

ANDRZEJ BRUDNIK

**Diagnostyka i sterowanie procesem otrzymywania cienkich warstw techniką reaktywnego rozpylania magnetronowego**

## Streszczenie

Prezentowany w pracy materiał mieści się w dziedzinie technologii elektronicznej – dotyczy nanoszenia cienkich warstw metalicznych i związków półprzewodnikowych. W szczególności związany jest z diagnostyką procesów rozpylania techniką magnetronową i powiązaniem właściwości materiału otrzymanego tą metodą z parametrami procesu technologicznego. Opracowany na podstawie pomiarów model procesu reaktywnego rozpylania katodowego posłużył do opracowania technologii nanoszenia cienkich warstw tlenków domieszkowanych azotem.

Celem prezentowanych prac było takie dopracowanie procesu otrzymywania cienkich warstw, aby możliwe było uzyskanie w powtarzalny sposób materiałów o kontrolowanych właściwościach i optymalizacja procesu ich nanoszenia. Otrzymane wyniki powstały w ramach prac badawczych autora prowadzonych na ówczesnym Wydziale Elektroniki Automatyki Informatyki i Elektrotechniki AGH w Katedrze Elektroniki w okresie 1995–2010.

Prezentowany zakres materiału składa się z wzajemnie uzupełniających zagadnień: diagnostyki procesu rozpylania magnetronowego, w szczególności przy użyciu emisyjnej spektroskopii optycznej określającej procesy zachodzące na powierzchni rozpylanej tarczy i w jej pobliżu, oraz z badania wpływu zmiany względnej szybkości rozpylania materiału tarczy, stabilizowanej przez dozowanie gazu reaktywnego, na strukturę i właściwości otrzymanego materiału.

Rezultaty prac własnych autora, wynikające z nich wnioski, interpretacje oraz wskazówki praktyczne przedstawiono na tle wyników osiągniętych w krajowych i zagranicznych ośrodkach badawczych a prezentowanych w licznych publikacjach zamieszczonych w bibliografii monografii i cytowanych w jej tekście.

Celem prowadzonych badań było opracowanie technologii nanoszenia tlenoazotków tytanu na bazie doświadczeń uzyskanych podczas nanoszenia tlenków i azotków tytanu i aluminium.

Nanoszenie cienkich warstw przy użyciu techniki rozpylania magnetronowego jest jednym z szeroko stosowanych procesów w mikroelektronice. Technika tą otrzymuje się zarówno warstwy w produkcji elementów elektronicznych (przyrządy półprzewodnikowe, sensory, elementy optoelektroniczne) jak i warstwy optyczne: np. filtry interferencyjne. Ważną zaletą technologii magnetronowej, jest możliwość nanoszenia warstw na duże powierzchnie, tak więc, z jednej strony znajduje ona zastosowanie przy produkcji mikrostruktur (np. metalizacja w układach scalonych, warstwy dielektryczne), z drugiej strony pozwala otrzymywać wielko-formatowe powłoki mające zastosowanie w fotowoltaice czy produkcji szyb refleksyjnych.

Pomimo opublikowania wielu prac dotyczących dwutlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ), nadal można wyróżnić szereg problemów i zagadnień wymagających wyjaśnienia i opracowania. Zalety dwutlenku tytanu to wysoka stabilność chemiczna i biokompatybilność. Pojawiają się ciągle nowe obszary jego zastosowań.  $\text{TiO}_2$  jest znanym fotokatalizatorem w zakresie ultrafioletu. W celu wykorzystania go do konwersji światła słonecznego konieczne jest modyfikowanie jego charakterystyki spektralnej tak aby zyskać przesunięcie krawędzi absorpcji podstawowej lub uzyskać pasmo absorpcyjne w zakresie widzialnym. W przedstawionym opracowaniu zastosowano azot, wprowadzany do komory technologicznej podczas procesu nanoszenia, jako domieszkę modyfikującą właściwości otrzymywanych cienkich warstw.

Prowadzone badania miały charakter podstawowy i aplikacyjny. Do badań mikrostruktury, morfologii i podstawowych właściwości optycznych nanoszonego materiału wykorzystano standardowe metody pomiarowe: XRD, SEM, RBS, pomiary przewodnictwa elektrycznego, pomiary spektrofotometryczne i impedancyjne. Badano charakterystyki ogniwa fotoelektrochemicznego do wytwarzania wodoru w procesie fotolizy wody; zarówno prądowo–napięciowe jak i spektralne.

Wymiernym efektem prac autora było opracowanie technologii umożliwiającej otrzymywanie warstw z układu tytan – azot – tlen w pełnym zakresie składu od  $\text{TiN}$  do  $\text{TiO}_2$ .

## Summary

The material presented, relating to electronic technology, deals with the deposition of thin metallic and semiconductor coatings. In particular it relates to the diagnostics of magnetron sputtering processes and correlation of the material properties with the processing parameters. On the basis of measurements, a model of reactive cathodic sputtering was developed and used to work out the technology of depositing thin coatings of nitrogen-modified oxides.

The aim of the investigations was the development of the process of obtaining thin layers, such that it was to be repeatedly possible to obtain materials with controlled properties, and optimisation of the deposition process. The results were obtained during research carried out by the author in the former Department of Electronics, Automation, Computing and Technical Electronics of AGH- University of Science and Technology, Krakow, during 1995-2010.

The complementary problems of diagnostics of the magnetron sputtering process are presented. In particular the processes taking place on the surface and adjoining of the sputtering target were examined by optical emission spectroscopy. The effects of changes in the relative speed of sputtering of the target material, stabilised by dosing with a reactive gas, on the structure and properties of the processed material were investigated.

The author's results and resultant conclusions, interpretation and practical proposals are presented in the context of results obtained by research centres in Poland and abroad, and presented in numerous publications listed in the bibliography of the monograph and cited in the text.

The aim of the investigations was a development of the technology of deposition of titanium oxynitrides on the basis of experience gained with deposition of oxides and nitrides of titanium and aluminum.

The deposition of thin films by magnetron sputtering is one of the widely used processes in microelectronics. It is used to coat electronic parts [semiconductor components, sensors, optoelectronic components] and optical layers, e.g. interference filters. An important advantage of magnetron sputtering technology is the possibility of coating large areas. Thus it finds application, on the one hand, in the production of microstructures (e.g. integrated circuits, dielectric layers), and, on the other, it enables the production of wide-area coatings which have applications in photovoltaics or reflecting glass panels.

In spite of the publication of numerous articles on titanium dioxide, still numerous problems need investigation and study. The advantages of titanium dioxide are its high chemical stability and biocompatibility. New areas of its application appear. It is a well-known ultraviolet photocatalyst. To make use of it to convert sunlight, it is essential to modify its spectra characteristics, such as to shift its fundamental absorption edge, or obtain

an absorption band in the visible spectrum. In this investigation nitrogen was employed. It was introduced into the chamber during the coating process as an additive modifying the properties of the deposited layers.

The investigations had both fundamental and applied characteristics. To study microstructure, morphology and fundamental optical properties of the deposited material, standard methods of measurement were used: XRD, SEM, RBM, and electrical conductivity, spectrophotometric and impedance measurements. The characteristics of a photoelectronic cell for the production of hydrogen during the photolysis of water, both current-voltage and spectral were investigated.

A significant effect of the author's investigations was the development of a technology which enables the deposition of layers of the system titanium-nitrogen-oxygen in the complete range of compositions from TiN to TiO<sub>2</sub>.