

**Tomasz GRUDNIEWSKI<sup>1</sup>**  
**Sławomir CZERNIK<sup>2</sup>**  
**Zofia LUBAŃSKA<sup>3</sup>**  
**Roman LICHOGRAJ<sup>4</sup>**  
**Piotr LICHOGRAJ<sup>5</sup>**

## **PRÓBA MODYFIKACJI WŁASNOŚCI WARSTW OTRZYMYWANYCH W PROCESIE SPUTTERINGU MAGNETRONOWEGO Z WYKORZYSTANIEM ELEMENTÓW STEROWANYCH ZEWNĘTRZNIE**

Sputtering magnetronowy jest techniką napyłania warstw zdobywającą coraz większe zainteresowanie w procesach wytwarzania elementów elektronowych i ogniw fotowoltaicznych. Celem prezentowanych w artykule prac badawczych, była analiza możliwości modyfikacji składu i topografii warstw otrzymywanych w procesie sputteringu magnetronowego z wykorzystaniem elementów sterowanych zewnętrznie. Rolą wprowadzonych do układu elementów zewnętrznych było zaburzenie procesu nanoszenia warstw. Zaburzenie nanoszenia warstw może skutkować pozytywnie, powodując większe uporządkowanie struktury warstwy lub bardziej jednolitą powierzchnię, lub negatywnie - całkowicie uniemożliwiając prawidłowe napylenie warstwy. Oba rezultaty są pożądane z punktu widzenia zastosowań produkcyjnych. Z jednej strony poszukuje się cienkich i jednolitych warstw, a z drugiej - warstw o zmodyfikowanej topografii. W czasie eksperymentów autorzy użyli siatek stalowych oraz przewodników miedzianych umieszczonych w wybranych odległościach od siebie jak i podłoża, a następnie napyłali miedź na powierzchnię płytek ze szkła laboratoryjnego. Następnie próbki zostały przebadane przy pomocy mikroskopy wykrywającej skład atomowy substancji i mikroskopu sił atomowych celem analizy zmian w topografii. Autorzy spodziewali się otrzymać warstwy o zwiększonej powierzchni aktywnej. Zgodnie z przewidywaniami autorów otrzymane warstwy okazały się znacznie cieńsze. Interesujący jest natomiast fakt, że ich struktura była bardziej uporządkowana niż na próbce referencyjnej, a ich chropowatość znacznie mniejsza. Podczas eksperymentów nie do-

---

<sup>1</sup> Autor do korespondencji: Tomasz Grudniewski, Zakład Informatyki, Katedra Nauk Technicznych, Państwowa Szkoła Wyższa, Sidorska 95/97, 21-500 Biała Podlaska, 833449908, knt@pswbp.pl

<sup>2</sup> Sławomir Czernik, Centrum Badań nad Innowacjami, Państwowa Szkoła Wyższa, Sidorska 105, 21-500 Biała Podlaska, 608619570, czernikslawomir@gmail.com

<sup>3</sup> Zofia Lubańska, Zakład Informatyki, Katedra Nauk Technicznych, Państwowa Szkoła Wyższa, Sidorska 95/97, 21-500 Biała Podlaska, 833449908, knt@pswbp.pl

<sup>4</sup> Roman Lichograj, Zakład Informatyki, Katedra Nauk Technicznych, Państwowa Szkoła Wyższa, Sidorska 95/97, 21-500 Biała Podlaska, 833449908, knt@pswbp.pl

<sup>5</sup> Piotr Lichograj, Zakład Informatyki, Katedra Nauk Technicznych, Państwowa Szkoła Wyższa, Sidorska 95/97, 21-500 Biała Podlaska, 833449908, knt@pswbp.pl

szło także do wybijania materiału z dodatkowych elementów wprowadzonych do układu.

**Słowa kluczowe:** cienkie warstwy, modyfikacja warstw, chropowatość, skład atomowy.

## 1. Wstęp

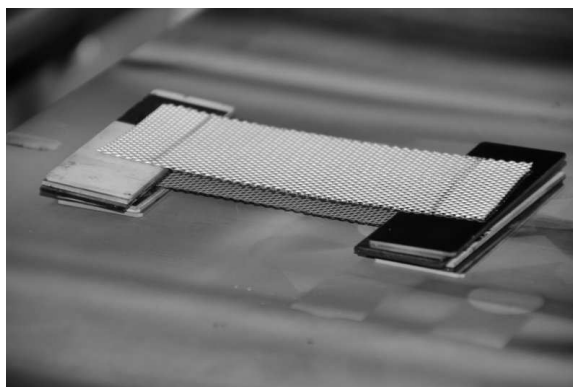
Napylanie z wykorzystaniem sputteringu magnetronowego jest jedną z technik wytwarzania warstw ultracienkich [1]. Do głównych zalet tej metody należą: brak konieczności stosowania wysokich temperatur w czasie procesu, oraz możliwość użycia substancji nieprzewodzących jako podłoże lub substancję napylaną. Proces sputteringu zachodzi w komorze próżniowej, do której wprowadza się gaz, najczęściej jest to argon wysokiej czystości rzadziej z niewielką domieszką tlenu lub azotu (sputtering reaktywny), następnie do targetu wykonanego z substancji, którą się napyła, podłączane jest stałe lub zmienne napięcie elektryczne, które doprowadza do jonizacji gazu w komorze [2-4]. Cząsteczki plazmy kierowane przez magnesy znajdujące się pod targetem bombardują jego powierzchnię i doprowadzają do wybijania cząstek, które następnie osadzają się na pierwszej napotkanej powierzchni. Celem pracy autorów było zbadanie możliwości modyfikacji struktury i jej topografii, tak aby uzyskać warstwę o dużym uporządkowaniu oraz powiększyć jej powierzchnię aktywną, co jest pożądane przy pracy nad ogniwami fotowoltaicznymi. Autorzy domniemywali, że zastosowanie siatki (dwóch siatek stalowych) jako przesłona na drodze wybitych atomów będzie skutkowało wzrostem uporządkowania nanoszonych warstw. Dodatkowo podejmowano próby zewnętrznego spolaryzowania siatek w celu sprawdzenia wpływu tego procesu na topografię naniesionych warstw. Wstępem do przeprowadzanych eksperymentów z użyciem siatek stalowych były badania wpływu nośnika (drut miedziany oraz siatka z drutu miedzianego) sterowanego wysokim napięciem, na zmiany w topografii warstwy [5,6].

## 2. Eksperyment

Eksperymenty były przeprowadzane z wykorzystaniem magnetronu Line 440 firmy Alliance Concept, pracującym w trybie odgórnym (target znajduje się nad podłożem, na które nanoszone są warstwy).

Jako podłoże do napylania wykorzystano szkiełka mikroskopowe. W czasie eksperymentów została zastosowana siatka stalowa o średnicy oczka 1 mm i poprzeczkach grubości ok 0,6 mm oraz drut miedziany grubości 0,2 mm.. Wykonano również siatkę z drutu miedzianego o średnicy oczka 5 mm z drutu o grubości 0,4 mm. Umieszczone w magnetronie siatki pokazano na Rys. 1. a konstrukcję płytki mikroskopowej z przewodami miedzianymi oraz

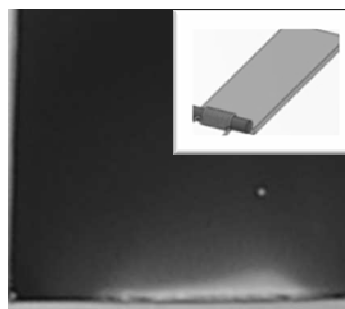
siatki miedzianej na Rys. 3a i Rys. 3b. Celem tak przygotowanego eksperymentu było zbadanie wpływu przeszkody znajdującej się bezpośrednio nad próbką. Eksperymenty przeprowadzone z użyciem siatki i drutu miedzianego nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Wpływ umieszczonych



Rys. 1. Stalowe siatki umieszczone w magnetronie

Fig. 1. Steel mesh placed in a magnetron

nad próbką przewodników polegał na realizacji fizycznej przesłony. Po analizie dotychczasowych eksperymentów z użyciem cewki (Rys. 2) i widocznego jej wpływu na napylaną warstwę postanowiono wykorzystać zaobserwowany efekt do modulowania topografii próbki z użyciem miedzianej siatki [7,8].



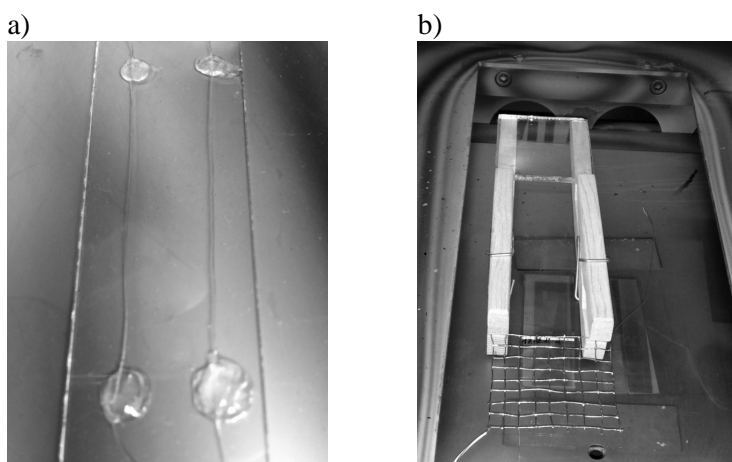
Rys. 2. Efekt działania cewki zlokalizowanej w pobliżu napylanej warstwy

Fig. 2. Influence of the coil located near the sputtered layer

Przez wzgląd na dużo mniejszą średnicę przewodników użytych w siatce w stosunku do odległości od podłoża, na które nanoszona jest warstwa, modyfikacja wynikająca z przysłonięcia wybitych atomów była nieobserwowalna. Przyłożenie do siatki miedzianej zewnętrznego napięcia sterującego stałego jak i zmiennego o wartościach od 0 do 240 V

(spolaryzowanego zamiennie: dodatnio lub ujemnie względem podłoża) nie wpływało na zmiany w topografii.

Postanowiono zatem powtórzyć eksperymenty, ale tym razem z zastosowaniem siatki (siatek) stalowych. Rolą siatek było zwiększenie parametru uporządkowania, jak i również (poprzez zastosowanie dwóch siatek pod sobą) zwiększenie wpływu na przesłanianie wybitych atomów targetu. Proces sputteringu przeprowadzany był w warunkach zawartych w Tabeli 1. Pojedyncza siatka oraz dwie siatki były umieszczane bezpośrednio na próbce, 1 oraz 2 mm nad próbką. Pomiedzy siatkami zachowywane były odległości 1, 2 oraz 3mm. Wybór odległości był spowodowany rozmiarami oczek siatki i grubością drutu z jakiego zostały wykonane. Parametry procesu zawarto w Tabeli 2. Analizy właściwości otrzymanych warstw zostały wykonane przy pomocy mikroskopu elektronowego Hitachi TM3000 wyposażonego w mikrosondę Swift ED3000, oraz mikroskopu AFM NT-MDT Ntegra Spectra z wykorzystaniem sondy NSG03 (tryb bezkontaktowy).



Rys. 3. Płytkę z przymocowanymi drutami a) oraz przygotowaną siatkę miedzianą b)

Fig. 3. Plate with attached wires a) and prepared copper mesh b)

Tabela 1. Parametry napyłania

Table 1. Sputtering parameters

Target	<b>Cu</b>
Moc [W]	600
Generator	DC
Przepływ argonu[sccm]	100
Czas[s]	180

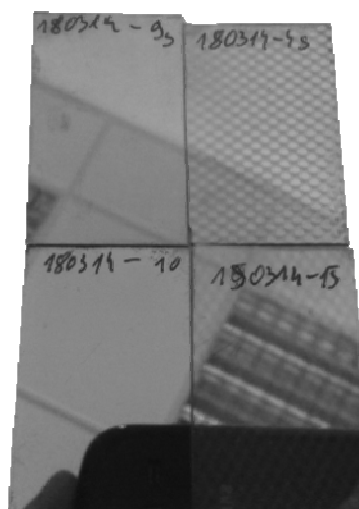
Tabela 2. Konfiguracje siatek nad próbką

Table 2. Configuration of the meshes over the sample

Odległość pomiędzy siatkami [mm]				Odległość siatki od próbki [mm]		
				0	1	2
	0	170314-4	170314-5	170314-7		
1	180314-2	180314-5	180314-9			
2	180314-4	180314-7	180314-11			
3	180314-13	180314-15	180314-17			

### 3. Rezultaty badań

W poprzednich badaniach zaobserwowano, że przewodnik z prądem elektrycznym oraz przeszkody nie mające bezpośredniego kontaktu z próbką lub targetem nie mają wpływu na zaburzenia w topografii nanoszonej warstwy.



Rys. 4. Zdjęcie wykonanych próbek

Fig. 4. Prepared samples

Pierwsze różnice jakie zostały zaobserwowane na próbkach to wygląd (Rys. 4). Próbki napyłone przez siatkę posiadały wizualnie znacznie cieńszą warstwę, a w przypadkach gdy odległość pierwszej siatki od próbki wynosiła 1 mm lub siatka leżała na próbce widoczny jest negatyw siatki odbity na powierzchni. Analiza składu atomowego próbki potwierdza obserwacje dokonane na podstawie wizualnej. Znacznie większy udział pierwiastków z podłoża w spektrum oznacza cieńszą warstwę miedzi napyłoną na szkiełko. Zostało

to przedstawione w Tabeli 3. Podczas przeprowadzonych prób nie zaobserwowano wybicia atomów żelaza z siatki.

Analiza obrazów AFM powierzchni uwiarygodniła, że próbki napyłane przez przeszkodę mają znacznie mniejsze nanocząsteczki i są bardziej uporządkowane (Rys. 6, 7 i 8) niż w próbce kontrolnej (Rys. 5). Dodatkowo analiza chropowatości (Tabela 4) pokazuje że próbki napyłane przez siatkę mają znacznie mniej chropowatą powierzchnię, wartości  $S_y$  i  $S_a$  próbki kontrolnej są znacznie większe od wartości próbek umieszczonych pod przeszkodą.

Tabela 3. Skład atomowy próbek

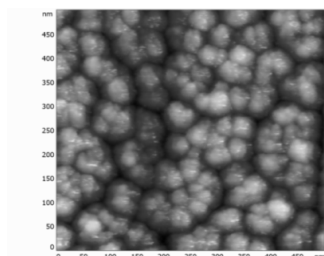
Table 3. Atomic composition of the samples

element	180314 - 4s	180414 - 9s	180414 - 10	190314 - 15
C	5,30%	5,94%	4,12%	4,97%
O	42,80%	43,00%	3,97%	41,53%
Na	7,11%	7,11%	0,00%	6,86%
Mg	1,78%	1,73%	0,00%	1,74%
Al	0,56%	0,55%	0,00%	0,48%
Si	27,21%	26,32%	1,90%	27,28%
K	0,51%	0,37%	0,00%	0,41%
Ca	3,92%	3,73%	0,85%	3,89%
Cu	10,82%	11,23%	89,16%	12,85%

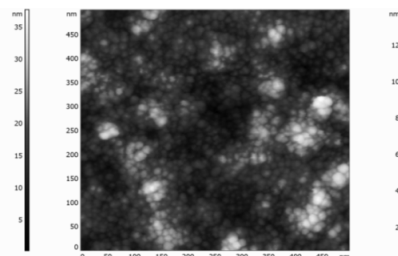
Tabela 4. Analiza chropowatości

Table 4. Roughness analysis

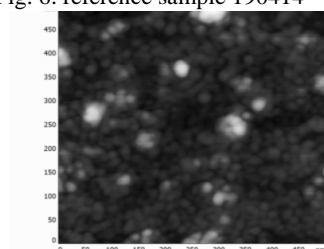
Próbka	4	9	10	15
Peak-to-peak, $S_y$	13,1776 nm	8,95665 nm	52,5045 nm	5,5593 nm
Average Roughness, $S_a$	1,47357 nm	0,848257 nm	6,5966 nm	0,579222 nm
Second moment	6,45738	4,77885	28,7668	3,54161
Root Mean Square, $S_q$	1,86459 nm	1,09442 nm	7,99165 nm	0,728104 nm
Surface skewness, $S_{sk}$	0,553752	0,619279	-0,0603602	0,316624
Coefficient of kurtosis, $S_{ka}$	0,344388	0,822452	-0,498264	0,146082
Entropy	6,18341	5,40936	8,30352	4,856
Redundance	-0,714682	-0,807842	-0,460184	-1,21856



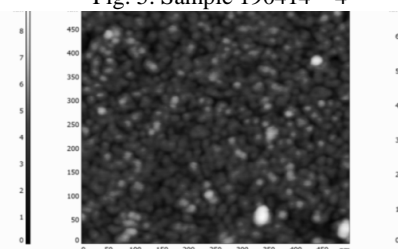
Rys. 5. Próbką referencyjna 190414 - 10  
Fig. 6. reference sample 190414 - 10



Rys. 6. Próbką 190414 - 4  
Fig. 5. Sample 190414 - 4



Rys. 7. Próbką 190414 - 9  
Fig. 7. Sample 190414 - 9



Rys. 8. Próbką 190414 - 15  
Fig. 8. sample 190414 - 15

#### 4. Wnioski

Naturalnym zaobserwowanym efektem było uzależnienie morfologii nanoszonej warstwy od położenia siatek. Siatki działały jako przesłony w skali makroskopowej – w powstałej warstwie modyfikacji podlegała jedynie jej grubość. Oznacza to, że siatka powstrzymuje część wybitych cząstek, a warstwa otrzymana pod siatką jest znacznie bardziej uporządkowana (a jej nanocząsteczki mniejsze). Chropowatość warstwy napyłonej pod siatką jest znacznie mniejsza niż próbki kontrolnej umieszczonej obok.

Efekt działania siatki jako maski i fakt że warstwa napyłona w ten sposób będzie cieńsza, były możliwe do przewidzenia, jednak interesującym jest fakt że warstwa jest bardziej uporządkowana i mniej chropowata.

#### Literatura

- [1] A. Sahin, H.Kaya, Thin-Film Solar Cells, (2010).
- [2] S.M. Rosnagel, SputterDeposition W.D. Sproul, K.O. Legg (Eds.), Opportunities for InnovationAdvancedSurface Engineering, Technomic Publishing Co, Switzerland, (1995).
- [3] M. W. Park, W. W. Lee, J. G. Lee, Ch. M. Lee, A Comparison of the Mechanical Properties of RF- and DC- Sputter-Deposited Cr ThinFilms, Materials Science Forum (Volumes 546 - 549), (2007).

- [4] M. Batzill, U. Diebold, The surface and materials science of thin oxide, Progress in Surface Science 79 (2005) 47-154.
- [5] Posadowski W. M.: Pulsed magnetron sputtering of reactive compounds, Thin Solid Films, vol. 343–344 (1999), s. 85–89.
- [6] Musil J., Baroch P., Vlcek J., Nam K.H., Han J.G.: Reactive magnetron sputtering of thin films: present and trends, Thin Solid Films, vol. 475 (2005), s. 208–218.
- [7] Kaczmarek D.: Modyfikacja wybranych właściwości cienkich warstw TiO<sub>2</sub>, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.
- [8] Luhin V., Zarapin V., Zharski I., Zhukowski P.: Sensorowe właściwości cienkich warstw SnO<sub>2</sub> wytwarzanych rozpylaniem magnetronowym, Elektronika. Konstrukcje, technologie, zastosowania 11/2011, s.76-78.

## **ATTEMPT OF THE LAYER MODIFYCATION USING EXTERNALLY CONTROLLED ELEMENTS DURING MAGNETRON SPUTTERING.**

### **S u m m a r y**

Magnetron sputtering is a technic to spray sheets that acquire more interests in electronics and photovoltaic fabrication. The aim of the research presented in present paper was to analyze the possibility of modifying of the layers obtained by the magnetron sputtering - using elements controlled externally. Those elements can modify obtained layers in two different ways: positive by greater orderliness of structure or more uniform surface, or negative causing gaps in sputtered coating. Both results are desirable from the applications point of view. On the one hand seeking to thin and uniform layers on the other layers of the modified topography. During the experiments, the authors used a wire mesh and copper conductors located in some distance from each other and the substrate. Then the samples were tested using the SEM microscope witch detection probe that allow to detect the layer composition substances and atomic force microscope for analysis of changes in topography. Authors hoped to achieve layers with greater active surface area. As authors suspected, sputtered layers were a lot thinner. Interesting fact is that their structure was a lot more ordered than the reference sample, and their roughness was smaller. During the experiment there was no material extraction from additional elements.

**Keywords:** thin films, modification of the layers, roughness, atomic composition

DOI:10.7862/rb.2014.87

*Przesłano do redakcji: 25.11.2014 r.*

*Przyjęto do druku: 18.12.2014 r.*