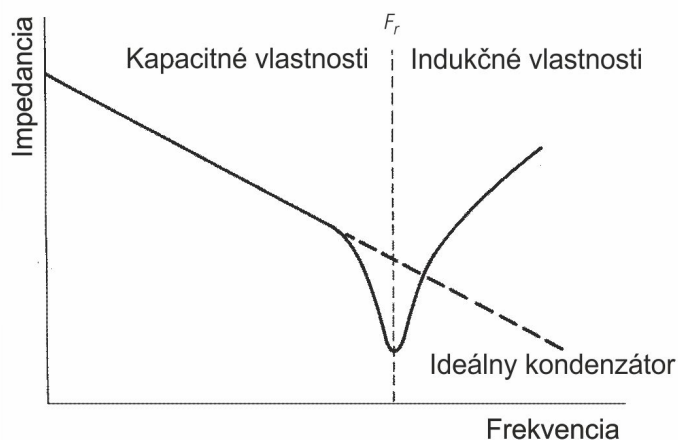
kapacitancia medzi slučkami drôtu. Drôt je navinutý v tvare cievky, takže dochádza aj k parazitnej indukčtii. Tieto dve reaktancie sú paralelné a pri dosiahnutí rezonančnej frekvencie F_r je impedancia rezistoru najvyššia, viď obr. 2.4.

Pri vysokých frekvenciách u kondenzátoru prevláda indukčný charakter. Parazitná indukcia je v sérii s kapacitanciou kondenzátoru. Pri dosiahnutí rezonančnej frekvencie F_r sa kapacitná a indukčná reaktancia vyrušia a impedancia je najnižšia, viď obr. 2.5.

Podobne ako u rezistoru s navinutým odporovým drôtom, tak aj na slučkách cievky dochádza k parazitnej kapacitancii. Táto je paralelná s vlastnou indukčtenciou a pri rezonančnej frekvencii F_r je impedancia cievky najvyššia. Pri ďalšom zvyšovaní frekvencie prevláda kapacitný charakter cievky, viď obr. 2.6.



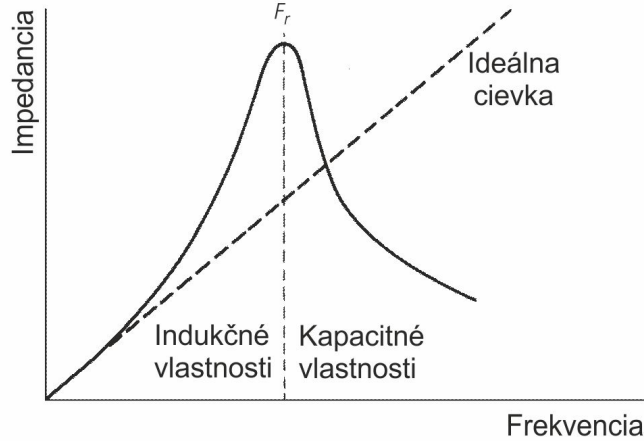
Obr. 2.4: Absolútna hodnota impedancie rezistoru (typ s navinutým odporovým drôtom) v závislosti na frekvencii s vyznačenou rezonančnou frekvenciou súčiastky F_r . Prevzaté z [8].



Obr. 2.5: Absolútna hodnota impedancie reálneho kondenzátoru v závislosti na frekvencii s vyznačenou rezonančnou frekvenciou súčiastky F_r . Prerušovanou čiarou je vyznačená charakteristická impedancia ideálnej súčiastky. Prevzaté z [8].

Z vlnovej teórie plynie, že zvyšujúca frekvencia znamená znižovanie vlnovej dĺžky. Pre RF elektrické obvody z toho vyplýva, že napätie a prúd nie sú konštantné v rámci

2.6. NÁVRH RF ELEKTRICKÉHO OBVODU



Obr. 2.6: Absolútna hodnota impedancie reálnej cievky v závislosti na frekvencii s vyznačenou rezonančnou frekvenciou súčiastky F_r . Prerušovanou čiarou je vyznačená charakteristická impedancia ideálnej súčiastky. Prevzaté z [8].

obvodu, ale šíria sa ním ako postupné vlny a preto pre ne platia Kirchhoffove zákony iba obmedzene⁵ a musí byť zvolený iný postup na analýzu obvodu.

Ak nie sú impedancie zdroja a záťaže vyrovnané (tzn. ak nie sú komplexne združené), tak dochádza k odrazu elektrických vln od záťaže (analógia odrazu elektromagnetickej vlny od prostredia s odlišným indexom lomu). Superpozícia vlny vychádzajúcej zo zdroja a odrazenej vlny vytvára stojaté vlnenie v obvode. Koefficient odrazu Γ určuje pomer amplitúdy odrazenej vlny ku prichádzajúcej vlne a je definovaný

$$\Gamma = \frac{Z_L - Z_S}{Z_L + Z_S}, \quad (2.6)$$

kde Z_S je impedancia zdroja napätia (S - *Source*) a Z_L impedancia spotrebiča (L - *Load*). Koefficient odrazu má obor hodnôt $(-1, 1)$. $\Gamma = -1$ v prípade skratovaného obvodu, $\Gamma = 1$ v prípade otvoreného obvodu a $\Gamma = 0$ v prípade vyrovnaných impedancií zdroja a záťaže. Odrazivosť vln je nežiadúca z dvoch dôvodov: znižuje sa výkon dodávaný do záťaže, čo je neefektívne a za druhé, hrozí poškodenie zdroja napätia, keď sa v ňom nachádza maximum stojatej vlny.

Pomer napätia stojatej vlny $VSWR$ (*Voltage Standing Wave Ratio*) je veličina, ktorá určuje stupeň interferencie prichádzajúcej a odrazenej vlny napätia. Je definovaná

$$VSWR = \frac{U_{MAX}}{U_{MIN}}, \quad (2.7)$$

kde U_{MAX} je maximum stojatej vlny napätia a U_{MIN} je uzlová hodnota tejto vlny. V obvode, ktorý má vyrovnané impedancie je $VSWR = 1$ (deštruktívna interferencia) a v skratovanom alebo otvorenom obvode je $VSWR \rightarrow \infty$ (konštruktívna interferencia). S veličinou $VSWR$ pracujú aj zdroje napätia. Pri vysokej hodnote $VSWR$ sa zdroje kvôli svojej vlastnej ochrane pred vysokým napätím odpoja z obvodu.

⁵Rozumne sa Kirchhoffove zákony dajú použiť, iba keď je vlnová dĺžka oveľa väčšia ako rozmer obvodu.

2.6.2. Vyrovnanie impedancií

Impedancia budiacej cievky Z_L (záťaže) v elektrickom obvode budiacom plazmu sa všeobecne nerovná impedancii RF zdroja Z_S . Pre maximálny prenos výkonu do cievky a minimalizáciu odrazeného výkonu je preto potrebné impedanciu cievky vyrovnať. Toto sa dá dosiahnuť vložením ďalšieho člena medzi zdroj a cievku, ktorý sa volá vyrovnávacia jednotka. Vyrovnávacia jednotka pozostáva z takého usporiadania reaktívnych komponentov, aby impedancia vyrovnávacej jednotky dorovнала impedanciu cievky vzhľadom ku zdroju. Impedancia cievky nie je konštantná, pretože jej jadro (plazma), nemá konštantnú permeabilitu. Preto je nutné, aby boli reaktívne komponenty v jednotke laditeľné. Existujú tri typy zapojenia reaktívnych komponentov vo vyrovnávacej jednotke, a to L - systém, π - systém a T - systém. Systémy dostali svoje meno podľa orientácie komponentov v zapojení. Ďalej sa budeme zaoberať L - systémom, ktorý je z nich najrozšírenejší a pozostáva z dvoch reaktívnych komponentov (cievok alebo kondenzátorov).

2.6.3. Smithov diagram

Smithov diagram je grafický nástroj vyvinutý v 30-tych rokoch minulého storočia Philipom Smithom v Bellových laboratóriách. Smith hľadal jednoduchšiu metódu riešenia jednotvárných a opakujúcich sa rovníc pri navrhovaní vysokofrekvenčných obvodov.

Matematická konštrukcia Smithovho diagramu je nasledovná: reflexný koeficient z rovnice (2.6) normujeme a dostaneme

$$\Gamma_0 = \frac{Z_0 - 1}{Z_0 + 1}, \quad (2.8)$$

kde Z_0 je komplexná impedancia v tvare

$$Z_0 = R + iX. \quad (2.9)$$

Vyjadrenie Γ_0 v kartézskych súradniciach je

$$\Gamma_0 = p + iq. \quad (2.10)$$

Dosadením tohto vyjadrenia do (2.8) a riešením pre reálnu a imaginárnu časť $p + iq$ dostaneme

$$p = \frac{R^2 - 1 + X^2}{(R + 1)^2 + X^2} \quad (2.11)$$

a

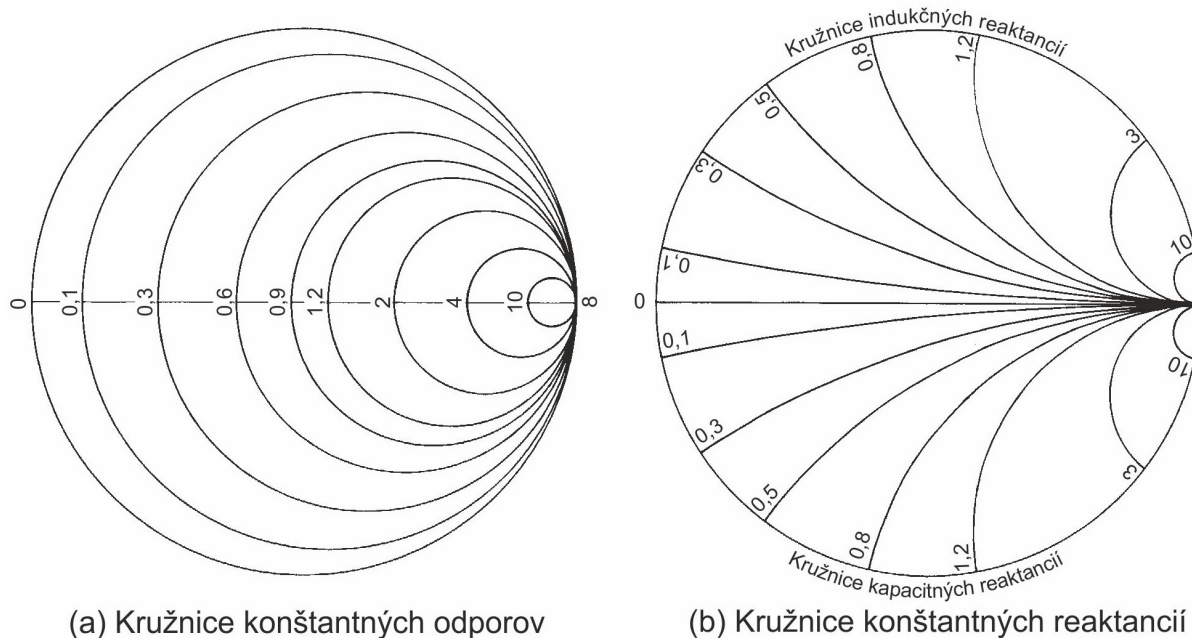
$$q = \frac{2X}{(R + 1)^2 + X^2}. \quad (2.12)$$

Riešením (2.11) pre X a následným dosadením do (2.12) dostaneme

$$\left(p - \frac{R}{R + 1}\right)^2 + q^2 = \left(\frac{1}{R + 1}\right)^2, \quad (2.13)$$

čo je množina všeobecných rovníc kružnice so stredmi v $[\frac{R}{R+1}; 0]$ a polomermi $\frac{1}{R+1}$. Toto sú rovnice kružníc konštantného odporu ako je znázornené na obr. 2.7 (a). Podobne, elimináciou R z rovníc (2.11) a (2.12) dostaneme

2.6. NÁVRH RF ELEKTRICKÉHO OBVODU



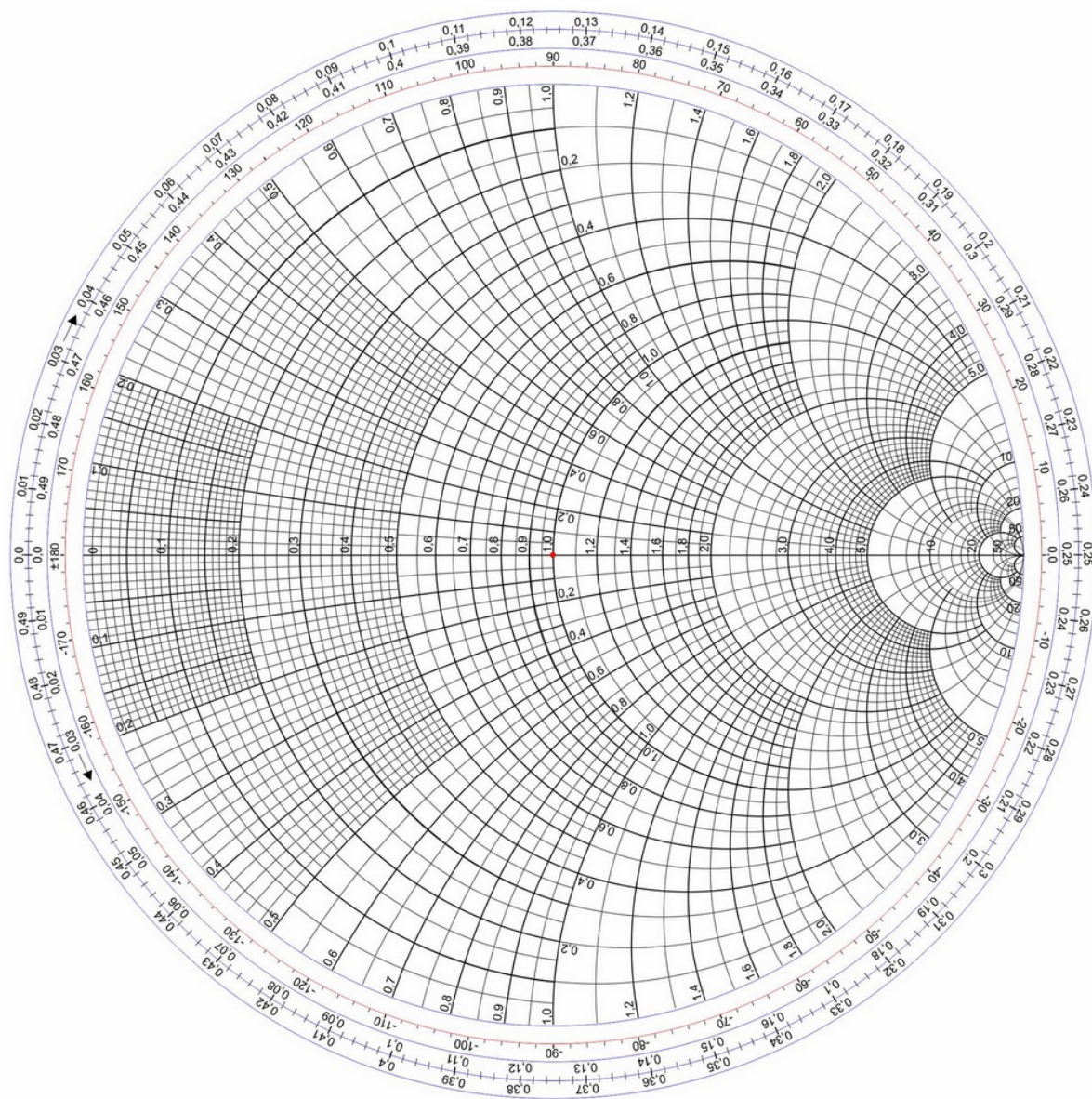
Obr. 2.7: Konštrukcia Smithovho diagramu. Kružnice ležia v komplexnej rovine $p+iq$ s počiatkom v strede diagramu. (a) Zobrazenie kružníc konštantných odporov. (b) Zobrazenie kružníc konštantných reaktancií. Prevzaté z [8].

$$(p-1)^2 + \left(q - \frac{1}{X}\right)^2 = \left(\frac{1}{X}\right)^2, \quad (2.14)$$

čo je množina všeobecných rovníc kružnice so stredmi v $[1; \frac{1}{X}]$ a polomermi $\frac{1}{X}$. Táto množina kružníc predstavuje kružnice konštantných reaktancií v komplexnej $p+iq$ rovine ako je znázornené na obr. 2.7 (b).

Pohľadom na rovnice (2.8), (2.9) a (2.10) sa dá zistiť, že Smithov diagram taktiež reprezentuje komplexnú rovinu normovaného koeficientu odrazu Γ_0 . Veľkosť koeficientu odrazu predstavuje vzdialenosť určitého bodu v diagrame od počiatku. V počiatku je $|\Gamma_0| = 0$ a na hranici diagramu je $|\Gamma_0| = 1$. Úplný Smithov diagram je znázornený na obr. 2.8.

Postup vyrovnania impedancií je nasledovný: najprv sa do diagramu vynesie impedancia záťaže a potom sa posúvame po kružniciach znázorňujúcich odpory a reaktancie presne definovaným spôsobom až kým nedôjdeme do stredu diagramu, ktorý predstavuje normovanú impedanciu zdroja.



Obr. 2.8: Kompletný Smithov diagram. Prevzaté z [4].

2.6. *NÁVRH RF ELEKTRICKÉHO OBVODU*

3. Čistenie grafénových povrchov

3.1. Grafén a jeho vlastnosti

Grafén je dvojdimenzionálna kryštalická alotropia uhlíka. Atómy uhlíka tvoria hexagonálnu mriežku (obr. 3.1 (a)), ktorá je definovaná vektormi

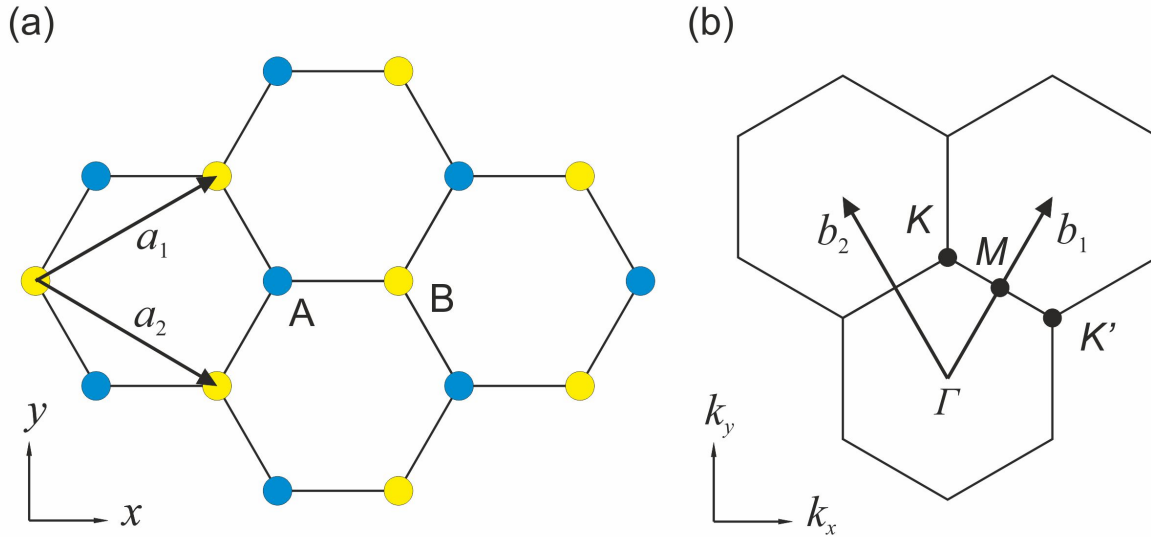
$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad (3.1)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (3.2)$$

kde $a = 1,42 \text{ \AA}$ je vzdialenosť dvoch najbližších atómov uhlíka v mriežke. Pre recipročnú mriežku (obr. 3.1 (b)) platí

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n}}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad (3.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a}(-1, \sqrt{3}) \quad (3.4)$$



Obr. 3.1: (a) Mriežka grafénu zobrazená v reálnom priestore. Atómy uhlíka označené A a B tvoria elementárnu bunku. (b) Schéma prvej Brillouinovej zóny reciprokej mriežky grafénu.

Mriežka môže byť tiež popísaná dvomi nezávislými trojuholníkovými mriežkami obsahujúcimi atómy A a B. Energiové pásy týchto mriežok sa pretínajú v tzv. Diracových bodoch (K a K'), ktoré ležia na okraji Brillouinovej zóny.

Atóm uhlíka má štyri valenčné elektróny. V rovine mriežky grafénu sú dva p a jeden s elektrón, ktoré sa podieľajú na silných kovalentných sp^2 väzbách. Kovalentné väzby viažu atóm k trom okolným uhlíkovým atómom a zodpovedajú za výnimočné mechanické vlastnosti grafénu. Štvrtý p elektrón, ktorý je orientovaný kolmo k rovine mriežky hybridizuje a vytvára π valenčný alebo vodivostný pás. Tento pás zodpovedá za jedinečné elektrické a

3.2. METÓDY PRÍPRAVY GRAFÉNU

termálne vlastnosti tohto materiálu. Grafén je polovodič, ktorého zakázaný pás má nulovú veľkosť. Nosiče náboja sa správajú ako Diracove fermióny (relativistické častice s nulovou hmotnosťou). Pásová štruktúra grafénu vykazuje dva charakteristické pásy - vodivostný a valenčný, ktoré sa dotýkajú v Diracových bodoch z reciprokeho priestoru. V týchto bodoch vodivostný a valenčný pás degeneruje, čoho dôsledkom je neprítomný zakázaný pás energií. Veľkosť zakázaného pásu sa však dá ovplyvniť elektrickým poľom alebo dopovaním povrchu grafénu. Grafén vykazuje vysokú mobilitu nosičov náboja až $2,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [24], čo ho predurčuje na použitie v mikroelektronike. Absorpcia A grafénu v širokom svetelnom spektre môže byť určená hodnotou konštanty jemnej štruktúry α [25]

$$A = \pi\alpha = 2,3\%, \quad (3.5)$$

čo je relatívne nízka hodnota absorpcie a ďalšia z výhod grafénu.

3.2. Metódy prípravy grafénu

Existuje niekoľko spôsobov prípravy grafénu. Niektoré poskytujú vysoko kvalitný grafén, iné lacnejšiu výrobu. Doteraz sa hľadá najvhodnejšia metóda, ktorá by sa mohla uplatniť v praxi. Tu sú stručne zhrnuté najpopulárnejšie metódy súčasnosti.

3.2.1. Mechanická exfoliácia

Grafit tvorí množstvo grafénových vrstiev, ktoré medzi sebou držia relatívne slabou (voči kovalentným väzbám v graféne) van der Waalsovou silou. Preto sa grafit ľahko otiera a táto vlastnosť je využitá aj na izolovanie jednotlivých grafénových vrstiev. Exfoliácia sa robí obyčajnou lepiacou páskou, ktorá sa nalepí na grafit. Sila potrebná na exfoliáciu grafénu je len 300 nN na $1 \mu\text{m}^2$ [36]. Na niektorých miestach pásy je potom možné nájsť jednu až viac vrstiev grafénu. Táto metóda bola objavená tímom vedcov, ktorí prvýkrát izolovali a detekovali grafén [26]. Výhodou tejto metódy je vysoká kvalita grafénovej vrstvy, nevýhodou je neefektívna výroba a náhodný výskyt vrstiev na lepiacej páske. Preto je vhodná pre štúdium grafénu nie však priemyselnú výrobu.

3.2.2. Chemická depozícia z plynnej fázy

Grafén pripravený metódou CVD vzniká pri chemických reakciách plynov pri určitých parametroch - tlak, teplota a tok plynov. Pri tejto metóde dochádza k pyrolytickému rozkladu prekursorových plynov (napr. metánu) a usadzovaniu uhlíkových atómov na povrch kovového substrátu, ktorý zároveň slúži ako katalyzátor na zníženie aktivačnej energie rozkladu plynu. Výhodou CVD metódy je možnosť vyrobiť veľké plochy grafénu. Vlastnosti grafénových vrstiev pripravených touto metódou sú zatiaľ horšie ako u mechanicky exfoliovaného grafénu [6]. Táto metóda sa javí perspektívna pre priemyselné použitie.

3.2.3. Syntéza na SiC

Grafén je možné vytvoriť aj na povrchu SiC, jeho žíhaním pri teplotách nad 1000°C , kedy atómy Si z povrchu sublimujú. Takto je možné vytvoriť súvislé grafénové vrstvy veľké niekoľko stoviek μm^2 [33]. Nevýhoda metódy spočíva vo vysokej cene SiC substrátov a výhodou je tvorenie grafénovej vrstvy priamo na substráte.

3.2.4. Molekulárna zväzková epitaxia (MBE - *Molecular beam epitaxy*)

Pri tejto metóde tvorby grafénových vrstiev sú atómy uhlíka deponované z grafitového vlákna, ktoré je v UHV rozžeravené na sublimačnú teplotu elektrickým prúdom. Rast nastáva na SiC substráte. Touto metódou sú získané vysoko kvalitné a homogénne grafénové vrstvy.

3.2.5. Chemická syntéza

V tejto metóde je oxid grafitu (GO) syntetizovaný oxidáciou grafitu použitím kyseliny sírovej, kyseliny dusičnej a manganistanu draselného na základe Hummersovej metódy [18]. Oxid grafitu je hydrofilný a preto aplikáciou ultrazvuku na roztok GO vo vode dochádza k vytvoreniu jednoatómových vrstiev oxidu grafénu. Chemická redukcia oxidu grafénu na grafén nastáva použitím redukčného činidla hydrazínu. Grafén, ktorý je zbavený atómov kyslíka je menej hydrofilný ako oxid grafénu a dochádza k jeho usadeniu v roztoku.

3.3. Vplyv PMMA rezistu na vlastnosti grafénu

Zostatkový PMMA rezist na graféne pripravený metódou CVD po jeho prenose ovplyvňuje jeho mechanické a termálne vlastnosti. Množstvo zostatkového rezistu na CVD graféne závisí na počiatocnej koncentrácii PMMA. Nižšia koncentrácia roztoku zanechá menej rezistu po vystavení vzorky acetónu, čo má za následok menej p dopantov v graféne a vyššiu mobilitu nosičov náboja. Vlastnosti grafénu sú ovplyvnené prostredím, v ktorom sa nachádza vrátane zostatkového polymérneho rezistu a adsorbovaných molekúlach.

Fyziosorbované molekuly na povrchu grafénu ovplyvňujú elektrické a termálne vlastnosti dopovaním, čo upravuje elektrónovú štruktúru grafénu a redukuje strednú voľnú dráhu elektrónov alebo fonónov. Tenká vrstva PMMA na graféne spôsobuje dopovanie typu p v grafénových tranzistoroch riadených poľom a zníženie mobility nosičov náboja. Široký rozsah publikovaných mobilit nosičov náboja je spôsobený rozdielnou kvalitou produkovaného grafénu a zostatkovým rezistom spojeným s prenosom grafénu a výrobou grafénových zariadení.

Vypekanie grafénu pri 300 – 400 °C [14, 23] bolo použité pre odstránenie polymérneho rezistu, ale systematické pozorovanie rozkladu PMMA na graféne použitím transmisného elektrónového mikroskopu (TEM) ukázalo, že vypekanie neodstráni úplne vrstvu PMMA z povrchu grafénu. Takéto relatívne vysokoteplotné vypekanie v peci alebo vedením prúdu substrátom však nie je vhodné pre plastovú elektroniku, kde grafén môže byť použitý ako priehľadná vodivá elektróda [17] (napr. ohýbateľné displeje) a ako aktívny komponent rôznych zariadení. V článku [32] však bolo ukázané, že vedenie elektrického prúdu grafénom odstraňuje (desorbovaním) nečistoty z jeho povrchu pôsobením Jouleovho tepla.

3.4. Čistenie grafénových povrchov mokrým leptaním

Ako bolo uvedené v odstavci 3.2.2. o výrobe grafénu, metóda CVD sa zatiaľ javí ako veľmi perspektívna pre použitie v polovodičovom priemysle. Výrobné post-procesy ako

3.4. ČISTENIE GRAFÉNOVÝCH POVRCHOV MOKRÝM LEPTANÍM

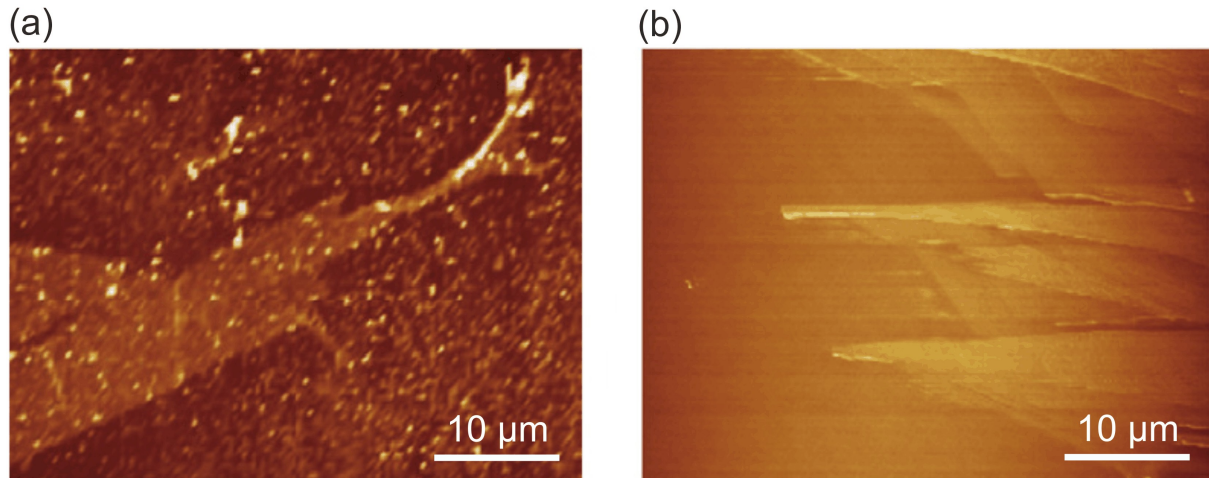
prenos grafénu na substrát a litografia sú často agresívne a spôsobujú poruchy grafénových povrchov. Mikroelektronika na báze grafénu je zvyčajne vyrábaná elektrónovou litografiou, ktorá vystavuje grafén fotorezistu. Zvyšky tohto fotorezistu ostávajú na povrchu grafénu ako chemické adsorbáty modifikujúce elektrické transportné vlastnosti grafénu. Skvalitnenie grafénového povrchu je obzvlášť náročné, lebo post-procesy prebiehajú za atmosférických podmienok. Medzi najčastejšie vedľajšie účinky spracovania grafénu patrí usadzovanie adsorbentov na povrch grafénu [30], lokálne poruchy vodivosti spôsobené dopovaním [19], poruchy na atomárnej úrovni kvôli defektom mriežky [35] a zostatkový rezist [20]. Čistenie od rezistu je možné niekoľkými spôsobmi.

Mokrým leptaním v roztoku na základe acetónu sa zaoberal Jeong a spol. [21]. Na grafénovej vrstve pripravenej CVD metódou bola rotačným nanášaním vytvorená 50 nm vrstva PMMA o molekulárnej hmotnosti 15 g mol^{-1} . Vrstva PMMA bola následne vystavená UV žiareniu o vlnovej dĺžke $\lambda = 256 \text{ nm}$ po dobu 30 min pri izbovej teplote použitím 15 W ortuťovej lampy vzdialenej 3 cm od vzorky. Na ožiarenú vrstvu bola nanesená 200 nm vrstva PMMA. Po odleptaní medenej fólie bola vrstva PMMA odstránená v zmesi isopropylalkoholu (IPA), acetónu a metyl-isobutyl ketónu (MIBK) v pomere 1:1:1 počas 6 hodín. Pre porovnanie bol vykonaný aj štandardný postup odstraňovania PMMA v acetóne takisto po dobu 6 hodín. V tomto prípade bola nanesená len jedna vrstva PMMA o molekulárnej hmotnosti 950 g mol^{-1} . Štandardná metóda spôsobila trhliny a ryhy v grafénovej vrstve, čo spôsobuje degradáciu elektrických vlastností grafénu. Navyše, zvyšky PMMA sa zistili v oblastiach hranice grafénovej vrstvy a na povrchových defektoch, čo bolo ukázané mikroskopom atomárnych síl (AFM). Grafén, z ktorého bol odleptaný PMMA prvou metódou, nejavil žiadne významné trhliny alebo ryhy. Zvyšky PMMA rezistu neboli takmer žiadne pri pozorovaní AFM a transmisným elektrónovým mikroskopom (TEM). Vzorky z oboch experimentov boli podrobené analýze röntgenovou fotoemisnou spektroskopiou (XPS). Súčet pík, ktoré boli spôsobené prítomnosťou PMMA bol 38 % po leptaní v acetóne a 12 % po leptaní v zmesi IPA, acetónu a MIBK. Malé sp^3 , epoxylové a karboxylové píky po leptaní v zmesi sa síce stále nachádzali, ale C1s píky mali porovnateľnú veľkosť ako pri analýze čistého grafénu na medenom substráte. Jeoungov tím preukázal, že PMMA sa odstraňuje lepšie v zmesi IPA, acetónu a MIBK ako v čistom acetóne.

Her a spol. porovnávali odstraňovanie PMMA v acetóne a v kyseline octovej [16]. Rotačným nanášaním vytvorili 300 nm vrstvu PMMA o molekulárnej hmotnosti 950 g mol^{-1} na substráte s grafénom. Dvojvrstva grafén-PMMA bola následne oddelená od substrátu v jednomolovom roztoku NaOH a prenesená na cieľový substrát. Potom bol PMMA rozpúšťaný v acetóne a v druhom prípade v neriedenej kyseline octovej¹ po dobu 24 hodín. Nakoniec boli vzorky očistené vo vodnom roztoku metanolu s pomerom 1:1. Obe vzorky boli po experimente analyzované Ramanovou spektroskopiou, ktorá ukázala, že v oboch prípadoch sa jedná o monovrstvu čistého grafénu, bez akýchkoľvek adsorbentov na povrchu. Zostatkový rezist po acetónovom leptaní nebol viditeľný opticky ani spektroskopicky, ale bol jasne viditeľný na snímku z AFM, ktorý je na obr. 3.2 (a). Veľkosti šupiniek zostatkového rezistu sa pohybovali v rozmedzí $0,2 - 2,0 \text{ }\mu\text{m}$. Rozpúšťaním PMMA v kyseline octovej nezostal na povrchu grafénu žiadny rezist ako je viditeľné na obr. 3.2 (b).

Ishigami a spol. čistili grafén na SiO_2 od zostatkového rezistu suchou metódou v Ar-H_2 atmosfére pri 400°C [20]. Tok argónu bol $1,7 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ a tok kyslíka bol $1,9 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

¹Nazýva sa tiež ľadová kyselina octová, lebo pri nízkych teplotách tuhne na bielu kryštalickú látku pripomínajúcu ľad.



Obr. 3.2: Porovnanie metód prenosu grafénu topografickými snímkami z AFM. (a) Štandardná metóda leptania v acetóne zanechala zostatkový PMMA rezist na vrstve grafénu. (b) Po leptaní v kyseline octovej nie je pozorovaný žiadny zostatkový rezist. Prevzaté a upravené z [16].

Po čistení zaznamenali použitím rastrovacieho tunelovacieho mikroskopu (STM) grafitickú mriežku na akomkoľvek mieste vzorky. Mriežku pred čistením vidieť nebolo. Z toho usúdili, že rezist bol kompletne odstránený z povrchu grafénu.

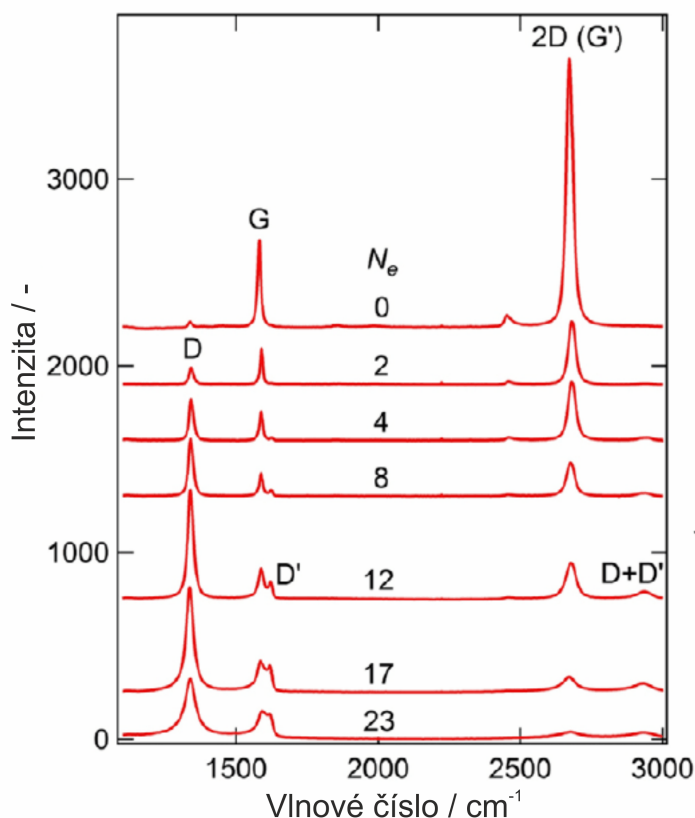
Ďalšou z možností čistenia grafénových vrstiev je suché leptanie v plazme. Čistenie monovrstiev však vyžaduje citlivé nastavenie experimentálnych parametrov, aby nedochádzalo k poškodeniam vrstvy.

3.5. Plazmové čistenie grafénových povrchov

Plazmové ošetrovanie je bežný nástroj na vytváranie grafénových nanoštruktúr ako Halllove stĺpiky (*Hall bars*) [7] a grafénové prúžky (*Graphene nanoribbons*) [15], pri ktorých sa selektívne odstraňujú nechcené časti grafénu. Ďalej je plazmové ošetrovanie používané na zmenu vlastností grafénu ako pokles vodivosti [27], zvýšenie zmačavosti [31] a luminescencia grafénu [12].

V článku [10] Childres a spol. skúmali vplyv vystavenia grafénu a grafénových zariadení riadených poľom sériám krátkych pulzov kyslíkovej plazmy. Grafén bol pripravený mikromechanickou exfoliáciou vysoko usporiadaného pyrolytického grafitu (HOPG) na p dopovanom Si substráte s 300 nm vrstvou SiO₂. Optickou mikroskopiou a Ramanovou spektroskopiou boli identifikované vložky monovrstiev grafénu o veľkosti priemerne 100 μm². Grafénové zariadenia riadené poľom boli vyrobené použitím elektrónovej litografie. Elektrické kontakty boli nadeponované elektrónovým zväzkom. Grafénové zariadenia boli kumulatívne vystavené polsekundovým pulzom mikrovlnnej O₂ plazmy s výkonom 100 W a konštantným tokom O₂. Na obr. 3.3 je Ramanovo spektrum leptaného grafénového zariadenia merané po kumulovaných pulzoch O₂ plazmy. N_e je počet kumulovaných plazmových pulzov. Predmetom záujmu skupiny, ktorá robila tento experiment bol defekty charakterizujúci D pík. D pík najskôr stúpa so zvyšujúcim sa počtom plazmových pulzov. Po 14 pulzoch je D pík štyrikrát vyšší ako G pík, ktorý je charakteristický pre monovrstvu grafénu. S ďalšími pulzmi sa G pík začína zoslabovať. Po 23 pulzoch je výška D píku polovičná v porovnaní s G píkom a 2D pík je takmer úplne potlačený. Zvyšujúci sa

3.6. LEPTANIE PMMA



Obr. 3.3: Ramanove spektrá grafénového zariadenia po N_e kumulovaných pulzoch O_2 plazmy. Prevzaté z [10].

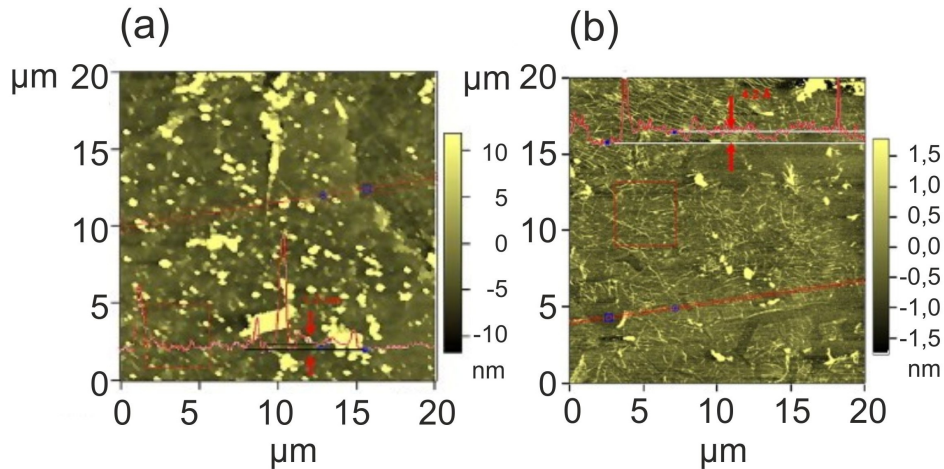
pomer píkov D ku G ukazuje, že grafénové sp^2 väzby prechádzajú do grafitických sp^3 väzieb. Elektrické transportné merania po dvoch plazmových pulzoch ukázali, že vystavenie vzorky O_2 plazme znižuje vodivosť grafénu a mobilitu nosičov náboja. Mobilita grafénového zariadenia pred plazmovým ošetrovaním bola $9800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a po ošetrovaní klesla na $400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

V článku [28] bol skúmaný vplyv plazmového ošetrovania grafénových povrchov vyrobených metódou CVD najmä na elektrické vlastnosti grafénu. Plazmový zdroj v DC móde mal 1000 W a vzorky boli umiestnené 50 cm od plazmy, kde sú plazmové ióny relaxovanejšie a je tak minimalizované poškodenie povrchu vzoriek. Ošetrovanie prebiehalo štyrmi po sebe nasledujúcimi cyklami pozostávajúcimi z 5 min vystaveniu vzoriek O_2 plazme s tokom kyslíka 60 sccm pri teplote 180°C nasledovaným 10 min ošetrovaním v H_2 . Drsnosť grafénu a veľké množstvo zostatkového rezistu po prenesení na SiO_2 a výsledok vystaveniu plazme sú zobrazené na obr. 3.4. Povrch je po leptaní čistejší a RMS drsnosť je len 2,9 nm.

Transportné vlastnosti boli merané $I - V$ závislosťou na grafénových prúžkoch. Vodivosť čisteného grafénu bola zvýšená 1,5 až 6-krát. Mobilita nosičov náboja bola zvýšená 4-krát.

3.6. Leptanie PMMA

Polymetylmetakrylát je dôležitý materiál pre výrobu mikrozariadení na základe polyméru, vrátane mikrooptických zariadení, nanofiltrov, ohýbateľnej elektroniky a biologických mik-



Obr. 3.4: (a) AFM snímok grafénu preneseného na SiO₂. RMS drsnosť vzorky je 11 nm. (b) AFM snímka grafénu po leptaní v plazme. RMS drsnosť je len 2,9 nm. Prevzaté a upravené z [28].

roelektromechanických systémov (MEMS). PMMA je ohybný, priehľadný termoplast ľahší než sklo. Jeho chemický vzorec je $(C_5O_2H_8)_n$. V porovnaní s ostatnými polymérmi je relatívne lacný, preto je populárny ako materiál pre výrobu mikro(nano)elektroniky. Jednou z výziev pre jeho použitie je vytvorenie, resp. zoptimalizovanie technológie pre vytváranie litografických štruktúr. Od tejto technológie sa vyžaduje, aby bola účinná a reprodukovateľná. Existujú dva základné druhy týchto technológií, a to mokré leptanie a suché leptanie. Pri mokrom leptaní PMMA reaguje s roztokmi ako acetón, ale neexistuje mokrá metóda pre zopakovateľné leptanie jemných štruktúr tohto materiálu [22]. To znamená, že leptané vzory alebo štruktúry v PMMA nie sú vždy rovnaké a to dokonca aj pri rovnakých parametroch leptania. Preto je dôležitý vývoj suchých leptacích techník.

3.6.1. Suché leptanie PMMA

Suché leptanie zvyčajne prebieha v plazme. Jeden z hlavných problémov je zoptimalizovať dodávaný výkon, tlak a tok plynu pri leptaní.

Skupina Park a spol. leptala 1 mm vrstvu PMMA substrátu pokrytú 3 μm vrstvou fotorezistu AZ GXR 601, v ktorom boli vytvorené štruktúry optickou litografiou [27]. Expozícia vzoriek UV žiareniu bola 15 s a rozmery vzoriek boli 1,6 × 1,6 cm². Leptali indukčne viazanou O₂ plazmou s planárnou elektródou a frekvenciou zdroja 13,56 MHz. Aparatúra bola čerpaná difúznou výevou. Experiment prebiehal v rozmedzí tlakov 4 – 24 Pa a dodávanom výkone 0 – 350 W. Tok kyslíka bol 5 sccm. Optimálny leptací tlak bol 5,3 – 8 Pa, najvyššia rýchlosť leptania 0,9 μm min⁻¹ bola pri 5,3 Pa a 300 W. Rýchlosť leptania závisela lineárne na dodávanom výkone. RMS drsnosť povrchu PMMA pred leptaním bola 1,53 nm a po leptaní 2,3 – 3,3 nm. Najvyššia drsnosť bola pri najvyšších leptacích rýchlostiach a zvyšovala sa so zvyšujúcim sa výkonom.

Rýchlosť leptania ako funkciu hrúbky PMMA merali Vourdas a spol. *in-situ* metódou spektroskopickú elipsometrie [34]. Leptanie prebiehalo v ICP leptačke od firmy Alcatel. Výkon zdroja bol 600 W, tlak 177 Pa a tok kyslíka 100 sccm. Rýchlosť leptania klesala so znižujúcou sa hrúbkou vrstvy, a klesla o 20 % pri zmenšení vrstvy z 500 nm na 50 nm.

3.6. LEPTANIE PMMA

Rýchlosť leptania sa znižovala kvôli odlišným štruktúrnym a fyzikálnym vlastnostiam ako sú hustota a difúzne koeficienty.

Z týchto meraní vyplýva, že existuje určitý optimálny tlak plazmovej aparatury, pri ktorej je rýchlosť leptania najvyššia. Ďalej, že rýchlosť leptania je priamo úmerná dodávanému výkonu a nepriamo úmerná hrúbke vrstvy PMMA.

4. Aparatúra na indukčne viazanú plazmu

Z rôznych typov plazmových aparátúr bola zvolená aparatúra na indukčne viazanú plazmu, najmä z dôvodu dostupnosti vhodných súčiastok a zariadení na Ústave fyzikálneho inžinýrství (ÚFI) v Brne. Aparatúra pozostáva z reaktora, ktorý tvorí SiO_2 trubica o vonkajšom priemere 50 mm, hrúbke steny 3 mm a dĺžke 500 mm. Bola navinutá cievka z medenej trubky o priemere 4 mm. Dĺžka cievky je 50 mm a má 7 závitov. Cievka bola navlečená uprostred na kremennú trubicu ako je zobrazené na obr. 5.1. Kremenná trubica bola následne na oboch koncoch uchytená do dvoch prírub z nerezovej ocele spojených skrutkami a utesnená „Viton“ o-krúžkami. Príruby boli získané úpravou starších UHV prírub. Na príruby boli navarené elektrónovým zväzkom KF-50 príruby v „Delong Instruments“. Spojovací KF systém je na obr. 4.1. Všetky ostatné potrebné trvalé spoje boli zazvárané netaviacou sa elektródou v atmosfére ochranného plynu (TIG). TIG zvary boli očistené štandardnou čistiacou metódou, používanou pre vákuové komponenty, aby nezanášali komoru. Reaktor bol uchytený na stojan dvoma objímkami s gumou. Reaktor bol uzavretý do Faradayovej kľetky, aby sa zabránilo elektromagnetickému vyžarovaniu, ktoré pri vysokom dodávanom výkone ovplyvňovalo citlivé prístroje (konkrétne XPS a AFM) v laboratóriu ÚFI. Schéma navrhutej aparatury je na obr. 4.2.

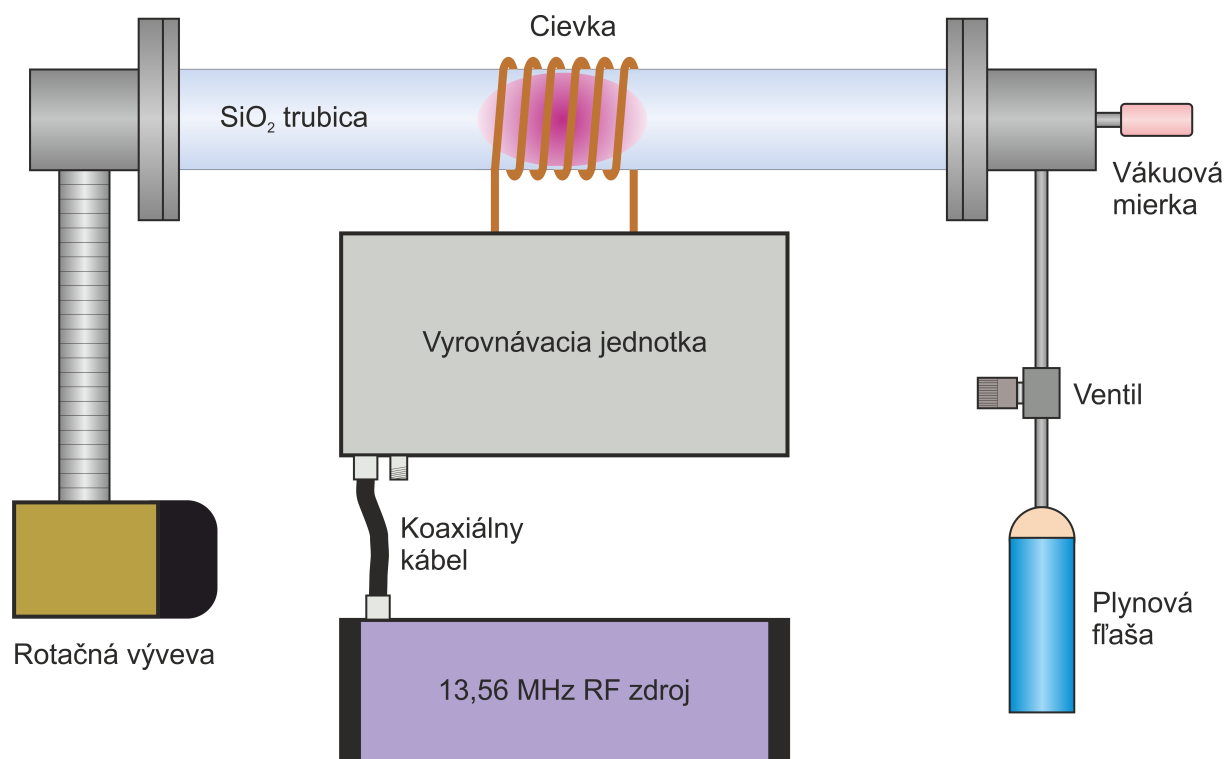


Obr. 4.1: KF systém spájania vákuových prírub. Prevzaté z [5].

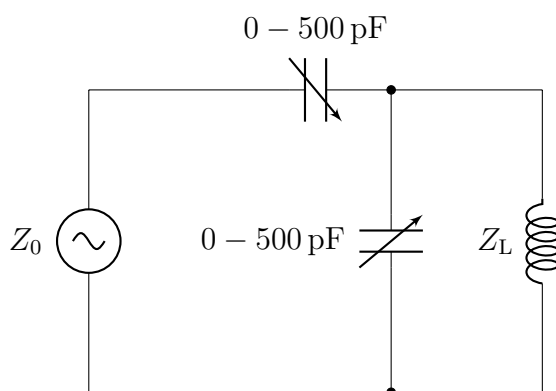
4.1. Vyrovnávacia jednotka

V rámci bakalárskej práce bola navrhnutá a vyhotovená vyrovnávacia jednotka pre RF obvod. Vyrovnávacia jednotka pozostáva z dvoch laditeľných kondenzátorov o kapacite 0 – 500 pF, ktoré sú umiestnené vo Faradayovej kľetke z perforovaného plechu. Kondenzátory sú ručne laditeľné trubičkami z plastu. Obal vyrovnávacej jednotky je z 1 mm hliníkového plechu. Jednotka je napojená na zdroj cez koaxiálny kábel s konektorom typu N. Jednotka bola vybavená aj konektorom typu BNC pre zapojenie iného RF zdroja.

4.1. VYROVNÁVACIA JEDNOTKA



Obr. 4.2: Schéma aparatury na indukčne viazanú plazmu.

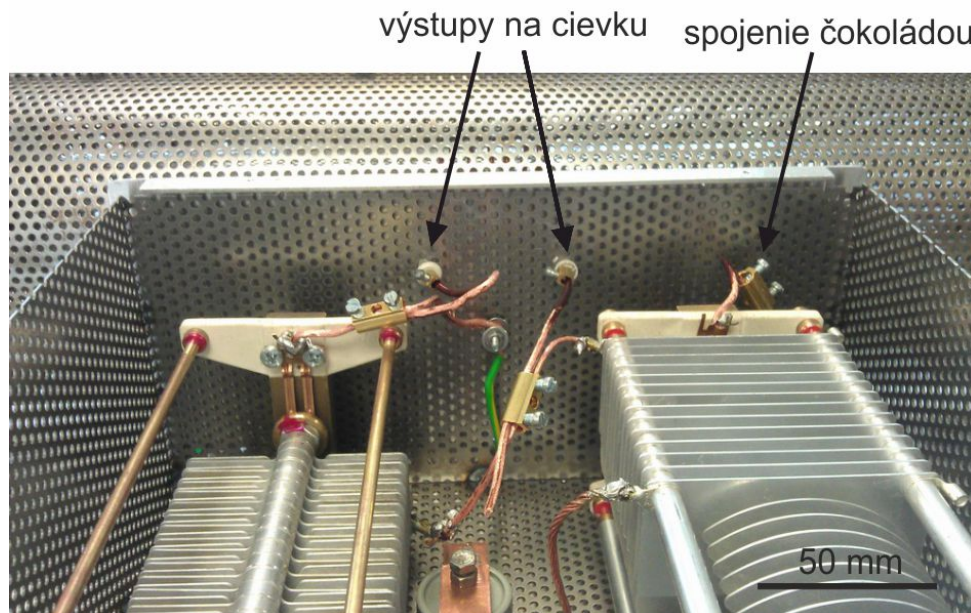


Obr. 4.3: Schéma prvej verzie zapojenia vyrovnávacej jednotky. Použitím tohto zapojenia sa nepodarilo vyrovnať impedancie, znížiť odrazený výkon a zapáliť plazmu.

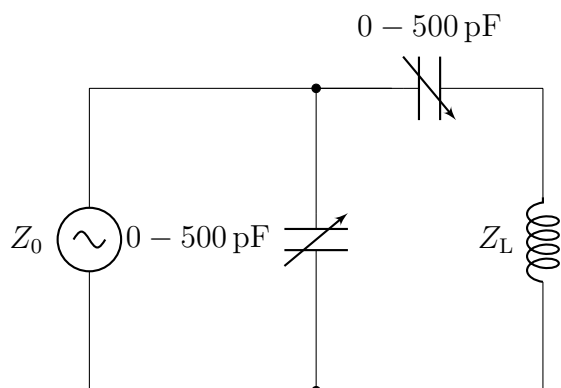
Elektrický obvod bol navrhovaný použitím programu „Smith V3.10“, voľne dostupného z [1]. V prvej verzii obvodu bolo navrhnuté zapojenie ako na obr. 4.3. Väčšina vodičov bola spojená pomocou čokolád ako je zobrazené na obr. 4.4. Prechody vodičov z vyrovnávacej jednotky boli zaizolované keramickými podložkami. Týmto spôsobom sa impedanciu záťaže nepodarilo dostatočne vyrovnať na to, aby bol dodávaný výkon dostatočný pre zapálenie plazmy.

V druhej verzii zapojenia vyrovnávacej jednotky bolo zvolené zapojenie ako je zobrazené na snímke obrazovky z programu „Smith V3.10“ na obr. 4.6. Impedancia cievky bola odhadnutá na $Z_L = (2 + 35i) \Omega$ a potrebné kapacity kondenzátorov boli dopočítané v programe „Smith V3.10“. Schéma zapojenia je na obr. 4.5. Všetky spoje v tomto zapojení boli zaspájkované, aby sa predišlo parazitným kapacitanciam, ktoré vznikajú na nespájkovaných spojoch.

4. APARATÚRA NA INDUKČNE VIAZANÚ PLAZMU



Obr. 4.4: Prvá verzia zapojenia vyrovnávacej jednotky.



Obr. 4.5: Schéma druhej a finálnej verzie zapojenia vyrovnávacej jednotky. S týmto zapojením bola zapálená plazma.

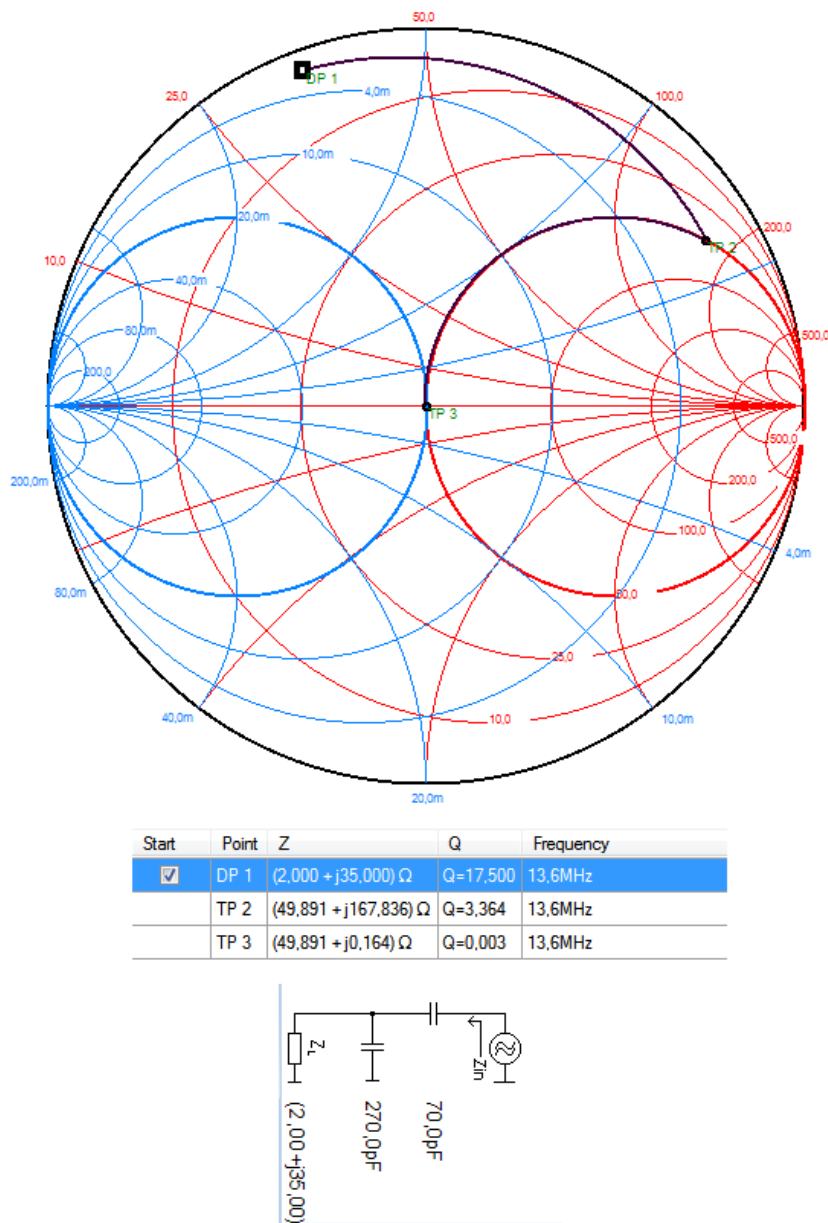
4.2. Čerpanie komory

Komora bola čerpaná rotačnou vývevou „Trivac D16E“ zobrazenou na obr. 4.7. Keďže výveva bola použitá aj na čerpanie kyslíka pre kyslíkovú plazmu, tak musel byť použitý na mazanie tepelne stabilný a nehorľavý olej. Bol zvolený syntetický mazací olej Fomblin® na báze PFPE (perfluoropolyether). Pred vstup do vývevy bol zapojený olejový filter, ktorý zabráňuje olejovým výparom vstupu do komory. Po 5 min čerpania bol dosiahnutý základný tlak v aparatuře $p_B = 0,3 \text{ Pa}$.

4.3. Meranie tlaku

Tlak bol meraný odporovou vákuovou mierkou „Pfeiffer Balzers TPR 010“, ktorá je na obr. 4.8. Jedná sa o vákuovú mierku typu pirani. Pracuje na princípe odoberania tepelnej energie odporu, ktorý je súčasťou mierky molekulami plynu. Odber energie je úmerný počtu molekúl, čiže aj tlaku. Tento typ mierky nie je najvhodnejší na meranie tlaku

4.4. NAPŮŠŤANIE PLYNU

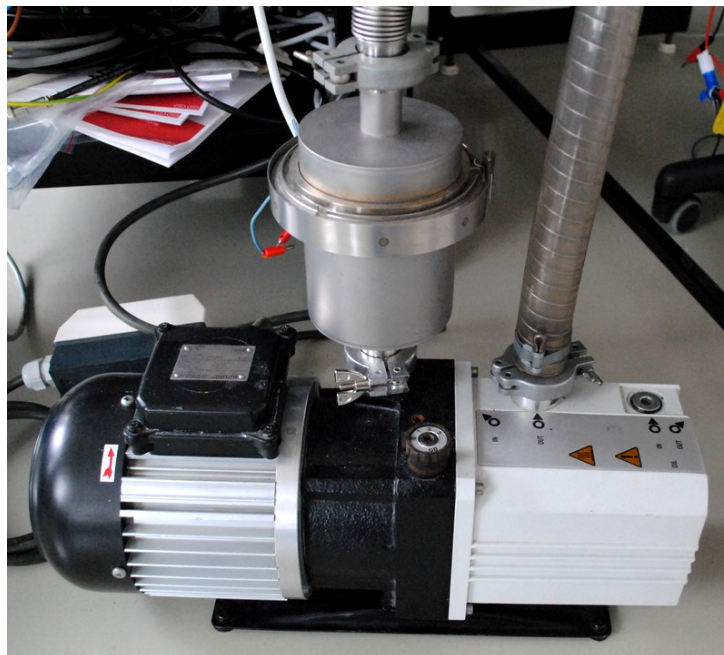


Obr. 4.6: Snímka obrazovky z programu „Smith V3.10“, použitého na návrh RF obvodu.

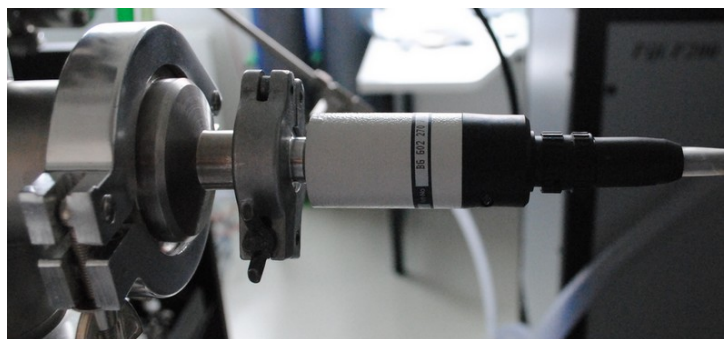
plazmy, pretože mierka je závislá na použitom plyne. Napríklad pri zapálení argónovej plazmy nastala skoková zmena tlaku z 0,34 Pa na 1,1 Pa. Pre plazmové zariadenia je preto lepšie použiť absolútnu mierku tlaku, ktorá meria kapacitu na pružnej membráne. Membrána sa prehýba v závislosti na tlaku plynu a nie je závislá na použitom plyne. Ohybnosť membrány sa mení kapacita, čím sa určí tlak.

4.4. Napúšťanie plynu

Plyn bol v prvých fázach experimentu napúšťaný cez ihlicový ventil a gumovú hadičku (obr. 4.9). Gumová hadička však nedržala tlak plynu, a preto ventil bol nahradený druhým ventilom s vhodnejším typom pripojenia. Tým bol ihlicový ventil od firmy „Swagelok“



Obr. 4.7: Rotačná výveva „Trivac D16E“ použitá na čerpanie komory do základného tlaku $p_B = 0,3 \text{ Pa}$. Pred vstupnou prírubou je umiestnený olejový filter.



Obr. 4.8: Vákuová mierka „Pfeiffer Balzers TPR 010“ použitá na meranie tlaku v komore. Typ mierky je pirani.

(obr. 4.10), ktorý mal konektor na pripojenie kovovej hadice. Pri čerpaní komory bolo možné regulovať tlak plynu ventilom od „Swagelok“ v rozmedzí $0,3 - 500 \text{ Pa}$.

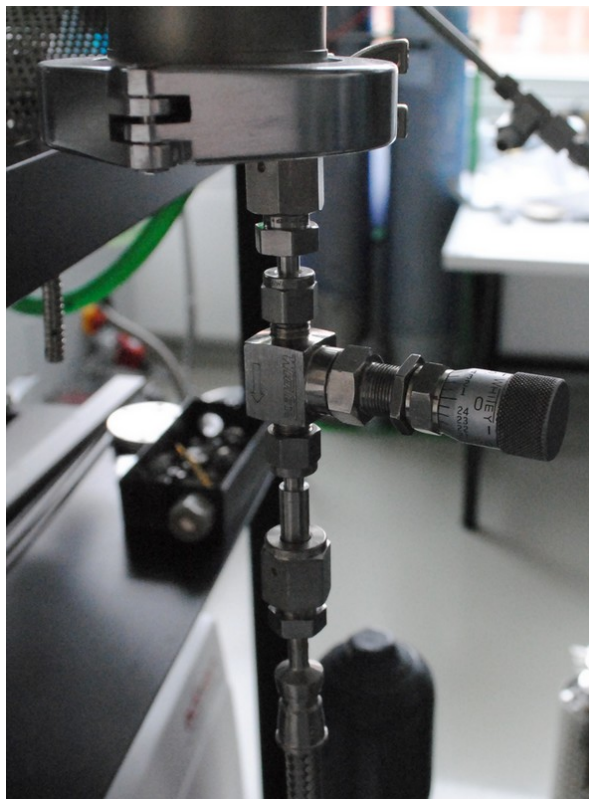
4.5. Dodávanie RF výkonu

Výkon bol dodávaný do cievky RF zdrojom „RFPA RFS 13-500“ schopným dodávať až 500 W výkonu s frekvenciou $13,56 \text{ MHz}$. RF zdroj je na obr. 4.11. Zdroj zároveň zobrazoval odrazený výkon v rozmedzí $0 - 50 \text{ W}$. Pri hodnote 40 W odrazeného výkonu sa zdroj odpája z obvodu. Pripojenie zdroja k vyrovnávacej jednotke bolo cez koaxiálny kábel s koncovkou typu N.

4.6. BUDENIE PLAZMY



Obr. 4.9: Rozobratý ihlicový ventil použitý pri prvých experimentoch mal napojenie len na gumovú hadicu.



Obr. 4.10: Ihlicový ventil od firmy „Swagelok“ s pripojenou kovovou hadicou.



Obr. 4.11: 13,56 MHz RF zdroj „RFPA RFS 13-500“ na dodávanie výkonu do cievky budiacej plazmu.

4.6. Budenie plazmy

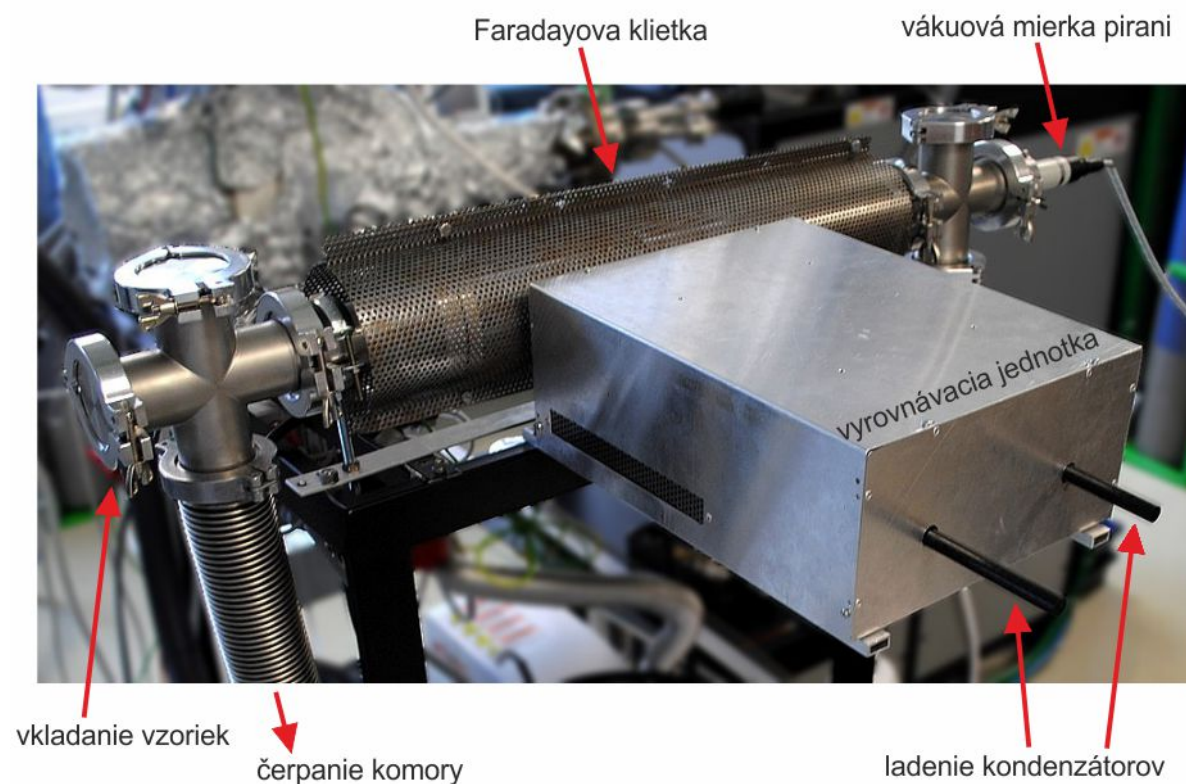
Skompletizovaná plazmová aparátúra je zobrazená na obr. 4.12. V komore bola vybudená vzduchová, argónová a kyslíková plazma. Prevádzkové parametre (pracovný tlak, výkon) všetkých plaziem boli podobné. Postup bol nasledovný: pri nízkom tlaku (max. jednotky Pa) bol dodávaný nízky výkon (jednotky W) do obvodu. Tento výkon bol vyladený až bola zapálená plazma. Potom bol opäť zvyšovaný dodávaný výkon, ktorý bol vyladený, aby sa minimalizoval odrazený výkon. Takto bolo postupované až do dosiahnutia poža-

4. APARATÚRA NA INDUKČNE VIAZANÚ PLAZMU

dovaného dodávaného výkonu budiaceho plazmu alebo dokým bolo možné vyrovnávať elektrický obvod. Potom bol ventilom nastavený tlak plynu na požadovanú úroveň a opäť bol doladený obvod.

Pováčšine plazma začínala v E-móde, ktorý následne so zvyšujúcim výkonom prešiel do H-módu, prípadne bola pozorovaná kombinácia E-módu a H-módu. Plazmový H-mód, ktorý je žiadúci pre ICP plazmu funguje len pri nízkych tlakoch alebo vysokých výkonoch. Pre leptanie je požadovaná plazma v H-móde a pri nízkom výkone, pretože H-mód je presnejšie lokalizovaný (priamo v cievke). E-mód sa môže kapacitne prichytiť na ľubovoľnú uzemnenú časť aparatury, preto by merania neboli reprodukovateľné. Nízky výkon je dôležitý pre citlivé leptanie nanoelektroniky a tenkých vrstiev.

Pre každý typ plazmy boli zmerané optické emisné spektrá použitím spektroskopického reflektometra „NanoCalc 2000“ od firmy „Ocean Optics“. Väčšina čiarových spektier bola identifikovaná z databázy amerického Národného inštitútu štandardov a technológií [3]. Zvyšok čiarových spektier a molekulárne spektrá boli identifikované z článkov [11, 29].

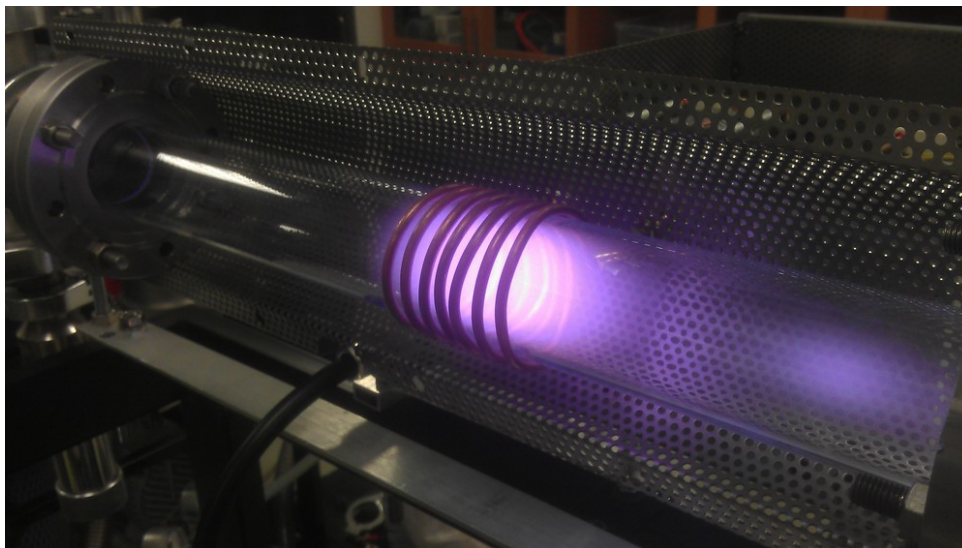


Obr. 4.12: Zhotovená aparatura na indukčne viazanú plazmu s vyrovnávacou jednotkou na ladenie impedancií.

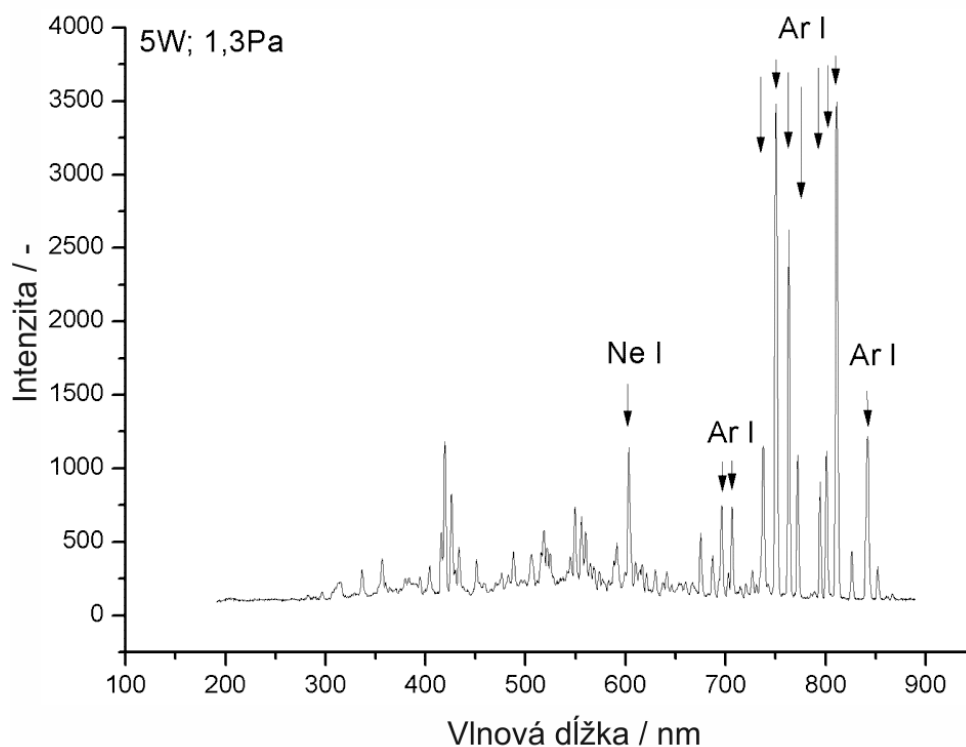
4.6.1. Argónová plazma

Po zapálení plazmy v komore pri základnom tlaku p_B bol napúšťaný argón. Maximálny tlak plazmy bol 90 Pa pri výkone jednotiek W. Maximálny dodávaný výkon bol 500 W s nulovým odrazeným výkonom pri tlaku 30 Pa. Argónová plazma pri 300 W a 30 Pa je na obr. 4.13. So zvyšujúcim tlakom plazma slabne a so zvyšujúcim výkonom silnie. Boli zmerané optické emisné spektrá pre rôzne tlaky a rôzne výkony. Jedno z nich je na

4.6. BUDENIE PLAZMY



Obr. 4.13: Argónová plazma v H-móde pri 300 W a 30 Pa.



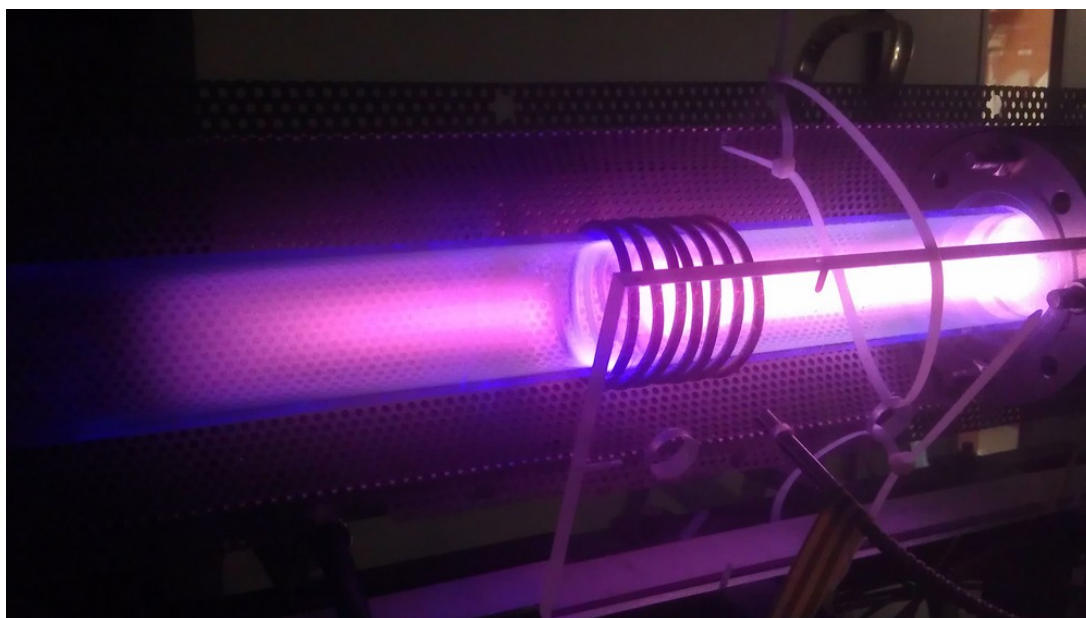
Obr. 4.14: Optické emisné spektrum argónovej plazmy s identifikovanými najvýznamnejšími píkmi.

obr. 4.14, kde sú vyznačené významné píky spektra. Jedenkrát ionizovaný Ar dominuje, no pri vyšších tlakoch a výkonoch sú významné aj pásové spektrá N_2 .

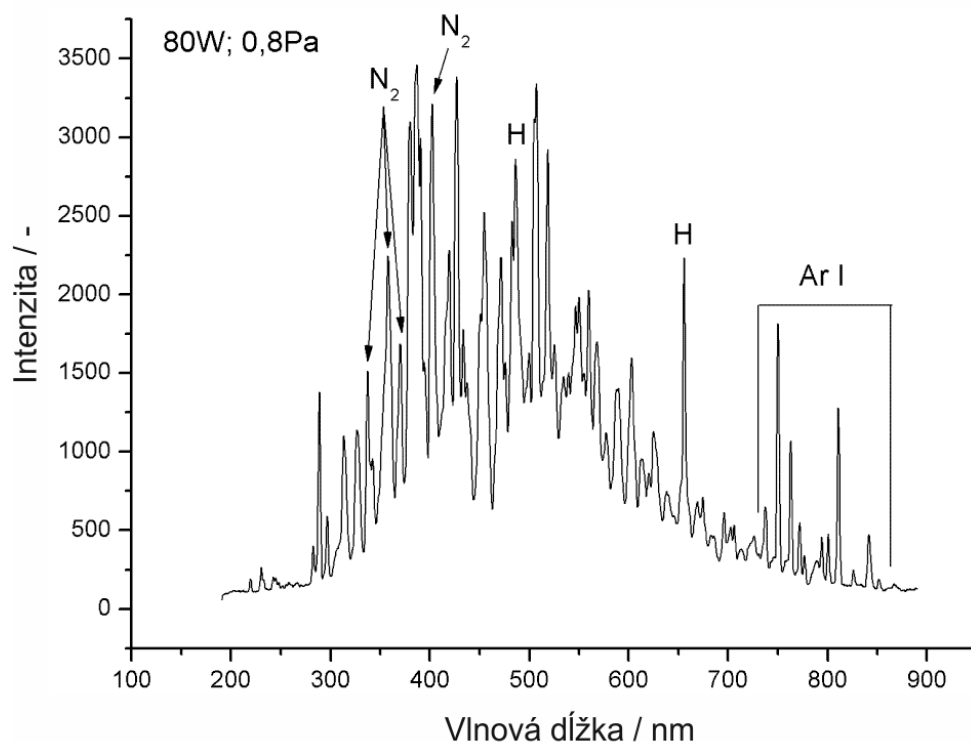
4.6.2. Vzduchová plazma

Aparatúra bola vyčerpaná na základný tlak p_B a tlak vzduchovej plazmy bol regulovaný ventilom, ktorý vpúšťal okolný vzduch. Maximálny výkon dodávaný do plazmy bol 200 W pri tlaku 1,6 Pa. Pre zistenie najvyššieho prevádzkového tlaku plazmy, bolo vypnuté čer-

4. APARATÚRA NA INDUKČNE VIAZANÚ PLAZMU



Obr. 4.15: E-H mód vzduchovej plazmy pri 200 W a 600 Pa. Vedľa trubice je primontované optické vlákno na meranie optických emisných spektier.



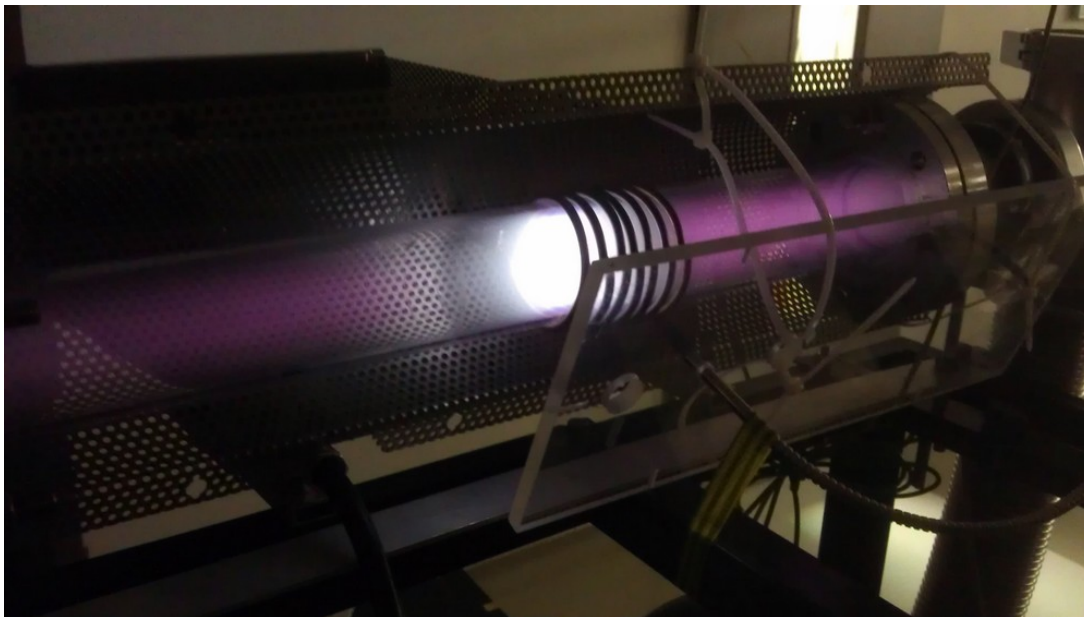
Obr. 4.16: Optické emisné spektrum vzduchovej plazmy s identifikovanými významnými píkmi.

panie výevou a bol pripúšťaný vzduch až do 1500 Pa. Pri tomto tlaku plazma horela kapacitne pri povrchu trubice. Plazma pri tomto tlaku zhasla, keď bol znížený výkon na 10 W. Hybridný E-H mód vzduchovej plazmy je na obr. 4.15. Optické emisné spektrá boli merané aj pre vzduchovú plazmu. Pri výkone 10 W a tlaku 10 – 50 Pa boli významné najmä čiary a pásy Ar a N_2 . So zvyšujúcim tlakom Ar píky klesali a N_2 píky sa zvyš-

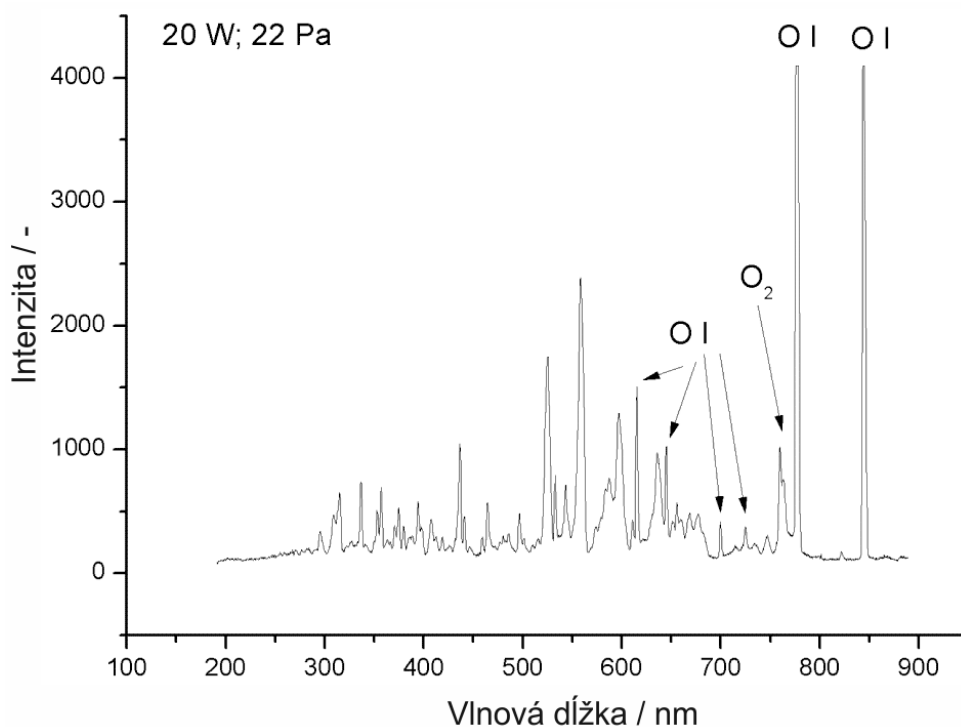
4.6. BUDENIE PLAZMY

vali. So zvyšujúcim sa výkonom celé spektrum naberalo na intenzite. Jedno z nameraných optických emisných spektier vzduchovej plazmy je na obr. 4.16.

4.6.3. Kyslíková plazma



Obr. 4.17: Kyslíková plazma v prevládajúcom H-móde pri 100 W a 35 Pa.



Obr. 4.18: Optické emisné spektrum kyslíkovej plazmy s identifikovanými významnými píkmi. Molekulárny kyslík disociuje na atomárny.

4. APARATÚRA NA INDUKČNE VIAZANÚ PLAZMU

Pri výkone 40 W bol zvyšovaný tlak a pri 200 Pa plazma zhasla. Maximálny výkon dodávaný do kyslíkovej plazmy bol 360 W pri tlaku 290 Pa. Plazmu bolo možné zapáliť iba pri nízkom tlaku do asi 15 Pa. Zvyšovať tlak bolo možné len pri zapálenej plazme. Snímka kyslíkovej plazmy v kombinovanom E-H móde je na obr. 4.17. Optické emisné spektrá ukázali, že so zvyšujúcim sa tlakom sa zvyšujú píky atomárneho aj molekulárneho kyslíka a potlačujú sa ostatné píky, najmä N_2 . So zvyšujúcim výkonom sa zvyšuje intenzita celého spektra a objavujú sa píky napr. H a OH. Jedno z nameraných spektier je na obr. 4.18.

4.6. *BUDENIE PLAZMY*

5. Parametre leptania PMMA v O₂ plazme

Na leptania fotorezistov PMMA bola použitá kyslíková plazma. Boli merané rýchlosti leptania PMMA a ich drsnosť pred leptaním a po leptaní v závislosti na parametroch plazmového výboja.

5.1. Metódy merania

5.1.1. Hrúbka vrstvy

Hrúbka vrstiev filmu PMMA na Si substráte bola meraná optickým reflektometrom „NanoCalc 2000“ od firmy „Ocean Optics“ použitým aj na meranie optických emisných spektrier plazmového výboja. Reflektometrom bola meraná intenzita kolmo prejdeného svetla vrstvou PMMA a odrazeného od Si substrátu, ktoré interferuje so svetlom odrazeným od PMMA. Reflektivita R je definovaná

$$R = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + r_{12}r_{23} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda_0}n_2h\right)}{1 + r_{12}^2r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda_0}n_2h\right)}, \quad (5.1)$$

kde koeficienty 1, 2 a 3 označujú vzduch, PMMA a Si. n_2 je index lomu PMMA, λ_0 je vlnová dĺžka svetla vo vákuu a h je hrúbka vrstvy PMMA. r_{ij} je koeficient odrazu svetla v i -tom prostredí od j -teho prostredia definovaný

$$r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j}. \quad (5.2)$$

Zo známeho indexu lomu PMMA a vlnovej dĺžky svetla (200 – 900 nm) bola určená v programe „OceanView“ dodaným spoločne s reflektometrom hrúbka vrstvy. Najprv bolo spravené referenčné meranie odrazivosti samotného Si, potom meranie PMMA vrstvy na tomto substráte. Interferenčná štruktúra analyzovaného svetla bola naftovaná programom a z toho bola určená hrúbka vrstvy h . Vždy bolo spravených niekoľko meraní jednej vzorky a do ďalšej analýzy bol zvolený medián týchto hodnôt.

5.1.2. Drsnosť povrchu

Stredná kvadratická drsnosť (ďalej značená ako RMS drsnosť) R_{RMS} je charakteristika nerovnosti povrchu vypočítaná ako stredný kvadratický priemer výšky profilu povrchu na nejakom čiarovom úseku, napr. riadku. RMS drsnosť je definovaná

$$R_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}, \quad (5.3)$$

kde n je počet skenovaných bodov a y_i je výšková odchýlka i -tého bodu od priemernej hodnoty výšky povrchu. Drsnosť vzoriek bola meraná mikroskopom AFM „NT-MDT Tegra“ v kontaktnom móde. Na každej meranej vzorke bolo rastrované políčko veľké

5.2. PRÍPRAVA VZORIEK

$10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Rozlíšenie skenu bolo 256×256 bodov. Výsledky merania boli spracované v programe na analýzu meraní rastrovacej sondovej mikroskopie (SPM) „Gwyddion 2.36“ [2]. RMS drsnosť bola určená *Riadkovým/stĺpcovým štatistickým nástrojom*, kde sa vypočíta RMS drsnosť pre každý riadok a neistota merania sa určí štatistickým spracovaním všetkých riadkov.

5.2. Príprava vzoriek

PMMA bolo nanesené rotačným nanášaním (*spin coating*) na Si substrát s rovinami orientovanými (100) podľa zápisu Millerových indexov. Veľkosť vzoriek bola $17 \times 10 \text{ mm}^2$. Boli použité tri typy PMMA, A4 495, A5,5 495 a A5,5 950. Písmeno v označení znamená, že PMMA rezist je rozpustený v roztoku anizolu. Prvé číslo za písmenom označuje počet % obsahu PMMA v anizole. Druhé číslo je molekulárna hmotnosť látky v jednotke g mol^{-1} . Hrúbka vrstvy PMMA závisí na type použitého PMMA a na rýchlosti nanášania. Pre rovnomerné nanesenie rezistu je vhodné zvoliť rýchlosť otáčania spincoateru aspoň 3000 rpm.¹ Týmto spôsobom je možné získať vrstvu hrubú maximálne 350 nm. Takto hrubá vrstva však nie je dostatočná a pri vyšších výkonoch plazmy bola celá odleptaná, čo komplikuje meranie rýchlosti leptania. Preto boli skúšané postupy s viacnásobným nanášaním. Najlepšie výsledky boli dosiahnuté postupom uvedeným v tab. 5.1: využitie žihania pri 180°C namiesto žihania pri 90°C po nanášaní vrstvy PMMA ju vytvrdzuje a zabraňuje jej rozpusteniu v anizole pri nanášaní ďalšej vrstvy. Týmto postupom sa podarilo na Si substrát naniesť vrstvu PMMA A5,5 495 hrubú 980 – 1030 nm.

Krok	Proces
1.	10 min žihanie pri 180°C
2.	Spin coating 3000 rpm počas 45 s
3.	90 s žihanie pri 180°C
4.	Spin coating 3000 rpm počas 45 s
5.	90 s žihanie pri 180°C
6.	Spin coating 3000 rpm počas 45 s
7.	90 s žihanie pri 180°C

Tabuľka 5.1: Proces nanášania $1 \mu\text{m}$ vrstvy PMMA A5,5 495.

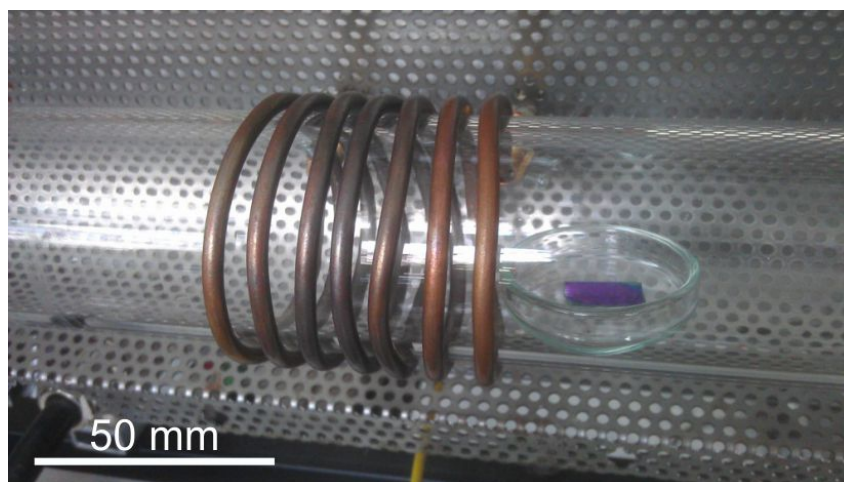
5.3. Postup leptania

Bola zapálená plazma a nastavený žiadaný tlak ($1 - 12 \text{ Pa}$) a výkon ($20 - 100 \text{ W}$). Plazma horela v indukčnom H-móde. Potom bola prerušená dodávka výkonu do plazmy, pričom bolo ponechané nastavenie RF zdroja a vyrovnávacej jednotky a komora bola zavzdušnená. Substrát s PMMA vrstvou bol vložený na malej Petriho miske do reakčnej trubice. Komora bola vyčerpaná a bol opäť nastavený pôvodný tlak kyslíka. Následne bola znova zapnutá dodávka výkonu a plazma sa zapálila pri presne nastavených parametroch okamžite. Leptanie každej vzorky trvalo 30 s. Po tejto dobe bola vypnutá dodávka výkonu do plazmy.

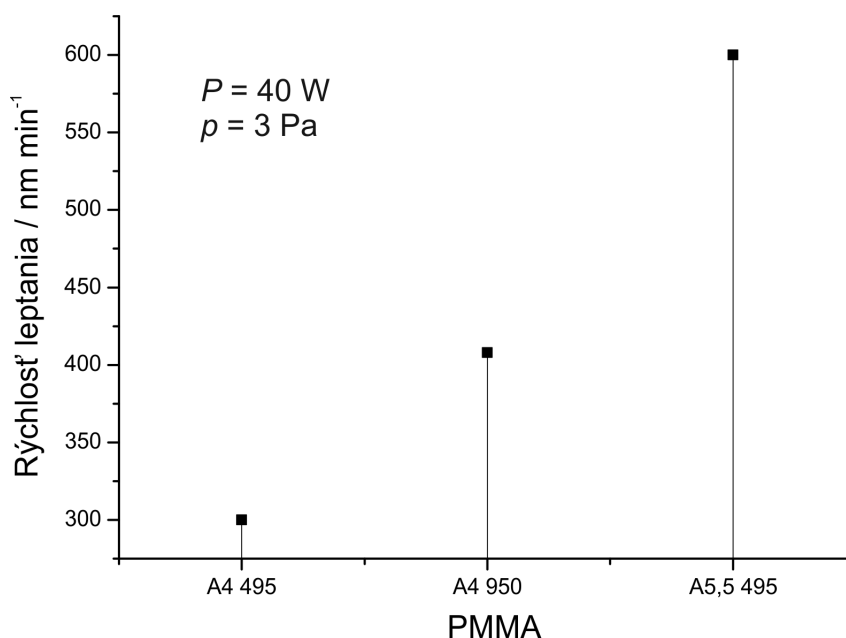
¹3000 rpm = 50 Hz

5.4. Leptanie na kraji cievky v závislosti na výkone

Počas experimentu boli vzorky umiestnené na kraji cievky ako je uvedené na obr. 5.1. Táto poloha bola zvolená z dvoch dôvodov. Aby sa znížila rýchlosť leptania, pretože pri tomto experimente bola nanosená len jedna vrstva PMMA a nebolo známe ako bude ovplyvnená impedancia cievky so vzorkou vo vnútri. Ióny mimo cievky sú relaxovanejšie a neleptajú tak rýchlo ako v strede cievky. Rýchlosť leptania rôznych druhov PMMA rezistov pri 40 W a 3 Pa je uvedená na obr. 5.2. Menej koncentrované PMMA A4 bolo leptané pomalšie ako koncentrovanejšie PMMA A5,5. Rýchlejšie bolo leptané PMMA tvorené dlhšími molekulami pri tej istej koncentrácii PMMA. RMS drsnosť pred leptaním a po leptaní je zobrazená na obr. 5.3. Maximálna drsnosť bola dosiahnutá pri výkone 20 W, čo značí, že pri tomto výkone bolo leptanie najmenej rovnomerné. Naopak, pri vyšších výkonoch sa drsnosť znižovala, čo bolo pripísané vyššej koncentrácii leptacích iónov, ktoré spôsobilo rovnomernejšie leptanie.

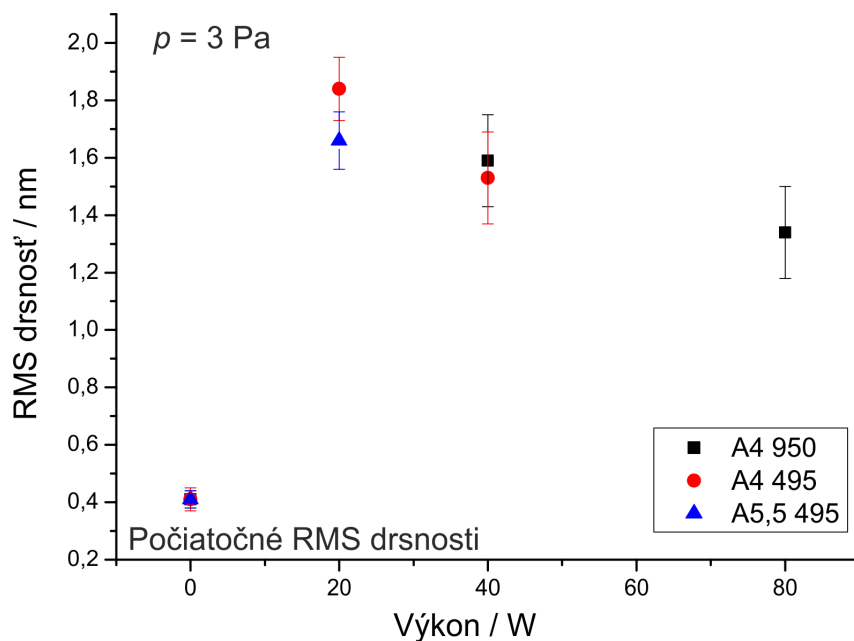


Obr. 5.1: Umiestnenie vzorky pri leptaní v reakčnej trubici.



Obr. 5.2: Rýchlosť leptania rôznych druhov PMMA.

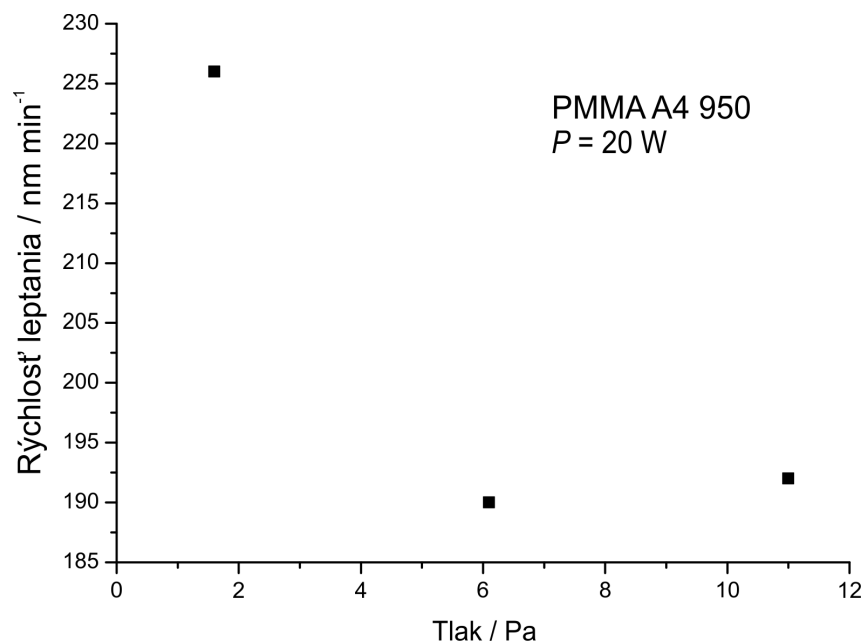
5.5. LEPTANIE NA KRAJI CIEVKY V ZÁVISLOSTI NA TLAKU



Obr. 5.3: RMS drsnosť rôznych druhov PMMA v závislosti na výkone. Výkon 0 W znamená, že vzorky neboli leptané.

5.5. Leptanie na kraji cievky v závislosti na tlaku

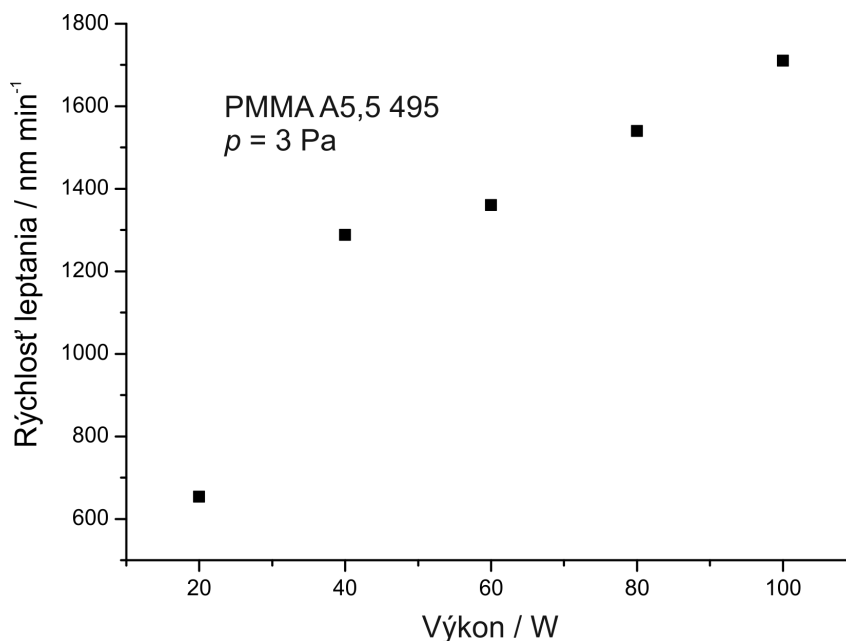
Vzorky boli opäť umiestnené na okraj cievky a leptací výkon bol zvolený 20 W s ohľadom na jednu vrstvu PMMA (350 nm). Leptalo sa pri nízkych tlakoch, aby bolo možné zapáliť plazmu pri tomto výkone. Graf závislosti rýchlosti leptania na tlaku je na obr. 5.4. Pri tlaku 1, 6 Pa plazma jasne žiarila. Pri zvyšných dvoch tlakoch (6,1 Pa a 11 Pa) bola plazma ledva badateľná, jej koncentrácia n bola nízka a preto sú leptacie rýchlosti oveľa nižšie.



Obr. 5.4: Rýchlosť leptania rezistu v závislosti na tlaku pri 20 W. Nízke hodnoty rýchlosti leptania sú spôsobené nízkou koncentráciou plazmy n pri danom tlaku a výkone.

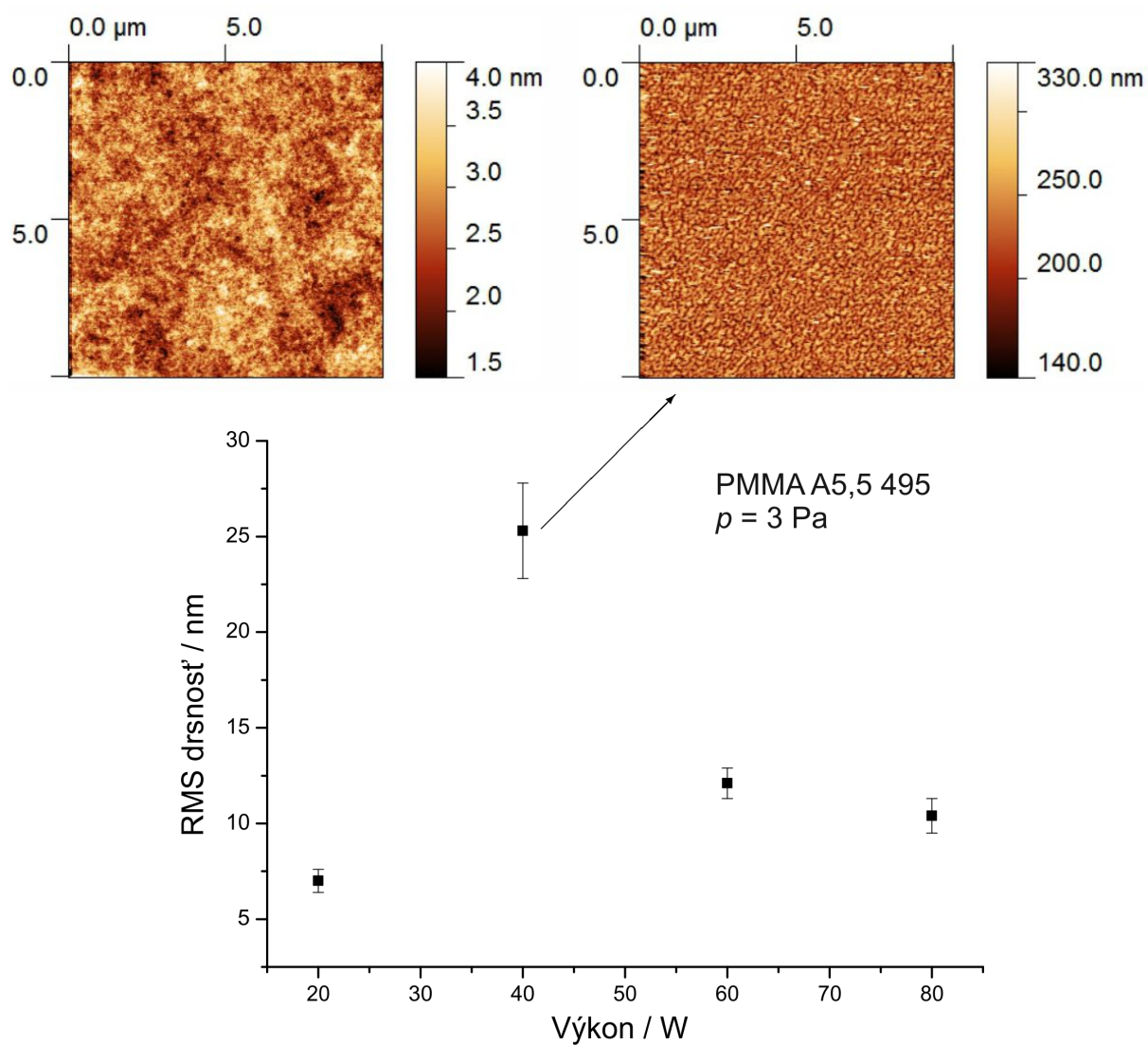
5.6. Leptanie v strede cievky

Posledný experiment bol vykonaný v strede cievky. Bolo použité PMMA A5,5 495 pripravené metódou ako je uvedené v tab. 5.1. Leptanie v závislosti na výkone prebiehalo pri tlaku 3 Pa. Výkon bol 20 – 100 W. Pri 100 W došlo pri konci procesu k odleptaniu celej vrstvy PMMA (odleptávanie bolo možné opticky pozorovať cez reakčnú trubicu). Výsledky rýchlosti leptania sú na obr. 5.5. Závislosť rýchlosti leptania na dodávanom výkone pri tlaku 3 Pa má najbližšie k lineárnej závislosti, čo je v zhode s predchádzajúcimi meraniami skupiny Park a spol. v článku [22]. RMS drsnosť vzoriek pred leptaním bola $(0,40 \pm 0,04)$ nm. Drsnosti po leptaní sú v grafe na obr. 5.6. Výrazná odchýlka hodnoty pri 40W od ostatných hodnôt bola pripísaná polohe vzorky v komore, ktorá bola presná asi na ± 5 mm, takže vzorka mohla byť vystavená iným podmienkam ako ostatné vzorky.



Obr. 5.5: Rýchlosť leptania PMMA A5,5 495 v závislosti na výkone.

5.6. LEPTANIE V STREDE CIEVKY



Obr. 5.6: RMS drsnosť rezistu PMMA A5,5 495 v závislosti na výkone pri tlaku 3 Pa. Snímky nad grafom sú povrchy neleptaného ($R_{\text{RMS}} = (0,40 \pm 0,04) \text{ nm}$) a leptaného ($R_{\text{RMS}} = (25,3 \pm 2,5) \text{ nm}$) PMMA rastované AFM mikroskopom v kontaktnom móde.

6. Záver

V rámci tejto bakalárskej práce bola vypracovaná rešeršná štúdia leptania a čistenia grafénových povrchov použitím VF plazmového výboja a takisto bola vypracovaná rešerš metód odleptávania PMMA. Bola popísaná teória fungovania a návrhu VF elektrického obvodu. Ďalej bola skonštruovaná aparátúra na indukčne viazanú plazmu napájanú zdrojom pracujúcim na RF frekvencii 13,56 MHz. Vyrovnanie impedancií cievky budiacej plazmu a zdroja bolo uskutočnené návrhom a konštrukciou vyrovnávacej jednotky obsahujúcej dva laditeľné kondenzátory. V poradí druhá možnosť zapojenia kondenzátorov vyrovnala elektrický obvod tak, aby sa do cievky dostal dostatočný výkon na zapálenie plazmy. Boli vybudené plazmy vzduchu, argónu a kyslíka, testované parametre ich prevádzky, namerané ich optické emisné spektrá a z nich boli identifikované najvýraznejšie píky.

Ďalej boli leptané tri druhy PMMA a zmerané parametre leptania, rýchlosť odleptávania a RMS drsnosti PMMA pred a po leptaní. Predpokladaná zvyšujúca sa drsnosť v závislosti na leptaní nebola preukázaná, čo bolo pripísané vyššej hustote plazmy pri vyššom výkone a tým pádom rovnomernejšiemu leptaniu. Počas jedného z experimentov došlo k prepáleniu izolácie v dôsledku vysokého napätia. Je naplánovaná výroba plastových nastavcov na nohy jedného z kondenzátorov, kde došlo k skratu, aby bola lepšie zabezpečená izolácia.

Následne je na programe čistenie samotného grafénu a meranie zmeny jeho transportných vlastností po leptaní v plazme. Do budúcnosti prichádza do úvahy možnosť funkcionizácie grafénu pridávaním funkčných skupín na vrstvu grafénu jeho umiestnením do plazmy a tým zmenou jeho vlastností.

7. Literatúra

- [1] Fritz dellspenger. <http://www.fritz.dellsperger.net/downloads.htmr>. [cit. 2014-05-23].
- [2] Gwyddion. <http://gwyddion.net/download.php#stable>. [cit. 2014-05-23].
- [3] Nist atomic spectra database lines form. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html. [cit. 2014-05-23].
- [4] Wikimedia. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c1/Smith_chart_gen-2012-03-02.svg. [cit. 2014-05-23].
- [5] Wikipedia. http://en.wikipedia.org/wiki/File:KF_25_Tee.jpg. [cit. 2014-05-23].
- [6] BAE, S., KIM, H., LEE, Y., AND XU, X. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* vol. 5, issue 8 (2010), 574–578.
- [7] BERGER, C. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science* vol. 312, issue 5777 (2006), 1191–1196.
- [8] BOWICK, C., BLYLER, J., AND AJLUNI, C. J. *RF circuit design*, 2nd ed. ed. Newnes, Amsterdam, 2008.
- [9] CHABERT, P., AND BRAITHWAITE, N. *Physics of radio-frequency plasmas*. Cambridge University Press, 2011.
- [10] CHILDRES, I., JAUREGUI, L. A., TIAN, J., AND CHEN, Y. P. Effect of oxygen plasma etching on graphene studied using raman spectroscopy and electronic transport measurements. *New Journal of Physics* vol. 13, issue 2 (2011).
- [11] CVELBAR, U., KRSTULOVIĆ, N., MILOŠEVIĆ, S., AND MOZETIČ, M. Inductively coupled rf oxygen plasma characterization by optical emission spectroscopy. *Vacuum* vol. 82, issue 2 (2007), 224–227.
- [12] GOKUS, T., NAIR, R. R., BONETTI, A., BÖHMLER, M., LOMBARDO, A., NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., FERRARI, A. C., AND HARTSCHUH, A. Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment. *ACS Nano* vol. 3, issue 12 (2009), 3963–3968.
- [13] GRILL, A. *Cold plasma in materials fabrication*. IEEE Press, 1994.
- [14] HA, T.-J., LEE, J., CHOWDHURY, S. F., AKINWANDE, D., ROSSKY, P. J., AND DODABALAPUR, A. Transformation of the electrical characteristics of graphene field-effect transistors with fluoropolymer. *ACS Applied Materials* vol. 5, issue 1 (2013), 16–20.
- [15] HAN, M., ÖZYILMAZ, B., ZHANG, Y., AND KIM, P. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters* vol. 98, issue 20 (2007), –.

- [16] HER, M., BEAMS, R., NOVOTNY, L., LEE, K., WEIDLICH, A., AND DUESBERG, G. S. Graphene transfer with reduced residue. *Physics Letters A* vol. 377, 21-22 (2013), 1455–1458.
- [17] HUANG, P. Y., RUIZ-VARGAS, C. S., VAN DER ZANDE, A. M., WHITNEY, W. S., LEVENDORF, M. P., KEVEK, J. W., GARG, S., ALDEN, J. S., HUSTEDT, C. J., ZHU, Y., PARK, J., MCEUEN, P. L., AND MULLER, D. A. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature* vol. 469, issue 7330 (2011), 389–392.
- [18] HUMMERS, W. S., AND OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society* vol. 80, issue 6 (1958), 1339–1339.
- [19] HWANG, E. H., ADAM, S., AND DAS SARMA, S. Transport in chemically doped graphene in the presence of adsorbed molecules. *Phys. Rev. B* 76 (Nov 2007), 195421.
- [20] ISHIGAMI, M., CHEN, J. H., CULLEN, W. G., FUHRER, M. S., AND WILLIAMS, E. D. Atomic structure of graphene on SiO₂. *Nano Letters* vol. 7, issue 6 (2007), 1643–1648.
- [21] JEONG, H. J., KIM, H. Y., JEONG, S. Y., HAN, J. T., BAEG, K.-J., HWANG, J. Y., AND LEE, G.-W. Improved transfer of chemical-vapor-deposited graphene through modification of intermolecular interactions and solubility of poly(methylmethacrylate) layers. *Carbon* vol. 66 (2014), 612–618.
- [22] KIM, K., PARK, H. J., WOO, B.-C., KIM, K. J., KIM, G. T., AND YUN, W. S. Electric property evolution of structurally defected multilayer graphene. *Nano Letters* vol. 8, issue 10 (2008), 3092–3096.
- [23] LEVESQUE, P. L., SABRI, S. S., AGUIRRE, C. M., GUILLEMETTE, J., SIAJ, M., DESJARDINS, P., SZKOPEK, T., AND MARTEL, R. Probing charge transfer at surfaces using graphene transistors. *Nano Letters* vol. 11, issue 1 (2011), 132–137.
- [24] MAYOROV, A. S., GORBACHEV, R. V., MOROZOV, S. V., BRITNELL, L., JALIL, R., PONOMARENKO, L. A., BLAKE, P., NOVOSELOV, K. S., WATANABE, K., TANIGUCHI, T., AND GEIM, A. K. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Letters* vol. 11, issue 6 (2011), 2396–2399.
- [25] NAIR, R. R., BLAKE, P., GRIGORENKO, A. N., NOVOSELOV, K. S., BOOTH, T. J., STAUBER, T., PERES, N. M. R., AND GEIM, A. K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* vol. 320, issue 5881 (2008), 1308–1308.
- [26] NOVOSELOV, K. S., AND GEIM, A. K. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* vol. 306, issue 5696 (2004), 666–669.
- [27] PARK, J., LEE, S., CHOI, K., NOH, H., LEE, J., AND PEARTON, S. Comparison of dry etching of pmma and polycarbonate in diffusion pump-based O₂ capacitively coupled plasma and inductively coupled plasma. *Thin Solid Films* vol. 518, issue 22 (2010), 6465–6468.

- [28] PELTEKIS, N., KUMAR, S., MCEVOY, N., LEE, K., WEIDLICH, A., AND DUESBERG, G. S. The effect of downstream plasma treatments on graphene surfaces. *Carbon* vol. 50, issue 2 (2012), 395–403.
- [29] QAYYUM, A., ZEB, S., NAVEED, M., REHMAN, N., GHOURI, S., AND ZAKAULLAH, M. Optical emission spectroscopy of Ar–N₂ mixture plasma. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* vol. 107, issue 3 (2007), 361–371.
- [30] SCHEDIN, F., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., HILL, E. W., BLAKE, P., KATSNELSON, M. I., AND NOVOSELOV, K. S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials* Vol. 6, Issue 9 (2007), 652–655.
- [31] SHIN, Y. J., WANG, Y., HUANG, H., KALON, G., WEE, A. T. S., SHEN, Z., BHATIA, C. S., AND YANG, H. Surface-energy engineering of graphene. *Langmuir* vol. 26, issue 6 (2010), 3798–3802.
- [32] TAN, Y.-W., ZHANG, Y., BOLOTIN, K., ZHAO, Y., ADAM, S., HWANG, E. H., SARMA, S. D., STORMER, H. L., AND KIM, P. Measurement of scattering rate and minimum conductivity in graphene. *Physical Review Letters* vol. 99, issue 24 (2007), –.
- [33] VIROJANADARA, C., SYVÄJARVI, M., YAKIMOVA, R., JOHANSSON, L., ZAKHAROV, A., AND BALASUBRAMANIAN, T. Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001). *Physical Review B* vol. 78, issue 24 (2008).
- [34] VOURDAS, N., BOUDOUVIS, A. G., GOGOLIDES, E., NOH, H., LEE, J., AND PEARTON, S. Plasma etch rate measurements of thin pmma films and correlation with the glass transition temperature. *Journal of Physics: Conference Series* vol. 10, issue 22 (2005), 405–408.
- [35] WEHLING, T., BALATSKY, A., KATSNELSON, M., LICHTENSTEIN, A., SCHARNBERG, K., AND WIESENDANGER, R. Local electronic signatures of impurity states in graphene. *Physical Review B* vol. 75, issue 12 (2007).
- [36] ZHANG, Y., SMALL, J. P., PONTIUS, W. V., AND KIM, P. Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. *Applied Physics Letters* vol. 86, issue 7 (2005).

8. Zoznam použitých skratiek

VF	Vysokofrekvenčný
PMMA	Polymetylmetakrylát
ICP	Indukčne viazaná plazma (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)
RF	Rádiofrekvenčný
CVD	Depozícia z plynnej fázy (<i>Chemical Vapour Deposition</i>)
OES	Optická emisná spektroskopia
RIE	Leptanie reaktívnymi iónmi (<i>Reactive Ion Etching</i>)
MW	Mikrovlnný (<i>Microwave</i>)
CCP	Kapacitne viazaná plazma (<i>Capatively Coupled Plasma</i>)
VSWR	Pomer napätia stojacej vlny (<i>Voltage Standing Wave Ratio</i>)
MBE	Molekulárna zväzková epitaxia (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>)
AFM	Mikroskop atomárnych síl (<i>Atomic Force Microscope</i>)
TEM	Transmisný elektrónový mikroskop (<i>Transmission Electron Microscope</i>)
XPS	Röntgenová fotoemisná spektroskopia (<i>X-ray Photoemission Spectroscopy</i>)
STM	Rastrovací tunelovací mikroskop (<i>Scanning Tunneling Microscope</i>)
HOPG	Vysoko usporiadaný pyrolitický grafit (<i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i>)
MEMS	Mikroelektromechanický systém
ÚFI	Ústav fyzikálního inženýrství
UHV	Ultravysoké vákuum (<i>Ultra-high Vacuum</i>)
TIG	Zváranie netaviacou sa elektródou v ochrannej atmosfére inertného plynu (<i>Tungsten Inert gas Welding</i>)
PFPE	Perfluoropolyether
SPM	Rastrovacia sondová mikroskopia (<i>Scanning Probe Microscopy</i>)