

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Deposizione di film sottili di Silicio via magnetron sputtering e loro caratterizzazione

Tutor universitario: Prof. Enrico Bernardo

Tutor aziendale: Dott. Gianluigi Maggioni

Padova, 18/11/2024

Laureando: *Andrea Simonatto*

Matricola 1225533



Il lavoro che vedremo di seguito, ovvero la deposizione e caratterizzazione dei campioni, nasce presso i Laboratori Nazionali di Legnaro dell' Istituto Nazionale di Fisica Nucleare.

L'obiettivo di questo lavoro è stato studiare ed applicare tecniche di deposizione e caratterizzazione su diversi campioni. Dopo aver effettuato i depositi in varie condizioni atmosferiche ed aver effettuato trattamenti termici, sono state analizzate le concentrazioni degli elementi nei film. Lo scopo finale è stato identificare le condizioni ottimali per ottenere film con caratteristiche ideali per applicazioni ottiche.



Figura 1: Fotografia dell' impianto di accelerazione di particelle 'AN2000' utilizzato per caratterizzare i campioni

Per effettuare le deposizioni sono state usate due tecniche appartenenti alla famiglia delle PVD:

1. Magnetron sputtering (atmosfera solo Ar) :

Un target viene bombardato da ioni (generati in un plasma) che provocano la rimozione di atomi dalla superficie del target. Gli atomi rimossi vanno a depositarsi sulla superficie del substrato formando un film sottile.

2. Magnetron sputtering reattivo:

Usata per le deposizioni effettuate in atmosfera $Ar + H_2$ al 5%. Differisce dalla prima perché il gas reattivo (H_2) non reagisce solo con il substrato ma anche con il target influenzando il processo.

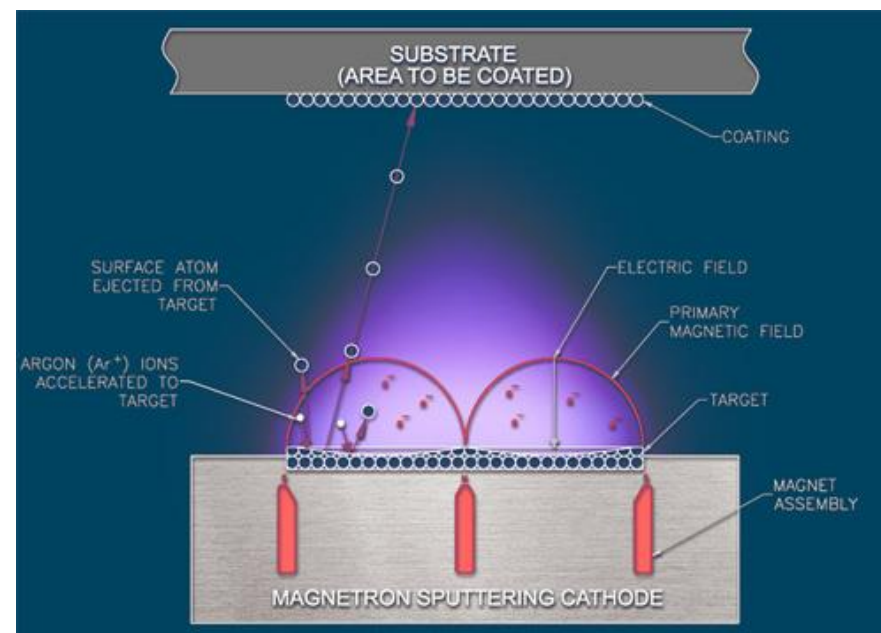


Figura 2: Rappresentazione della configurazione bilanciata di magnetron sputtering dove si può apprezzare il confinamento del plasma.

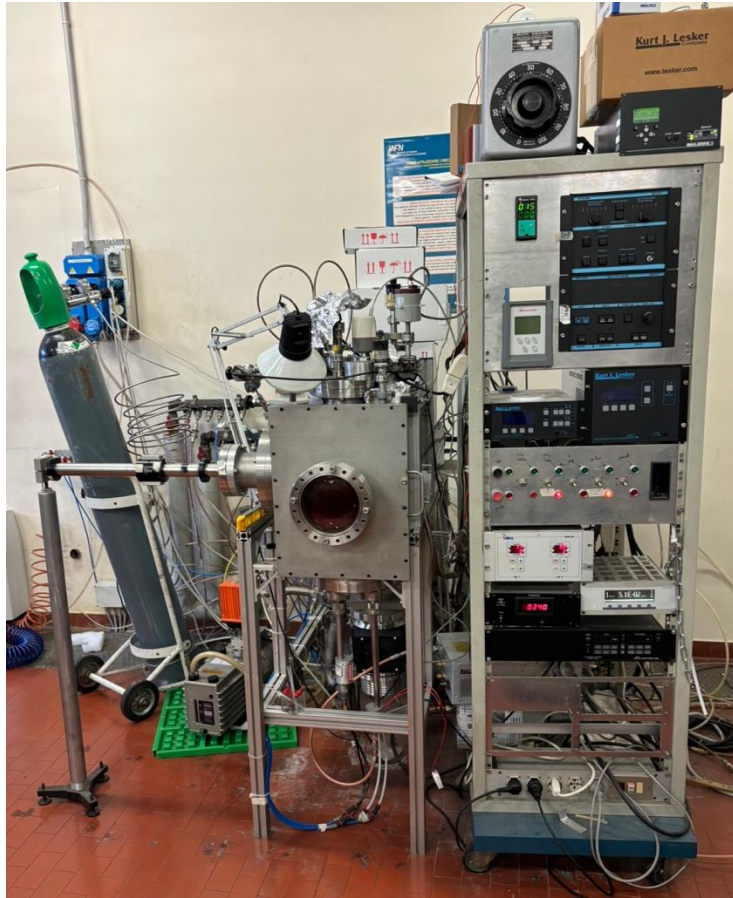
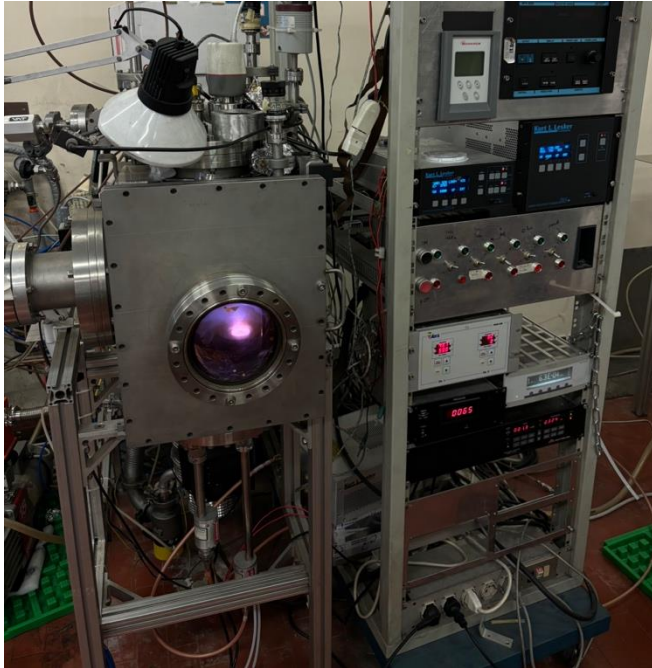


Figura 3: Impianto di deposizione

- L'impianto di deposizione** è composto da diverse componentistiche:
- Camera di deposizione composta da porta-campioni e due torce
 - Sistema da vuoto composto da pompa volumetrica alternativa e turbo-molecolare
 - Sistema di immissione di gas
 - Sistema di raffreddamento ad acqua
 - Sistema di alimentazione in radiofrequenza
 - Sistemi di controllo delle condizioni di processo.



Si posiziona il porta-campioni in camera. Viene creato il vuoto (10^{-6} mbar) e si inizia la procedura di deposizione. Si immette il gas di processo e si passa ad una fase di pre-sputtering. Si sposta il porta-campioni in posizione ed inizia la deposizione.

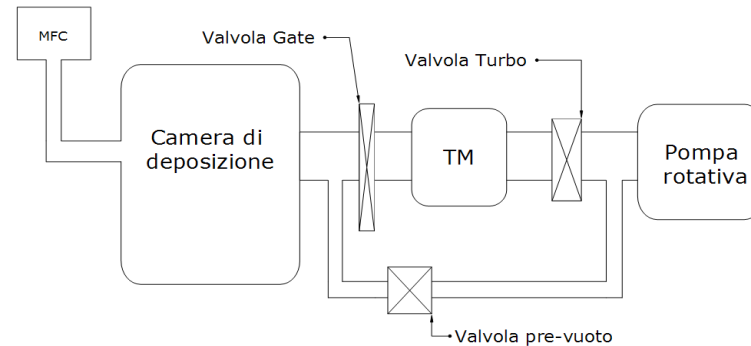


Figura 5: Schema sintetico dell'impianto di deposizione con in evidenza le pompe e le valvole usate per creare il vuoto

Figura 4: Impianto di deposizione in funzione dove possiamo vedere la generazione del plasma attraverso l'oblò

Terminata la deposizione si effettua il rientro e si estrae il porta-campioni. I campioni poi sono stati trattati termicamente dai 200°C ai 500°C .

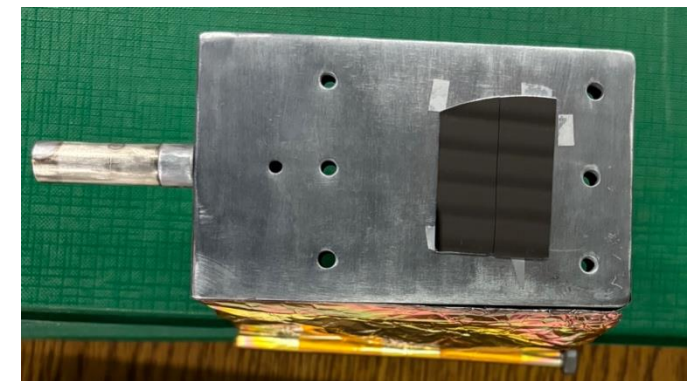


Figura 6: Porta-campioni con i substrati di silicio incollati pre-deposizione

Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

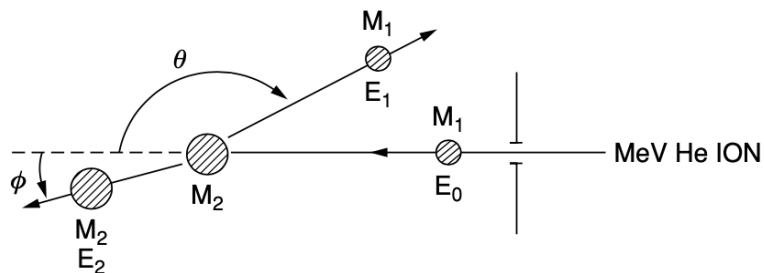


Figura 7: Rappresentazione del fenomeno di urto elastico al quale fa riferimento un fenomeno di retrodiffusione

La probabilità che uno ione interagisca con un nucleo atomico è misurabile grazie alla sezione d'urto di Rutherford:

$$\sigma_R \left[\frac{mb}{sr} \right] = 5.1837436 \cdot 10^6 \left(\frac{Z_1 Z_2}{E [KeV]} \right)^2 \cdot \frac{\left\{ (M_2^2 - M_1^2 \cdot \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_2 \cos \theta \right\}^2}{M_2 \cos^4 \theta \cdot (M_2^2 - M_1^2 \cdot \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}$$

Principio di funzionamento:

Il campione da analizzare viene bombardato da un **fascio ionico** i cui ioni collidono con gli atomi bersaglio e vengono retro-diffusi verso un rivelatore allo stato solido che ne misura l'energia.

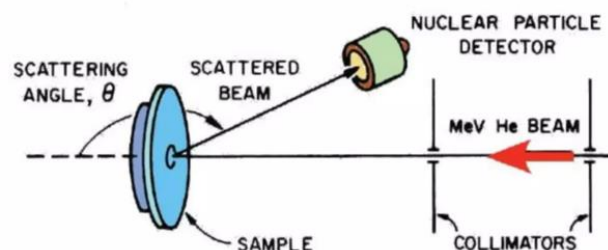


Figura 9: Geometria dell'analisi RBS con il fascio ionico perpendicolare al campione

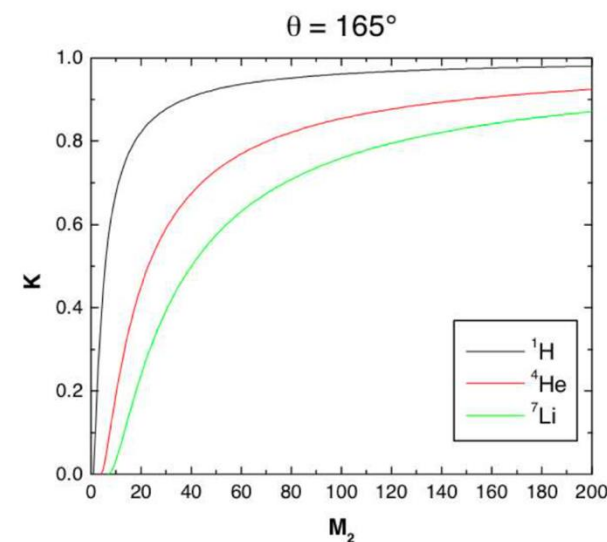


Figura 8: Andamento del coefficiente cinematico K in funzione della massa M_2 , fissato l'angolo di diffusione (θ).

Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

La tecnica ERDA si basa sugli stessi principi fisici dell'RBS ma differisce per tre motivi:

- Il fascio di ioni ${}^4\text{He}^+$ presenta un angolo di 75° rispetto alla normale del campione ed il rivelatore è posto dietro al porta-campioni ad un angolo di 30° dalla direzione del fascio incidente.
- Viene posto un **foglio di Mylar** subito prima del rivelatore per bloccare gli ioni ${}^4\text{He}^+$
- Gli ioni analizzati sono i nuclei di H presenti nel film

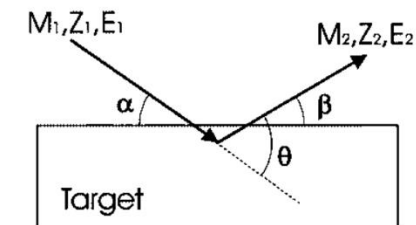


Figura 10: Diagramma schematico della geometria ERDA

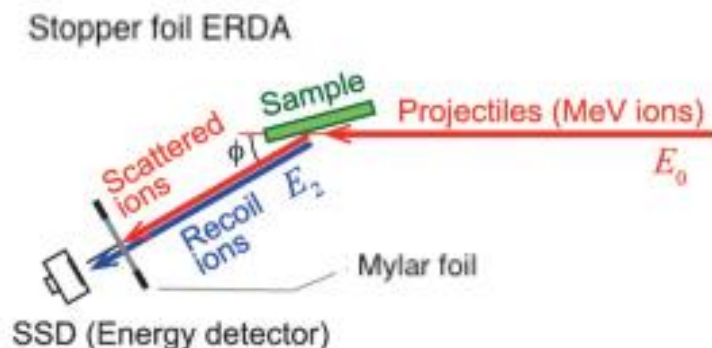


Figura 11: geometria completa dell'analisi ERDA con il filtro al Mylar per gli ioni ${}^4\text{He}^+$ e diversa angolazione del campione

Questa tecnica viene principalmente usata per la **profilazione di elementi leggeri** (come H nel nostro caso).



Figura 12: Impianto dell' acceleratore di particelle "AN2000"

Caratterizzare i campioni è stato possibile grazie all'acceleratore di particelle "AN2000" dove un fascio di ioni incidenti (ioni H^+ o $^4He^+$) accelerato viene convogliato lungo una linea del fascio, fino ad arrivare alla camera. Si riescono ad ottenere tensioni fino ai 2 MeV.

All'interno della camera troviamo:

- Porta-campioni con manipolatore
- Rivelatore di particelle allo stato solido al silicio.

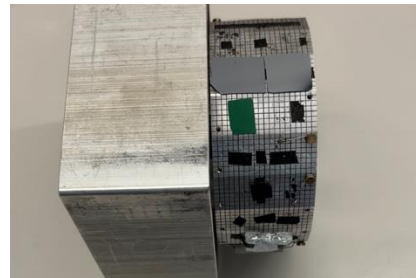


Figura 13: Porta-campioni

La distribuzione dell'altezza dell'impulso, dopo essere stata amplificata, rappresenta lo spettro energetico delle particelle diffuse.

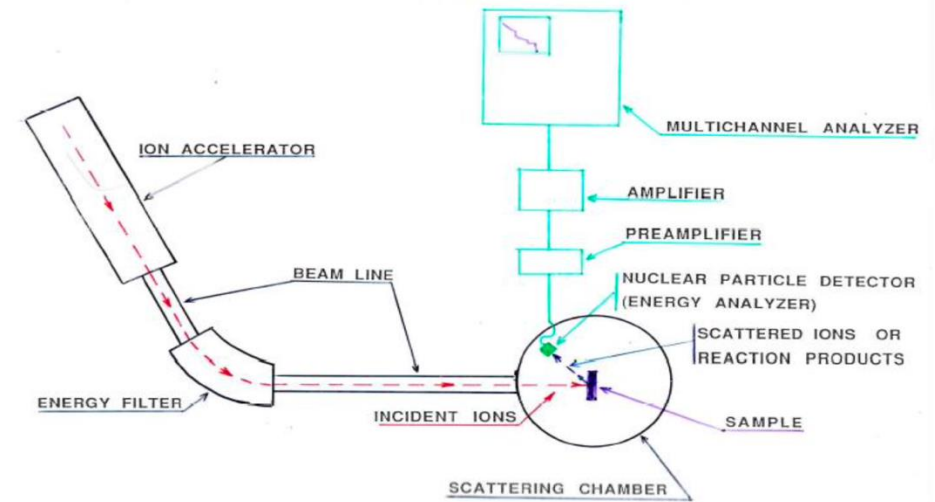


Figura 14: Rappresentazione schematica degli apparati usati per l'analisi ERDA ed RBS. In questo caso notiamo la configurazione RBS ma ruotando il campione, il rivelatore e ponendo il filtro al Mylar otteniamo la configurazione ERDA

Per effettuare le analisi degli spettri sono stati utilizzati due programmi: **WinRobot** per l'analisi degli spettri RBS mentre **SIMNRA** per l'analisi degli spettri ERDA.

In entrambi i programmi, dopo aver effettuato le dovute operazioni preliminari di calibrazione, si passa alla simulazione degli spettri.

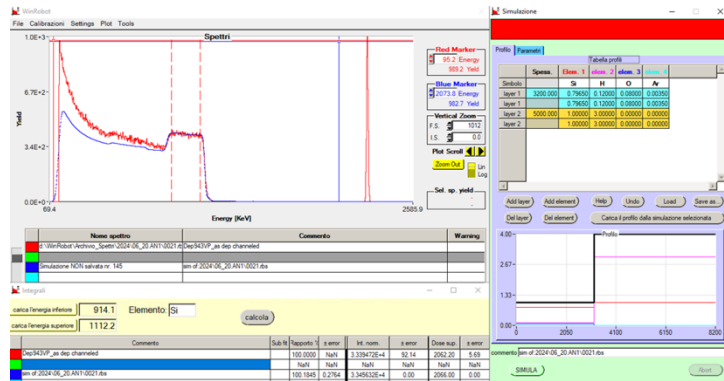


Figura 15: esempio di simulazione, in particolare della Dep. 943 prima della correzione dell'H tramite SIMNRA e senza trattamenti termici. Dalla simulazione si è ottenuto una concentrazione di H nel film pari al 12%.

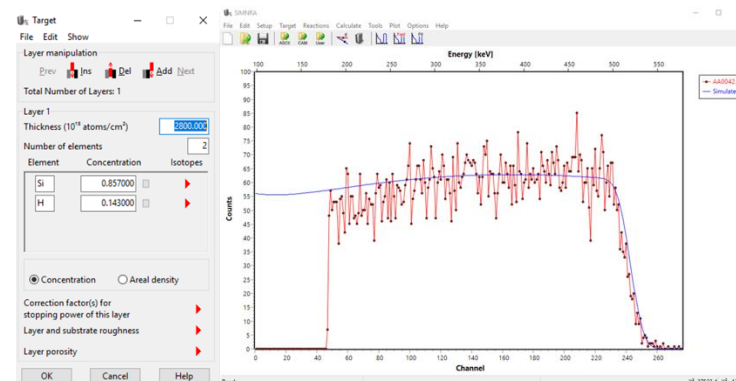


Figura 16: esempio di simulazione ERDA della Dep. 943 (as deposited) tramite il software SIMNRA. La concentrazione di H nel film risulta pari a 14,3%.

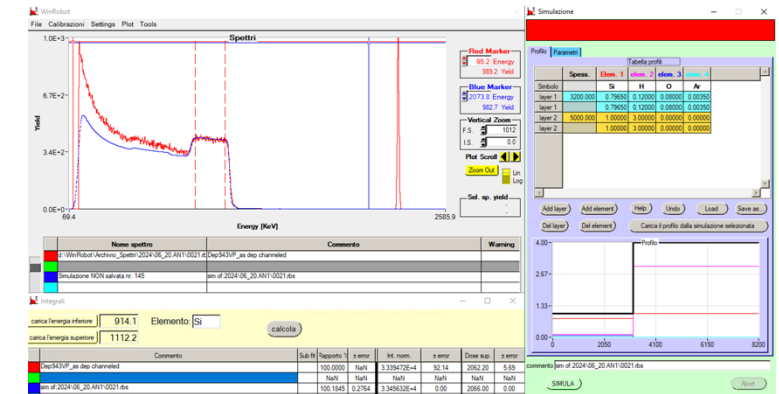


Figura 17: Simulazione della Dep. 943 dopo la correzione dell'H tramite SIMNRA (contenuto di H pari a 14,3%).

Deposizioni	Trattamenti termici	Dose Si $[10^{17} \frac{atomi}{cm^2}]$	$[H/Si]$	$[O/Si]$	$[Ar/Si]$
Dep. 936	as deposited	8,9	0,069	0,045	0,004
	200°C	9,7	0,046	0,085	0,005
	200 - 300°C	9,9	0,041	0,067	0,004
	300 - 400°C	9,3	0,022	0,043	0,005
	300-400-450°C	9,0	0,017	0,082	0,006
	300-400-450-500°C	8,8	0,011	0,065	0,006
Dep. 937	as deposited	10,1	0,208	0,025	0,006
	200°C	9,5	0,185	0,125	0,004
	200 - 300°C	9,9	0,172	0,140	0,005
	300 - 400°C	10,1	0,035	0,072	0,004
	300-400-450°C	9,5	0,019	0,137	0,005
	300-400-450-500°C	8,9	0,012	0,107	0,004

Errore medio sulla dose

5%

Tabelle: nelle seguenti vi sono riportati i dati ottenuti dallo studio a seconda del trattamento termico ai quali i campioni sono stati sottoposti. Inoltre i campioni 936 e 942 sono stati depositati in atmosfera di solo Ar mentre i campioni 937, 943 e 944 sono stati depositati in atmosfera di Ar + H₂ al 5%.

Deposizioni	Trattamenti termici	Dose Si $[10^{17} \frac{atomi}{cm^2}]$	$[H/Si]$	$[O/Si]$	$[Ar/Si]$
Dep. 942	as deposited	25	0,049	0,027	0,007
	300°C	24	0,038	0,032	0,006
	300 - 400°C	23	0,019	0,010	0,006
	300-400-450°C	21	0,009	0,080	0,006
	300-400-450-500°C	20	0,008	0,040	0,006
	Dep. 943	as deposited	25	0,183	0,089
300°C		23	0,155	0,087	0,004
300 - 400°C		25	0,048	0,061	0,004
300-400-450°C		23	0,026	0,139	0,006
300-400-450-500°C		23	0,020	0,107	0,004
Dep. 944		as deposited	24	0,191	0,056
	300°C	25	0,173	0,125	0,005
	300 - 400°C	25	0,061	0,132	0,004
	300-400-450°C	25	0,029	0,182	0,004
	300-400-450-500°C	25	0,026	0,135	0,004

Errore medio sulla dose

5%

Osserviamo il rapporto $[H/Si]$. Esso è pressoché stabile per le misure i cui trattamenti vanno da ‘as deposited’ a 300°C. Dopo i 300°C il rapporto $[H/Si]$ cala drasticamente, perdendo una buona quantità di idrogeno.

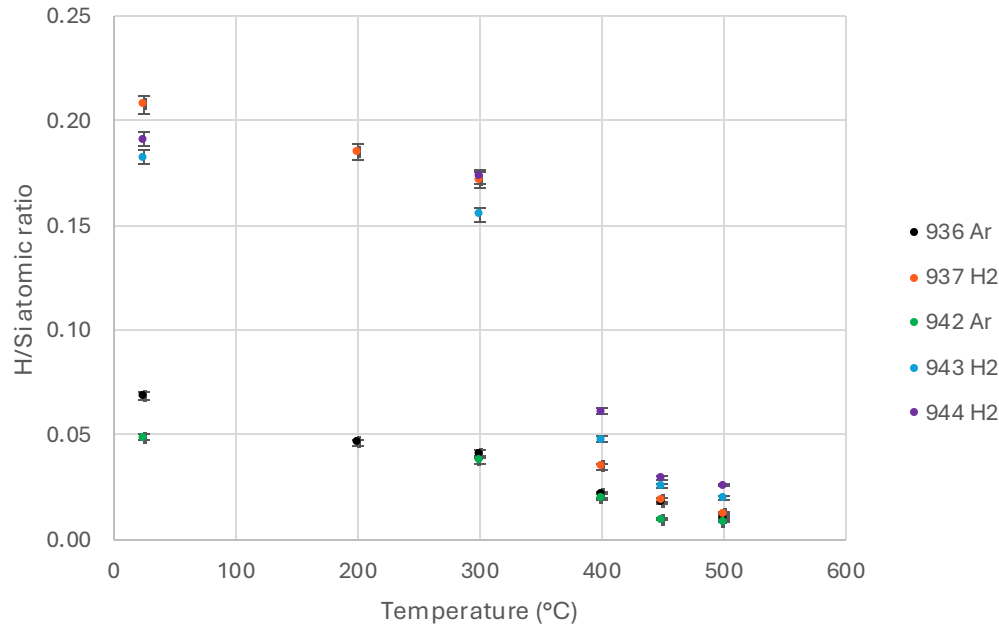
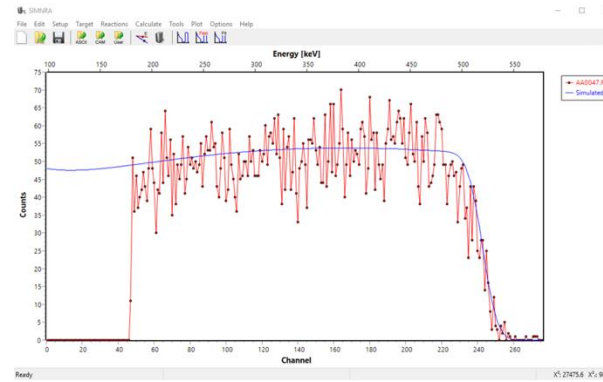


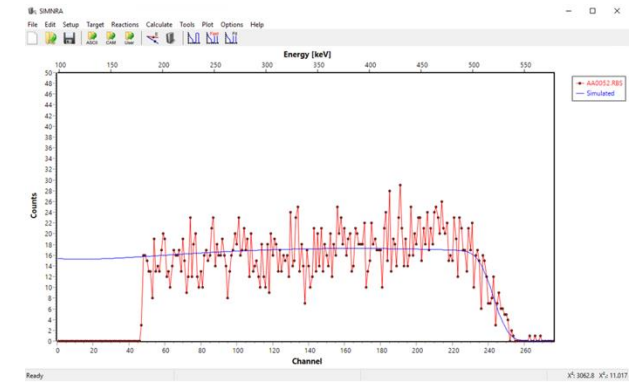
Grafico 1: Andamento del rapporto $[H/Si]$ dei campioni in funzione dei trattamenti termici effettuati con range di misura per tenere conto dell'errore.

Figura 18: Simulazione tramite SIMNRA per il calcolo dell'H per la Dep. 943 trattata termicamente a 300°C

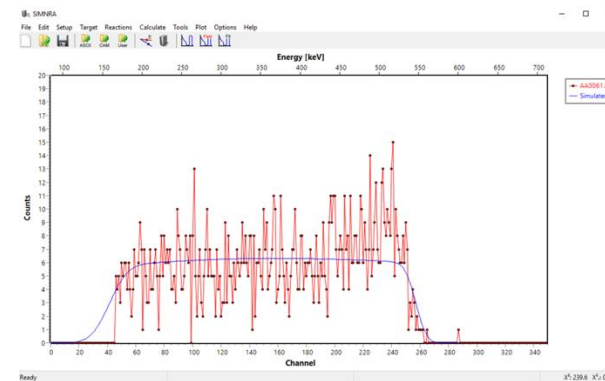


$[H/Si] = 0,155$

Figura 19: Simulazione tramite SIMNRA per il calcolo dell'H per la Dep. 943 trattata termicamente a 300-400°C



$[H/Si] = 0,048$



$[H/Si] = 0,020$

Figura 20: Simulazione tramite SIMNRA per il calcolo dell'H per la Dep. 943 trattata termicamente a 300-400-450-500°C

Le analisi svolte hanno portato alle seguenti considerazioni: possiamo affermare che trattamenti dai 400°C a salire compromettono le concentrazioni di H. I campioni depositati in atmosfera $Ar + H_2$ al 5% risultano i più prestanti.

Problema: formazione di bolle sulla superficie del film nelle Dep. 936_400°C e 942_400°C.



Figura 21: immagine delle “bolle” presenti nel campione 936 a 400°C osservata al microscopio ottico (50x)

Criticità: limitata disponibilità ad eseguire deposizioni ed analisi.

Per ricerche future si potrebbe pensare di effettuare ai campioni trattamenti termici in vuoto per osservare se si verificano perdite di H nelle medesime proporzioni.