UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018 Tereza Panchartková

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Metody příprav tenkých vrstev biomateriálů

Tereza Panchartková

Bakalářská práce

2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 15.6.2018

Tereza Panchartková

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce panu Ing. Markovi Bouškovi, Ph.D. za odborné vedení, poskytování cenných rad a připomínek. Děkuji za čas a ochotu, kterou mi po dobu zpracování bakalářské práce věnoval.

ANOTACE

Tato práce se zabývá popisem možných příprav tenkých vrstev biomateriálů. Popisuje zejména vhodné fyzikální a chemické depoziční techniky a v závěru se zabývá jejich porovnáním. Součástí práce je také aplikace takto vzniklých materiálů v medicíně.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tenké vrstvy, depozice, biomateriály, implantáty

TITLE

Methods for deposition of biomaterial thin films

ANNOTATION

Bachelor thesis deals with the description of possible preparation of thin films of biomaterials. It describes especially suitable physical and chemical depositing techniques and at the end it deals with their comparison. Part of the bachelor thesis is also about the application of such materials in medicine.

KEYWORDS

Thin films, deposition, biomaterials, implants

OBSAH

0 ÚVOD 12

1 TENKÉ VRSTVY 15

2 CHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE (CVD) 16

2.1 Plazmou aktivovaná CVD (PECVD) 18

2.1.1 Plazma 18

2.1.2 Technologie PECVD 19

2.2 Chemická depozice za nízkého tlaku (LPCVD) 20

2.3 Chemická depozice za atmosférického tlaku (APCVD) 22

2.4 Chemická depozice z organokovových prekurzorů (MOCVD) 22

3 FYZIKÁLNÍ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE (PVD) 24

3.1 Napařování 27

3.1.1 Zdroje pro odporový ohřev 28

3.1.2 Zdroje pro ohřev elektronovým svazkem 30

3.1.3 Napařování elektronovým svazkem 32

3.1.4 Pulsní laserová depozice (PLD) 33

3.1.5 Epitaxe pomocí molekulárních svazků (MBE) 35

3.1.6 Reaktivní napařování (RE) a aktivní reaktivní napařování (ARE) 36

3.1.7 Obloukové napařování 37

3.2 Naprašování 39

3.2.1 Technologie naprašování 40

3.2.2 Diodové naprašování 41

3.2.3 Radiofrekvenční naprašování 42

3.2.4 Magnetronové naprašování 43

3.3 Iontové plátování 45

3.3.1 Technologie iontového plátování 46
4 APLIKACE TENKÝCH VRSTEV PRO BIOMATERIÁLY 50
4.1 Kovy 52
4.2 Oxidy 54
4.3 Bioaktivní keramika 54
4.4 Uhlík 55
4.5 Polymery 56
5 ZÁVĚR 58
6 SEZNAM CITACÍ 60

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Tabulka č. 1 Požadavky na materiál implantátu, převzato a upraveno[3]

Tabulka č. 2 Příklady aplikace biomateriálů v medicíně, převzato a upraveno[3]

Tabulka č. 3 Přehled používaných materiálů pro zdroje využívaných pro odporový ohřev a vybrané podmínky při depozici, převzato a upraveno[13]

Tabulka č. 4 Vybrané vlastnosti tenkých vrstev a podmínky depozice, převzato a upraveno[33]

Tabulka č. 5 Porovnání vybraných vlastností technologie PVD a CVD, převzato a upraveno[13]

Obrázek č. 1 Rozdíl přípravy tenkých vrstev - PVD z pevného terče, CVD z plynu

Obrázek č. 2 Technologie PECVD, převzato a upraveno[17]

Obrázek č. 3 Technologie LPCVD, převzato a upraveno[24]

Obrázek č. 4 Technologie APCVD, převzato a upraveno[25]

Obrázek č. 5 Schéma technologie MOCVD, převzato a upraveno[26]

Obrázek č. 6 Základní schéma a) napařování, b) naprašování, c) iontové plátování, převzato a upraveno[31]

Obrázek č. 7 Trajektorie odpařovaného materiálu, převzato a upraveno[28]

Obrázek č. 8 Schéma zařízení pro vakuové napařování a) s využitím odporového ohřevu b) s využitím svazku elektronů, převzato a upraveno[32]

Obrázek č. 9 Příklad zdrojů využívaných pro odporový ohřev a) spona b) spirála c) drátěný koš d) stíněná fólie e) fólie potažená vrstvou oxidu hlinitého f) lodička g) kelímek h) kelímek s drátěným košem i) zdroj s přepážkou, převzato a upraveno[13,28]

Obrázek č. 10 Vodou chlazený měděný kelímek jako zdroj pro odpařování a) lineárním elektronovým svazkem b) ohnutým elektronovým svazkem, převzato a upraveno[28]

Obrázek č. 11 Napařování elektronovým svazkem, převzato a upraveno[13]

Obrázek č. 12 Princip technologie PLD, převzato a upraveno[33]

Obrázek č. 13 Princip technologie MBE, převzato a upraveno[38]

Obrázek č. 14 Princip technologie ARE, převzato a upraveno[34]

Obrázek č. 15 Vznik plazmatu mezi elektrodami, převzato a upraveno[28]

Obrázek č. 16 Princip technologie katodového obloukového napařování, převzato a upraveno[13]

Obrázek č. 17 Princip bombardování zrychlenými ionty, převzato a upraveno[33]

Obrázek č. 18 Princip technologie naprašování, převzato a upraveno[41]

Obrázek č. 19 Princip technologie diodového naprašování, převzato a upraveno[33]

Obrázek č. 20 Princip technologie radiofrekvenčního naprašování, převzato a upraveno[43]

Obrázek č. 21 Základní magnetrony využívané pro magnetronové naprašování a) válcový magnetron, b) planární magnetron, převzato a upraveno[39]

Obrázek č. 22 Princip technologie magnetronového naprašování, převzato a upraveno[45]

Obrázek č. 23 Princip technologie iontového plátování, převzato a upraveno[46]

Obrázek č. 24 Rozdíl iontového plátování a) za použití plazmy, b) za použití vakua, převzato a upraveno[47]

Obrázek č. 25 Obrázek 16 - Příklad aplikace biomateriálů, převzato a upraveno[50]

Obrázek č. 26 Endoprotéza kyčelního kloubu a) porovnání endoprotéz s kovovou a keramickou hlavou femuru, b) rentgenový snímek implantované endoprotézy, převzato a upraveno[51]

Obrázek č. 27 Vybrané aplikace kovů pro biomateriály, převzato a upraveno[55]

Obrázek č. 28 a) bioinertní zubní implantát z oxidu hlinitého, b) bioaktivní kovový zubní implantát potažený vrstvou HA, převzato a upraveno[60]

Obrázek č. 29 Aplikace pyrolytického uhlíku pro náhradu prstních implantátů, převzato a upraveno[67,68]

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

CVD	Chemická depozice z plynné fáze
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze
APCVD	Chemická depozice za atmosférického tlaku
LPCVD	Chemická depozice za nízkého tlaku
PECVD	Plazmou aktivovaná chemická depozice
LCVD	Laserem indukovaná chemická depozice
MOCVD	Chemická depozice z organokovových prekurzorů
PLD	Pulsní laserová depozice
MBE	Epitaxe pomocí molekulárních svazků
RE	Reaktivní napařování
ARE	Aktivní reaktivní napařování
RHEED	Difrakce elektronů s vysokou energií na odraz
LEED	Difrakce elektronů s nízkou energií na odraz
HA	Hydroxyapatit
DLC	Uhlík podobný diamantu

0 ÚVOD

S nepřetržitě a rychle se rozvíjejícím klinickým vývojem roste i poptávka na zpracování biomateriálů. Vedle klasických požadavků na povrchové, biologické a mechanické vlastnosti rostou i požadavky na cenu a časovou nenáročnost. Právě tvorba tenkých vrstev je účinnou metodou pro vznik takovýchto biomateriálů užívaných nejen pro výrobu implantátů, ale také například pro chirurgické nebo dentální nástroje či zařízení.[1]

Biomateriál je přírodní či syntetický materiál používaný k náhradě části živého systému nebo jeho funkce, který je přímo v kontaktu s živou tkání. Za biomateriály se ale také dají považovat materiály pro chirurgické či dentální nástroje. Dále pak materiály pro výrobu protéz nebo naslouchadel.[2,3]

Jelikož je většina materiálů přímo vystavena vnitřnímu prostředí organismu, musí splňovat hned několik požadavků. Základní požadavek na tyto materiály je biokompatibilita. Dále aby nebyly toxické a karcinogenní. Materiál musí mít samozřejmě také odpovídající fyzikální a mechanické vlastnosti. Pro praktické využití musí být materiál vysoce odolný vůči degradaci, mít vysokou odolnost proti opotřebení a dostatečnou pevnost, například při cyklickém zatížení kloubu. Dalším důležitým aspektem, jak už bylo zmíněno, je také snadná dostupnost a nízké náklady na výrobu.[3]

V následující tabulce 1 jsou uvedeny základní požadavky na materiál pro implantáty[3]

Požadavky na implantáty

Biokompatibilita	Mechanické vlastnosti	Výroba

• Tkáňové reakce
• Změny vlastností
  - Mechanické
  - Fyzické
  - Chemické
• Degradace způsobuje
  - Lokální změny systému
  - Škodlivý efekt na celý systém
	• Elasticita
	• Mez kluzu
	• Houževnatost
	• Časově závislé deformace
	• Mez pevnosti
	• Tvrdost
	• Odolnost proti opotřebení
	• Únava materiálu
		• Způsob výroby
		• Soulad se všemi požadavky
		• Kvalita surovin
		• Sterilizace materiálů
		• Náklady
		• Vynikající techniky pro dosažení dokonalé povrchové úpravy a textury

Tabulka 1 - Požadavky na materiál implantátu, převzato a upraveno[3]

Nejrozsáhlejší oblastí, kde jsou biomateriály aplikovány, je jednoznačně ortopedie. Konkrétně se jedná o ortopedické implantáty, jako jsou například kloubní náhrady. Rozsáhlou skupinou aplikace biomateriálů je také kardiovaskulární oblast. Patří sem zejména náhrady srdečních chlopní nebo srdečních tepen. Další aplikace biomateriálů můžeme nalézt v dentální chirurgii, nebo jako materiály pro šití ran. Jedna z nejrychleji se rozvíjejících oblastí aplikace implantátů jsou systémy pro doručování léků.[3]

Klíčovým faktorem pro výrobu biomateriálů je volba správného materiálu, na který je kladeno značné množství požadavků. Vedle již zmíněné biokompatibility se jedná především o pevnost, pružnost, únavovou pevnost, odolnost proti oděru, tvrdost a degradaci materiálu. Příkladem důležitosti správné volby materiálu může být například tvrdost materiálu použitá pro kloubní náhradu. Pokud zvolíme keramický materiál, který se vyznačuje vysokou tvrdostí, může dojít k degradaci kosti vlivem tvrdosti kloubní náhrady. Použijeme-li naopak kloubní náhradu zhotovenou z polymerního materiálu, může dojít k situaci opačné, kdy bude tvrdá kost naopak degradovat kloubní náhradu. Kompromisem mezi těmito materiály je například využití pyrolytického uhlíku, jehož tvrdost se nachází mezi hodnotami tvrdosti polymeru a keramiky.

Nejběžnějšími materiály pro výrobu biomateriálů jsou kovy, polymery, různé druhy keramiky a kompozity.[3,4]

Nejdéle využívanou skupinou materiálů jsou jednoznačně kovy. Zlato bylo použito jako zubní materiál již 500 let před naším letopočtem. Vedle jiných vzácných kovů a jejich slitin se využívají také sloučeniny titanu, kobalt-chromové slitiny, nebo implantáty z nerezové oceli. Vysokou oblíbenost tyto materiály získaly zejména díky svým výborným mechanickými vlastnostem. Naneštěstí ale vykazují vysokou náchylnost ke korozi. Řada kovů je také schopna spouštět in vivo imunitní reakce. Typickým příkladem takového kovu je nikl. I přes mnohé nevýhody patří kovy k nejvíce využívaným materiálům v oblasti ortopedie.[3,5]

Keramika je tradičním materiálem pro zubní lékařství. Patří sem zejména korunky, zubní protézy a cementy. Keramika však vykazuje špatnou lomovou houževnatost a díky tomu ji nelze aplikovat například pro nosné implantáty. Nicméně díky vysoké chemické podobnosti mezi keramikou a minerální fází kosti je keramika často využívána jako součást ortopedických implantátů.[3,6]

Vedle kovů, jejich slitin a keramiky nacházejí veliké uplatnění v medicíně také polymery. Vyznačují se nižší hmotností, snadnou tvarovatelností a větší pružností. Snadno se také zpracovávají, což souvisí i s nižší nákladovostí. Jejich využití je velmi rozmanité. Aplikují

se jako protézy, ledvinové, jaterní či srdeční komponenty, ale také například jako tmely, lepidla, obvazy a systémy pro dodávání léků.[3,7]

Kompozitní biomateriály nacházejí v současnosti vysoké uplatnění v zubním lékařství a nahrazují tak klasické materiály. Jejich vlastnosti, jako jsou nízká hustota/hmotnost a zároveň vysoká pevnost, nalézají veliké uplatnění jako protetické končetiny. Vzhledem k nízké úrovni modulu pružnosti se také využívají při opravách kostí a kloubních náhrad.[3]

V tabulce 2 jsou uvedeny jen některé příklady aplikace biomateriálů v medicíně.[3]

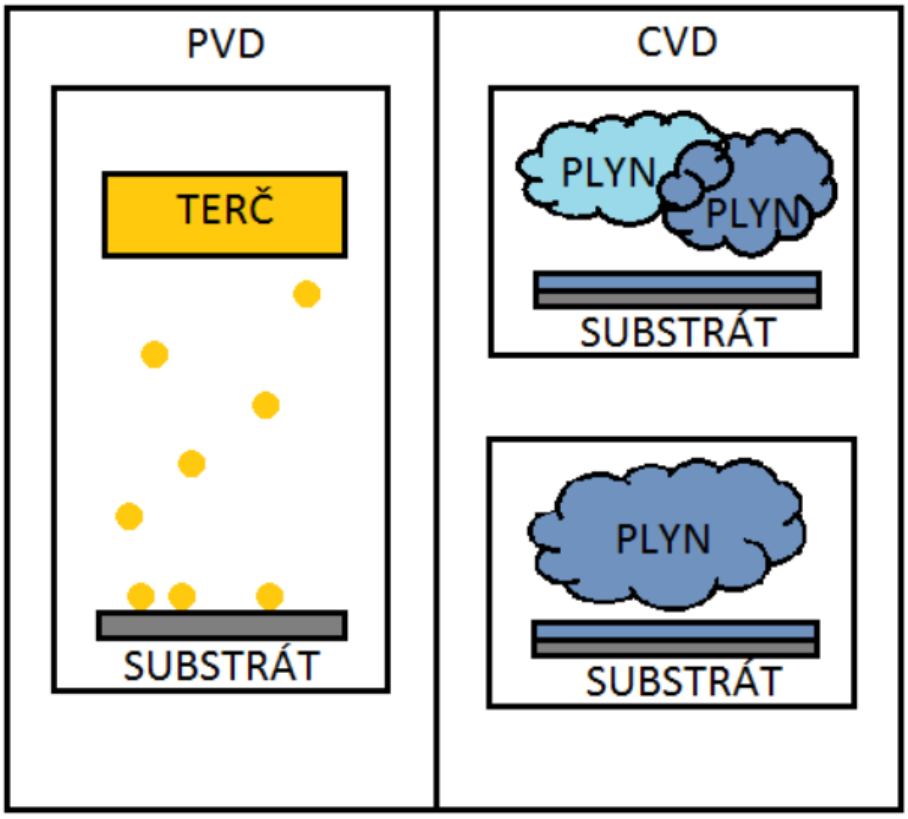
Materiál	Aplikace
Kovy	
Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti-Mo-Zr-Fe	Kostní a kloubní náhrady, fixace zlomeniny, zubní implnatáty
Co-Cr-Mo, Cr-Ni-Cr-Mo	Kostní a kloubní náhrady, zubní implantáty, zubní náhrady, srdeční chlopně
Slitiny zlata	Zubní výplně
Hg-Ag-Sn amalgám	Zubní výplně
316L nerezová ocel	Fixace zlomenin, chirurgické nástroje
Keramika	
Alumina	Výměny kloubů, zubní implantáty
Zr	Výměny kloubů
Vápenaté fosforečnany	Kostní opravy, augmentace
Polymery	
Polyethylen	Výměny kloubů
PET	Cévní protézy
PTFE	Cévní protézy, augmentace měkkých tkání
Polyestery	Cévní protézy, systémy pro doručování léků
PMMA	Zubní náhrady, intraokulární čočky, kostní cementy
Silikony	Výměna měkkých tkání, oční lékařství
Hydrogely	Oční lékařství, systémy pro doručování léků
Kompozity	
PMMA-skleněná plniva	Zubní cementy
BIS-GMA-Si plniva	Zubní výplně

Tabulka 2 - Příklady aplikace biomateriálů v medicíně, převzato a upraveno[3]

1 TENKÉ VRSTVY

Tenké vrstvy se vyznačují velikým poměrem povrchu k objemu. Tato vrstva je nanášena na pevnou podložku (substrát) a to řízenou kondenzací atomů, molekul či iontů. Způsob depozice je buď fyzikálním procesem, chemickou, či elektrochemickou reakcí. Dle způsobu depozice můžeme tedy rozdělit depozice do dvou kategorií, a to na fyzikální depozici (PVD) nebo depozici chemickou (CVD), dále také na depozici z plynné fáze nebo depozici z fáze kapalné. Jestliže hovoříme o tenkých vrstvách, máme na mysli tloušťku vrstvy řádově od desítek nanometrů po jednotky mikrometrů. Unikátní vlastnosti tenkých vrstev nejsou výsledkem pouze tenké vrstvy, ale zejména její mikrostrukturou a způsobem, jakým byla vrstva nanášena. Je tedy zřejmé, že výběr technologie přípravy tenkých vrstev je závislý na tom, jaké požadavky budeme mít na deponovaný materiál. Dalším klíčovým faktorem pro vznik kvalitní vrstvy materiálu je také odpovídající adheze této vrstvy k substrátu. Důležitá je také čistota substrátu před depozicí.[8]

Na obrázku číslo 1 je znázorněn rozdíl mezi technologií PVD a CVD



Obrázek 1 - Rozdíl přípravy tenkých vrstev - PVD z pevného terče, CVD z plynu

2 CHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE (CVD)

CVD technologie patří mezi nejstarší metody příprav tenkých vrstev. Pravděpodobně nejstarší aplikace CVD sahá až do roku 1855, kdy byla tato technologie použita k depozici wolframu. Jako prekurzor pro depozici byl použit WCl_6 a jako nosný plyn byl využit vodík. Roku 1880 byla tato metoda použita k výrobě vláken pokrytých uhlíkem. Tato vlákna se aplikovala do žárovek. Bohužel se tato vlákna později ukázala jako příliš křehká. Okolo roku 1927 se objevují první zprávy o depozici křemíku. Využívalo se redukce $SiCl_4$ pomocí vodíku.[9]

Od 50. let minulého století dochází pak k velikému rozvoji depozic tenkých vrstev využívajících technologii chemické depozice a to nejen k depozici tenkých vrstev čistých kovů, ale také sloučenin, jako jsou nitridy, oxidy nebo k výrobě syntetického diamantu.[9]

Při technologii CVD je směs jednoho či více plynů přiváděna a zahřívána na vysokou teplotu, následně dochází k heterogenní reakci na povrchu substrátu a vytvoření tenké vrstvy. Při tomto ději dochází ke vzniku vedlejších produktů, které jsou odstraněny proudem plynu, nebo pomocí vakua. Obecně lze depozice z plynné fáze popsat následující rovnicí.[10,11,12]

$$A(g) + B(g) \rightarrow C(s) + D(g) \qquad (1)$$

Nejnižší používané teploty při depozici jsou okolo 750 °C, běžně ale i více než 1000 °C, tlak řádově ve stovkách Pa. Zařízení pro CVD se skládá ze tří základních částí, a to ze systému pro zplyňování, chemického reaktoru a odpadního systému. Výchozí sloučeniny mohou být jak látky anorganické, tak organické.[10,11,12]

Metodou CVD lze deponovat takřka všechny kovy, jako například Ni, Ti, nebo W. Hůře se provádí depozice Al, Cu. Připravené tenké vrstvy kovů se vyznačují vysokou čistotou. Depozici lze také provést na tvarově složitější substráty, případně substráty obsahující dutinky, či drážky. Mezi další výhody CVD patří také vysoká adheze tenkých vrstev na substrát, vysoká odolnost materiálů vůči opotřebení a také vysoká teplotní stabilita produktů. Pořizovací náklady na strojní zařízení jsou zpravidla nižší, než u metod jiných. Z předchozích odstavců ale plyne, že velikou nevýhodou je vysoká teplota v reaktoru, která může zapříčinit tepelnou degradaci substrátu. Díky tomu je použití CVD technologie značně omezeno. Další nevýhodou je, že při depozicích dochází často k zaoblení ostrých hran. Celý proces bývá také časově náročný, řádově až několik hodin[10]

I přes mnohé nevýhody je CVD všestrannou technologií. Díky jejím kladným vlastnostem rostla snaha o snížení reakční teploty a tlaku, což vedlo k vytvoření technologicky výhodnějších metod. Neustálý rozvoj probíhá i dnes a stále roste počet aplikací této metody.

Jak už bylo zmíněno, CVD technologie je všestranná metoda přípravy tenkých vrstev. Mezi nejběžnější chemické děje probíhající v reaktoru patří například následující reakce[13]:

- Tepelný rozklad či pyrolytické reakce
  - pro tyto reakce je typická disociace výchozího plynu na pevnou látku a plyn

$$SiH_4(g) \rightarrow Si(s) + 2H_2(g) \quad (2)$$

  - do této kategorie také řadíme reakce, které vedou ke vzniku nitridů a uhlíkových vrstev

$$CH_4(g) \rightarrow C(s) + 2H_2(g) \quad (3)$$

- Redukce
  - jako redukční činidlo se nejčastěji využívá vodík

$$SiCl_4(g) + 2H_2(g) \rightarrow Si(g) + 4HCl(g) \quad (4)$$

- Záměnné reakce
  - při těchto reakcí je nahrazen prvek v původní sloučenině prvkem jiným

$$SiCl_4(g) + CH_4(g) \rightarrow SiC(s) + 4HCl(g) \quad (5)$$

- Disproporcionace
  - pro CVD se těchto reakcí využívá jen výjimečně, dochází zároveň ke snížení i zvýšení oxidačního čísla

$$2TiCl_2(g) \rightarrow Ti(s) + TiCl_4(g) \quad (6)$$

- Kombinované reakce

$$2AlCl_3(g) + 3CO_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow Al_2O_3(s) + 3CO(g) + 6HCl(g) \quad (7)$$

kde :

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g) \quad (8)$$

$$2AlCl_3(g) + 3H_2O(g) \rightarrow Al_2O_3(s) + 6HCl(g) \quad (9)$$

Vzhledem k již zmíněným nevýhodám metody CVD byly s postupem času vyvíjeny další metody příprav tenkých vrstev. Princip metody CVD zůstal zachován, ale nevýhody spojené s touto metodou byly eliminovány. Mezi takto vzniklé metody patří například CVD za atmosférického tlaku (APCVD), CVD za nízkého tlaku (LPCVD), plazmou aktivovaná CVD (PECVD), laserem indukovaná CVD (LCVD), nebo CVD z organokovových prekurzorů (MOCVD).[12]

2.1 Plazmou aktivovaná CVD (PECVD)

Tato metoda byla vyvinuta v 60. letech minulého století a sloužila pro přípravu polovodičů z nitridu křemíku. Aplikace této metody rychle rostla a dnes řadíme PECVD mezi nejpoužívanější metody chemické depozice a to především pro nízkou teplotu depozice. Díky této nízké depoziční teplotě nedochází k tepelné degradaci substrátu.[10]

2.1.1 **Plazma**

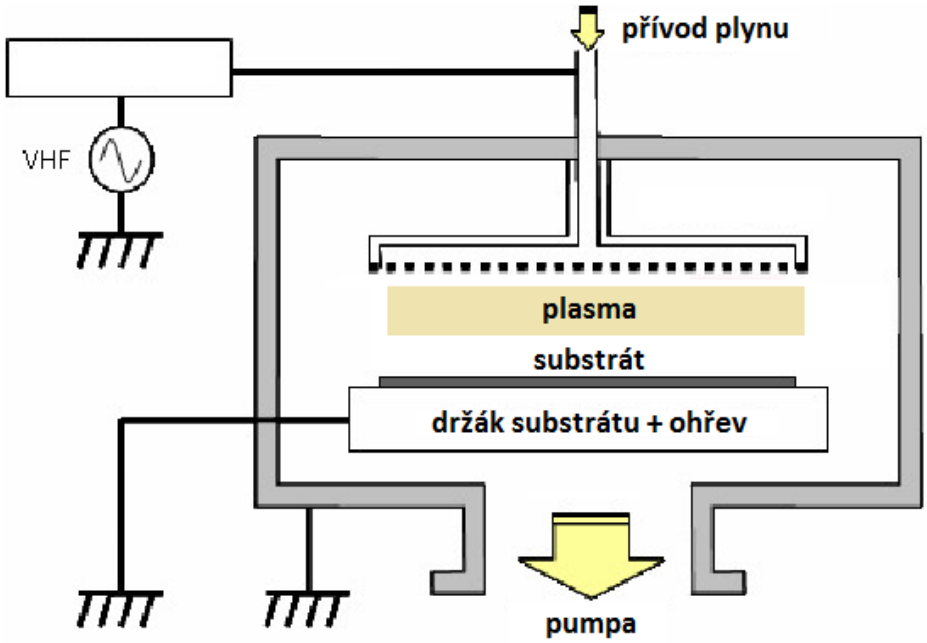
PECVD je technologie, při které je využito plazmatu jako reaktivního prostředí. Plazma je často označováno jako čtvrté skupenství hmoty. Jako plazma označujeme částečně, či zcela zionizovaný plyn. Jako zdroj ionizace může být využita tepelná, elektromagnetická či světelná energie. Ačkoli se plazma skládá z částic, jako jsou elektrony, ionty, fotony, molekuly nebo atomy, jako celek je neutrální. Veličinou pro posouzení charakteru plazmatu bývá tzv. stupeň ionizace, který je vyjádřen podílem ionizovaných molekul ku celkovému počtu částic. V případě, že se tento podíl blíží hodnotě 1, mluvíme o tzv. zcela ionizovaném plazmatu, jestliže je to méně, jedná se o částečně ionizované plazma.[14,15]

Nejdůležitější částice, které charakterizují plazma, jsou elektrony. Důležitou veličinou je pak elektronová hustota a energie částic. Každá částice v plazmatu je charakteristická svou energií. Jestliže se energie každé částice (fotonů, elektronů apod.) rovnají, hovoříme o rovnovážném plazmatu. V opačném případě se jedná o plazma nerovnovážné. Pokud je teplota všech částic (iontů, elektronů a neutrálních částic) stejná, jedná se o tzv. horké plazma. V případě, že je teplota elektronů větší, než teplota iontů a neutrálních částic, jedná se o plazma studené (teplota elektronů se často vyjadřuje v elektronvoltech eV, kde jeden eV odpovídá přibližně 11600 K). Při technologii PECVD se uplatňuje právě nerovnovážné studené plazma.[14,15]

2.1.2 **Technologie PECVD**

Do plazmového reaktoru je přiváděn prekurzor (případně směs prekurzorů) a reakcí s elektrony plazmatu dochází ke vzniku reaktivních fragmentů, které následně reagují s povrchem substrátu. Díky malé hmotnosti elektronů, mají tyto elektrony vysokou energii a díky tomu dochází ke vzniku reaktivních radikálů v celém objemu plynu. Dle způsobu přivádění plazmy a prekurzorů rozlišujeme přímý a vzdálený způsob režimu. Při přímém režimu je prekurzor i plasmový plyn přiváděn společně do výboje, zatímco v případě vzdáleného režimu je do výboje přiváděn pouze plasmový plyn a prekurzor až následně.[16]

Na obrázku číslo 2 je znázorněn princip technologie PECVD[17]



Obrázek 2 - Technologie PECVD, převzato a upraveno[17]

Velikou předností této metody je možné použití tepelně citlivých substrátů. Příkladem je depozice tenkých vrstev Si_3N_4. Za použití běžné CVD metody se teplota depozice pohybuje mezi 800 až 900 °C, zatímco při použití PECVD pouze 350 °C. Metoda PECVD však nese i některé nevýhody. Velikým problémem je totiž častá kontaminace připravovaných tenkých vrstev, která je způsobena především neúplnou desorpcí vedlejšího produktu a nezreagovaného prekurzoru. Typickým příkladem kontaminantu je vodík, který se zabudovává do připravovaných tenkých vrstev. Ne vždy však musí být jeho přítomnost nežádoucí. Například v silikonových vrstvách amorfního charakteru zlepšuje přítomnost vodíku optoelektronické vlastnosti. Ve většině případů má však znečištění vodíkem efekt nežádoucí. V případě oxidové keramiky i keramiky na bázi karbidů či nitridů přítomnost nečistot velmi ovlivňuje stechiometrii tenkých vrstev, což má veliký vliv na mechanické, fyzikální, chemické i elektrické vlastnosti vzniklých vrstev. Další nevýhodou této metody pak mohou být odlišnosti ve složení vrstev. Zatímco u běžné CVD technologie se na výsledném složení vrstev podílí zejména teplota a charakter proudění plynu, tak u PECVD je velmi významným faktorem charakter přítomného plazmatu. Ten je závislí zejména na geometrii reaktoru, vzdálenosti elektrod, frekvenci. Pokud jsou tedy tyto podmínky při depozici odlišné, například probíhá-li depozice v odlišných reaktorech, mohou mít výsledné tenké vrstvy odlišné složení.[18,19]

2.2 Chemická depozice za nízkého tlaku (LPCVD)

Další rozšířenou depoziční metodou je LPCVD technologie, která má hned několik výhod oproti výše uvedeným metodám. V případě LPCVD nejsou vyžadovány žádné nosné plyny, vzniklé tenké vrstvy se vyznačují vysokou čistotou a minimální nerovností povrchu.[20]

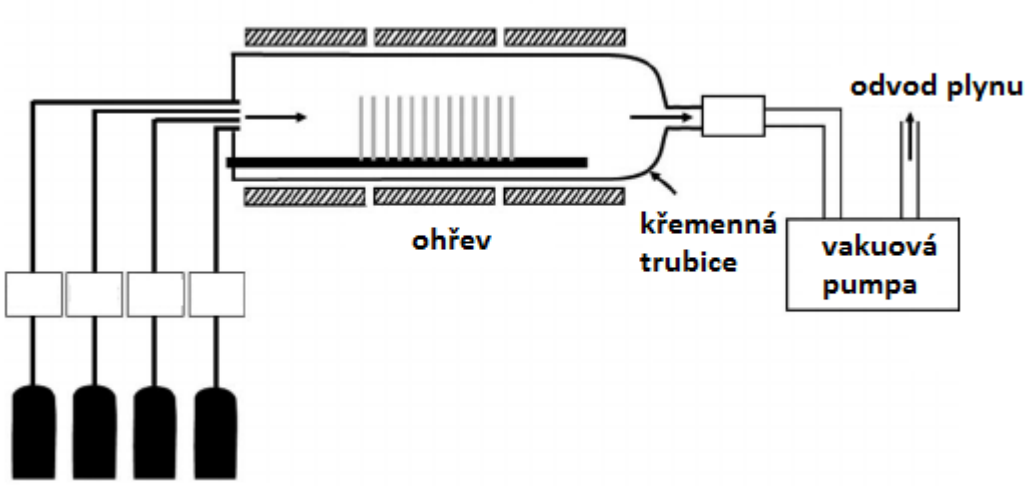
Princip metody spočívá v rozdílné rychlosti přenosu hmoty a rychlosti reakce na povrchu. U běžných CVD metod jsou tyto rychlosti přibližně stejné, jejich poměr se tedy blíží jedné. V případě snížení tlaku, který se u LPCVD technologie pohybuje okolo 0,5 až 1 Torr, je rychlost přenosu hmoty mnohonásobně větší než povrchová reakční rychlost. Míra přenosu prekurzorů a reakčních produktů je tedy nepřímo úměrná tlaku. Ve výsledku je tedy depoziční rychlost řízena zejména povrchovými reakcemi, což vede k lepšímu pokrytí substrátu a obecně k výhodnějším vlastnostem vzniklé vrstvy.[21,22]

Rozlišujeme dva typy reaktorů. Prvním z nich je reaktor s horkými stěnami a druhým je reaktor se studenými stěnami. Oby typy obsahují křemenné trubice napojené na vakuový systém. Po evakuaci vnitřního prostoru je tento prostor vyhříván na depoziční teplotu, která

odpovídá teplotě, při které se prekurzor rozkládá. Do trubice je následně přiváděn prekurzor, který difunduje a reaguje s povrchem substrátu. Přebytečný plyn je odváděn. Pece s horkými stěnami zajišťují tepelnou jednotnost, což se projeví i na výsledné homogenitě vzniklé vrstvy. Nevýhodou však je, že na stěnách dochází k ukládání deponovaného materiálu, což následně vyžaduje větší údržbu reaktoru či výměnu vnitřní části reaktoru. V případě studených stěn nedochází k jejich zanášení a jsou proto méně nákladné na údržbu.[20,22,23]

Hlavní předností technologie LPCVD je tedy vysoká čistota, rovnoměrnost a homogenita vzniklých vrstev. Nevýhodou je však vysoká depoziční teplota a tím tedy omezený výběr substrátu.[22,23]

Na obrázku číslo 3 je znázorněn princip technologie LPCVD[24]



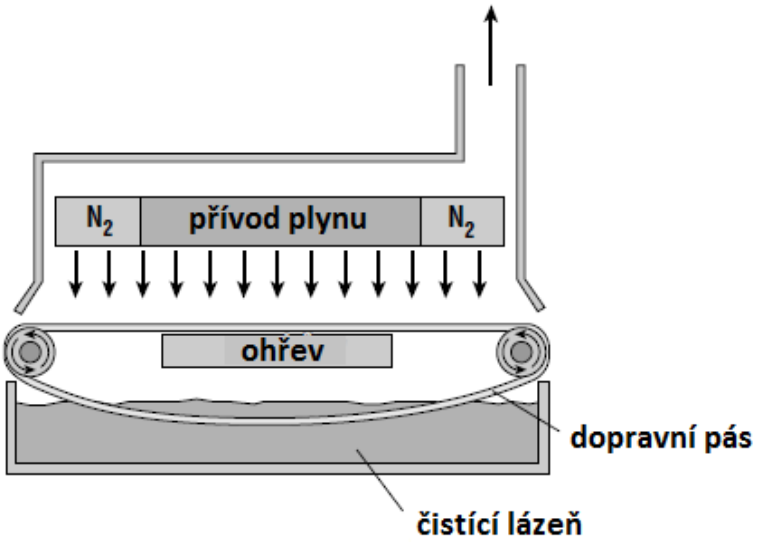
Obrázek 3 - Technologie LPCVD, převzato a upraveno[24]

2.3 Chemická depozice za atmosférického tlaku (APCVD)

Při technologii APCVD je na rozdíl od předešlé LPCVD metody využíváno tlaku atmosférického. Substrát je do reaktoru dopravován pomocí vyhřívaného dopravního pásu a prekurzor je do reaktoru vstřikován tryskami. Reaktor je opatřen plynovými clonami dusíku, které oddělují reaktivní prekurzory, aby nedocházelo k předčasným reakcím, než dosáhnou povrchu substrátu.[19]

Depozice pomocí této metody se vyznačuje vysokou depoziční rychlostí, ale zároveň obecně horším krytím a poměrně nízkou čistotou vzniklých vrstev.[20]

Na obrázku číslo 4 je znázorněn princip technologie APCVD[25]



Obrázek 4 - Technologie APCVD, převzato a upraveno[25]

2.4 Chemická depozice z organokovových prekurzorů (MOCVD)

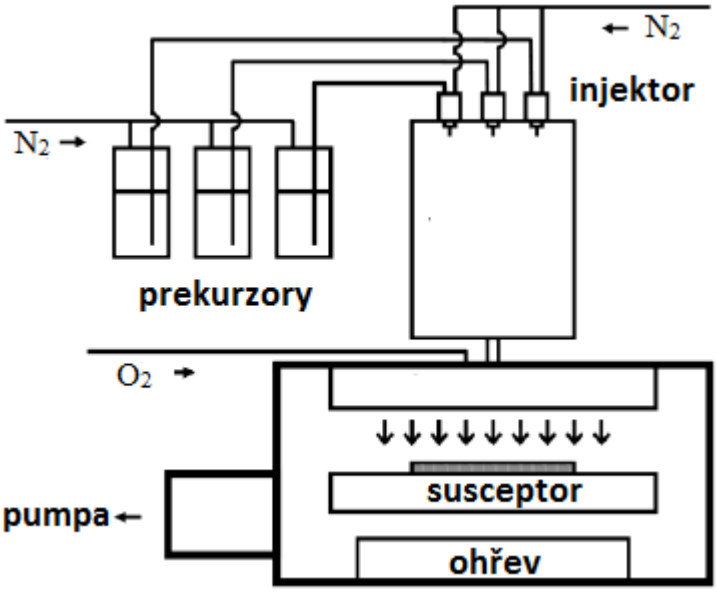
Vzhledem k velikému množství organokovových prekurzorů lze MOCVD technologii použít pro přípravu vrstev velmi rozmanitých vlastností. Lze připravit jak amorfní, tak epitaxiální či polykrystalické tenké vrstvy. Kovové či organokovové prekurzory podléhají rozkladným, nebo pyrolytickým reakcím. Teploty těchto rozkladných či pyrolytických reakcí jsou obecně nižší než například u halogenidů či hydridů. Je tedy možné provádět depozice při nižších teplotách než u klasické CVD metody. Oproti halogenidům či hydridům jsou však organokovové prekurzory výrazně dražší a obecně komerčně hůře dostupné. Dalším

důležitým požadavkem na prekurzor je také vysoká čistota. Rušivý vliv může mít například přítomnost kyslíku. Organokovy se také vyznačují vysokou reaktivitou, což může být často nežádoucí vlastností. Obvykle se organokovy vyskytují ve formě těkavých kapalin.[18]

Podobně jako u LPCVD se i u této technologie využívají reaktory se studenými či horkými stěnami. Stěny reaktoru jsou nejčastěji vyrobeny z nerez oceli či z křemene. V případě reaktoru se studenými stěnami je substrát umístěn na tzv. susceptoru, který je jediným zdrojem ohřevu. Susceptor musí být inertní, aby nedocházelo ke kontaminaci vzniklých vrstev. Nejběžněji bývá zhotoven z grafitu a pokryt například vrstvou karbidu křemíku. Stěny jsou chlazeny vodou či vzduchem. Jelikož je suspector jediným zdrojem ohřevu, nereagují plyny dříve, než dosáhnou horkého povrchu substrátu. Naopak při použití reaktoru s horkými stěnami dochází k ohřevu celého reaktoru a tedy zanášením stěn reaktoru. Nejběžněji se pracuje za sníženého tlaku a jako nosný plyn se využívá vodík.[10,18,20]

Výhodou této metody je příprava vysoce čistých vrstev. Jak už ale bylo zmíněno, nevýhodou je cenová náročnost a špatná dostupnost některých prekurzorů.[10]

Na obrázku číslo 5 je znázorněn princip technologie MOCVD[26]



Obrázek 5 - Schéma technologie MOCVD, převzato a upraveno[26]

3 FYZIKÁLNÍ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE (PVD)

Objev a rozvoj fyzikální depozice z plynné fáze úzce souvisí s rozvojem elektřiny, magnetismu a s pochopením principů reakcí v plynné fázi. Rychlý rozvoj těchto oborů vedl k první průmyslové aplikaci PVD, a to konkrétně ve třicátých letech minulého století, kdy bylo poprvé použito katodové naprašování. O 20 let později pak bylo poprvé komerčně použito naprašování iontovým svazkem. Paralelně s vývojem naprašování byly vyvíjeny i techniky napařování.[27]

Hlavní rozdíl procesu PVD oproti CVD technologii je ten, že tenké vrstvy se získávají odpařováním pevného materiálu. Odpaření materiálu ze zdroje se nejčastěji provádí pomocí tepelné energie, elektronovým svazkem či laserovým paprskem. Vzniklé páry deponovaného materiálu jsou pak transportovány k substrátu, kde kondenzují a vytvářejí vrstvu. Proces probíhá obvykle ve vakuu, takže páry mohou přecházet na substrát samovolně. Odpařovat můžeme konkrétní materiál, který chceme deponovat, například titan nebo oxid hlinitý. Další možností je využití tzv. reaktivního ukládání. V tomto případě je do reaktoru přiváděn plyn, který reaguje s materiálem a vytváří sloučeninu, která následně kondenzuje na substrát. Příkladem může být přivádění dusíku, který reaguje s Ti ionty za vzniku nitridu titanu, který kondenzuje na substrát a tvoří tenkou vrstvu.[13,28,29]

Jednoduše lze technologii PVD popsat ve třech bodech[30]:

- Vytvoření plynné fáze
- Transport par ze zdroje na substrát
- Růst tenké vrstvy na substrátu

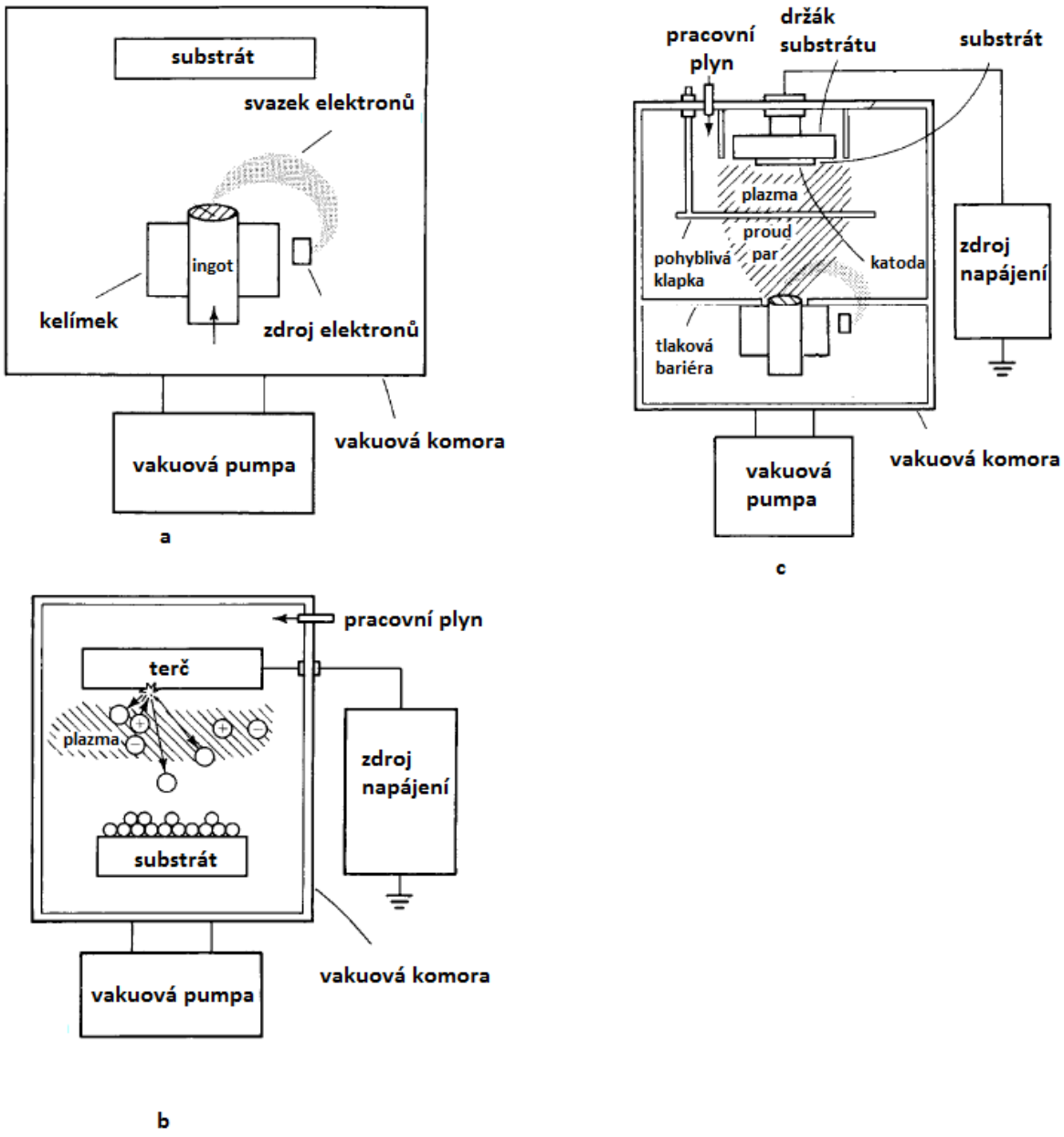
Mechanismus nukleace a růst tenké vrstvy je klíčový faktor, který má vliv na krystalografii a mikrostrukturu výsledné vrstvy. Mikrostruktura tenké vrstvy závisí především na energii částic dopadajících na substrát. V případě napařování se energie částic pohybuje okolo desetin eV. V případě naprašování se tato energie pohybuje v desítkách až stovkách eV. Další faktory, které ovlivňují růst tenké vrstvy, jsou nežádoucí reakce, které mohou během depozice nastat. Jedná se například o stínění, iontovou implantaci, nebo opětovnou emisi již vzniklé vrstvy. Dalšími faktory ovlivňující růst vrstvy jsou mobilita částic, která souvisí zejména s již zmíněnou energií těchto částic, teplota substrátu, morfologie substrátu a jeho čistota. Důležitá je také geometrie depozice a umístění substrátu. Adheze vzniklé vrstvy k substrátu

je pak závislá zejména na materiálu, a to jak na materiálu substrátu, tak na materiálu deponovaném. Pokud tyto materiály nejsou chemicky reaktivní a jsou nerozpustné, adheze vzniklé vrstvy není dokonalá. Mechanismus růstu tenké vrstvy je tedy velmi komplikovaným procesem, který je ovlivňován celou řadou faktorů a jeho popis je spíše fenomenologický.[13]

Technologie PVD přináší hned několik předností oproti technologii CVD. Vzniklé vrstvy se vyznačují vynikající přilnavostí k substrátu a vysokou čistotou, jelikož tvorba vrstev je zpravidla realizována kondenzací čistého materiálu, nežli chemickou reakcí. Tenké vrstvy mají obecně hladký povrch a problémem není ani depozice ostrých hran. PVD technologie nabízí také vysokou univerzálnost deponovaných materiálů, a to zejména těch anorganických, jako jsou kovy, slitiny a jiné anorganické sloučeniny. Oproti CVD technologii nemusí být substrát vyhříván, případně je vyhříván na teplotu nižší, což umožňuje deponovat i na tepelně citlivé substráty. Obecně se depozice provádí při teplotách od 150 °C do 500 °C. V některých případech CVD technologie bylo také nevyhnutelné použít toxické či hořlavé prekurzory. V případě PVD procesu se však s těmito nebezpečnými prekurzory nesetkáme. Oproti CVD je však PVD technologie finančně náročnější a je třeba pracovat za vysokého vakua. Depoziční rychlost se obvykle pohybuje okolo 1-10 nanometrů za sekundu.[13,28,31]

Rozlišujeme tři základní metody technologie PVD. Jedná se o napařování, naprašování a iontové plátování.[28]

Na obrázku číslo 6 je jednoduché znázornění tří základních metod PVD technologie[31]



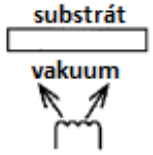
Obrázek 6 - Základní schéma a) napařování, b) naprašování, c) iontové plátování, převzato a upraveno[31]

3.1 Napařování

Historie napařování sahá až do roku 1857, kdy se Faraday ve svých pokusech snažil ve vakuu roztavit kovové dráty. Depozice tenkých vrstev ve vakuu za použití Jouleova vytápění, též známého jako ohmický ohřev, se podařilo až roku 1887 Nahrwoldovi. Jak již bylo zmíněno, vzhledem k pomalému vývoji vakuových technik a nevědomosti v dalších oborech, se napařování dočkalo průmyslového využití až roku 1946. Od té doby rozvoj a využití této metody exponenciálně rostl.[13]

Napařování je proces, který se provádí za vysokého vakua (10^{-4} - 10^{-9} Torr). Vzhledem k takto vysokému vakuu, přechází molekuly a atomy odpařeného materiálu přímo na substrát bez kolize se zbytkovými plyny v depoziční komoře. Deponovaný materiál je odpařován ze zdroje, který je ohříván. Ohřevu tohoto zdroje je dosaženo například přímým odporovým ohřevem, indukčním ohřevem, obloukovým výbojem, elektronovým svazkem či laserovým paprskem. Substráty se nachází ve značné vzdálenosti od zdroje, aby se zamezilo ohřevu substrátu sáláním tepla ze zdroje. Jak již bylo zmíněno, procesy vyžadují minimální vakuum 10^{-4} Torr, a to z důvodu dosažení dlouhé střední volné dráhy mezi kolizemi. Při tomto tlaku však stále ještě dochází k velikému množství srážek nežádoucího zbytkového plynu a substrátu a tím ke kontaminaci vzniklé vrstvy. Pro vytvoření velmi čistých tenkých vrstev se proto využívá vysokého vakua (10^{-7} Torr), případně ultravysokého vakua (10^{-9} Torr).[13,28]

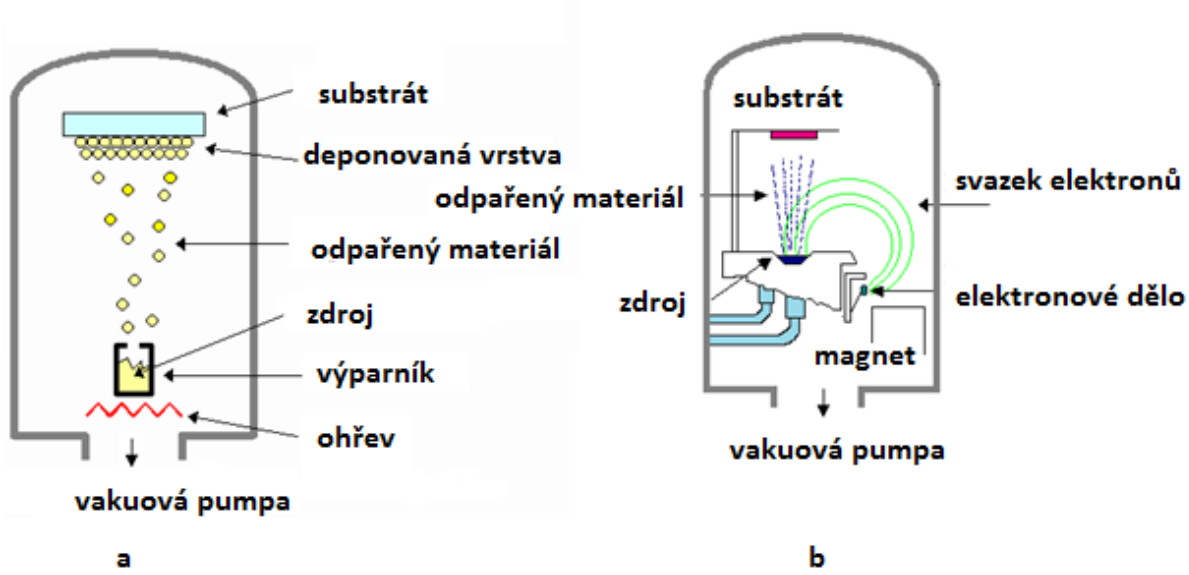
Na obrázku číslo 7 je znázorněno typické uspořádání pro vakuové naprašování[28]



Obrázek 7 - Trajektorie odpařovaného materiálu, převzato a upraveno[28]

Každé zařízení pro napařování se skládá z vakuové komory, vakuových čerpadel, manometrů, zdroje odpařování, držáku substrátu a dalších kontrolních systémů.[13]

Na obrázku číslo 8 je znázorněno porovnání napařování za využití odporového ohřevu a za využití ohřevu pomocí svaku elektronů[32]



Obrázek 8 - Schéma zařízení pro vakuové napařování a) s využitím odporového ohřevu b) s využitím svazku elektronů, převzato a upraveno[32]

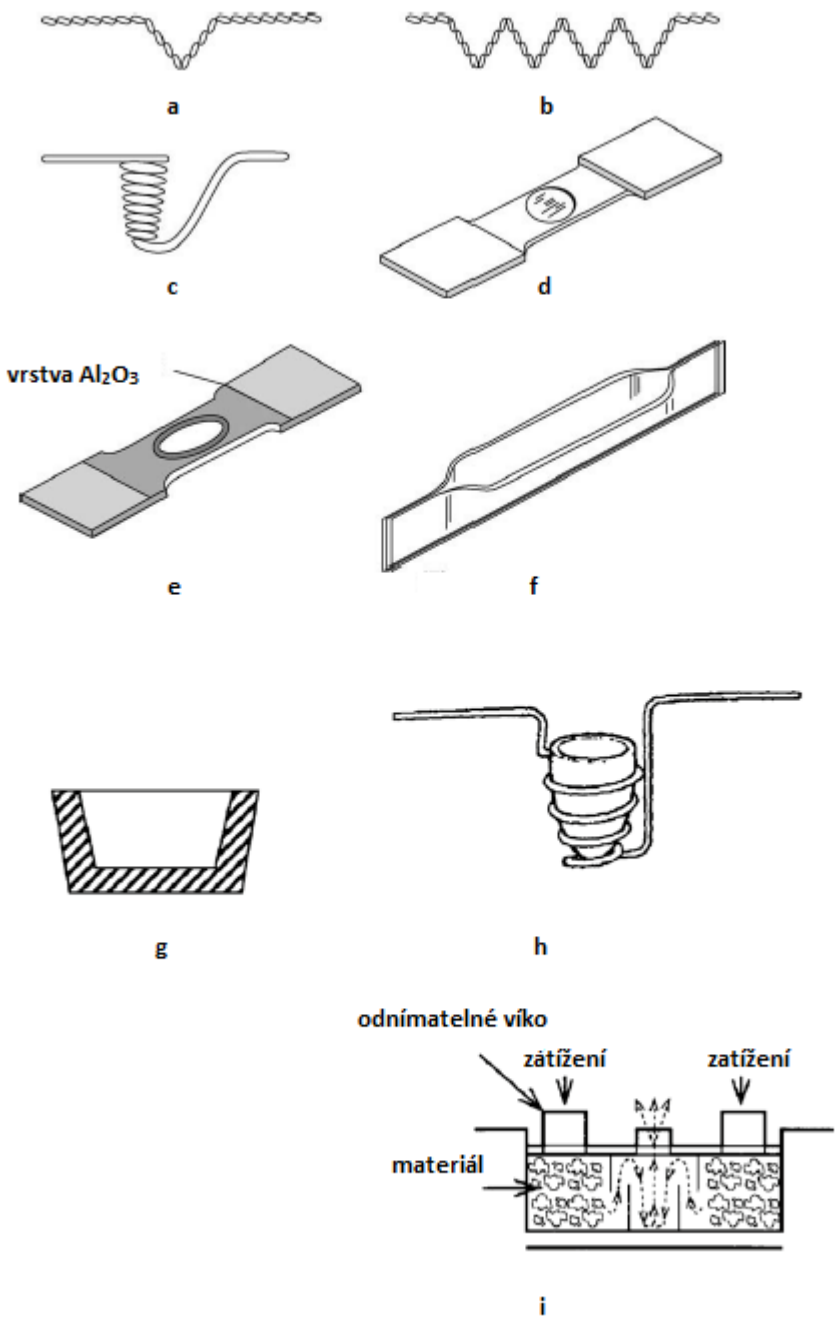
Základem procesu a tvorby tenkých vrstev požadovaných vlastností je použití správného zdroje odpařování. Volba tohoto zdroje závisí na režimu ohřevu, který je použit k přeměně tuhého či kapalného materiálu do plynné fáze. Jak již bylo zmíněno, zpravidla se jedná o odporový či indukční ohřev, obloukový výboj, elektronový svazek nebo laserový paprsek. Pro odpařování materiálu do teplot 1500 °C se nejběžněji využívá odporového ohřevu, naopak pro odpařování nad teplotu 1500 °C se nejčastěji využívá ohřevu elektronovým svazkem.[13,28]

3.1.1 Zdroje pro odporový ohřev

Jak již bylo zmíněno, jedná se o nejpoužívanější způsob ohřevu materiálu, který se odpařuje pod teplotou 1500 °C. Jako zdroj pro odpařování se nejčastěji volí kelímky, lodičky, koše, dráty či fólie. Tyto zdroje jsou vyráběny ze žáruvzdorných materiálů s vysokým bodem tání a nízkou tenzí par, jako je wolfram, molybden nebo tantal. Při teplotě odpařování pod 1000° C lze využít také platinu, železo nebo nikl. Ne každý materiál však lze odpařovat z jakéhokoli zdroje. Špatná volba zdroje by mohla vést k nežádoucí chemické reakci mezi materiálem zdroje a deponovaným materiálem. Například při odpařování titanu ze zdroje zhotoveného z oxidu hořečnatého by titan redukoval přítomný oxid a výsledkem by byla kontaminace vzniklé vrstvy hořčíkem i kyslíkem. Proto se pro odpařování reaktivních

materiálů, jako je titan nebo zirkonium, využívají vodou chlazené měděné kelímky. Obecně jsou všechny zdroje zhotoveny pro jednorázové použití, aby se zabránilo nežádoucím kontaminacím.[13,28]

Na obrázku číslo 9 je přehled nejběžněji využívaných zdrojů pro odporový ohřev[13,28]



Obrázek 9 - Příklad zdrojů využívaných pro odporový ohřev a) spona b) spirála c) drátěný koš d) stíněná fólie e) fólie potažená vrstvou oxidu hlinitého f) lodička g) kelímek h) kelímek s drátěným košem i) zdroj s přepážkou, převzato a upraveno[13,28]

V tabulce číslo 3 jsou zobrazeny nejběžnější materiály, ze kterých jsou zhotoveny zdroje pro odporový ohřev a vybrané podmínky při depozici[13]

Prvek	Teplota tání °C		Materiál zdroje	
	Normální tlak	$p = 10^{-1}$ Torr	Drát, fólie	Kelímek
Al	650	1220	W	C, BN
Ba	710	610	W, Mo,Ta, Ni, Fe	Kovy
B	2100	2000	-	C
Cd	321	265	W, Mo, Ta, Fe, Ni	Oxidy kovů
Ca	850	800	W	Al_2O_3
C	3700	2600	Pro C se využívá ohřev elektronovým svazkem	
Cr	1900	1400	W, Ta	-
Co	1495	1520	W	Al_2O_3, BeO
Cu	1084	1260	W, Mo, Ta	Mo, C, Al_2O_3
Au	1063	1400	W, Mo	Mo, C
Mn	1244	940	W, Mo, Ta	Al_2O_2
Ni	1450	1530	W fólie s vrstvou Al_2O_3	Žáruvzdorné oxidy
Pd	1550	1460	W fólie s vrstvou Al_2O_3	Al_2O_3
Pt	1770	2100	W	ThO_2, ZrO_5
Si	1410	1350	-	ThO_2, ZrO_5, C
Ag	961	1030	Mo, Ta	Mo, C
Sn	232	1250	W, Ta	C, Al_2O_3
Ti	1700	1750	W, Ta	ThO_2, C
W	3380	3230	-	-
Zn	420	345	W, Ta, Ni	Fe, C, Mo, Al_2O_3
Zr	1850	2400	W	-

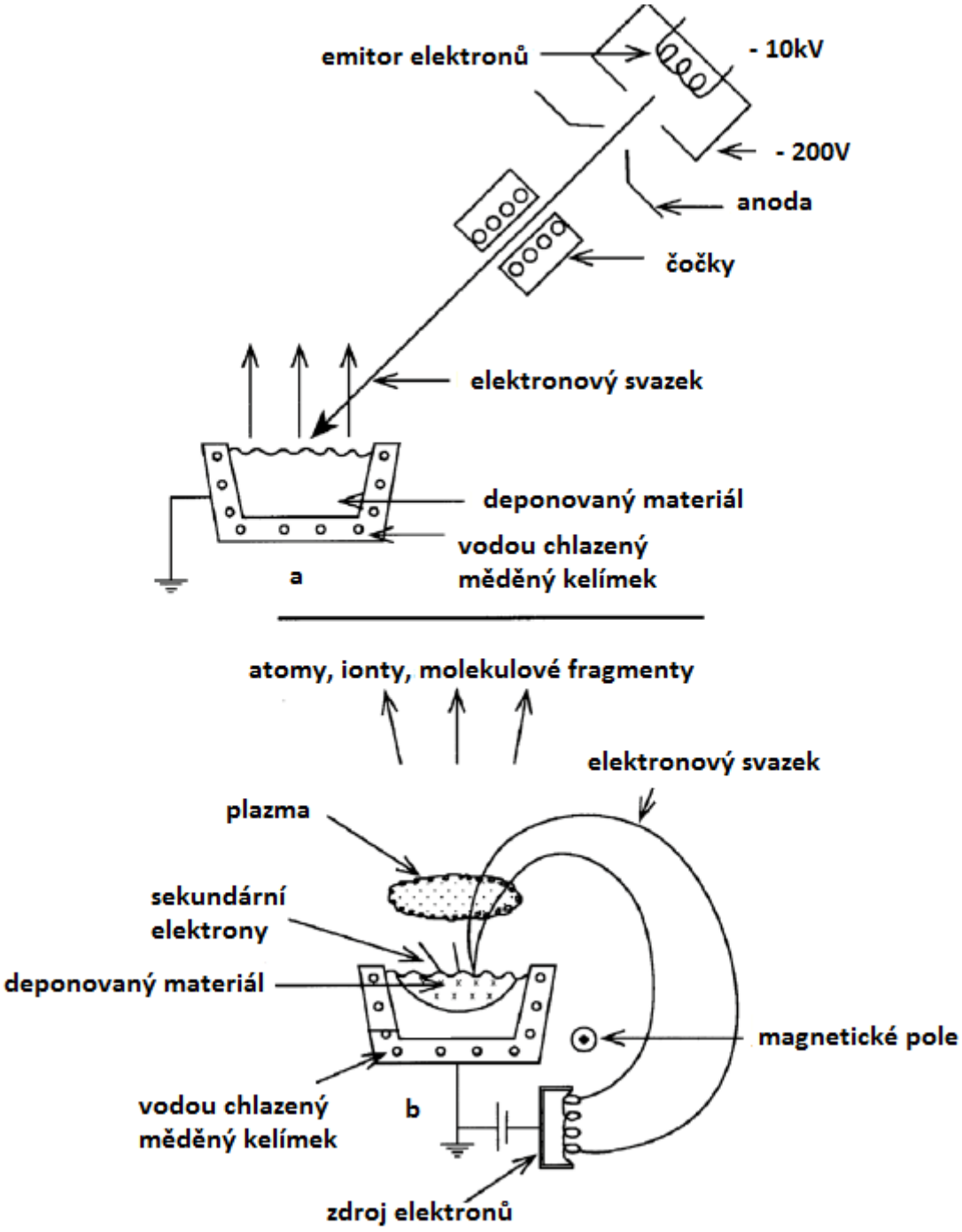
Tabulka 3 - Přehled používaných materiálů pro zdroje využívaných pro odporový ohřev a vybrané podmínky při depozici, převzato a upraveno[13]

3.1.2 Zdroje pro ohřev elektronovým svazkem

Ohřev elektronovým svazkem se využívá zejména v případě vysoké teploty odpařování deponovaného materiálu. Nejčastěji využívaným zdrojem je měděný kelímek chlazený vodou. V případě čistých kovů, jako jsou Al, Au a Ag, které jsou dobrými vodiči, rychlost odpařování v takovýchto kelímcích klesá. Důvodem jsou tepelné ztráty na stěnách kelímku způsobené chladící vodou. V takovém případě se do kelímku vkládají vložky zhotovené z uhlíku či jiných žáruvzdorných materiálů jako je například BN/TiB_2. Dále se pak využívají kelímky zhotovené z elektricky vodivé keramiky. Tyto elektricky vodivé kompozitní

keramiky se využívají zejména při odpařování hliníku. Důvodem je vysoká stabilita této kompozitní keramiky při kontaktu s roztaveným hliníkem. Naneštěstí jiné materiály s roztaveným hliníkem reagují velmi ochotně.[13,28]

Na obrázku číslo 10 je zobrazen měděný kelímek chlazený vodou, který je nejběžnějším zdrojem v případě odpařování elektronovým svazkem[28]



Obrázek 10 - Vodou chlazený měděný kelímek jako zdroj pro odpařování a) lineárním elektronovým svazkem b) ohnutým elektronovým svazkem, převzato a upraveno[28]

Vedle napařování za použití odporového ohřevu, nebo ohřevu svazkem elektronů se také využívá pulsní laserová depozice (PLD), epitaxe pomocí molekulárních svazků (MBE), reaktivní napařování (RE), aktivní reaktivní napařování (ARE) a obloukové napařování.[1,33,34]

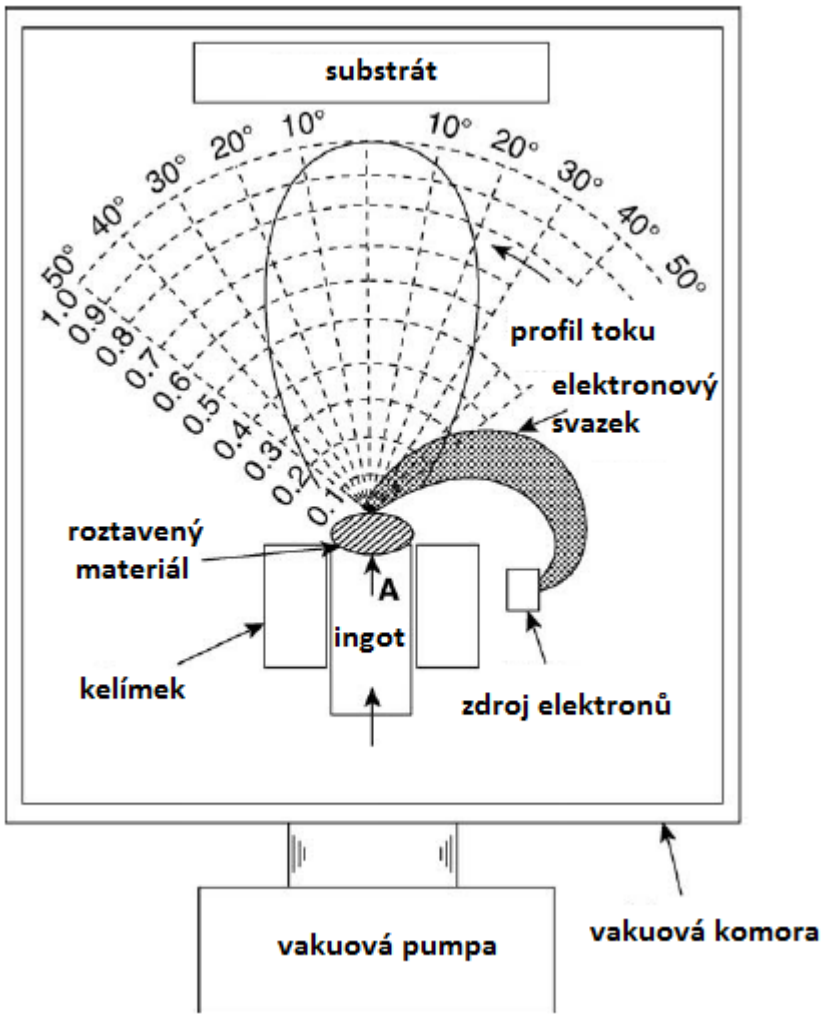
3.1.3 **Napařování elektronovým svazkem**

Napařování elektronovým svazkem je vysoce účinná metoda depozice tenkých vrstev. Vzhledem k tomu, že je možno deponovat i materiály s vysokým bodem tání, využívá se zejména pro depozici kovových a oxidových vrstev, jako je Cu, Ti, SiO_2, TiO_2. Takto deponované vrstvy se vyznačují vynikajícími optickými vlastnostmi, chemickou a mechanickou odolností. Ohřev elektronovým svazkem se také využívá v případě, kdy je nutno odpařit veliké množství materiálu. Další výhodou této metody je vysoká rychlost odpařování.[13,28,35,36]

Vzhledem k tomu, že se jako zdroj nejběžněji využívá vodou chlazený měděný kelímek a k odpaření materiálu dochází přímým dopadem elektronů, nedochází při tomto způsobu depozice ke kontaminaci materiálu od zdroje a vzniklé vrstvy se proto vyznačují vysokou čistotou. Tato metoda napařování je tvořena diodovým systémem, kdy katoda, na kterou je vkládáno napětí, emituje elektrony, které jsou urychlovány směrem k anodě. Pro urychlení elektronů se využívá magnetického či elektrického pole, které také slouží k odklonění paprsku na povrch materiálu. Elektrony jsou generovány pomocí termionických nebo plazmových děl. Tato děla pracují v rozsahu 10,5 kW až 150 kW, kdy při využití takto vysoce výkonných zdrojů elektronových svazků se rychlost depozice pohybuje až okolo 50 mikrometrů za sekundu.[13,28,35,36]

Vedle již zmíněných výhod této metody, jako je vysoká rychlost depozice, odpaření materiálu s vysokým bodem tání, zamezení kontaminace vrstev od zdroje a vznik vrstev s vynikajícími mechanickými a chemickými vlastnostmi, nese tato metoda i některé nevýhody. V případě nedokonalé optiky elektronového děla, může dojít ke vzniku tzv. zbloudilých elektronů. O těchto elektronech toho zatím moc nevíme, jisté ale je, že bombardují stěnu komory a předpokládá se, že mohou ovlivnit adhezi, složení a strukturu vzniklých vrstev. Další nevýhodou je, že ohřev elektronovým svazkem je oproti odporovému ohřevu značně nákladnější. Nákladnější je také užívaný vakuový systém.[13,28,35,36]

Na obrázku číslo 11 je znázorněn systém napařování elektronovým svazkem[13]



Obrázek 11 - Napařování elektronovým svazkem, převzato a upraveno[13]

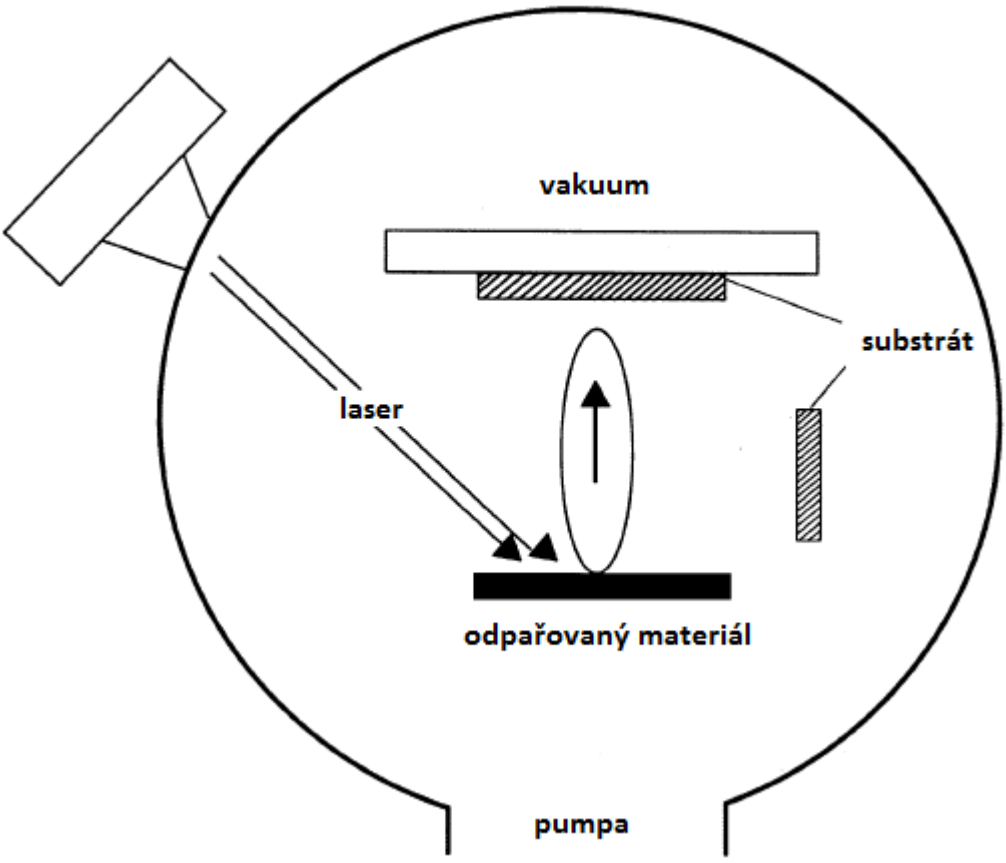
3.1.4 **Pulsní laserová depozice (PLD)**

Pulsní laserová depozice byla poprvé použita v roce 1965 Smithem a Tirnerem, kteří poprvé využili pro depozici laser, a to konkrétně laser rubínový.[37]

Při technologii PLD dochází k odpaření materiálu po dopadu laserového paprsku. Odpařený materiál opět kondenzuje na substrát. Aby došlo k odpaření materiálu, musí být dosaženo vysoké hustoty energie. Tato hustota energie je určena zejména vlnovou délkou laseru, frekvencí, dobou a intenzitou pulsů. Pro zvýšení hustoty energie a tedy zvýšení výkonu se do systému často zařazuje křemenná čočka. Vedle vlnové délky laseru, frekvence, doby a intenzity pulsů ovlivňuje vznik, kvalitu a vlastnosti tenké vrstvy také vzdálenost substrátu, teplota, přítomnost plynů a tlak. Obecně se pomocí PLD technologie připravují tenké vrstvy

velmi vysoké čistoty. Tato metoda je také výhodná pro přípravu vícevrstevných materiálů. Další výhodou je, že se jedná konstrukčně o poměrně jednoduchou technologii. Největší výhodou PLD metody pro aplikaci na výrobu tenkých vrstev biomateriálů je vynikající přenos stechiometrie mezi deponovaným materiálem a výslednou tenkou vrstvou. Toho se využívá zejména pro ukládání tenkých vrstev hydroxyapatitu, který se využívá například pro výrobu implantátů. Nevýhodou této technologie je poměrně nákladná konstrukce optiky a ne vždy se podaří nalézt vhodnou vlnovou délku pro příslušný materiál a tím tedy nemůže dojít k odpaření materiálu. Vedle již zmíněné dostatečné hustoty energie je totiž pro odpaření materiálu velmi důležitá vhodná vlnová délka laseru, která je závislá na vlastnostech materiálu, jako je například odrazivost povrchu materiálu nebo schopnost absorpce záření. Další nevýhodou je, že plocha vzniklé tenké vrstvy je velmi malá.[13,33,37]

Na obrázku číslo 12 je znázorněn princip technologie PLD[33]

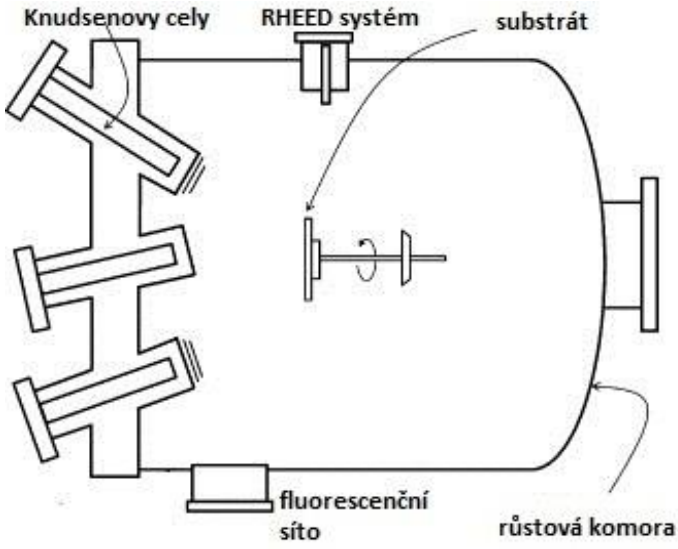


Obrázek 12 - Princip technologie PLD, převzato a upraveno[33]

3.1.5 **Epitaxe pomocí molekulárních svazků (MBE)**

MBE metoda je pravděpodobně jednou z nejsložitějších technologií PVD procesů. Tato metoda je určena pro tvorbu epitaxiálních tenkých vrstev. Proces probíhá za ultravysokého vakua 10^{-9} Torr. Systém je tvořen ze tří komor. Jedná se o růstovou komoru, analytickou komoru a komoru s uloženým vzorkem. Materiál je vyhříván v tzv. Knudsenových celách. Odpařený materiál kondenzuje na substrát a vzhledem k takto vysokému vakuu a tedy dlouhé střední volné dráze nedochází k žádným kolizím v plynné fázi. Míra kondenzace a tedy i usazování deponovaného materiálu na substrát je tedy velmi nízká, což je velmi důležité právě pro vznik epitaxiálních vrstev. Rychlost kondenzace na substrát je nižší než 1000 nm/h. Systém často obsahuje i více cel, které jsou od sebe odděleny. Dochází pak k odpaření více materiálů, které spolu reagují a poté tvoří epitaxiální vrstvu. Pro in situ analýzu rostoucích tenkých vrstev je v systému umístěna řada analytických metod. Tyto analytické metody, jako je RHEED nebo LEED, slouží zejména ke sledování růstu a charakteru krystalu.[28,34]

Na obrázku číslo 13 je znázorněn princip technologie MBE[38]

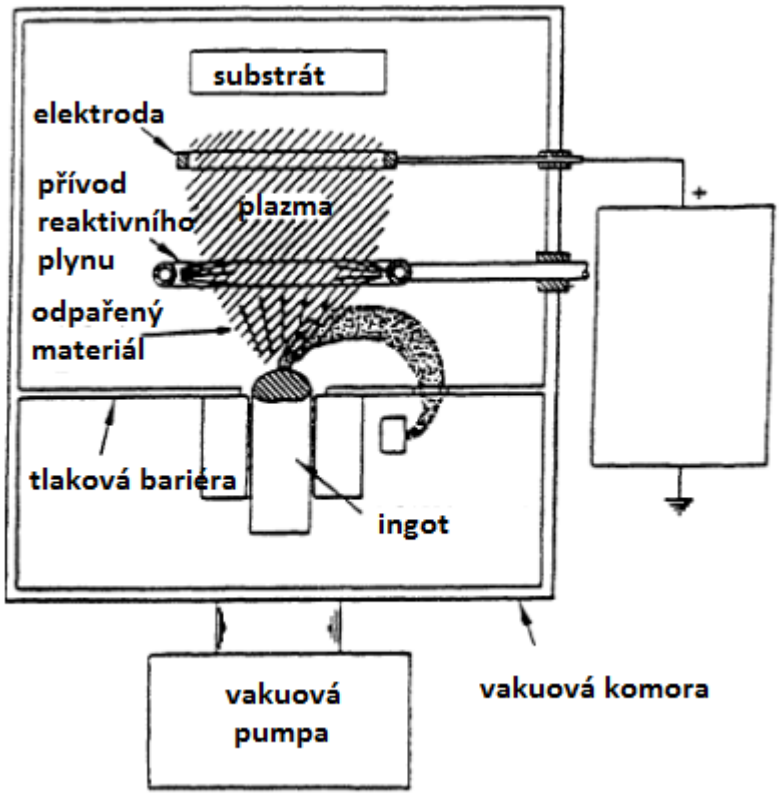


Obrázek 13 - Princip technologie MBE, převzato a upraveno[38]

3.1.6 **Reaktivní napařování (RE) a aktivní reaktivní napařování (ARE)**

Reaktivní napařování bylo poprvé popsáno Auwärtem roku 1952 a Brinsmaidem roku 1953. V roce 1971 použil Heitmann reaktivní napařování pro tvorbu oxidových tenkých vrstev za přítomnosti plazmatu, což vedlo ke vzniku aktivního reaktivního napařování. Reaktivní napařování je proces, kdy odpařený materiál reaguje s reaktivním plynem a vzniklá sloučenina kondenzuje na substrátu. Je zřejmé, že tato metoda tedy slouží zejména k vytváření tenkých vrstev karbidů, nitridů a oxidů. Využití plazmatu při depozici je výhodné zejména pro zvýšení rychlosti depozici tenkých vrstev, kdy toto plazma je generováno v prostoru mezi zdrojem s deponovaným materiálem a substrátem. Vedle již zmíněné vysoké rychlosti depozice tenkých vrstev je tato metoda výhodná zejména v tom, že lze deponovat velikou řadu sloučenin a to poměrně snadným způsobem.[28,34,39]

Na obrázku číslo 14 je znázorněn princip technologie ARE[34]



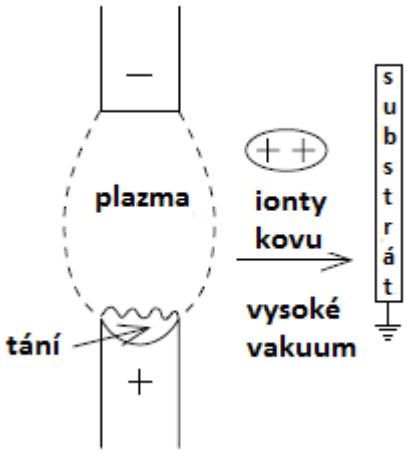
Obrázek 14 - Princip technologie ARE, převzato a upraveno[34]

3.1.7 **Obloukové napařování**

Využití oblouku pro depozici kovových vrstev poprvé navrhl Wroe a Gilmour již roku 1958. Ale tak jako u ostatních PVD metod, komerčního využití se tato metoda dočkala později. Přesněji roku 1974, a to pro depozici TiN tenkých vrstev.[37]

Principem vakuového obloukového napařování je průchod elektrického proudu s nízkým napětím a vysokou proudovou hustotou mezi elektrodami, kdy celý proces probíhá ve vakuu. Při tomto ději dochází k odpařování povrchu elektrody, čímž dojde ke vzniku plazmatu odpařeného materiálu mezi těmito elektrodami. Pro iniciaci oblouku se obvykle elektrody dotýkají a poté se od sebe oddálí. Na katodě pak dochází ke vzniku tzv. katodové skvrny, která je charakteristická vysokou proudovou hustotou. Na anodě je proudová hustota značně menší.[28,34,37]

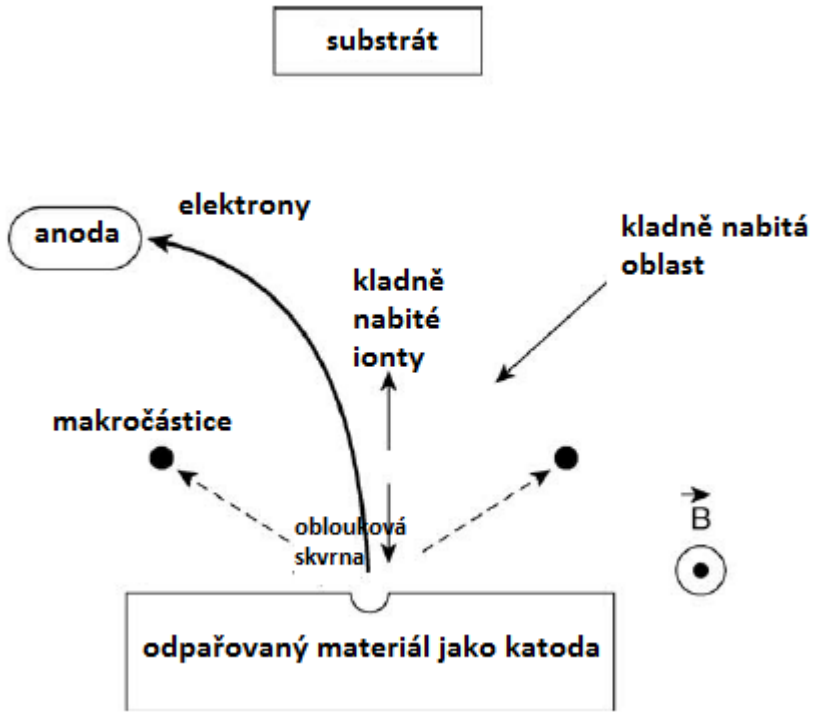
Na obrázku číslo 15 je znázorněn vznik plazmatu mezi elektrodami při vakuovém obloukovém napařování[28]



Obrázek 15 - Vznik plazmatu mezi elektrodami, převzato a upraveno[28]

Pro depozice tenkých vrstev se nejběžnější využívá katodové obloukové napařování. Jako katoda v tomto případě slouží přímo materiál, který nanášíme. Pro usměrnění pohybu odpařených částic směrem k substrátu se využívá magnetického pole. Při odpaření materiálu mohou vznikat i makročástice. Tyto makročástice mají nežádoucí vliv na vzniklé tenké vrstvy. Způsobují například jejich pórovitost, drsnost povrchu a špatnou adhezi. Mezi hlavní výhody této metody patří vysoká míra ionizace deponovaného materiálu a vysoká depoziční rychlost. Nevýhodou je vznik již zmíněných makročástic, deponovat lze jen elektricky vodivé materiály a poměrně vysoké jsou náklady na údržbu zařízení pro depozici.[28,34,37]

Na obrázku číslo 16 je znázorněn princip technologie katodového obloukového napařování[13]



Obrázek 16 - Princip technologie katodového obloukového napařování, převzato a upraveno[13]

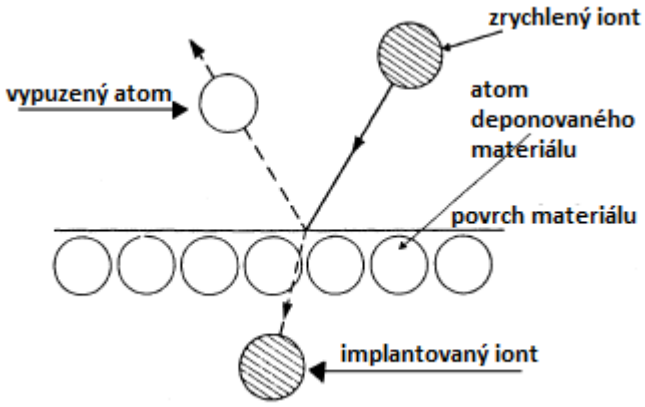
Obecně lze říci, že prakticky všechny kovy je možné deponovat procesem napařování, čímž se tato metoda stává velmi univerzální. Výše zmíněné metody lze také kombinovat. Nejběžněji se využívá kombinace s reaktivním napařováním. Pro rovnoměrné pokrytí substrátu a zajištění vyšší homogenity vzniklých vrstev se často provádí odpařování z více zdrojů a zároveň se substrát rovnoměrně otáčí, nebo posunuje dle potřeby. Napařování je také v porovnání s ostatními PVD metodami proces nízkoenergetický. Energie částic se v tomto případě pohybuje okolo 0,2 až 0,3 eV. V případě naprašování je tato energie 10 až 40 eV a pro iontové plátování i více než 200 eV. Na druhou stranu má tento proces i své nevýhody, jako je nerovnoměrné pokrytí substrátu. Proto je tedy vhodné využít více zdrojů, nebo substrát během depozice přemístit. V porovnání s ostatními PVD metodami se tenké vrstvy připravené procesem napařování obecně vyznačují horší adhezí.[40]

3.2 Naprašování

Depozici tenkých vrstev procesem naprašování si nechal patentovat Edison již v roce 1904, kdy deponoval tenké vrstvy zlata. Tak jako ostatní PVD procesy, komerčního využití se však naprašování dočkalo mnohem později, konkrétně roku 1970 s využitím pro polovodičový průmysl.[28,40]

Obecně lze naprašování popsat jako proces, kdy zrychlené ionty bombardují povrch materiálu, který chceme deponovat. Nárazem iontů dochází k vyražení atomů materiálu, které následně kondenzují na substrát a vytvářejí tak tenkou vrstvu.[13,33]

Na obrázku číslo 17 je znázorněn princip bombardování zrychlenými ionty a vypuzení atomu z povrchu deponovaného materiálu[33]



Obrázek 17 - Princip bombardování zrychlenými ionty, převzato a upraveno[33]

Naprašování je na rozdíl od napařování netermální proces, kdy atomy deponovaného materiálu jsou z povrchu fyzicky vyraženy tzv. přenosem hybnosti. Princip teorie přenosu hybnosti vychází z poznatků Guntherschulze, který tuto teorii popsal ve dvacátých letech minulého století. Přesněji princip přenosu hybnosti objasnil Wehner až v padesátých letech minulého století. Dle těchto autorů z principu přenosu hmoty vyplívá[28,39]:

- Výtěžek naprašování závisí na hmotnosti bombardujících částic a jejich energii
- Výtěžek naprašování je veličina vysoce závislá na úhlu dopadu bombardujících částic
- Existuje tzv. prahová energie, kdy pod tuto energii nedochází k naprašování materiálu, a to bez ohledu na vlastnosti bombardujících částic (jejich energii, úhlu dopadu a jiné)
- Vyražené atomy mají vyšší kinetickou energii než atomy, které jsou tepelně odpařeny, jako v případě napařování
- Při naprašování polykrystalického materiálu jsou některé krystalografické roviny naprašovány rychleji než jiné
- Výtěžek naprašování je spíše nezávislý na teplotě deponovaného materiálu

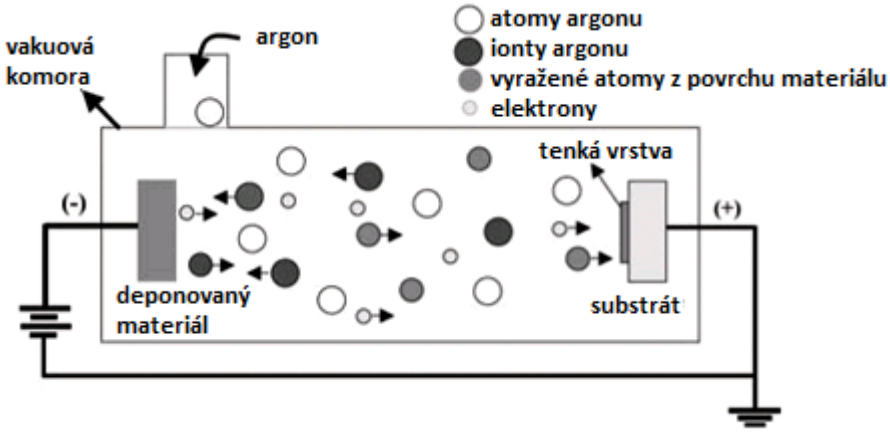
- Emise sekundárních elektronů iontovým bombardováním jsou velice nízké

Jak již bylo zmíněno v úvodní kapitole, tak následný růst tenké vrstvy je velmi komplikovaným a doposud ne zcela objasněným procesem a jeho popis je tedy spíše fenomenologický.[13]

3.2.1 Technologie naprašování

Deponovaný materiál a substrát jsou v případě naprašování umístěny ve vakuové komoře, která se evakuuje na tlak zpravidla menší než 10^{-5} Torr. Vzdálenost materiálu a substrátu je zpravidla oproti napařování menší. Substrát je zpravidla umístěn přímo nad deponovaným materiálem, který bývá zapojen jako katoda. Deponovaný materiál je bombardován ionty inertního plynu, zpravidla argonu. Argon je těžší než ostatní vzácné plyny, jako je hélium nebo neon a jeho ionizace je jednodušší. Vzhledem k vyšší hmotnosti poskytuje argon vyšší výtěžek naprašování. Podobně jako u napařování, tak i v tomto případě lze využít reaktivní naprašování. Jako reaktivní plyn se standardně používá kyslík nebo dusík. Celý proces začíná elektrickým výbojem, kdy dojde k ionizaci plynu (argonu). Vzniklé ionty následně bombardují povrch deponovaného materiálu a dochází k vyražení atomů z povrchu materiálu. Obecně platí, že čím vyšší je energie zrychlených iontů dopadajících na materiál, tím rychlejší je odprašování materiálu.[28,39,40]

Na obrázku číslo 18 je znázorněn princip technologie naprašování[41]



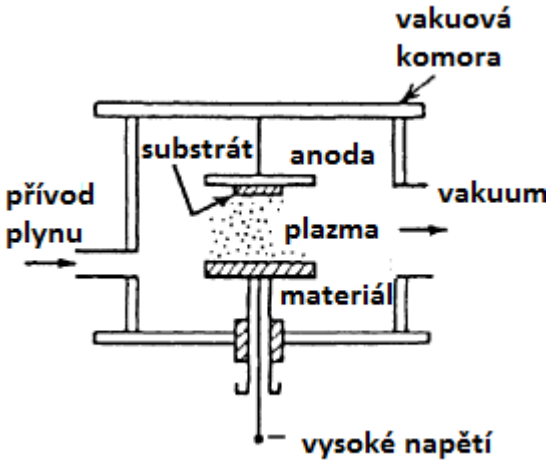
Obrázek 18 - Princip technologie naprašování, převzato a upraveno[41]

Mezi základní metody naprašování patří diodové naprašování, radiofrekvenční naprašování, magnetronové naprašování a již zmíněné reaktivní naprašování.[13]

3.2.2 **Diodové naprašování**

Diodové naprašování je nejstarší metodou naprašování. Systém tvoří dvě rovinné elektrody. Katodou je přímo deponovaný materiál. Nazývá se také studená katoda, jelikož je chlazena vodou. Substrát je umístěn na anodě. Naprašovací komora je naplněna plynem, typicky argonem. Tlak je v této komoře přibližně $4 \cdot 10^{-2}$ Torr. Mezi elektrodami je udržováno stejnosměrné napětí. Kladně nabité ionty argonu, které jsou generovány ve žhavém výboji, jsou následně zrychleny a bombardují materiál. Vyražené atomy následně kondenzují na substrát a vytvářejí tenkou vrstvu. Vzdálenost mezi elektrodami je zpravidla 50 až 100 mm. Přestože je diodové naprašování poměrně jednoduchý proces, využívá se dnes jen pro depozici jednoduchých elektricky vodivých materiálů. Důvodem je hned celá řada nevýhod. Hlavním nedostatkem této metody je pomalá depoziční rychlost, spodní ohřev substrátu vlivem dopadu částic o vysoké energii, nelze deponovat elektricky nevodivé materiály a vakuový systém je vysoce nákladný. Tato metoda také není vhodná pro depozici tvarově složitých substrátů. Vzhledem k tomu, že u této metody převažují spíše nevýhody a omezení, je diodové naprašování nahrazováno metodami následujícími.[28,33,39,40,42]

Na obrázku číslo 19 je znázorněn princip technologie diodového naprašování[33]

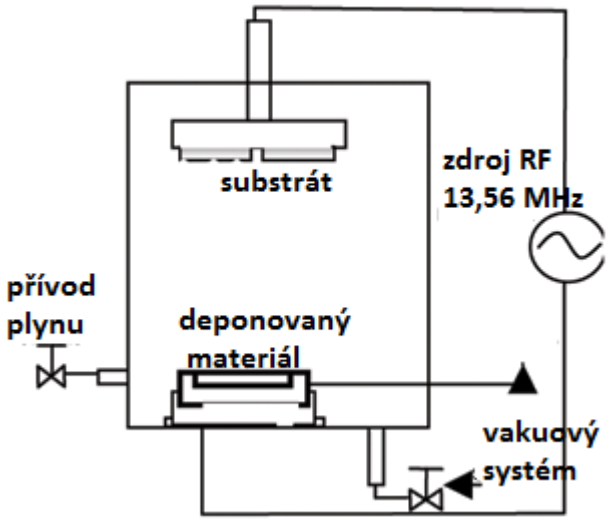


Obrázek 19 - Princip technologie diodového naprašování, převzato a upraveno[33]

3.2.3 **Radiofrekvenční naprašování**

Překročením kmitočtu 50 kHz, již není nutné, aby byly obě elektrody vodivé. Znamená to tedy, že pomocí této metody lze deponovat i nevodivé materiály. Rádiové frekvence používané pro depozici tenkých vrstev se pohybují mezi 0,5 až 30 MHz. Nejběžněji pak 13,56 MHz. Radiofrekvenční naprašování se také provádí při nižších tlacích, konkrétně méně než 1 mTorr. Nevýhodou je však pomalá rychlost depozice a vznik tzv. horkých míst. Tato horká místa se vyskytují u materiálů, které mají nízkou tepelnou vodivost. Horká místa způsobují pnutí, která mají za následek tvorbu trhlin v těchto materiálech. Náchylné na tvorbu trhlin jsou zejména křehké materiály.[28,39,42]

Na obrázku číslo 20 je znázorněn princip technologie radiofrekvenčního naprašování[43]



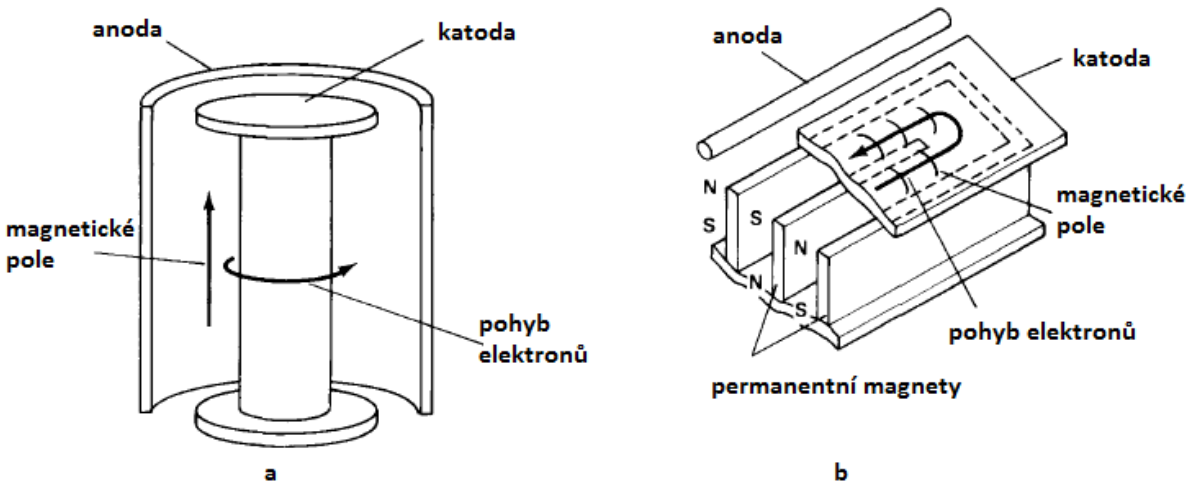
Obrázek 20 – Princip technologie radiofrekvenčního naprašování, převzato a upraveno[43]

3.2.4 **Magnetronové naprašování**

Magnetronové naprašování bylo poprvé navrženo Penningem již v roce 1936. První prototyp planárního magnetronu byl však navržen až v roce 1967 Wasou a kompletní magnetronový systém navrhl Chapin až v roce 1974.[33]

Elektrony v magnetronu jsou generovány vyhřívanou katodou. Pohyb těchto elektronů je usměrňován kombinací elektrického a magnetického pole. Katodu tvoří centrální dutý válec, anoda je taktéž válec vložený soustředně okolo katody. Elektrické pole je generováno radiálně mezi anodou a katodou, magnetické pole koaxiálně s katodou. Celé zařízení je evakuováno. Pro magnetronové naprašování se využívá hned několik druhů magnetronů. Mezi ty nejpoužívanější patří válcový magnetron, planární magnetron a nevyvážený magnetron.[39,44]

Na obrázku číslo 21 je zobrazen válcový a planární magnetron[39]

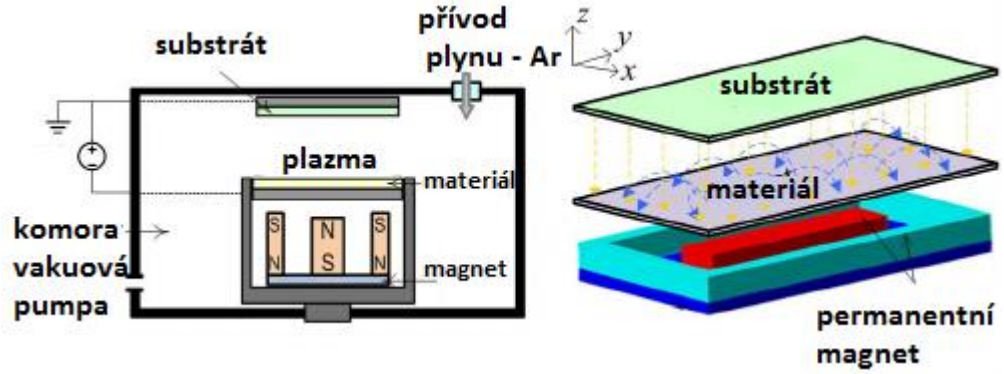


Obrázek 21 - Základní magnetrony využívané pro magnetronové naprašování a) válcový magnetron, b) planární magnetron, převzato a upraveno[39]

Proces magnetronového naprašování je efektivní metodou pro přípravu vysoce kvalitních tenkých vrstev s nízkým obsahem nečistot. Oproti výše zmíněným naprašovacím metodám se vyznačuje vysokou depoziční rychlostí. V klasickém diodovém naprašování je trajektorie elektronů závislá pouze na elektrickém poli mezi katodou a anodou. Tyto elektrony se pak pohybují vysokou rychlostí směrem k anodě. Použití magnetického pole během naprašování vede k prodloužení dráhy elektronů a tím zachycení elektronů ve výboji po delší dobu, což má za následek produkci vyššího počtu iontů. Prodloužení dráhy elektronů také umožňuje udržení výboje při nižších tlacích. Deponovaný materiál opět vystupuje jako katoda a substrát jako anoda. Materiál je umístěn na desce, která je chlazena vodou. Za deponovaným

materiálem je umístěn permanentní magnet. Vzniklé magnetické pole se překrývá s kolmo lokalizovaným elektrickým polem. Výsledkem je cykloidní pohyb elektronů nad deponovaným materiálem. Tato oblast je charakteristická největší plazmovou hustotou. Vzhledem k nízkému tlaku, kondenzují částice na substrát takřka bez kolize, což vede k vysoké rychlosti depozice a vzniku čistých tenkých vrstev. Vzhledem k tomu, že metoda magnetronového naprašování přináší hned několik výhod, stala se tou nejpoužívanější metodou ze všech metod naprašování. Vedle již zmíněné vysoké rychlosti depozice a vzniku tenkých vrstev o vysoké čistotě, přináší tato metoda i jiné výhody. Tato metoda nabízí možnost deponovat i větší plochy, nedochází k zanášení stěn komory deponovaným materiálem, snadno se převádí laboratorní výroba do průmyslového měřítka. Vedle toho přináší tato metoda i jistá omezení. Vlivem magnetického pole poblíž katody může docházet k nerovnoměrnému rozložení plazmatu. Omezené je také využití feromagnetických materiálů.[13,36,39,42]

Na obrázku číslo 22 je znázorněn princip technologie magnetonového naprašování[45]



Obrázek 22 - Princip technologie magnetronového naprašování, převzato a upraveno[45]

Obecně lze proces naprašování použitím pro depozici materiálů rozdílných vlastností. Jedná se zejména o kovy, slitiny, sloučeniny, vodivé, ale i nevodivé materiály. Snadná je depozice žáruvzdorných materiálů a to i při nízkých teplotách. Vzniklé tenké vrstvy se vyznačují vysokou adhezí a rovnoměrnou tloušťkou vrstvy i pro veliké deponované plochy. Snadná je i depozice vícesložkových tenkých vrstev. Při depozici dochází k minimálnímu ohřevu substrátu vlivem sálání tepla. Naopak nevýhody této metody jsou pomalá rychlost depozice, která je zpravidla nižší než 300 nm/min. Náklady na zařízení jsou vysoké, a to zejména vzhledem k nákladným vakuovým systémům. Celkově je proces naprašování velice

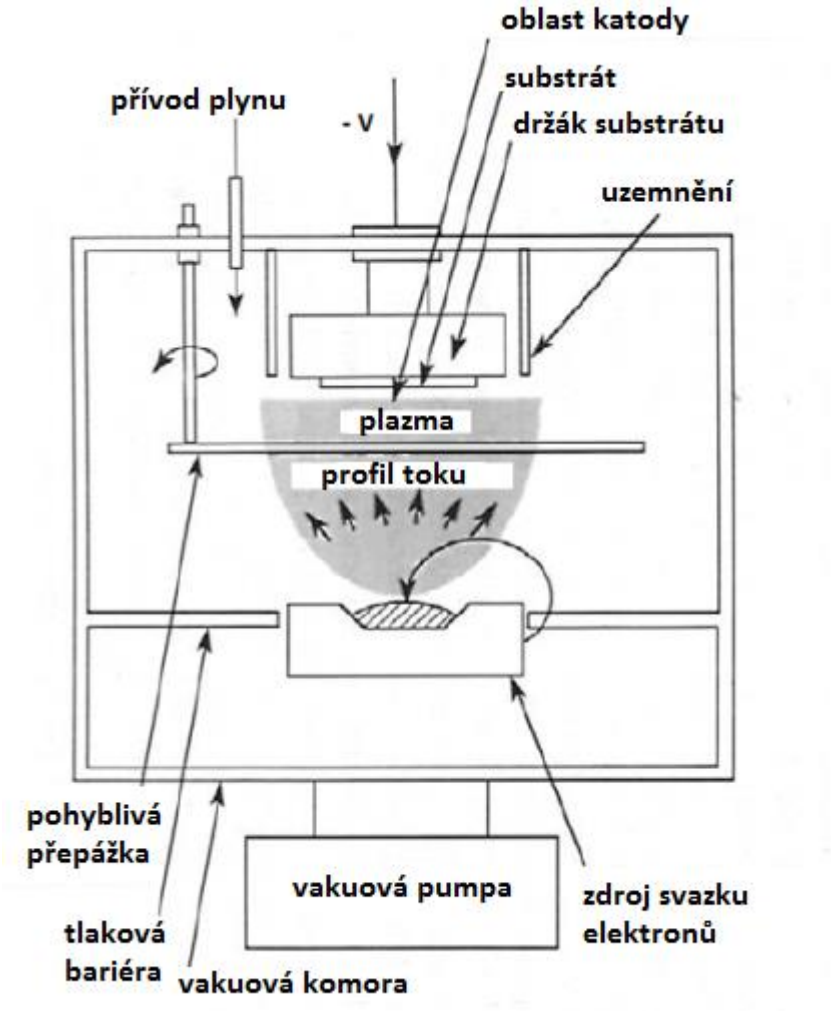
energeticky náročný. Časté je také zanášení stěn depozičních komor a s tím spojená možnost znečištění vrstev vlivem těchto kontaminantů.[28,42]

3.3 Iontové plátování

Tato metoda byla zpočátku využívána pouze pro zlepšení adheze. Jelikož bylo později zjištěno, že tento proces má příznivý vliv i na jiné vlastnosti tenkých vrstev, bylo iontové plátování v 60. letech zařazeno jako samostatná metoda přípravy tenkých vrstev.[28]

V případě iontového plátování je povrch substrátu bombardován ionty s vysokou energií. Tato vysoká energie má vliv na adhezi, morfologii a mechanické vlastnosti tenkých vrstev. Depozice se obvykle provádí v atmosféře argonu a při tlaku okolo 10^{-2} Torr. Bombardování ionty argonu se provádí ve dvou krocích. První krok slouží k čištění povrchu substrátu. Ve druhém dochází k bombardování substrátu souběžně s vlastní depozicí.[34]

Na obrázku číslo 23 je znázorněn princip technologie iontového plátování[46]



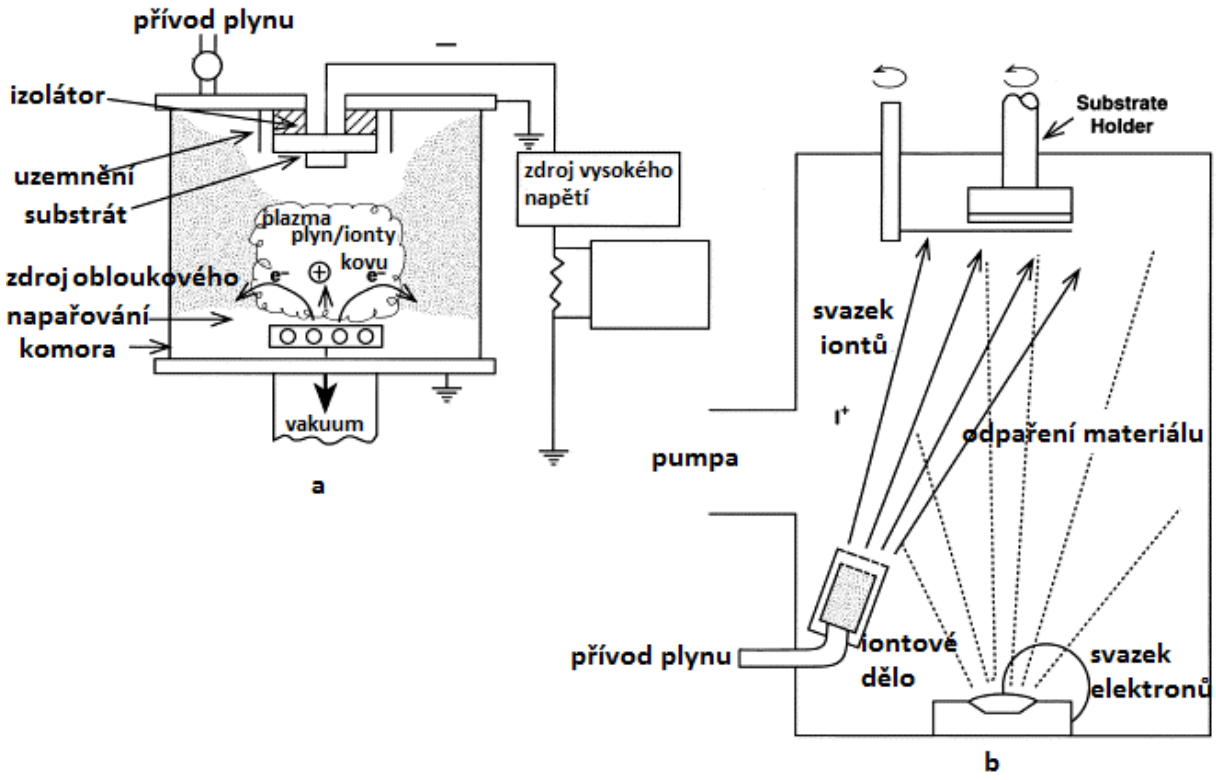
Obrázek 23 - Princip technologie iontového plátování, převzato a upraveno[46]

3.3.1 **Technologie iontového plátování**

Iontové plátování je proces depozice tenkých vrstev, kdy dochází ke kontinuálnímu či periodickému bombardování substrátu v prostředí vakua a kondenzaci uvolněných atomů deponovaného materiálu na substrát. Bombardování před depozicí slouží k čištění substrátu. Dochází tedy k odstranění povrchových nečistot. Druhá fáze bombardování probíhá souběžně s depozicí materiálu, což má za následek dobrou přilnavost vrstvy k substrátu a příznivý vliv na morfologii, chemické a mechanické vlastnosti vzniklé vrstvy. Pro dosažení co možno nejlepších vlastností deponovaných vrstev je důležité, aby bombardování mezi čistící a nanášecí částí procesu bylo spojité. Důležitým faktorem procesu plátování je tok, hmotnost a energie dopadajících iontů, dále pak chemické složení a vlastnosti deponovaného materiálu. Jako zdroj iontů se opět nejběžněji využívají ionty argonu generované ve žhavém výboji. Před první fází bombardování je substrát připojen k zápornému napětí o velikost 2 až 5 kV. Po první fázi, tedy čištění, dochází ke snížení tlaku a ke kondenzaci atomů materiálu na substrát. Rychlost uvolňování atomů materiálu musí být menší, než rychlost depozice. Uvolnění atomů deponovaného materiálu se provádí buď naprašováním, nebo napařováním. Proto tento proces bývá často označován jako hybridní. [13,28,30,33,40,42]

Depoziční rychlost se pohybuje v rozsahu 0,1 - 25 µm/min. Rychlost depozice pomocí iontového plátování se tedy pohybuje mezi rychlostí napařování a naprašování. V případě naprašování je tato rychlost 0,01 - 2 µm/min a v případě napařování 0,1 - 75 µm/min. Proces iontového plátování můžeme rozdělit do dvou skupin. Využívá se plátování za prostředí plazmy, nebo za prostředí vakua - tzv. IBAD. V případě IBAD technologie jsou ionty bombardující povrch substrátu generovány iontovými děly. Tak jako u ostatních PVD technologií, i v případě této metody lze do vakuové komory přivádět reaktivní plyn a využít reaktivního iontového plátování.[13,28,30,33,40,42,46]

Na obrázku číslo 24 je znázorněn rozdíl mezi iontovým plátováním v prostředí plazmy a vakua[47]



Obrázek 24 - Rozdíl iontového plátování a) za použití plazmy, b) za použití vakua, převzato a upraveno[47]

Již bylo zmíněno, že hlavní předností iontového plátování je vynikající adheze deponovaných vrstev a jejich výsledné mechanické a chemické vlastnosti. Další předností této metody je schopnost in situ čištění povrchu deponovaného materiálu, v procesu IBAD lze jednoduše ovládat poměr bombardujících iontů a vyražených atomů. Úpravou podmínek bombardování substrátu lze také jednoduše ovlivnit vlastnosti vrstev. Oproti tomu má tato metoda i své nevýhody. Při bombardování ionty plynu o takto vysoké energii, může docházet k ukládání tohoto plynu do vrstev a tedy k jejich kontaminaci. Častý je také ohřev substrátu. Iontové plátování vyžaduje složitější zařízení, které je více nákladné, než zařízení pro napařování a naprašování.[28,40]

Z výše uvedených způsobů depozice pomocí PVD technologie vyplývá, že ve většině PVD procesů dochází k depozici tenkých vrstev kondenzací atomů nebo iontů emitovaných z pevného materiálu. K uvolnění atomů či iontů dochází ohřevem materiálu či vyražením svazkem iontů o vysoké energii. Pro depozici vícesložkových vrstev lze využít více pevných zdrojů umístěných ve stejné depoziční komoře. Zde ale musíme věnovat zvýšenou pozornost kontrole ukládání tenkých vrstev, jelikož rychlost odpaření či vyražení atomů je pro každý prvek rozdílná. Během procesu je tedy velmi důležitá kontrola teploty, energie a toku iontů. Dopadem zrychlených iontů o vysoké energii na materiál může být totiž uvolněno nadměrné množství energie a vyraženo nadměrné množství atomů, což může vést až k ablaci atomů z povrchu substrátu. Tento děj pak nepříznivě ovlivňuje výsledné složení tenkých vrstev. Výhodné je, že ohřev substrátu není v případě PVD procesu vyžadován. Vzhledem k vysokému vakuu, při kterém PVD procesy probíhají, jsou zanedbatelné i srážky v plynu. Klíčovým bodem depozice je pak správné umístění substrátu vzhledem ke zdroji s deponovaným materiálem. Růst tenké vrstvy je pak dán čistou kondenzací atomů, oproti CVD technikám nedochází k chemické reakci. V porovnání s CVD je však třeba použití zařízení s vysokým vakuem a použití drahých zdrojů napájení.[48]

Obecně nelze říci, která z metod je lepší. Každá z metod má své výhody a nevýhody. Důležitá je však volba správné technologie, aby mohla být připravena tenká vrstva požadovaných vlastností.

V tabulce číslo 4 jsou znázorněny vybrané vlastnosti tenkých vrstev v závislosti na zvolené metodě depozice a vybrané podmínky během depozice[33]

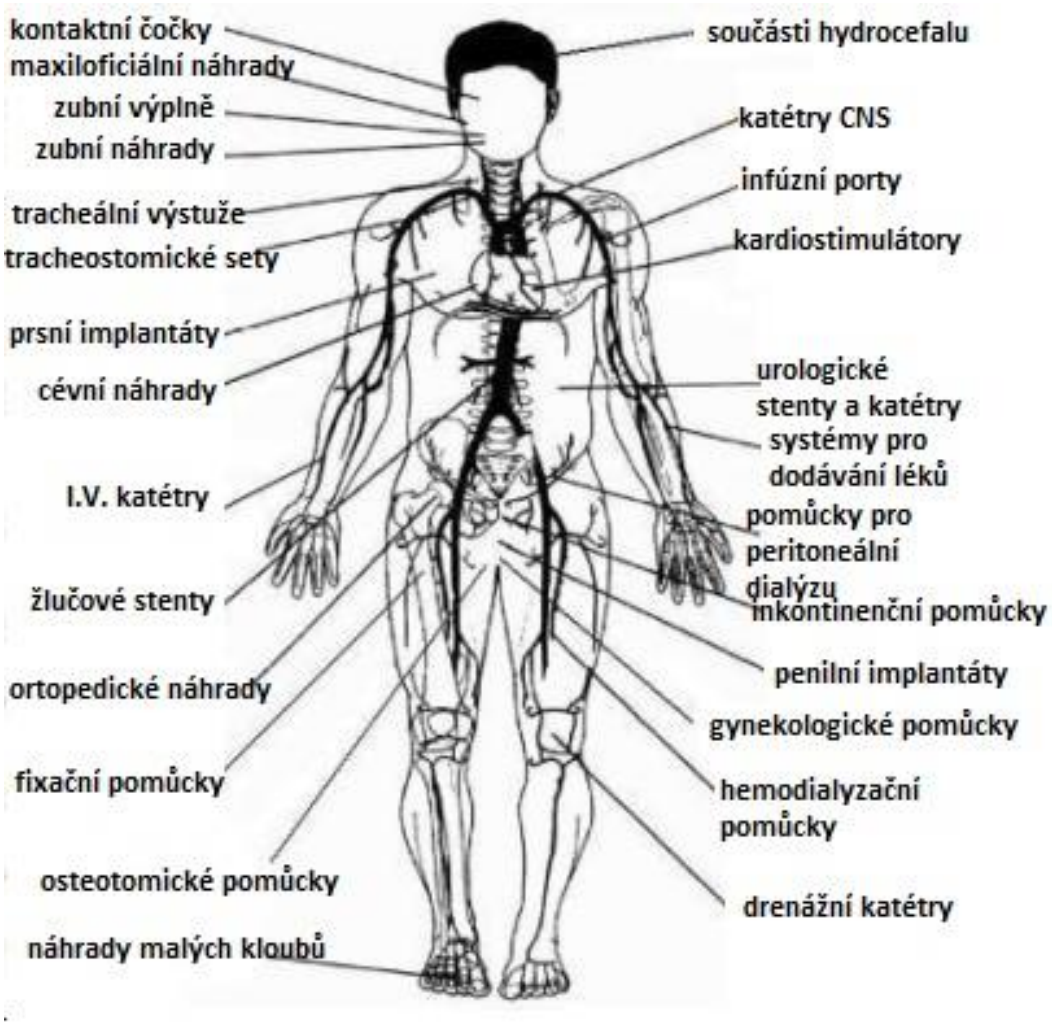
Proces depozice	**Napařování**		**Naprašování**		**CVD**		**PLD**
Vlastnosti	**Odporový ohřev**	**Svazek elektronů**	**Diody**	**Magnetron**	**Pyrolýza**	**Plazma**	**Laser**
Tenká vrstva	Materiál s nízkým bodem tání	Materiál s vysokým bodem tání, žáruvzdorné kovy	Široká škála materiálů, sloučenin, slitin, žáruvzdorných kovů		Rozklad a/nebo chemická reakce organokovových sloučenin a halogenidů		Široká škála materiálů, sloučenin, slitin, žáruvzdorných kovů
Teplota substrátu	Nízká		Vysoká (≥300°C)	Nízká, okolo 100°C	Vysoká, okolo 1000°C	Vysoká (≥300°C)	
Rychlost depozice	Vysoká 0,5 - 5µm/min		Nízká 0,02 – 0,2 µm/min	Vysoká 0,5 – 5 µm/min	Vysoká 0,5 - 5µm/min		
Tlak plynu	Nízký $<10^{-5}$ Torr		Vysoký 0,01 - 0,1 Torr	Nízký $10^{-4} – 10^{-3}$ Torr	Vysoký 1 atm	Vysoký 1 – 10 Torr	Vysoký 0,01 – 1 Torr
Energie odpařených atomů	0-0,2 eV		10 – 200 eV	10 – 20 eV			0,1 – 100 eV
Energie adatomů	0,1 – 0,2 eV		0,1 – 20 eV	0,2 - 10 eV			0,1 – 10 eV
Kontaminace : zbytkové atomy plynu	10^{-2}		50	1	Vysoká čistota		

Tabulka 4 - Vybrané vlastnosti tenkých vrstev a podmínky depozice, převzato a upraveno[33]

4 APLIKACE TENKÝCH VRSTEV PRO BIOMATERIÁLY

Rychlý rozvoj metod příprav tenkých vrstev již dnes přináší možnost výroby biomateriálů požadovaných vlastností. Nanesení tenkých vrstev na substrát může vést ke zlepšení celé řady vlastností včetně odolnosti vůči opotřebení, snížení tření, odolnosti proti korozi, zlepšení optických, elektrických vlastností a dosažení vysoké biokompatibility, pevnosti, tepelné stability a výborných mechanických a chemických vlastností. Vzhledem k velkému počtu depozičních technik lze deponovat takřka všechny materiály jako jsou kovy, keramika a polymery. Výběr nejlepší techniky pro získání vrstev požadovaných vlastností vyžaduje značné zkušenosti v oblasti materiálového inženýrství, chemie a fyziky, lékařství a biologie. Je zřejmé, že vytvořit vazby mezi všemi vědními obory je takřka nemožné. Přípravy biomateriálů požadovaných vlastností tedy vyžaduje spolupráci mezi odborníky jednotlivých vědních disciplín.[49,51]

Na obrázku číslo 25 je znázorněn příklad aplikace biomateriálů[50]



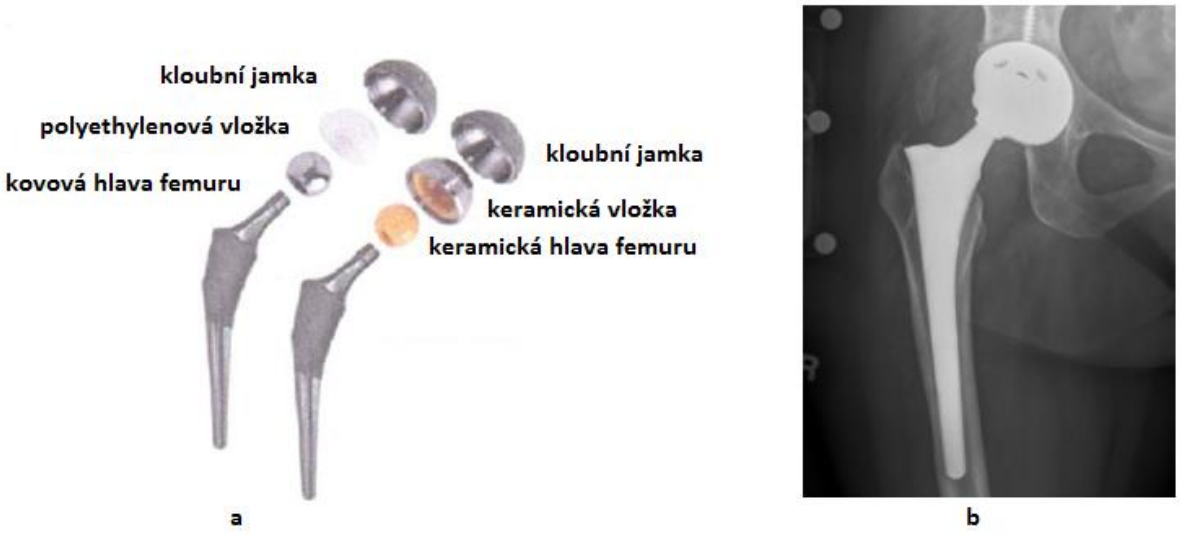
Obrázek 25 - Příklad aplikace biomateriálů, převzato a upraveno[50]

Z obrázku je zřejmé, že uplatnění tenkých vrstev pro biomedicínské aplikace je velmi rozsáhlé, zejména pro zlepšení vlastností implantátů a protéz, ale i chirurgických a dentálních nástrojů, koronárních stentů apod. Nejvýznamnější aplikací tenkých vrstev je jednoznačně výroba protéz. Jak velikým přínosem je aplikace tenkých vrstev pro přípravu biomateriálů si můžeme demonstrovat na následujícím příkladě. Počet výměn kyčlí provedených ve Spojených státech se v současnosti pohybuje okolo 300 000 za rok a očekává se, že do roku 2030 dosáhne počtu 600 000 za rok. Náhrady kolenního kloubu dosahují ještě větších čísel a očekává se, že do roku 2030 dosáhne toto množství až 3,48 milionů za rok. Kompletní či částečná náhrada kyčelního, kolenního či ramenního kloubu je postup, kdy chirurg odstraní poškozené části kloubu a nahradí je kloubní endoprotézou. Tento zákrok se obecně nazývá artroplastika. Samotný umělý kloub se nazývá endoprotéza a může být vyroben z kovu, keramiky, plastu či kombinací těchto materiálů. Celková artroplastika kyčelního kloubu se skládá z náhrady jak kloubní jamky, tak z náhrady hlavy femuru, zatímco při hemiartroplastice dochází k náhradě pouze hlavy femuru. Hlavy femuru jsou vyrobeny z kovu nebo keramiky. Kovové hlavy vyrobené ze slitiny Co-Cr-Mo či nerezové oceli $Fe_{20}Cr_{10}Ni_{2.5}Mo_{0.4}N$ jsou příliš tvrdé, tlačí na kloubní jamku a opotřebovávají ji. Výsledkem je bolest pacienta. Dalším problémem je také koroze kovů a navíc během opotřebení může docházet k uvolňování částí implantátu, což má za následek zánět okolní tkáně, osteolýzu a nakonec až uvolnění implantátu. Naopak keramické hlavy jsou hladší a mají nižší koeficient tření a teoreticky by měly opotřebovávat kloubní jamku pomaleji. Keramické protézy jsou však ve srovnání s kovovými protézami křehčí a po delším zatížení může dojít k destrukci implantátu.[51]

Tento problém poukazuje na to, že existuje řada povrchů, které se navzájem opotřebovávají, a že vlastnosti, jako je snížení tření a opotřebení povrchu, by výrazně zlepšily životnost a vlastnosti implantátu a tím pohodlí pacienta. Řešením tohoto problému je tedy aplikace vhodné tenké vrstvy na implantát a tím získání materiálu požadovaných vlastností. Principem je spojování materiálů s různými fyzikálními vlastnostmi a tím vytvoření materiálu požadovaných fyzikálních vlastností. V našem případě se tedy jedná o materiál s nízkým třením, nízkým povrchovým opotřebením a takovou pevností, aby vydržela zatížení kloubu, ale zároveň nepoškozovala kloubní jamku. Nejběžnější kombinace materiálů jsou následovné[51]:

- Kov na polyetylen
- Keramika na polyetylen
- Keramika na keramiku
- Kov na kov

Na obrázku číslo 26 je znázorněno porovnání endoprotéz kyčelního kloubu s kovovou a keramickou hlavou femuru a rentgenový snímek implantované endoprotézy kyčelního kloubu[51]



Obrázek 26 - Endoprotéza kyčelního kloubu a) porovnání endoprotéz s kovovou a keramickou hlavou femuru, b) rentgenový snímek implantované endoprotézy, převzato a upraveno[51]

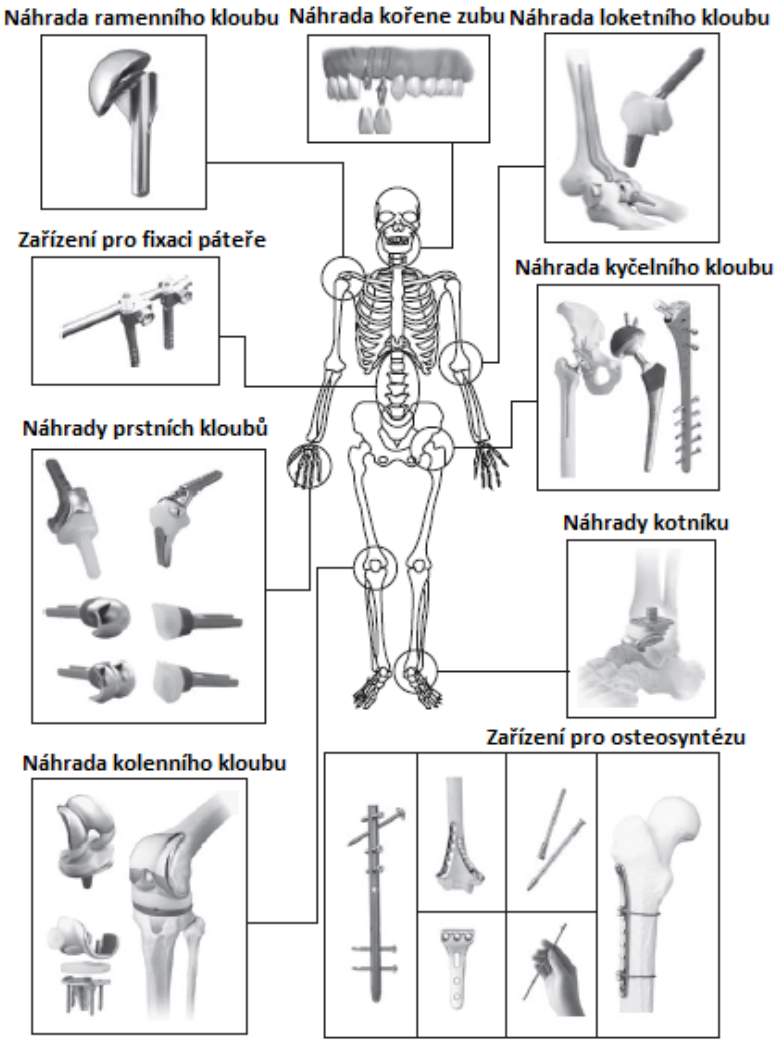
Aplikace tenkých vrstev zahrnuje širokou škálu materiálů. Technologií CVD a PVD lze deponovat jak anorganické materiály, jako jsou kovy a keramiky, uhlík i organické sloučeniny. Jelikož se jedná o velmi rozsáhlou skupinu materiálů, zabývá se následující text depozicí těch nejběžnějších materiálů připravovaných technologií PVD a CVD.[51]

4.1 Kovy

Tenké vrstvy kovů se nejběžněji aplikují na kovové a polymerní implantáty. Nejběžnějšími deponovanými kovy jsou titan a zlato. Důvodem je vysoká biokompatibilita a podpora zrání a růstu osteoblastů. Za účelem delší životnosti ortopedických implantátů a zvýšení adheze se nanášejí Ti_6Al_4V vrstvy a TiAlV vrstvy, nejběžněji pak na polyethylenové nebo polytetrafluorethylenové materiály, které jsou pro ortopedické implantáty nejběžnější. Přestože titan vykazuje vysokou odolnost vůči korozi, jsou v okolní tkáni implantátu často nacházeny útržky tohoto kovu. Další aplikací tenkých vrstev kovů jsou antibakteriální povlaky. Nejběžněji se pak aplikují nanočástice stříbra. Dalším bioaktivním kovem je tantal. Tantal se aplikuje v případě, je-li požadována vysoká biokompatibilita a odolnost vůči korozi i v přítomnosti kyselých médiích. Antikorozivní vlasnotnosti tantalu jsou důsledkem tvorby stabilní ochranné vrstvy Ta_2O_5, která se vytváří na povrchu implantátu. Porézní tantal má vhodné vlastnosti pro pevnou vazbu s kostí. Využití tantalu jako biomateriálu je však

omezeno. Tantal se vyznačuje vysokým modulem pružnosti, který je vyšší než 186 GPa a vysokou hustotou, konkrétně 16,6 g/cm^3. Při použití pro ortopedické implantáty jsou tyto vlastnosti až škodlivé, jelikož modul pružnosti pórovité složky kosti se pohybuje okolo 0,1 až 0,5 GPa. Biologicky odbouratelné kovy, jako jsou Mg, Zn a Fe a jejich slitiny, jsou považovány za potenciální nosné kostní biomateriály, a to zejména vzhledem k jejich lepší houževnatosti než bioaktivní keramika a lepší pevnosti než biologicky odbouratelné polymery. Zajímavé jsou také jejich moduly pružnosti a hodnoty hustoty. V současné době je největší pozornost věnována Mg a jeho slitinám. Mg je základní prvek lidského těla a hodnoty modulu pružnosti a hustota jsou blízké hodnotám kortikální kosti. Jako kostní implantáty mohou poskytnout nejen mechanickou oporu, ale také degradaci spolu s růstem nové kostní tkáně. Mg se může in vivo degradovat na ionty a absorbovat do okolní tkáně, nebo vyloučit metabolismem. Tyto kovy jsou považovány za revoluční kovové biomateriály.[52,53,54]

Na obrázku číslo 27 jsou znázorněny vybrané aplikace kovů pro biomateriály[55]



Obrázek 27 - Vybrané aplikace kovů pro biomateriály, převzato a upraveno[55]

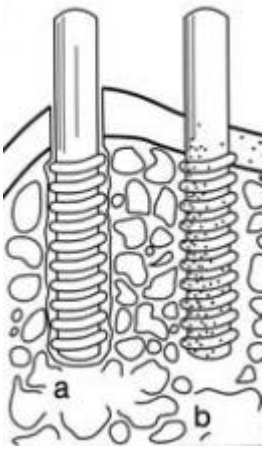
4.2 Oxidy

Nejběžnější oxidy aplikované jako tenké vrstvy biomateriálů jsou TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, Ta_2O_5, ZnO. Titan a jeho oxidy tvoří bioaktivní tenké vrstvy, které napomáhají adsorpci proteinů, zvýšení adheze, proliferaci a diferenciaci buněk. Tyto účinky jsou výrazněji prokázány u anatasu, nežli u rutilu a jiných modifikací titanu. Důvodem je pravděpodobně dobrá smáčitelnost anatasu, která může být zesílena účinkem UV záření. Další výhodou TiO_2 vrstev je jejich fotokatalytický účinek. Vrstvy tedy působí antimikrobiálně. Antimikrobiální účinek TiO_2 povlaků lze ještě více zesílit aplikací koloidního stříbra. Vrstvy Ta_2O_5 se vyznačují vysokou odolností vůči korozi, zvýšenou adsorpcí albuminu a výbornou osteokonduktivitou, což má za následek zvýšenou přilnavost, růst a diferenciaci osteoblastů. Al_2O_3 a ZrO_2 se nejběžněji aplikují v ortopedii. Al_2O_3 se nejběžněji využívá v modifikaci α, tedy jako korund. ZrO_2 se vyznačuje vysokou mechanickou pevností a lomovou houževnatostí. Vedle ortopedie se tyto oxidy využívají pro výrobu zubních náhrad a komponentů pro medicinální přístroje a vybavení. Korund se dále využívá pro výrobu zubních náhrad. ZnO je znám především svým antibakteriálním účinkem. ZnO částice se aplikují zejména v kombinaci s polymerními materiály.[52,56,57]

4.3 Bioaktivní keramika

Bioaktivní keramiky jsou klinicky využívané keramiky, které vykazují biologickou podobnost s živou kostní hmotou. Jsou tedy schopné přímé vazby na živou kost. Bioaktivní keramiky vykazují osteokondukci. Hlavní složkou bioaktivních keramik je fosforečnan vápenatý, který vykazuje podobnost s minerální částí kosti. Využití bioaktivní keramiky nacházíme opět nejběžněji pro ortopedické a dentální aplikace. Nejběžněji aplikovanou biokeramikou jsou tenké vrstvy hydroxyapatitu (HA). Tenké vrstvy HA jsou opět nejčastěji nanášeny na kostní a zubní implantát. Ortopedické a zubní implantáty deponované vrstvou HA vykazují vysokou odolnost proti korozi, degradaci, ale především vykazují výbornou osteoinduktivitu a osteokonduktivitu. Osteoinduktivita znamená indukci osteogeneze, tedy stimulaci vývoje buněk. Osteokonduktivita přispívá ke zlepšení adheze, růstu a fenotypového zrání osteoblastů. Výsledkem obou těchto vlastností je tvorba nové kostní tkáně na povrchu nebo uvnitř materiálu. HA vrstvy také napomáhají osseointegraci implantátů in vivo, tedy jejich stabilní ukotvení ke kosti přímým kontaktem kost - implantát.[52,58,59]

Na obrázku číslo 28 je znázorněn rozdíl mezi bioinertním materiálem, tedy materiálem, který po vložení do lidského organismu vykazuje minimální vzájemnou interakci s okolní tkání a bioaktivním materiálem, který po vložení do lidského organismu interaguje s okolní tkání.[60]



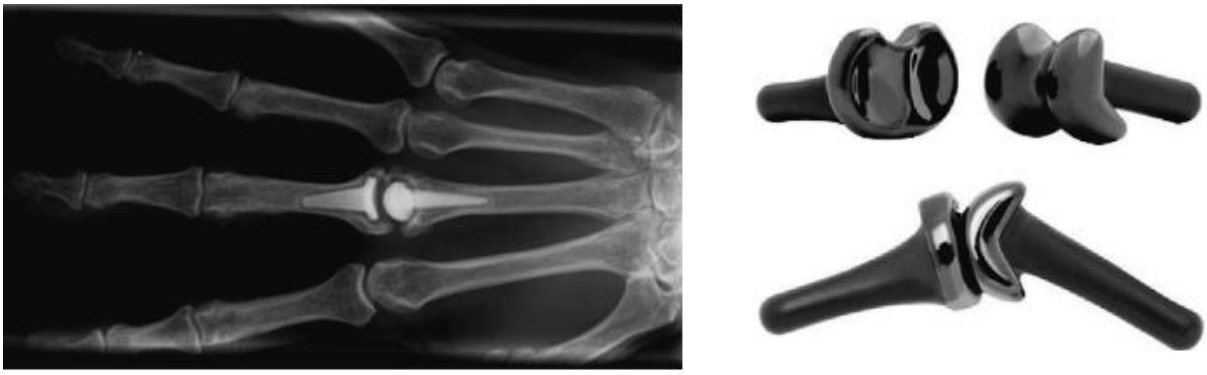
Obrázek 28 - a) bioinertní zubní implantát z oxidu hlinitého, b) bioaktivní kovový zubní implantát potažený vrstvou HA, převzato a upraveno[60]

4.4 Uhlík

Uhlík patří mezi nejvíce vyskytující se prvek v přírodě. Každý organismus je tvořen uhlíkem a jeho sloučeninami. Uhlík se vyskytuje v různých modifikacích a vykazuje výbornou biokompatibilitu s chrupavkou a kostní tkání. V porovnání s keramickými a polymerními materiály má vyšší únavovou pevnost. Nejběžnější modifikace uhlíku pro tenké vrstvy biomateriálů jsou uhlíkové nanotrubice, pyrolytický uhlík, fullereny a uhlík podobný diamantu DLC. Uhlíkové nanotrubice se aplikují jako čisté nanočástice, nebo ve formě kompozitů spojením jak s organickými tak anorganickými materiály. Aplikují se zejména pro zlepšení mechanických vlastností a zvýšení bioaktivity. Vzhledem k jejich elektrické vodivosti umožňují elektrickou stimulaci osteoblastů, což opět vede ke zvýšení jejich adheze, růstu a diferenciaci. Oproti tomu není ale vyloučena cytotoxicita uhlíkových nanotrubic, a to zejména vyskytují-li se v suspenzi, nebo dojde k jejich uvolnění z materiálu. Velká pozornost v oblasti nanomedicíny je v současné době věnována fullerenům. Fullereny vykazují jedinečné chemické, fyzikální a elektrické vlastnosti, které z nich činí perspektivní kandidáty pro diagnostické a terapeutické aplikace. Ve výzkumu jsou léčiva na bázi fullerenů sloužících jako antioxidanty pro zánětlivé onemocnění, zkoumáno je také možné využití jako antivirových a antibakteriálních činidel, dále jako systémy pro dodávání léků a jako nová kontrastní činidla pro magnetickou rezonanci. Nedávno bylo objeveno, že fullereny mohou stabilizovat imunitní efektorové buňky a mohly by být tedy využity pro léčbu astmatu,

artritidy a roztroušené sklerózy. Ve výzkumu jsou také fullereny, které by byly schopny detekovat a zneškodnit rakovinné buňky. Další modifikací uhlíku je pyrolytický uhlík. Převládající oblast aplikace pyrolytického uhlíku je hemiartroplastika malých kloubních implantátů. Pyrolytický uhlík dosáhl obrovského klinického úspěchu pro implantaci malých kloubních implantátů zejména vzhledem k jeho zvýšené biokompatibilitě s tkáněmi v okolí kloubu a vynikající trvanlivosti s čímž souvisí potenciálně výrazně prodloužená životnost implantátu. V současné době je výzkum pyrolytického uhlíku zaměřen na aplikaci i pro větší kloubní implantáty. Prokázaná je vynikající kompatibilita se všemi tradičními materiály jako jsou kovy, keramika a polymery. Vedle pyrolytické uhlíku je slibným kandidátem pro přípravu biomateriálů i DLC. Vzhledem k výborným tribologickým a mechanickým vlastnostem, odolnosti vůči korozi, biokompatibilitě a hemokompatibilitě patří DLC mezi nadějné biomateriály. Nejběžnější aplikací DLC vrstev jsou biomateriály, které jsou v přímém kontaktu s krví. Patří sem například srdeční chlopně a stenty. Uplatnění DLC nachází i pro povlakování kontaktních čoček. Vzhledem k vysoké tvrdosti nalézají DLC vrstvy také uplatnění pro výrobu chirurgických nástrojů, nebo chirurgických zařízení pro laparoskopii. Jelikož DLC vrstvy vykazují pozitivní růst buněk bez projevu cytotoxicity a zánětlivé reakce, aplikují se také v ortopedii. Veliký potenciál také nabízí využití DLC vrstev jako náhrada polymerů, které se využívají ve stentu s elucí léčiva.[61,62,63,64,65,66]

Na obrázku číslo 29 je znázorněn příklad aplikace pyrolytického uhlíku pro náhradu prstních kloubů[67,68]



Obrázek 29 - Aplikace pyrolytického uhlíku pro náhradu prstních implantátů, převzato a upraveno[67,68]

4.5 Polymery

Tenké vrstvy polymerů nabízejí velikou univerzálnost pro umístění chemických skupin ve své struktuře. Mohou tak být připraveny povrchy, které vykazují mechanické vlastnosti podobné měkkým biologickým tkáním. Aplikace polymerních tenkých vrstev zahrnuje biokompatibilní

vrstvy pro implantáty, zejména antitrombogenní vrstvy, vrstvy které mohou zabránit koagulaci krve okolo implantátů, bílkoviny odpuzující vrstvy a antibakteriální vrstvy. Dále pak aplikaci pro tkáňové inženýrství, genovou terapii a jako systémy pro dodávání léků. Velkou výhodou polymerních vrstev je právě již zmíněná schopnost odpuzovat bílkoviny. Adsorpce bílkovin na povrch biomateriálu ovlivňuje následné reakce na rozhraní tkáně a implantátu. Adsorpcí bílkovin na povrch implantátu může být vyvolána kaskáda reakcí vedoucí k tvorbě krevních sraženin okolo implantátu. Je tedy velký zájem o rozvoj biomedicinálních povrchů, které odolávají adsorpci bílkovin. Schopností odolat adsorpci bílkovin se například vyznačuji vrstvy z polyethylenglykolu, nebo vysoce rozvětvené polymery s vysokým počtem hydrofilních skupin. Pro antibakteriální povrchy se aplikují kationové polymery, nebo nanokompozitní polymery s obsahem stříbra.[69]

5 ZÁVĚR

Aplikace tenkých vrstev pro biomateriály vede ke zlepšení jejich mechanických a chemických vlastností, zvýšené odolnosti vůči agresivnímu prostředí organismu, vysoké biokompatibilitě a antikorozivním vlastnostem. Povrchové vlastnosti biomateriálů jsou rozhodujícími faktory pro interakce biomateriálu s okolními tkáněmi a tedy i pro postimplantační pochody, jako je adsorpce proteinů a proliferace buněk. Výsledkem postimplnatační komplikace je alergická reakce organismu, tvorba zánětu, bolest a tedy snížená kvalita života pacienta. Depozicí tenkých vrstev lze docílit zhotovení biomateriálů požadovaných vlastností, eliminovat nežádoucí vlastnosti dosavadních biomateriálů a zlepšit tak kvalitu života pacienta.

PVD a CVD metody slouží k depozici tenkých až ultratenkých vrstev anorganických prvků i sloučenin, jako jsou keramiky, ale i k depozici uhlíku a organických sloučenin. Nelze říci, která z depozičních metod je nejvhodnější nebo univerzální. Výběr vhodné depoziční techniky vyžaduje zkušenosti v oblasti materiálového inženýrství, lékařství a biologii. PVD technologie vyžaduje odpaření pevného materiálu. Vrstvy připravené technologií CVD vznikají reakcí prekurzorů. PVD metody se obecně vyznačují nižší depoziční teplotou, zpravidla nabízejí větší počet možných deponovaných materiálů a substrátů, vyšší čistotu deponovaného materiálu a vzhledem k tomu, že není třeba použít reaktivní prekurzory, jedná se o technologii ekologicky výhodnější. Výhodou CVD technologie je možnost depozice materiálů, které se těžko odpařují. Typickým materiálem deponovaným pomocí technologie CVD je uhlík. Pomocí CVD technologie lze deponovat i epitaxiální vrstvy, konkrétně procesem MOCVD. Další výhodou této metody jsou nižší náklady a vyšší rychlost depozice oproti některým procesům PVD.

V tabulce číslo 5 je znázorněno porovnání vybraných vlastností technologie CVD a PVD[13]

	Napařování	Iontové plátování	Naprašování	CVD
Mechanismus depozice	Tepelná energie	Tepelná energie	Přenos hybnosti	Chemická reakce
Rychlost depozice	Vysoká	Vysoká	Nízká	Vysoká
Deponované částice	Atomy a ionty	Atomy a ionty	Atomy a ionty	Atomy
Rovnoměrnost deponované vrstvy	Špatná, trajektorie zorného pole	Nerovnoměrné rozložení tloušťky	Nerovnoměrné rozložení tloušťky	Dobrá
Depozice kovů	Ano	Ano	Ano	Ano
Depozice slitin	Ano	Ano	Ano	Ano
Depozice žáruvzdorných sloučenin	Ano	Ano	Ano	Ano
Energie deponovaných částic	Nízká (0,1 – 0,5 eV)	Až 100 eV	Až 100 eV	V případě PECVD vysoká
Ohřev substrátu	Ano/ne	Ano/ne	Ano/ne	Ano

Tabulka 5 - Porovnání vybraných vlastností technologie PVD a CVD, převzato a upraveno[13]

6 SEZNAM CITACÍ

[1] *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2016. ISBN 978-1-78242-453-6.

[2] EBNESAJJAD Sina. *Expanded ptfe applications handbook: technology, manufacturing and applications*. Boston, MA: Elsevier, 2016. ISBN 978-1-4377-7855-7.

[3] DAVIS J. R. *Handbook of materials for medical devices*. Materials Park, OH: ASM International, c2003. ISBN 978-0-87170-790-1.

[4] RATNER B. D. *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. 2nd ed. Boston: Elsevier Academic Press, c2004. ISBN 0-12-582463-7.

[5] PRUITT Lisa A. a CHAKRAVARTULA Ayyana M.. *Mechanics of biomaterials: fundamental principles for implant design*. New York: Cambridge University Press, 2011. Cambridge texts in biomedical engineering. ISBN 978-0-521-76221-2.

[6] NEACŞU,Ionela Andreea, NICOARĂ Adrian Ionuţ, VASILE Otilia Ruxandra a VASILE Bogdan Ştefan. Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering. *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering*. Elsevier, 2016, s. 271-295.

[7] TIWARI Atul a SRIVASTAVA Ravi B., ed. *Biotechnology in biopolymers developments: applications & challenging areas*. Shawbury: Smithers Rapra, 2012. ISBN 978-1-84735-542-3.

[8] *FIALA Jaroslav, ŠUTTA Pavol a MENTL Václav. Struktura a vlastnosti materiálů. Praha: Academia, 2003. ISBN 80-200-1223-0.*

[9] JONES Anthony C. a HITCHMAN Michael L.. *Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, c2009. ISBN 978-0-85404-465-8.

[10] PIERSON Hugh O. *Handbook of chemical vapor deposition*. 2nd ed. Norwich, NY: Noyes Publications, 1999. ISBN 0-8155-1432-8.

[11] WAHL Georg, DAVIES Paul B., BUNSHAH Rointan F., et al. Thin Films. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000, s. 1-75.

[12] MAKHLOUF Abdel Salam Hamdy. a TIGINYANU Ion. *Nanocoatings and ultra-thin films: technologies and applications*. Oxford: Woodhead Publishing, 2011. Woodhead Publishing in materials. ISBN 978-0-85709-490-2.

[13] *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. Third edition. Editor Peter M. MARTIN. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-8155-2031-3.

[14] VANDENCASTEELE N. a RENIERS F.. Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 2010, 178-179, 394-408.

[15] ROSSNAGEL Stephen M., CUOMO J. J. a WESTWOOD William D.. *Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions*. Park Ridge, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, c1990. ISBN 0-8155-1220-1.

[16] TENDERO Claire, TIXIER Christelle, TRISTANT Pascal, DESMAISON Jean a Philippe LEPRINCE. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2006, 61(1), 2-30.

[17] JARIWALA C., Vasu P., Chainani A., Dalal V. a John P.I. *Langmuir Probe Diagnostics Of a Multi-hole Cathode VEery-Highfrequency (55 MHZ) Plasma For Deposition Of SI:H Thin Films.*

[18] CHOY K. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*. 2003, 48(2), 57-170.

[19] WILSON SYD R. AND CLARENCE J. TRACY, FREEMAN JOHN L. *Handbook of multilevel metallization for integrated circuits: materials, technology, and applications*. Park Ridge, N.J., U.S.A: Noyes, 1993. ISBN 9780815513407.

[20] SESHAN Krishna. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications*. 2nd ed. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, c2002. ISBN 0-8155-1442-5.

[21] BUNSHAH Rointan F. *Handbook of Hard Coating*. New York: Wialam Andrew Publishing, 2001. ISBN 0-8155-1438-7.

[22] CURLEY R., McCormack, T. and Phipps, M.,, "Low-pressure CVD and Plasma Enhanced CVD. Dostupné z http://www.ece.umd.edu/class/enee416/GroupActivities/LPCVD-PECVD.pdf.

[23] LINDROOS, Veikko. *Handbook of silicon based mems materials and technologies*. Boston, MA: Elsevier, 2015. ISBN 978-0-323-29965-7.

[24] KAZMI S. N. R., KOVALGIN A. Y., AARNINK A. A. I., SALM C. a SCHMITZ J. Low-Stress Highly-Conductive In-Situ Boron Doped Ge0.7Si0.3 Films by LPCVD. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2012, 1(5), s. 222-226.

[25] CAMPBELL Stephen A. *Fabrication engineering at the micro and nanoscale*. 3rd ed. New York: Oxford University Press, 2008. ISBN 978-0-19-532017-6.

[26] YEH Chia-Pin, GRINYS Tomas, LISKER Marco a BURTE Edmund P.. Fabrication of Ferroelectric BLT Thin Films by Direct Liquid Injection MOCVD. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings*. Materials Research Society, 2008.

[27] BOUZAKIS Konstantinos-Dionysios a MICHAILIDIS Nikolaos. Physical Vapor Deposition (PVD). THE INTERNATIONAL ACADEMY FOR PRODU, Luc LAPERRIÈRE a Gunther REINHART, ed. *CIRP Encyclopedia of Production Engineering*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, 2015-5-20, s. 1-8.

[28] MATTOX D. M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-8155-2037-5.

[29] CHILDS Thomas. *Metal machining: theory and applications*. New York: Wiley, 2000. ISBN 978-0-340-69159-5.

[30] BUNSHAH R.F., "*PVD and CVD Coatings*," ASM Handbook® Friction, Lubrication, and Wear Technology, vol. 18, pp. 840-849 (1992)

[31] *ASM handbook*. 10th editon. Materials Park, Ohio: ASM International, 2016. ISBN 978-1-61503-001-9.

[32] JAMEEL D, Thin Film Deposition Processes, *International Journal of Moderm Physics* and Applications, 2015, 1(4), s 193-199.

[33] WASA Kiyotaka., KITABATAKE Makoto. A ADACHI Hideaki.. *Thin film materials technology: sputtering of compound materials*. Heidelberg: Springer, c2004. ISBN 978-0-8155-1483-1.

[34] TUCKER R.C. *ASM Handbook Volume 5A: Thermal Spray Technology*; ASM International: Materials Park, OH, USA, 2013. ISBN 978-1-61503-996-8.

[35] BAUMEISTER Philip. *Optical coating technology*. Bellingham, WA.: SPIE Optical Engineering Press, 2004. ISBN 978-0819453136.

[36] JUNGHÄHNEL Manuela a FAHLTEICH John. Thin-Film Deposition on Flexible Glass by Plasma Processes. GARNER, Sean M., ed. *Flexible Glass*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2017, 2017-08-18, s. 129-179.

[37] BUNSHAH R. F. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology, and applications*. 2nd ed. Park Ridge, N.J.: Noyes Publications, c1994. ISBN 0-8155-1337-2.

[38] UDDIN Ghulam M., CAI Zhuhua, ZIEMER Katherine S., ZEID Abe a KAMARTHI Sagar. Analysis of Molecular Beam Epitaxy Process for Growing Nanoscale Magnesium Oxide Films. *Journal of Manufacturing Science and Engineering.* 2010, 132(3), 030913.

[39]BUNSHAH R.F..*ASM Handbook Volume 18: Friction, Lubrication and Wear Technology*. *ASM International*, 1992 p. 840-849.

[40] HO Pierson, "*CVD/PVD Coatings." ASM Handbook: Corrosion*, Vol. 13., *ASM International*, New York, 1987, p. 456-458.

[41] NASCIMENTO R. M. , MARTINELLI A. E. a BUSCHINELLI A. J. A.. Review Article: recent advances in metal-ceramic brazing. *Cerâmica*. 2003, 49(312), 178-198.

[42]ROHDE S.L, *Sputter Deposition, is ASM Handbook, Surface Engineering*, ASM Publication 1994 (5), p. 573-581.

[43] ALFONSO J. E., TORRES J. a MARCO J. F.. Influence of the substrate bias voltage on the crystallographic structure and surface composition of Ti6A14V thin films deposited by rf magnetron sputtering. *Brazilian Journal of Physics*. 2006, 36(3b), 994-996 .

[44] DAINTITH John. a MARTIN E. A.. *A dictionary of science*. 6th ed. New York: Oxford University Press, 2010, p. 501. ISBN 978-0-19-956146-9.

[45] LIU Cheng-Tsung, YEH Hsiao-Chun, CHUNG He-Yu a HWANG Chang-Chou. Design Assessments of a Rectangular DC Magnetron Sputter for Extended Target Life and Faster Sputtering. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2014, 50(1), 1-4.

[46]BOSE Sudhangshu. *High temperature coatings*. Boston: Elsevier Butterworth-Heinemann, c2007. ISBN 978-0-7506-8252-7.

[47] MATTOX Donald M. Ion plating — past, present and future. *Surface and Coatings Technology*. 2000, 133-134, 517-521.

[48] FURRER D.U. and Semiatin S.L., eds.: *ASM Handbook Volume 22A: Fundamentals of Modeling for Metals Processing,* 10th ed., ASM International, Materials Park, 2009, p.75-105.

[49] LACKNER Jürgen M. a WALDHAUSER Wolfgang. Inorganic PVD and CVD Coatings in Medicine — A Review of Protein and Cell Adhesion on Coated Surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2010, 24(5), 925-961.

[50] PARK Joon Bu. a LAKES Roderic S.. *Biomaterials: an introduction*. 3rd ed. New York: Springer, c2007. ISBN 978-0-387-37880-0.

[51] DUCKHAM Alan, Luke Lawrence, Sprague Robert. Medical and Biomedical Thin Film Materials : Prosthetic Implants. *Technical Paper*. New York

[52] GRUMEZESCU Alexandru Mihai. *Nanobiomaterials in hard tissue engineering: applications of nanobiomaterials*. Boston: Elsevier/WA, William Andrew is an imprint of Elsevier, 2016. Applications of nanobiomaterials, v. 4. ISBN 978-0-323-42862-0.

[53] PRASAD, Karthika, Olha BAZAKA, Ming CHUA, et al. Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities. *Materials*. 2017, 10(8), 884.

[54] GAO Chengde, PENG Shuping, FENG Pei a SHUAI Cijun. Bone biomaterials and interactions with stem cells. *Bone Research*. 2017, 5, 17059.

[55] NIINOMI Mitsuo. *Metals for biomedical devices*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010. ISBN 9781845699246.

[56] PICONI C. Oxide Ceramics for Biomedical Applications. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, 2001, 2001, s. 6595-6601.

[57] SEIL Justin T. a WEBSTER Thomas J.. Antibacterial zinc oxide nanoparticles in polymer biomaterial composites. *MRS Proceedings*. 2011, 1316.

[58] OHTSUKI C., KAMITAKAHARA M. a MIYAZAKI T. Bioactive ceramic-based materials with designed reactivity for bone tissue regeneration. *Journal of The Royal Society Interface*. 2009, 6(Suppl_3), S349-S360.

[59] YAN Weiqi. NANOCOATINGS FOR ORTHOPAEDIC AND DENTAL APPLICATION. ZHANG, Sam a Nasar ALI. *Nanocomposite Thin Films and Coatings*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO, 2007, 2007-10-26, s. 573-605.

[60] HENESS G., Ben-Nissan, B. Innovative bioceramics. Mater. Forum 2004, 27, 104–114.

[61] RATNER, B. D. *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. San Diego: Academic Press, c1996. ISBN 978-0125824606.

[62] DELLINGER Anthony, ZHOU Zhiguo, CONNOR James, MADHANKUMAR AB, PAMUJULA Sarala, SAYES Christie M a KEPLEY Christopher L. Application of fullerenes in nanomedicine: an update. *Nanomedicine*. 2013, 8(7), 1191-1208.

[63] CONYERS Jodie. Biomedical applications of functionalized fullerene-based nanomaterials. *International Journal of Nanomedicine*. 2009, 2009 (4) 261-275.

[64] ROY Ritwik Kumar a LEE Kwang-Ryeol. Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: A review. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2007, 83B(1), 72-84.

[65] OKPALUGO T.I.T. a OGWU A.A.. DLC thin films for implantable medical devices. *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications*. Elsevier, 2016, 2016, s. 261-287.

[66] HIRAKURI Kenji. Application of DLC Film to Biomaterials. *TANSO*. 1999, 1999(190), 313-319.

[67] WALL Lindley B. a STERN Peter J.. Clinical and Radiographic Outcomes of Metacarpophalangeal Joint Pyrolytic Carbon Arthroplasty for Osteoarthritis. *The Journal of Hand Surgery*. 2013, 38(3), 537-543.

[68] DUCHEYNE Paul a Healy Kevin E. *Comprehensive biomaterials*. Amsterdam: Elsevier, 2011. ISBN 9780080552941.

[69] VENDRA Venkat K., WU Lin a KRISHNAN Sitaraman. Polymer Thin Films for Biomedical Applications. KUMAR, Challa S. S. R., ed. *Nanotechnologies for the Life Sciences*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007, 2011-01-15.