

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettrica

Tesi di Laurea Magistrale

**REALIZZAZIONE E
CARATTERIZZAZIONE DI FILM SOTTILI
IN ALLUMINIO**

RELATORE: Prof. Daniele Desideri
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORRELATORE: Dott. Tommaso Cavallin
ISTITUTO DI CHIMICA INORGANICA E DELLE SUPERFICI
CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

LAUREANDO: Manuel Siciliano

Anno Accademico 2011/2012

INDICE

Sommario	5
Introduzione	7
Capitolo 1 – Deposizione film sottili	8
1.1 Introduzione film sottili.....	8
1.2 Step per la fabbricazione di rivestimenti.....	9
1.3 Processi per la realizzazione di film sottili.....	11
1.3.1 Deposizione chimica da fase vapore (CVD).....	12
1.3.2 Deposizione fisica da fase vapore (PVD).....	14
1.3.3 Deposizione da fase liquida e solida.....	17
Capitolo 2 – Lo Sputtering	19
2.1 Definizione.....	19
2.2 Processo fisico dello Sputtering.....	19
2.2.1 Effetto del bombardamento sulle superfici.....	20
2.3 Efficienza di sputtering (yield).....	21
2.4 Fattori di influenza.....	23
2.5 Configurazione dei processi di Sputtering.....	23
2.5.1 Sputtering DC a diodo.....	24
2.5.2 Sputtering DC a triodo.....	25
2.5.3 Magnetron Sputtering DC.....	26
2.5.4 L'applicazione Magnetron per i film di alluminio.....	33
2.5.5 Magnetron Sputtering Pulse DC.....	33
2.5.6 Sputtering AC.....	34
2.5.7 Sputtering reattivo.....	35
2.6 La scarica nei gas.....	36
2.6.1 La mutazione del gas di processo: il plasma.....	36
2.6.2 Scariche gassose in corrente continua.....	36
2.7 Il vuoto come isolante.....	41
2.7.1 Creazione del vuoto.....	42
Capitolo 3 – Film di alluminio	44
3.1 Sinossi alluminio.....	44

3.2 Proprietà e caratteristiche dell'alluminio puro e anticorodal	44
3.3 Confronto delle caratteristiche elettriche alluminio – rame.....	48
3.4 Fenomeno dell'avvelenamento del target (poisoning).....	53
3.5 Influenza della potenza di Sputtering DC sulle proprietà di un film di alluminio depositato su vetro.....	54
3.6 Fenomeno del Size Effect nei film in grandezze di nanoscala.....	56
3.6.1 Processo di crescita generale.....	57
3.6.2 L'influenza della struttura colonnare sulla resistività del film (fenomeni di scattering).....	57
3.7 I Substrati.....	60
3.7.1 Substrati in vetro.....	61
3.8 Il Nitruro di alluminio.....	62
3.8.1 Caratteristiche Azoto (nitrogen).....	62
3.8.2 Il Nitruro di Alluminio (AlN).....	63
3.8.3 Piezoelettricità dei film AlN.....	64
3.8.4 Applicazioni industriali.....	65
3.8.5 Fenomeno dell'avvelenamento del target negli sputtering reattivi DC.....	65
Capitolo 4 – Caratterizzazione film sottili.....	67
4.1 Il profilometro.....	67
4.1.1 Problematiche afferenti la misura con profilometro.....	71
4.2 Misura di resistenza elettrica a 4 morsetti e relativo calcolo delle resistività film sottili.....	73
4.2.1 Modello di calcolo teorico della resistività.....	73
Capitolo 5 – Realizzazione sperimentale film sottili.....	75
5.1 Premessa.....	75
5.2 Il sistema Magentron Sputtering di laboratorio.....	75
5.3 Fasi sperimentali della realizzazione del film di alluminio su vetro.....	79
5.3.1 Predisposizione del Substrato.....	79
5.3.2 Realizzazione del vuoto.....	80
5.3.3 Fase di Pre - Sputtering.....	80
5.3.4 Fase di Sputtering.....	81
5.4 Estrazione film sottili dalla camera di sputtering.....	84
5.5 Analisi dei valori rilevati.....	85

Capitolo 6 – Misure	87
6.1 Misura di resistenza elettrica dei film.....	87
6.1.1 Procedura per la misura di resistenza elettrica dei film.....	89
6.1.2 Realizzazione dell'apparato di misura.....	90
6.2 Rilevazione dati.....	92
6.3 Elaborazione dei risultati ottenuti.....	93
6.4 Misura di spessore con il profilometro.....	95
6.4.1 Step per la corretta misurazione di spessore dei film di alluminio su vetro.....	99
6.4.2 Acquisizione dati di misura del profilo film di alluminio anticorodal su vetro.....	101
6.4.3 Misura di spessore partendo da un graffio realizzato manualmente sulla superficie del deposito (scratched sample).....	109
6.4.4 Misura della rugosità.....	113
6.5 Elaborazione dei risultati ottenuti.....	114
Conclusioni	121
Ringraziamenti	122
Bibliografia	124

SOMMARIO

I film metallici nanostrutturati sono al giorno d'oggi oggetto di studio e sperimentazione in virtù dei loro molteplici impieghi in ambito industriale.

Molteplici sono i campi coinvolti ed interessati alla ricerca di questi nuovi “prodotti” e si cerca di spingere sempre più in alto i livelli prestazionali richiesti dai materiali; si va dal campo ingegneristico a quello chimico e fisico fino a quello che studia la scienza dei materiali che comprende anche il ramo biomedico.

La continua ricerca di nuove proprietà caratteristiche dei diversi film sottili metallici realizzabili su substrati generici è infatti il principio sul quale si sviluppa il lavoro di questa tesi: la realizzazione e studio della caratterizzazione di un deposito di alluminio commerciale su substrato di vetro.

Si adopera uno dei processi più semplici e versatili per la realizzazione di film sottili cioè il sistema magnetron sputtering che risulta inoltre veloce ed adattabile alle condizioni di lavoro richieste.

In questa tesi si sono studiate alcune delle proprietà elettriche e meccanico-qualitative di film di alluminio commerciale realizzati su vetro rispetto a quelle afferenti allo stesso metallo di natura massiva.

INTRODUZIONE

Il lavoro sperimentale svolto in questa tesi consiste nella realizzazione di due film sottili di diverso spessore in alluminio commerciale (lega anticorrosiva) su substrato di vetro mediante la tecnica magnetron sputtering con scarica nel gas in alimentazione continua.

L'obiettivo è quello di eseguire la caratterizzazione dei depositi realizzati determinando le proprietà elettriche e meccanico-qualitative, su dimensioni di scala ridotte, confrontandole con quelle del metallo sorgente utilizzato.

Si sono analizzate la resistività elettrica e l'aspetto qualitativo di adesione dei depositi sui campioni di vetro, analisi che hanno rivelato delle marcate differenze tra i due film sottili realizzati.

Lo svolgimento sperimentale della tesi ha rivelato inoltre durante la fase di deposizione con il sistema di sputtering alcuni aspetti che influenzano la stabilità del processo stesso, aspetti che riguardano la fase di pre-sputtering sul materiale sorgente impiegato.

Nel primo capitolo è riportata una panoramica sui film sottili descrivendo aspetti generali ed impieghi comuni, gli step di realizzazione degli stessi e le tipologie di processi di deposizione esistenti in ambito industriale (fase liquida, solida e gassosa).

Nel secondo capitolo si procede invece alla descrizione dello sputtering dandone definizione, caratteristiche fisiche del processo di bombardamento (fasce energetiche e angoli di incidenza per l'efficienza di sputtering) e definendo i fattori di influenza. Si è passati poi alla descrizione delle configurazioni esistenti soffermandosi in particolare sulla DC a diodo oggetto di questa tesi e che fa uso di un sistema magnetron. Infine si è introdotto il principio della scarica in ambiente gassoso e, in particolare, la scarica glow nel vuoto.

Nel terzo capitolo si è proceduto a descrivere le caratteristiche dell'alluminio puro e della lega commerciale anticorrosiva (impiegata in questa tesi) e fornire alcune differenze di impieghi con il rame (come conduttore semplice o schermante). Si è poi iniziato lo studio e la definizione dei fenomeni di avvelenamento (poisoning) del target quali outgassing ed outdiffusion nei processi semplici e reattivi per poi affrontare lo studio del fenomeno del size effect. Infine si è riportata una breve descrizione del nitrato di alluminio e le relative sue proprietà piezoelettriche.

Nel quarto capitolo si è trattata la caratterizzazione dei film: si è introdotto il profilometro meccanico e relative problematiche di misura (con definizione del leveling) e si è descritto un sistema di misura di resistenza volt-amperometrico a quattro morsetti.

Nel quinto capitolo si è affrontata la descrizione del sistema magnetron sputtering presente in laboratorio e la realizzazione vera e propria dei due depositi: uno con sputtering da 11'.30" e l'altro da 1.05'.00".

Nel sesto capitolo si sono descritte le prove di misura effettuate sui film: da quella di resistenza con relativa descrizione dell'apparato di misura a quella dello spessore con il profilometro in dotazione all'I.C.I.S. rilevando spessori pari a circa 196 nm e 1 micron. In questa fase si sono effettuate anche misure di spessore relative al campione graffiato (scratched) e de laminato o "sfogliato" (peeling) ai fini di avere una mappatura di misure più completa. Inoltre è stata eseguita, solo a fini indicativi, una misura di rugosità in modo da avere una indicazione dell'ordine di grandezza dei valori ottenuti rispetto a quelli che ci si poteva aspettare.

La fase sperimentale di tesi si conclude con l'elaborazione dei risultati ottenuti cioè: una analisi qualitativa degli aspetti presentati dai due depositi, una analisi delle proprietà meccanico-qualitative e una delle proprietà elettriche.

1. DEPOSIZIONE FILM SOTTILI

1.1 Introduzione film sottili

La deposizione atomistica di film è uno dei processi in cui il materiale sorgente è depositato atomo per atomo.

Il termine “*film sottile*” è dato a quegli spessori di materiale (*layers*) che variano in un range tra le decine di nanometri fino a qualche micrometro, ottenuti attraverso un processo di deposizione sulla superficie di un dato materiale, il *substrato*. Il risultato di questo processo può portare a film a cristalli singoli o superfici amorfe, densi o meno densi, di elevata purezza o contaminati, sottili o spessi. Il materiale sorgente che va a costituire il deposito è detto *target* e può essere di natura metallica (alluminio, oro, rame, argento, cromo, titanio ecc), di lega (Al/Si, Al/Cu, Fe/Ni, Fe/Mn ecc), isolante, magnetica o semiconduttrice (silicio, germanio, selenio, tellurio ecc).

Lo studio della realizzazione di film sottili su superfici di materiali prevalentemente crudi focalizza l'attenzione sul raggiungimento di proprietà elettrico-chimico-meccaniche desiderate per le applicazioni richieste e quindi sulla capacità di realizzare materiali migliori dal punto di vista prestazionale rispetto a quelli d'origine nella loro forma massiva.

Le proprietà uniche dei film differenti da quelle dei corrispondenti materiali massivi (bulk) sono individuabili in:

- Possibilità di variarne le caratteristiche variando i parametri di deposizione (come natura e temperatura del substrato, pressione di lavoro ecc...);
- Possibilità di operare in condizioni di non equilibrio;
- Sintesi di nuovi materiali altrimenti instabili;
- Maggiore resistenza meccanica alla trazione;
- Elevatissima densità di difetti dell'ordine di 10^{11} dislocazioni/cm², (fattore che si ripercuote sulla resistività del film stesso come si vedrà nell'analisi sperimentale di tesi);
- Migliori proprietà elastiche (fino a 200 volte in più);
- Miglioramenti nelle proprietà ottiche, termiche, elettriche e magnetiche.

I campi applicativi dei film sottili sono vasti e variano da quello elettrico ed elettronico come nella realizzazioni di dispositivi elettronici, schermature elettriche e componentistica di precisione a quello medico-farmacologico per la realizzazione di strumentazione per studi biologici fino ad arrivare a impieghi semplicemente decorativi. Un elenco delle applicazioni più comuni viene proposto qui di seguito.

- film metallici mono e multistrato per conduttori elettrici
- film per resistori e sensori ad alta precisione
- film ottici e acustici per trasmissioni e riflessioni
- film decorativi
- rivestimenti decorativi/funzionali ad uso resistente
- barriere impermeabili all'umidità e ai gas
- film resistenti alla corrosione
- isolanti elettrici per la microelettronica
- rivestimenti lamierini motori turbine
- rivestimento per acciaio duro
- barriere su substrati plastici per la schermatura di onde elettromagnetiche
- film magnetici per registrazioni (dischi rigidi pc, film d'alluminio per compact disc)
- conduttori elettrici trasparenti
- rivestimenti resistenti all'erosione e stress meccanici (per attrezzature)

- film lubrificanti d'asciutto
- integrazione composizione di murature speciali senza supporti
- interfaccia riflettente specchi
- celle fotovoltaiche: applicazione molto importante e di notevole successo in quanto oltre alla realizzazione di celle in silicio composto con il processo di deposizione si riesce a realizzare film estremamente fotosensibili su substrati di vetro permettendo una elevata trasparenza alla radiazione solare.

1.2 Step per la fabbricazione di rivestimenti

La produzione di film sottili deve seguire determinati step interdipendenti tra loro per ottenere una utilità dal punto di vista funzionale/commerciale.

Il processo di deposizione perciò deve osservare un certo numero di regole determinanti una linea guida che sono:

- scelta del substrato;
- definizione e specificazione delle proprietà critiche della superficie del substrato;
- sviluppo di un appropriato processo di preparazione della superficie che include la pulizia e a volte il cambio della morfologia di superficie;
- selezione del materiale da depositare (target) e struttura del film per l'adesione del film stesso e il raggiungimento delle proprietà richieste (spessore, purezza) ;
- organizzazione dell'attrezzatura necessaria per l'ottenimento del prodotto prefissato;
- determinazione dei parametri di processo (velocità di deposizione), parametri limite (temperatura massima raggiungibile, aderenza, pressione di lavoro ecc..) e controllo/monitoraggio della tecnica di realizzazione per un prodotto ottimale;
- sviluppo di una appropriata tecnica di caratterizzazione del film per la determinazione delle proprietà e stabilità del prodotto;
- possibilità di sviluppo di tecniche per il reprocessing o riparazione di parti con difetti di rivestimento;
- creazione di specifiche scritte e istruzioni di processo di realizzazione per ognuno di questi punti.

Nelle figure seguenti vengono proposti gli esempi applicativi più svariati dei rivestimenti con film sottili per impieghi industriali.



(a)



(b)



(c)

Figura 1.1 - Applicazioni più comuni di film sottili: (a) componentistica ed accessori vari, (b) rivestimenti cerchi in lega d'uso automobilistico, (c) celle fotovoltaiche

1.3 Processi per la realizzazione di film sottili

La deposizione di film sottili si basa su diverse tecniche che nel corso degli ultimi decenni sono andate via via migliorandosi permettendo di ottenere processi con rendimenti elevati.

Questi processi si differenziano anzitutto dallo stato fisico in cui si trova la materia sorgente da deporre sulla superficie del substrato e precisamente si distinguono tre grandi categorie:

- ❖ deposizione di film da fase liquida (come per esempio le placcature)
- ❖ deposizione di film da fase solida (come i metodi di precipitazione)
- ❖ deposizione di film da fase gassosa (di interesse di questa tesi)

Una classificazione generale delle tecniche di deposizione di film sottili può essere schematicamente rappresentata dalla Figura 1.2

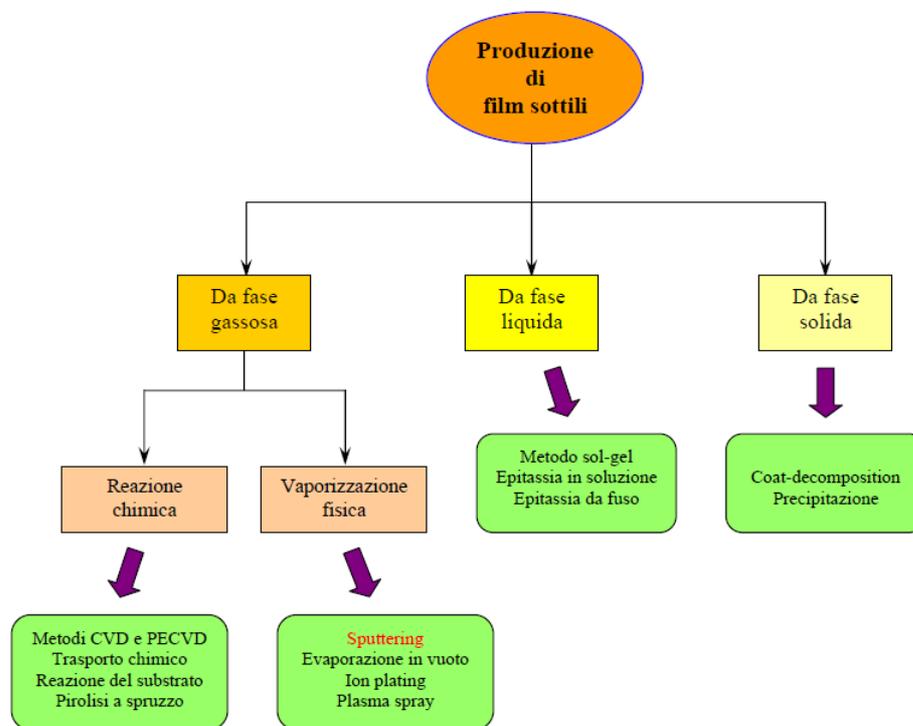


Figura 1.2 - Classificazione generale tecniche di deposizione film sottili

Nella produzione di film sottili quindi vi sono queste tre tipologie di tecniche di deposizione che sono influenzate da diversi fattori quali:

- velocità di deposizione richiesta
- caratteristiche del film che si vuole ottenere (spessore, aderenza, rugosità, purezza...)
- caratteristiche chimico-fisiche del target
- caratteristiche chimico-fisiche del substrato

Di interesse in questa tesi è la deposizione di film sottili da fase gassosa, processo che può essere schematizzato in Figura 1.3

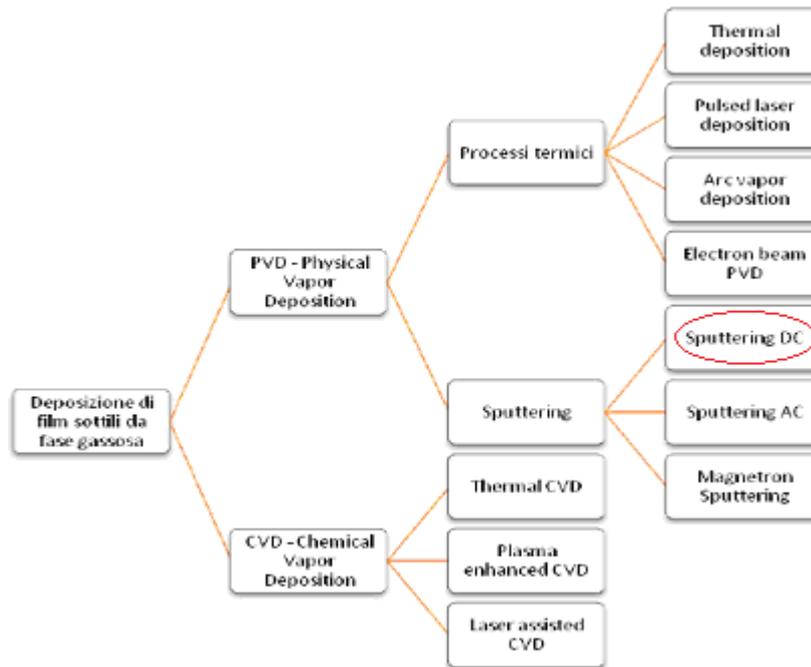


Figura 1.3 - Processo di deposizione film sottili da fase gassosa

Dunque una classificazione generale di metodi di deposizione da fase gassosa si compone di

- *deposizione chimica da fase vapore (CVD)*
- *deposizione fisica da fase vapore (PVD)*

Verranno ora illustrate le caratteristiche e le proprietà di ogni singolo processo

1.3.1 Deposizione chimica da fase vapore CVD

Il processo di deposizione chimica da fase vapore si ha quando molecole volatili della sostanza da depositare sono vaporizzate e questa soluzione è termicamente decomposta o reagisce con altri gas per creare una deposizione atomistica sul substrato. In pratica è un processo di sintesi (serie di reazioni chimiche) la cui tecnica è legata alla decomposizione sulla superficie del substrato di una sostanza in forma gassosa che può aver chimicamente reagito con il gas stesso (per esempio come il caso dell'introduzione di Azoto nel processo) oppure non reagito (per esempio caso dell'uso di solo gas inerte Argon). Il gas di processo costituisce il 'mezzo di trasporto' della sostanza evaporata da depositare, quest'ultima detta precursore, e può essere costituito es. da azoto, idrogeno, ossigeno, argon ecc...) mentre il fenomeno avviene in una apposita camera, il reattore, che mantiene la temperatura idonea per le caratteristiche del processo stesso.

Di fondamentale importanza è distinguere il processo CVD da quello di deposizione fisica da vapore: mentre nel primo il materiale che va a depositarsi sul substrato diventa parte integrante della nuova

molecola formatasi e quindi vi è una reazione chimica di legame, nel secondo le molecole di precursore e substrato anche se formano un corpo omogeneo restano ben distinte.

I principali vantaggi del processo CVD sono:

- l'ottenimento di strati di materiale con buona densità ed omogeneità anche su superfici complesse;
- elevati gradi di purezza.
- processo versatile, adattabile, compatibile, di alta qualità, semplice, riproducibile ed economico.

Gli svantaggi sono invece:

- necessità di utilizzo di precursori elevata qualità;
- necessità di sofisticati sistemi di controllo del processo;
- basse velocità di deposizione che implicano elevati tempi richiesti di realizzazione;
- elevate temperature richieste del substrato;
- presenza (spesso) di gas corrosivi.

Le tecniche utilizzate nel CVD possono essere descritte nelle seguenti tipologie

▪ CVD Termico (semplice o assistito)

Le elevate temperature richieste nel processo per il riscaldamento del substrato sono raggiunte attraverso il calore sviluppato da una bobina di tipo induttivo o a volte da lampade ad incandescenza; nella versione assistita rispetto alla semplice il plasma è generato internamente alla camera per una serie di reazioni chimiche e quindi non direttamente fornito

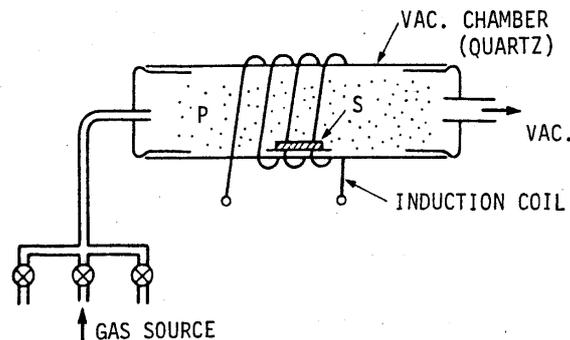


Figura 1.4 - Sistema CVD termico

▪ Plasma CVD

Il precursore (particelle volatili da depositare) si forma dalla scarica tra due elettrodi ai quali è fornita una differenza di potenziale e quindi grazie alla formazione di un plasma. Questo processo permette di lavorare a temperature inferiori.

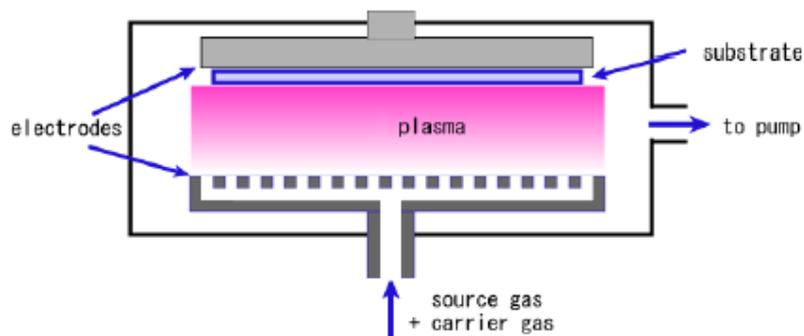


Figura 1.5 - Sistema plasma CVD

- CVD laser assistito (o fotochimico)

La deposizione del precursore sul substrato è effettuata attraverso l'azione di un raggio laser (che può aver direzione ortogonale o perpendicolare al substrato stesso) che colpisce il gas di processo.

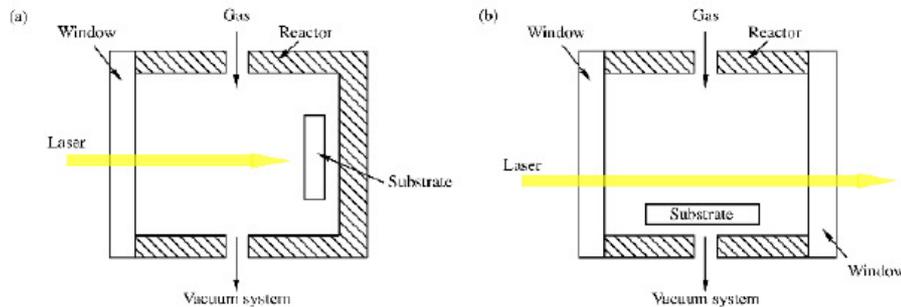


Figura 1.6 - Sistema CVD laser perpendicolare (a) e parallelo (b)

1.3.2 Deposizione fisica da fase vapore PVD

La deposizione fisica da fase vapore avviene sottovuoto per mezzo di tecniche di evaporazione o di sputtering, tecnica che verrà successivamente trattata ed oggetto d'analisi di questa tesi.

Il principio base di questi tipi di processo sono di deposizione atomica, cioè il layer realizzato sulla superficie del substrato cresce atomo per atomo in seguito all'evaporazione (sublimazione) del materiale sorgente (target) che attraverso il plasma viene trasportato in ambiente sottovuoto sulla superficie del substrato stesso dove condensa realizzando così la crescita cristallina del film. E' il cosiddetto processo "vacuum deposition".

Con questa tecnica si possono ottenere film con buoni risultati in termini di purezza, struttura cristallina con target sia di natura metallica che dielettrica.

L'evaporazione del materiale sorgente da depositare può essere costituita da diversi sistemi; di seguito i principali.

Sorgenti di evaporazione

In Figura 1.7 sono mostrate varie sorgenti usate nel processo di evaporazione.

Una sorgente riscaldata per mezzo di una resistenza è mostrata in Figura 1.7 (a) dove un filo di metallo refrattario (per esempio tungsteno che ha una elevata temperatura di fusione) è avvolto in modo da formare una bobina, e una piccola quantità di alluminio è posta in ogni ansa dell'avvolgimento. Questa disposizione è vantaggiosa perché semplice, poco costosa, e non produce radiazioni ionizzanti. I suoi svantaggi sono la possibilità di contaminazione da parte del riscaldatore ed il basso spessore del film ottenibile, a causa della piccola quantità di alluminio che può essere posta sul riscaldatore.

La Figura 1.7 (b) mostra una sorgente di evaporazione riscaldata per induzione a radiofrequenza. Di solito il crogiolo è realizzato con nitruro di boro e attraverso questo processo è possibile ottenere alti tassi di deposizione senza radiazioni ionizzanti. Tuttavia il materiale caricato nel crogiolo può essere contaminato dal crogiolo stesso.

La Figura 1.7 (c) mostra una vista schematica di una sorgente di vapore a fascio di elettroni (electron beam). Un filamento incandescente fornisce corrente al fascio per effetto termoelettronico, e gli elettroni sono accelerati da un campo elettrico in modo da colpire la superficie del carico (per esempio di alluminio nel caso diffuso di fabbricazione di dispositivi elettronici) di cui si deve provocare l'evaporazione. Per impedire che le impurità provenienti dal filamento raggiungano il carico di alluminio nel crogiolo raffreddato ad acqua, un campo magnetico deflette il fascio di elettroni separando in questo modo le impurità. Se il carico iniziale risulta sufficientemente elevato non si è costretti ad interrompere la condizione di vuoto per ricaricare il crogiolo durante la deposizione di film spessi. La deposizione di parecchi film diversi in successione è possibile se nella camera a vuoto sono disponibili diversi sorgenti. L'uso di sorgenti multiple facilita anche l'evaporazione contemporanea di metalli diversi allo scopo di realizzare film composti da leghe. In questo sistema

sono possibili velocità di deposizioni elevate, dell'ordine di circa 0,5 micrometri/min che dipendono dalla distanza tra la corrente metallica ed il substrato. Naturalmente il processo a fascio di elettroni può essere impiegato per provocare l'evaporazione di elementi diversi dall'alluminio o dalle sue leghe, per esempio il silicio, il palladio, titanio, molibdeno, platino o tungsteno. Uno svantaggio del processo consiste nella generazione di raggi X da parte del fascio di elettroni. Questa radiazione ionizzante può penetrare negli strati superficiali delle superfici dei dispositivi, causando danni quali la creazione di cariche intrappolate nell'ossido che cambiano le caratteristiche del dispositivo.

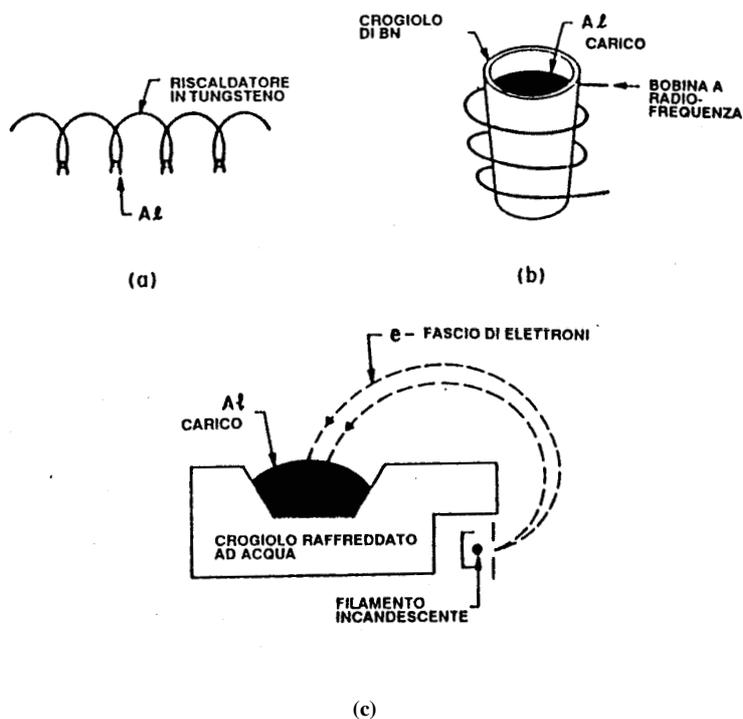


Figura 1.7 - Sorgenti di evaporazione. (a) Avvolgimenti di filo refrattario (b) crogiolo BN riscaldato ad induzione. (c) Evaporazione da fasci elettronici

Le sopracitate sorgenti di evaporazione vanno perciò a costituire parte integrante del sistema vero e proprio di deposizione di film su substrato assieme cioè alla camera di deposizione e dei sistemi di sostegno. Questi i principali schemi dei PVD

- PVD termico

Sfrutta le sopracitate sorgenti di evaporazione per effetto Joule; come mostrato in Figura 1.8 il target sublima essendo attraversato da corrente elettrica di notevole intensità le cui particelle vanno a depositarsi sul substrato.

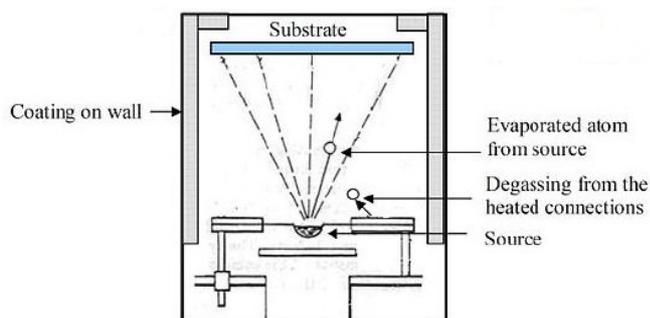


Figura 1.8 - Sistema di deposizione PVD termico

Poiché la transizione di queste particelle verso il substrato incontrano pochissime collisioni molecolari con i gas residui presenti, essendo appunto un processo che opera in camera di vuoto, la distanza tra target e substrato può essere notevole cioè camere di deposizione di notevoli dimensioni che risentono poco dell'effetto di irraggiamento.

- PVD ad arco

E' una variante del caso termico in quanto il sistema opera in modo molto simile. E' il principio simile su cui si basa l'innesco nel **processo di sputtering**: un elettrodo esposto, costituito da materiale sorgente da depositare, genera una scarica elettrica che ionizza il gas di processo generando un plasma attraverso il quale le particelle volatili del target sublimato vanno a depositarsi sulla superficie del substrato più o meno facilmente a seconda della polarizzazione di quest'ultimo.

- PVD a impulsi laser

La sorgente di evaporazione è costituita da una raggio laser ad alta potenza che vaporizza il materiale da depositare. L'energia cinetica che colpisce il target si trasforma in energia termica, meccanica fino a chimica e causa l'emissione di particelle a fascio che investe il substrato, ricoprendolo di deposito. I vantaggi di questa tecnica sono le elevate velocità di deposizione e l'impiego di temperature più basse degli altri processi.

- PVD a cannone elettronico (electron beam)

Il calore prodotto necessario all'evaporazione del materiale nel crogiolo è generato da un fascio elettronico accelerato. Si parte da un filamento che riscaldato genera una corrente elettronica; viene applicata una tensione elevata tra crogiolo e filamento per accelerare questo fascio di elettroni come mostrato in Figura 1.9. Un prestabilito campo magnetico indirizza questo fascio di elettroni verso il materiale da evaporare che sublima localmente e quindi permette una contaminazione del film meno problematica rispetto al caso termico.

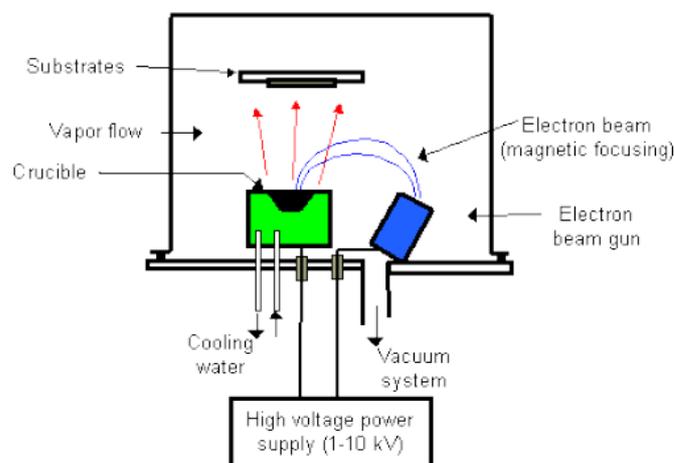


Figura 1.9 - Sistema di deposizione PVD electron beam

Le principali categorie di processo di deposizione fisica da fase vapore PVD possono essere dunque riassunte in:

- Evaporazione in camera di vuoto
- Deposizione sputter
- Fissaggio ionico (ion planting)

Come schematizzato in Figura 1.10

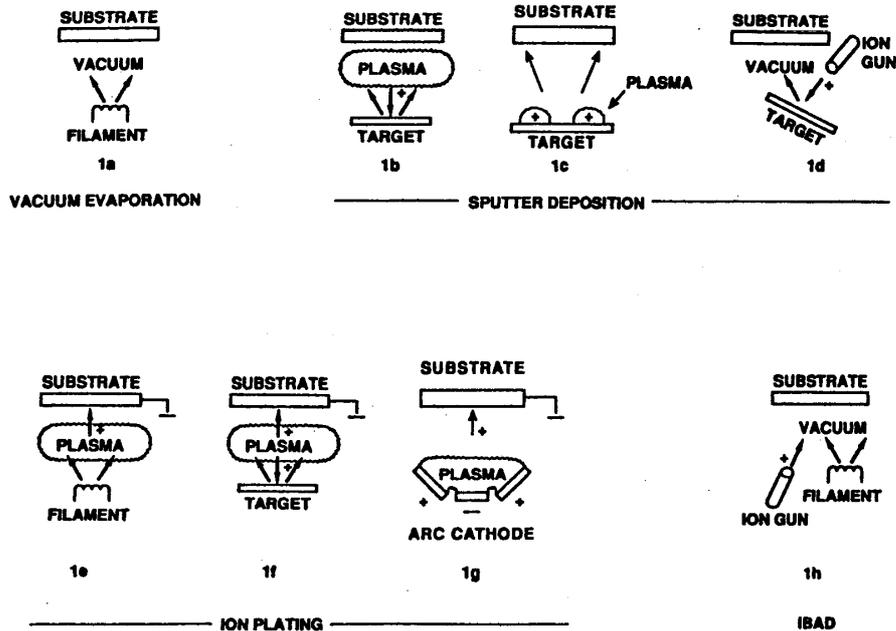


Figura 1.10 - Tecniche del processo PVD

Come si può vedere dalla figura si distinguono:

- 1a) evaporazione in vuoto,
- 1b) e 1c) deposizione sputter in ambiente con plasma,
- 1d) deposizione sputter in vuoto,
- 1e) fissaggio ionico in ambiente con plasma con sorgente termica di evaporazione,
- 1f) fissaggio ionico con una sorgente sputter,
- 1g) fissaggio ionico con evaporazione ad arco,
- 1h) deposizione a cannone elettronico assistito (IBAD) con sorgente di evaporazione termica.

1.3.3 Deposizione da fase liquida e solida

Esistono inoltre metodi di deposizione di film sottili su substrato da materiale sorgente in fase liquida e solida. Le tipologie più comuni sono:

- Decomposizione termica (termolisi)

In questo processo si utilizza energia termica per la scissione dei legami molecolari di composti organometallici in solventi organici. Il rivestimento del substrato avviene dunque per reazione chimica ottenendo principalmente ossidi, ferriti e superconduttori.

- Metodo sol-gel

E' quel processo con il quale il film sottile che si realizza ha origine da sintesi di soluzioni (sol) che si trasformano in deposito (gel), il più comune ad immersione come mostrato in Figura 1.11. Questa tecnica è largamente impiegata su substrati di tipo ceramico di diverse forme e dimensioni



Figura 1.11 - Metodi di deposizione sol-gel

- Epitassia

In questa tecnica il film è realizzato da rivestimento del composto di deposito sul substrato secondo tecniche diverse che distinguono due processi di epitassia.

- *da fase liquida*: in cui un substrato è immerso in una soluzione fusa supersatura. Se il deposito ha stessa composizione chimica del substrato si parla di omeoepitassia altrimenti di etero epitassia. Di fondamentale importanza l'utilizzo di substrati di cristalli singoli che non fondano con la soluzione, il che restringe notevolmente i campi di applicazione di questa tecnica.

- *da sali fusi*: nel quale il deposito in polvere è fuso direttamente sul substrato e raffreddato fino alla formazione del film.

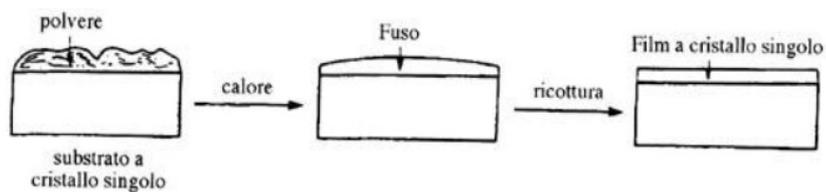


Figura 1.12 - Epitassia da Sali fusi

2. LO SPUTTERING

2.1 Definizione

La parola 'sputtering' è sinonimo di 'sputtering' e 'sputtering a catodo', 'disintegrazione a catodo' ed 'evaporazione ad impatto' sono anch'esse usate con lo stesso significato.

Esistono due modelli teorici di tecnica di sputtering:

1. Teoria dell'aumento locale di temperatura nella quale gli ioni incidenti trasferiscono la loro energia (> 100 Ev) ad una piccolissima porzione di superficie del target, determinando una locale sublimazione.
2. Teoria del momento trasferito nella quale il particolato della superficie del target viene emesso in tutte le direzioni in seguito all'urto di ioni che trasferiscono il loro momento cinetico agli atomi della superficie del target stesso.

Nel processo reale avvengono entrambe ma lo scambio di energia ione-target avviene prevalentemente tramite trasferimento di momento (Wehner, 1950)

2.2 Processo fisico dello Sputtering

Lo sputtering è la rimozione fisica di atomi da una superficie dovuta al bombardamento energetico di particelle. Questa tecnica permette la realizzazione di film sottili di natura isolante, semiconduttiva, metallica o di lega su un substrato. L'effetto del bombardamento è di natura ionica ossia dovuta alla ionizzazione di un gas (tipicamente argon) che diventa un *plasma*, in seguito ad una scarica tra due elettrodi (anodo e catodo); la formazione del film deriva dal deposito di particelle (*adatom*) che si sono liberate dalla superficie del target. Gli atomi liberati dal target sono *atomi neutri* che non risentono del campo elettrico generato dalla scarica e vanno perciò a depositarsi sul substrato. Gli ioni devono possedere una sufficiente energia cinetica per riuscire a scalzare gli atomi del target rompendo i loro legami reciproci, conseguenza non di un singolo urto ma di una serie di collisioni a catena che trasferisce il momento posseduto dagli ioni dal cosiddetto *first impact* iniziale.

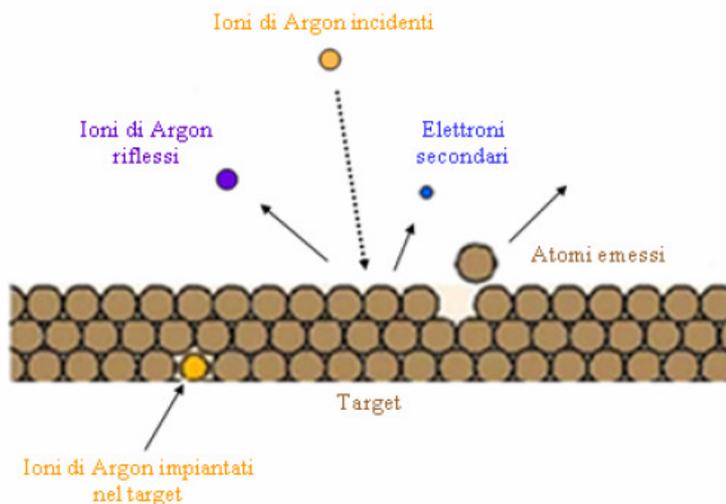


Figura 2.1 - Meccanismo del fenomeno di sputtering

Come si può vedere in Figura 2.1 l'urto di uno ione incidente di Argon può avvenire con successo riuscendo a scalzare gli atomi del target ma ciò può anche non avvenire se l'energia in gioco non è sufficientemente elevata e se così fosse lo ione di Argon verrebbe semplicemente riflesso o assorbito dal target stesso. Nel fenomeno vi è anche l'emissione di elettroni secondari che, come verrà in seguito illustrato, sono fondamentali nel processo di deposizione del film.

La Figura 2.1 mostra anche che l'emissione di particelle dal target non avviene nel preciso punto di collisione dello ione ma, a causa di un effetto a catena del trasferimento del momento cinetico, avviene in una zona adiacente al punto di impatto.

2.2.1 Effetto del bombardamento sulle superfici

Il bombardamento delle particelle di superficie crea una cascata di collisioni ed il momento trasferito tra gli atomi del target può generare l'emissione ed il distacco degli stessi dalla superficie (*sputtering*). La maggior parte dell'energia trasferita (> 95%) si trasforma in energia termica nelle regioni interessate dall'impatto e nelle regioni adiacenti.

Quando una particella atomica che possiede carica energetica urta contro la superficie del target, gli effetti del bombardamento possono essere così classificati:

- effetti immediati ($< 10^{-12}$ sec) come collisione lattice, sputtering fisico, riflessioni;
- effetti freddi ($> 10^{-12}$ sec fino $< 10^{-10}$ sec) come per esempio picchi termici lungo cascate di collisioni;
- effetti ritardati ($> 10^{-10}$ sec fino all'anno) come diffusione, deformazione indotta, separazione;
- effetti persistenti come l'incorporazione, stress compressivi dovuti all'assorbimento per rinculo.

Il processo di sputtering è considerato più in dettaglio tenendo conto di tre differenti regioni di energia degli ioni incidenti che sono:

- regione di soglia (< 100 eV);
- regione a bassa energia (0,1 keV);
- regione ad alta energia (da 10 a 60 keV) con $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Joule

La massa delle particelle di collisione in gioco è molto importante in quanto da essa dipende l'energia e quindi il momento cinetico trasferibile. Per la *legge di conservazione dell'energia e dei momenti trasferiti*, l'energia E_t trasferita dalla collisione fisica tra atomi è data da:

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{4M_i M_t \cos^2 \theta}{(M_t + M_i)^2}$$

dove:

- E = energia
- M = massa
- i = particella incidente
- t = particella del target
- θ = angolo di incidenza tra la direzione della particella incidente e l'asse che unisce due atomi adiacenti del target come mostrato in Figura 2.2

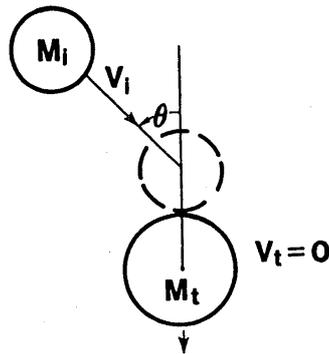


Figura 2.2 - Angolo di collisione fra particelle

L'energia massima trasferita si ha quando $\cos \theta = 1$ cioè quando l'angolo di incidenza è nullo e quando $M_t = M_i$.

N.B. Avere massima energia trasferita però non implica che si è nella migliore condizione per scalzare le particelle del target in modo da liberarle verso il raggiungimento del plasma: da una semplice analisi geometrica infatti si può intuire che l'incidenza obliqua degli ioni sul target va ad aumentare la resa di sputtering. I plasma più efficienti dal punto di vista di bombardamento sono quelli con massa maggiore come il krypton (84amu), xeno (131amu) e il mercurio (201amu) contrariamente all'azoto (14amu).

Questo concetto è però "superato" considerando altri fattori come costo del gas, rischio inquinante e più importante la tendenza dei processi moderni a realizzare deposizioni da sputtering reattivi come ossidi e nitrucci.

In questa tesi viene usato l'argon (di massa atomica 40amu) tipico gas inerte poco costoso usato in svariati processi di deposizione.

Nei processi reattivi invece si usa mischiare per esempio argon e azoto oppure argon e ossigeno e così via; in alcuni casi si usa il bombardamento di ioni di natura identica del materiale costituente il target realizzando così il processo di *self sputtering* tipico dei cosiddetti "film ions" formati da vaporizzazioni ad arco o termiche.

La superficie del target che viene bombardata, date le elevate temperature che riesce a raggiungere è in genere raffreddata da un sistema cooling di raffreddamento come si vedrà nella descrizione della macchina di laboratorio usata.

2.3 Efficienza di sputtering (yield)

Un parametro fondamentale è rappresentato dall'efficienza o resa di sputtering definita come il rapporto:

$$SY = \frac{\text{n° particelle emesse dal target}}{\text{ione incidente}}$$

e rappresenta la velocità di erosione del target; il suo valore, indice fondamentale della fattibilità del processo di deposizione, dipende da:

- Energia degli ioni incidenti
- Angolo di incidenza degli ioni
- Massa degli ioni
- Struttura cristallina della superficie del target
- Corrente ionica per unità di superficie

In riferimento all'angolo di incidenza degli ioni sulla superficie del target, come è già stato indicato, una traiettoria obliqua rispetto al materiale sorgente è più propensa a liberare atomi per la deposizione del film.

L'efficienza di sputtering in funzione dell'angolo aumenta fino ad un massimo per poi decrescere rapidamente a causa della riflessione degli ioni stessi per incidenze prossime a zero gradi; ciò è mostrato nel grafico di Figura 2.3

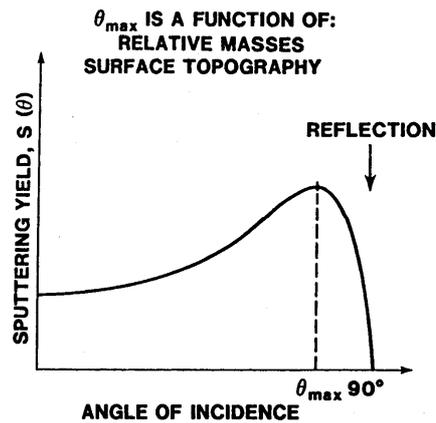


Figura 2.3 - Caratteristica dell'efficienza di sputtering in funzione dell'angolo di incidenza degli ioni

L'efficienza di sputtering si è detto dipende anche dalla natura del gas di processo: nell'analisi di questa tesi il deposito di alluminio su vetro avviene utilizzando come gas inerte l'argon il quale ha massima resa di sputtering generalmente attorno ai 70° centigradi ma questo valore varia in base alla massa degli ioni e alla natura del target come mostrato in Figura 2.4

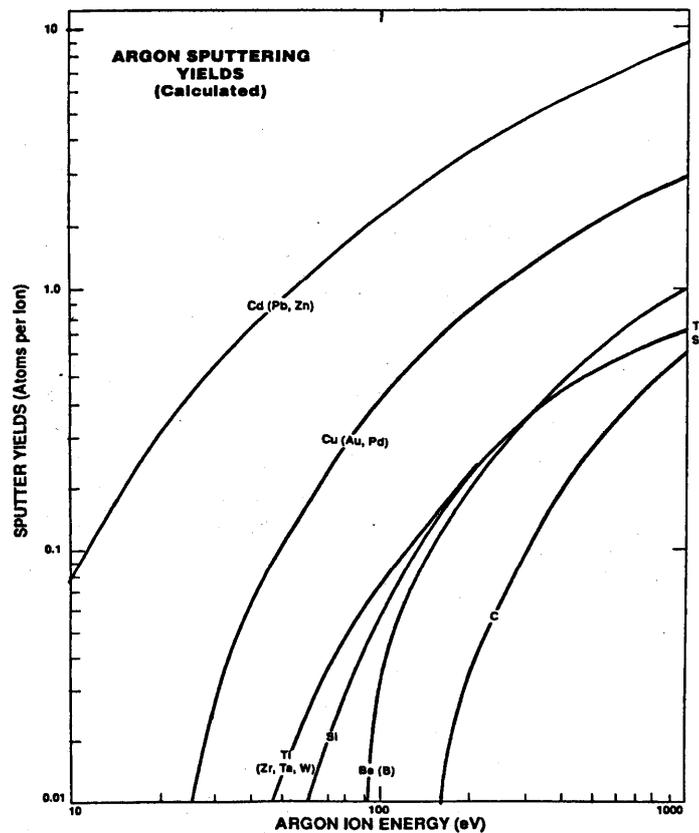


Figura 2.4 Caratteristica di efficienza di sputtering per diversi target in funzione dell'energia ionica del gas argon

2.4 Fattori di influenza

Diversi parametri influenzano la fase di deposizione di film sottili attraverso la tecnica di sputtering determinando la qualità del processo. Fra di essi si segnalano:

- a) Potenza (tensione e corrente) applicata agli elettrodi per la creazione del plasma,
- b) Pressione del gas di processo,
- c) Temperatura e polarizzazione del substrato,
- d) Distanza target-substrato.

2.5 Configurazione dei processi di sputtering

Esistono diverse configurazioni in base al tipo di sorgente di alimentazione applicata agli elettrodi che generano la scarica per ionizzare il gas di processo. Esse variano a seconda delle necessità che richiede la deposizione del film e possono presentare anche soluzioni miste tra loro. Di seguito vengono descritte le diverse tipologie di tecnica sputtering.

2.5.1 Sputtering DC a Diodo (direct current source)

È il metodo più antico (*Bunsen e Grove, 1852*). Questo tipo di configurazione è caratterizzata da un'alimentazione continua fra catodo e anodo (da 200 fino a superare i 1000V) ove vi si crea la cosiddetta *scarica a bagliore* per l'effetto luminoso che ha ionizzando il gas di processo generando il plasma necessario al bombardamento del target del quale è rivestito il catodo stesso. Il porta target funziona come catodo e il porta substrato come anodo. Il sistema può essere di tipo planare o cilindrico come schematizzato in Figura 2.5.

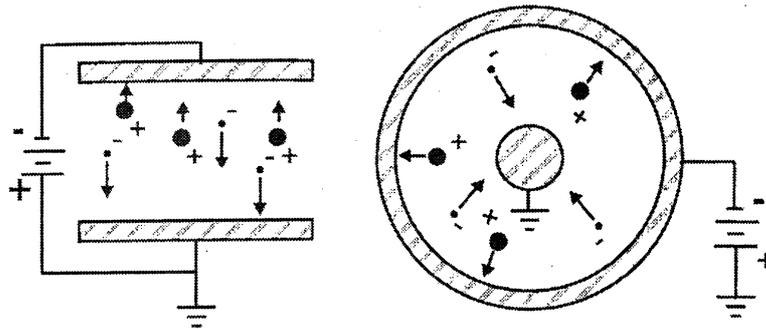


Figura 2.5 - Illustrazione di una configurazione planare (sinistra) e cilindrica (destra) per la sputtering deposition

Si vede che il catodo viene collegato al polo negativo mentre l'anodo è collegato a terra assieme alla camera di deposizione. Gli ioni del plasma vengono accelerati essendo attratti dal catodo andando a bombardare la sua superficie (sputtering target).

Gli elettrodi sono parte integrante del sistema di sputtering completo comprendente la camera di vuoto e che può essere visto così:

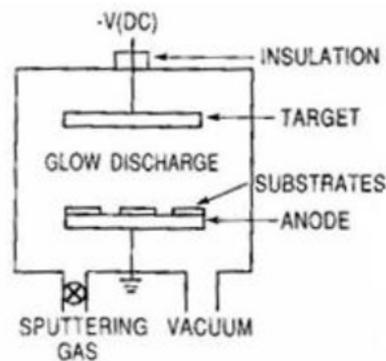


Figura 2.6 - Schema elementare sputtering DC

Di fondamentale importanza è saper individuare un range di pressioni nel quale poter lavorare efficacemente in termini di deposizione del particolato sul substrato: per pressioni troppo basse infatti non si ha un sufficiente tasso di ionizzazione che permetta l'autosostentamento della scarica mentre per pressioni relativamente elevate l'eccessiva presenza delle particelle presenti nella camera produce l'effetto contrario ostacolando la deposizione degli atomi a causa dell'eccessivo numero di collisioni.

L'ammontare del materiale depositato su una determinata area di substrato può essere così quantificato:

$$W \approx \frac{k_1 W_0}{p \cdot d}$$

e il rate di sputtering (tasso di deposizione)

$$R = \frac{W}{t}$$

dove

k_1 = una costante
 W_0 = ammontare delle particelle sputterizzate dal catodo per unità di area
 p = pressione del gas di processo
 d = distanza tra gli elettrodi
 W = densità del film realizzato
 t = sputtered time

inoltre W_0 è dato da:

$$W_0 = \left(\frac{j_+}{e} \right) \cdot S \cdot t \cdot \left(\frac{A}{N} \right)$$

dove

j_+ = densità di corrente ionica al catodo
 e = carica elettronica
 S = efficienza di sputtering
 A = peso atomico del materiale target
 N = numero di Avogadro
 t = sputtered time

Assumendo che la corrente ionica è circa uguale alla corrente di scarica I_s e l'efficienza di sputtering (yield) è proporzionale alla tensione di scarica V_s , l'ammontare del materiale depositato diventa:

$$\frac{V_s I_s t}{p \cdot d}$$

Quindi l'ammontare delle particelle depositate è direttamente proporzionale a $V_s I_s t$.

Un vantaggio dell'uso della tecnica DC a diodo è che si ha una formazione uniforme di plasma sopra una larga area del materiale sorgente e ciò favorisce una sublimazione omogenea del target stesso.

Uno svantaggio può essere invece rappresentato dal fatto che questa tecnica non consente alti tassi di deposizione e per ovviare a questo problema (volendo cioè facilitare l'attrazione degli atomi sul substrato) si può procedere alla polarizzazione del substrato o l'impiego di un sistema magnetron come verrà successivamente esposto.

2.5.2 Sputtering DC a Triodo (direct current source)

Una variante della tecnica DC a diodo vista precedentemente è quella di usare un *plasma separato* cioè, usando un filamento incandescente o più generalmente un catodo cavo come sorgente elettronica, si stabilisce di fronte al target una ionizzazione del gas dal quale vengono estratti gli ioni per lo sputtering applicando un potenziale negativo al target. In pratica la caratteristica particolare di questa configurazione è che il plasma si può ottenere ad una pressione minore rispetto al semplice caso DC a diodo ma la sua densità risulta non uniforme sulla faccia del target, motivo di una erosione disomogenea dello stesso; con l'avvento della tecnologia magnetron questa configurazione trova scarse applicazioni.

2.5.3 Magnetron Sputtering DC (direct current source)

L'uso di un sistema magnetron applicato alla tecnologia di sputtering con sorgente di alimentazione a scarica continua ha come scopo quello di aumentare il tasso di ionizzazione del gas di processo (tipicamente argon) e quindi il tasso di deposizione in conseguenza al maggior numero di impatti sul target.

Lo sputtering a diodo infatti non è molto efficiente poiché gli elettroni liberati nella scarica effettuano un basso numero di ionizzazione per urto prima di essere assorbiti dall'anodo o dalla camera (che è anch'essa collegata al polo positivo); l'idea è quindi quella di trattenere il più possibile gli elettroni di moto vagante nella camera di vuoto in modo da aumentare il tempo nonché la lunghezza del loro tragitto prima di arrivare all'anodo.

Si realizza una configurazione di campo magnetico in prossimità del catodo in modo tale da elevare il tasso di ionizzazione del gas.

Ponendo alternativamente magneti Nord-Sud sotto il catodo, realizzando così una configurazione di campo come in Figura 2.7, gli elettroni subiscono una variazione di traiettoria rispetto all'originale (senza magneti) a causa della forza di Lorentz (proporzionale alla carica dell'elettrone, il campo di induzione B e la velocità ortogonale a questo dell'elettrone) e sono perciò obbligati ad allungare la loro traiettoria rimanendo spesso intrappolati in una zona prossima alla superficie del target: si realizza così la trappola magnetica.

La maggiore attività energetica a livello atomico determina un inevitabile innalzamento della temperatura del catodo richiedendo dunque un apposito sistema di raffreddamento dei magneti disposti sotto il catodo.

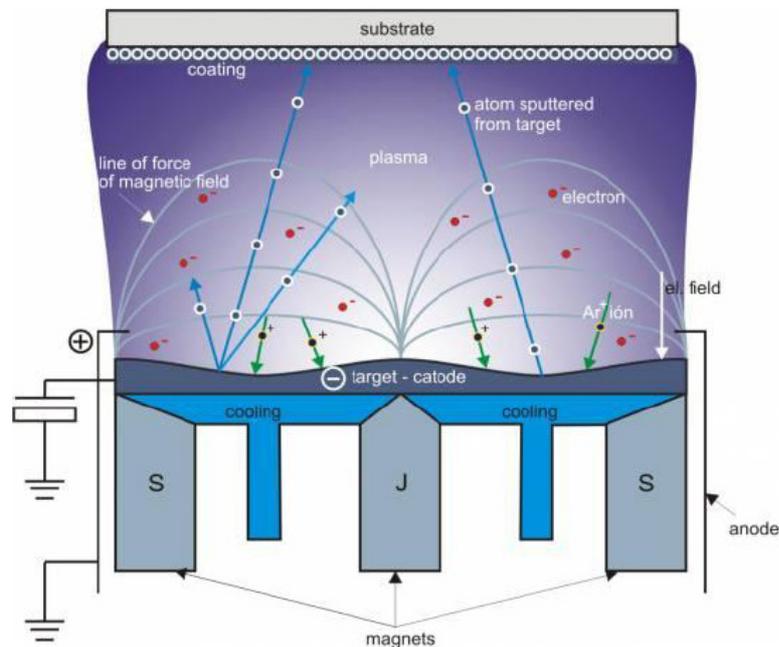


Figura 2.7 - Effetti dell'inserimento del sistema magnetron in un modello sputtering DC

Di fondamentale importanza nel processo di sputtering è il ruolo degli *elettroni secondari*: questi non vengono liberati istantaneamente al bombardamento degli ioni sul target ma successivamente aumentando il numero di collisioni.

La densità di corrente J al bersaglio (target) risulta non uniforme dovuta proprio alla configurazione di campo; la maggiore densità di corrente si ha dove il campo magnetico è parallelo al target, poiché gli elettroni riescono a seguire le linee di campo mentre si allontanano dal target, diversamente dagli

elettroni che vengono emessi dalla superficie nella zona dove le linee di campo sono quasi ortogonali alla superficie stessa che non sono intrappolati ma vengono accelerati. A causa di questa non uniformità della densità di corrente, si ha la curva caratteristica corrente - tensione simile a quella di un diodo e per questo viene chiamato *Diode Sputtering*. La disuniformità della densità di corrente J condiziona anche la distribuzione angolare degli atomi emessi dal bersaglio; si ha un andamento che segue approssimativamente la funzione $\cos\theta$ avente come ordinata la normale alla superficie del target.

Dunque con questa tipologia di processo si riescono a superare limitazioni quali:

- bassa velocità di deposizione;
- limitata efficienza di ionizzazione del plasma;
- elevato surriscaldamento del substrato;
- difficoltà di depositare film densi e con bassa concentrazione difettuale.

La configurazione DC con sistema magnetron rappresenta dunque una delle tecniche più utilizzate in termini di produzione industriale di film sottili.

Di seguito viene proposto lo schema di una sezione di un bersaglio di Alluminio e relativa foto d'impatto reale.

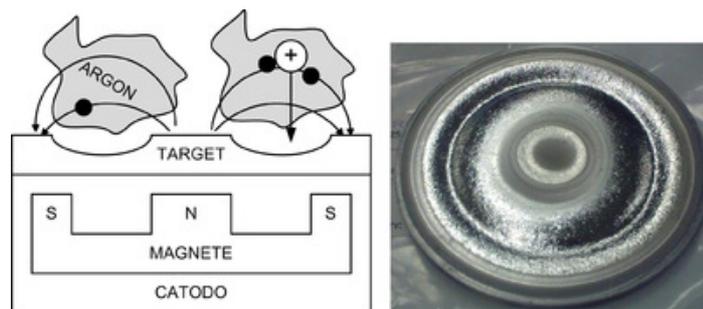


Figura 2.8 - Sezione trasversale di uno schema bersaglio di alluminio e fotogramma realistico

Le più comuni sorgenti magnetiche sono costituite da:

- magnetron planare dove il percorso dell'erosione del target ha un andamento circolare chiuso;
- magnetron su catodo cavo semplice (post) o cilindrico dove una flangia esposta al terminale del potenziale negativo può essere usata per il contenimento degli elettroni che sarebbero persi elettrostaticamente dal catodo. Il tipo cilindrico è utile per rivestimenti tridimensionali di superfici in quanto il flusso proviene da ogni direzione;
- configurazione S-gun previene la "scomparsa dell'effetto anodico" tipica nelle deposizioni di metalli puri su anodi schermati;
- magnetron emisferico utilizzato per depositi su substrati emisferici;
- magnetron conico utilizzato per realizzare flussi ad elevata dispersione per depositi di vaste aree.

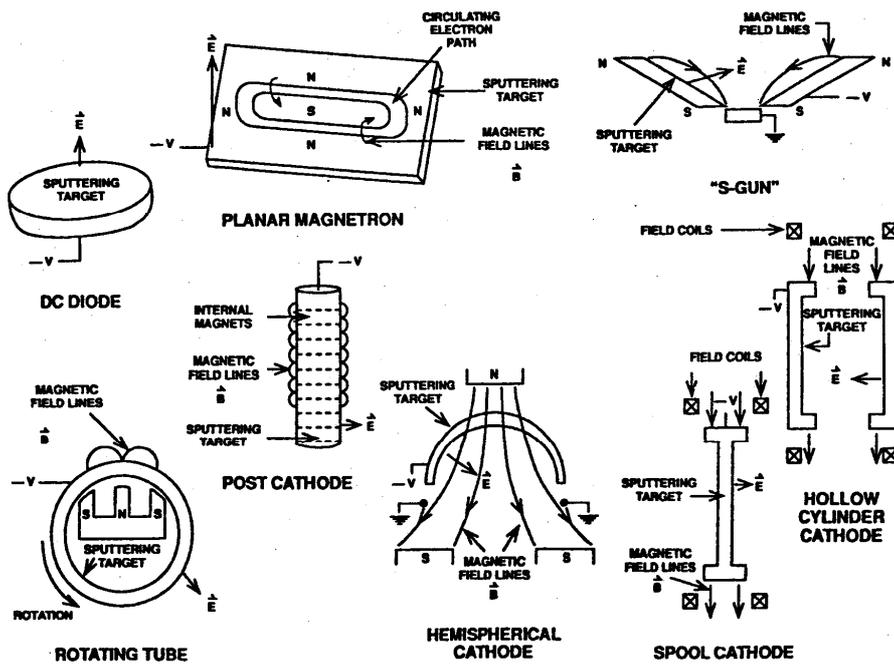


Figura 2.9 - Sistemi magnetron planare, post, cilindrico, conico ed emisferico

Uno svantaggio del sistema magnetron planare (il più comune) è che il plasma risulta non uniforme sulla superficie del target perciò la deposizione del film dipende dalla posizione del substrato rispetto al target stesso; ciò implica anche una usura non uniforme del materiale sorgente con una differenza del 10-30% di disomogeneità di consumo.

Il campo magnetico generato dai sistemi magnetron può essere generato da materiali ferromagnetici percorsi da corrente o da magneti permanenti o ancora dalla combinazione dei due; I magneti possono essere interni al target come nel caso planare.

Configurazioni magnetron

Il campo magnetico generato nella tecnologia magnetron può assumere diversi tipi di configurazioni a seconda dei risultati che si vogliono ottenere in termini di deposizione del particolato; queste si distinguono in:

- *configurazione di campo bilanciata*
- *configurazione di campo sbilanciata*
- *configurazione di campo mista*

Configurazione bilanciata

Nella configurazione bilanciata il flusso di induzione magnetica B che passa per i magneti centrali (posti sotto il sistema catodo-target) si richiude totalmente per i magneti esterni della corona come rappresentato nello schema di Figura 2.10 (a)

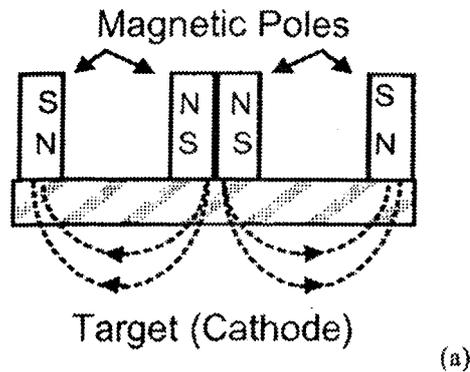


Figura 2.10 (a) - Configurazione magnetron bilanciata con densità di corrente ionica $< 1\text{mA/cm}^2$

In questo sistema il plasma risulta essere fortemente confinato nella regione prossima al target e ciò comporta che, nelle porzioni di substrato che stanno all'esterno di questa regione, la bassa densità di plasma riduce l'afflusso di corrente ionica sul substrato stesso rendendo poco efficace la deposizione degli adatom su di esso.

Una soluzione a questo problema potrebbe essere quella di polarizzare negativamente il substrato in modo da attirare verso di sé il bombardamento ionico ma ciò comporta svantaggi significativi in termini di stress e difetti cristallini nei film sottili quindi un peggioramento delle sue proprietà.

Ecco quindi che si riscontra il limite di realizzare deposizioni dense su superfici estese con una configurazione di questo tipo.

Configurazione sbilanciata

Con la configurazione sbilanciata si cerca di ovviare al problema precedentemente esposto permettendo ad un certo numero di elettroni di "scappare" dalla trappola magnetica e di intensificare quindi la densità del plasma anche in regioni non prossime al target e cioè vicino al substrato generando così un aumento dell'attività di bombardamento ionico sullo stesso utile per una deposizione più efficiente.

Esistono due tipi di configurazioni magnetron sbilanciate:

- sbilanciata di *tipo 1*
- sbilanciata di *tipo 2*

Nella prima il magnete centrale risulta con flusso B maggiore rispetto ai magneti esterni perciò l'effetto risultante è che si hanno linee di campo che non si richiudono con quest'ultimi. Una schematizzazione di quanto detto è proposto in Figura 2.11.

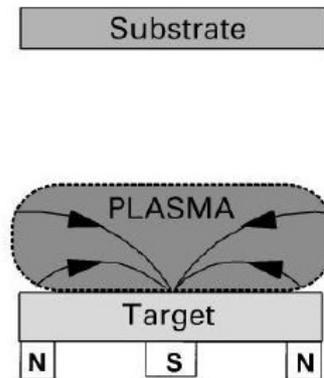


Figura 2.11 - Configurazione magnetron sbilanciata di *tipo 1* con densità di corrente ionica $\ll 1 \text{ mA/cm}^2$

Nelle configurazioni di campo sbilanciate di *tipo 2* (la stessa del magnetron di laboratorio usato per l'esperienza di questa tesi) invece l'intensità di campo di induzione dei magneti esterni è maggiore di quella interna e ciò fa sì che non tutte le linee di campo riescono a chiudersi centralmente; le linee di campo che si dirigono verso il substrato perciò portano con sé elettroni secondari aumentando la densità del plasma (essendo aumentato il numero di collisioni) nelle regioni decentrate e quindi svincolando il sistema dalla necessità di una eventuale polarizzazione del substrato.

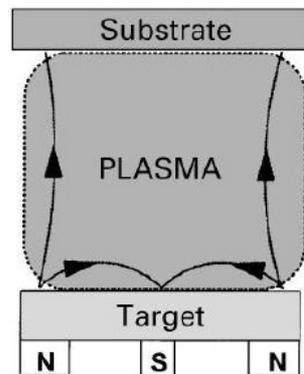


Figura 2.12 - Configurazione magnetron sbilanciata di *tipo 2* con densità di corrente ionica $2\text{-}10 \text{ mA/cm}^2$

N.B. La corrente ionica sulla superficie del substrato è direttamente proporzionale a quella presente sul target che è costituita da un flusso elevato di ioni.

Configurazione mista (magnetron multipli)

Un'ultima tipologia di configurazione è quella che presenta una soluzione combinata delle prime due cioè magneti adiacenti con polarità identiche (configurazione mirrored) con effetti simili alla configurazione sbilanciata di tipo 1 vista in Figura 2.13 e quella avente magneti adiacenti con polarità opposte nella quale il substrato viene completamente investito dalle linee di campo e quindi con un'efficienza di deposito massima per una incidenza ortogonale di quest'ultime con il substrato stesso (per elevate distanze tra target-substrato) di Figura 2.14.

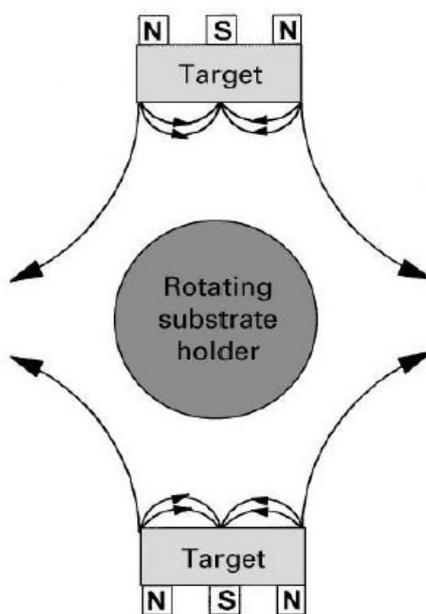


Figura 2.13 - Configurazione magnetron multipla con effetto mirrored

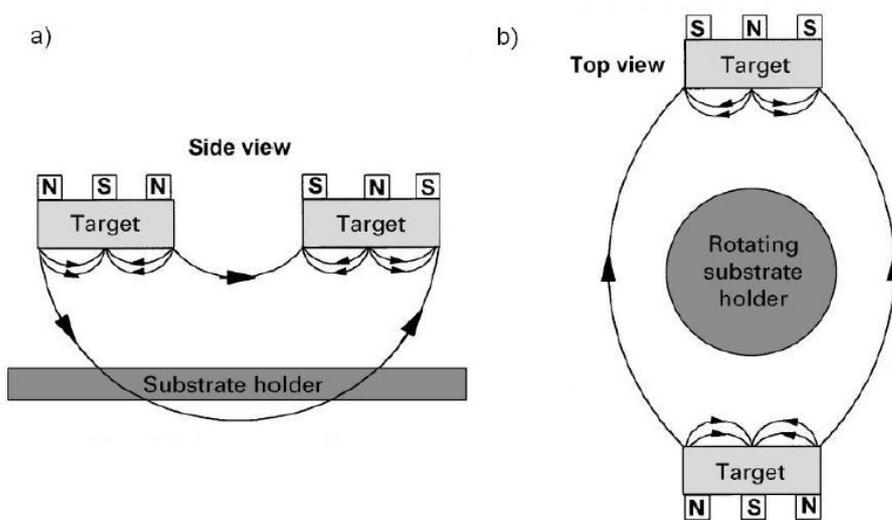


Figura 2.14 - Configurazione magnetron a magneti adiacenti con polarità opposte: (a) vista laterale, (b) vista superiore

2.5.4 L'applicazione magnetron per film di alluminio

Il numero di atomi N per unità di area che lasciano il bersaglio nell'unità di tempo è dato da:

$$N = \frac{J}{qZ} F(E, M_1, M_2)$$

Dove J è la densità di corrente degli ioni che bombardano il catodo, q è la carica elettronica, Z è il numero di cariche per ione ed F è la resa del processo di sputtering espressa in atomi estratti dalla

superficie del catodo per ione incidente. Questo parametro è una funzione della energia degli ioni E , del peso atomico degli ioni M_1 e del peso atomico del materiale che funge da bersaglio M_2 ; altri contributi ad F sono la dipendenza dall'energia di legame interatomico del target e dall'angolo di incidenza (ovviamente se obliqua più efficace).

Un tipico andamento della resa in funzione dell'energia è mostrato nella Figura 2.15:

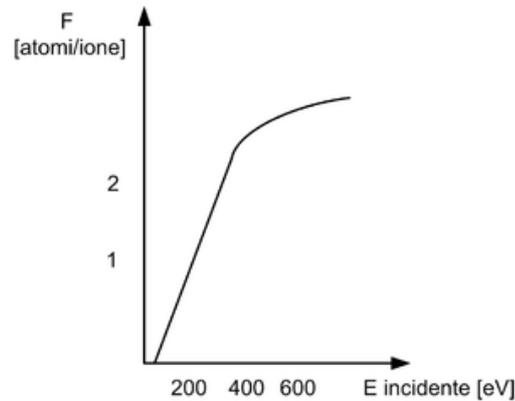


Figura 2.15 - Andamento tipico di resa efficienza di sputtering

Per energie inferiori alla soglia, la resa è molto bassa. La resa cresce rapidamente quando l'energia supera l'energia di soglia, che usualmente assume valori compresi fra 10eV e 100eV per i metalli comunemente usati, ad esempio 10eV per l'alluminio. Oltre un certo valore di energia la curva tende ad un asintoto, oltre e a tale energia gli ioni penetrano così in profondità da una certa profondità in poi l'energia è trasmessa agli strati dove gli atomi hanno probabilità nulla di uscire ed ecco perché si raggiunge l'asintoto (principio detto *impiantazione ionica*).

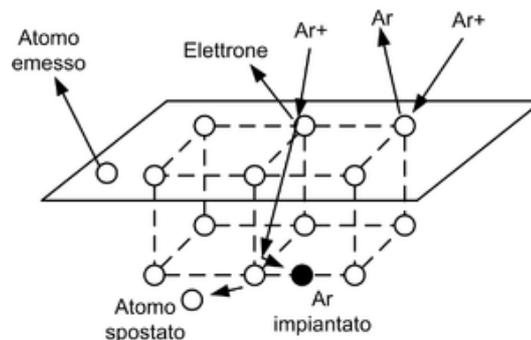


Figura 2.16 - Principio della impiantazione ionica

Allo scopo di rendere minima l'energia richiesta per far espellere un atomo dal bersaglio, il processo usa ioni di energia compresa fra i valori per i quali la resa è circa di un atomo per ione per esempio 100eV per il caso mostrato in figura precedente.

Bisogna però considerare che N è un numero medio poiché non tutti gli ioni che impattano sulla superficie fanno uscire un atomo dal target; solo quelli degli strati superiori riescono ad assorbire energia sufficiente per essere emessi. Come precedentemente detto alcuni di questi ioni possono essere impiantati nel bersaglio ed emessi in seguito dal campione come ad atomi sputterati e addirittura andar a costituire parte integrante del film sul substrato: questa è una possibile causa di avvelenamento del target e di conseguenza del substrato (in realtà fenomenologia di contaminazione poco rilevante rispetto alle vere cause di *poisoning* che verranno esplicate successivamente). Altri ioni invece possono venir riflessi dal campione senza far avvenire lo sputtering (processo alla base della spettroscopia ad impatto di ioni) ed ancora altri ioni di Argon Ar^+ all'urto possono acquistare un elettrone diventando un atomo di Argon neutro; anche elettroni possono essere espulsi dal target. Solo

una parte dell'energia dello ione è utilizzata per lo sputtering mentre il resto viene dissipata nello spostamento degli atomi all'interno del bersaglio con il risultato di surriscaldarlo. Per questo motivo i target vengono raffreddati durante il processo altrimenti si rischia un riscaldamento eccessivo.

2.5.5 Magnetron Sputtering Pulse DC

La tecnica magnetron sputtering DC pulsata utilizza un'alimentazione degli elettrodi per la generazione della scarica a onda quadra unipolare o bipolare in un intervallo di frequenze, ad esempio tra i 50 kHz fino ai 250 kHz. La caratteristica simmetrica dell'onda quadra DC pulsata permette di impiegare questo sistema a configurazioni duali di magnetron sputtering, essendo appunto ognuno dei magneti influenzato alternativamente da un'onda di tensione positiva e negativa.

Qui di seguito viene riportata una rappresentazione tipica di onda quadra bipolare asimmetrica (si vede che la componente di tensione negativa è maggiore di quella positiva, asimmetrica rispetto l'asse delle ordinate)

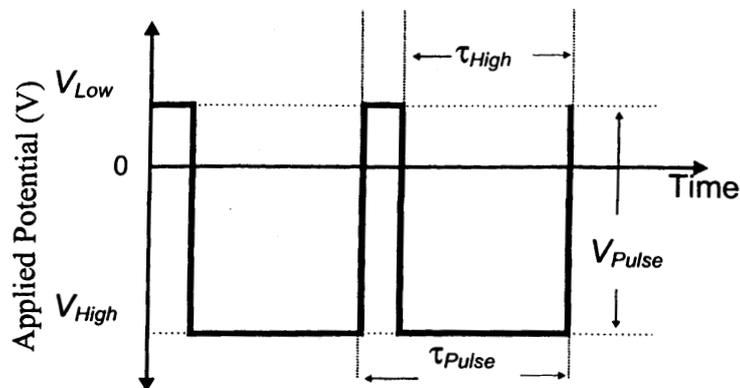


Figura 2.17 - Illustrazione tipica di una onda quadra asimmetrica per Pulse DC magnetron sputtering

L'impiego di questa variante del sistema magnetron DC classico aiuta all'eliminazione del cosiddetto effetto di "scomparsa dell'anodo" (*disappearing anode*), fenomeno presente nella deposizione elettrica da sputtering DC di film di materiale isolante che appunto crea uno strato di isolamento della superficie dell'anodo neutralizzando così la sua carica iniziale necessaria per sostenere la scarica nel gas per la ionizzazione della camera di processo.

L'utilizzo di un'alimentazione degli elettrodi quindi con la tecnica pulsata (unipolare o bipolare) fa sì che la tensione, attraversando l'ordinata zero permette una sorta di ripulitura del target da eventuale strato di ossido (non conduttivo) sebbene per una frazione ridotta del periodo dell'onda stessa.

Con l'impiego delle tecnologie classiche in DC importante limitazione è rappresentata dal fatto che non è possibile realizzare la deposizione di qualsiasi tipo di materiale. Con un target di materiale isolante infatti viene a crearsi una carica superficiale di ioni positivi sulla matrice sorgente stessa e ciò compromette il mantenimento della scarica. Ecco perché vengono usate anche le configurazioni di sputtering a corrente DC pulsata e sputtering AC. Queste ultime tecniche sono utilizzate per bersagli non conduttivi o bersagli conduttivi in atmosfera reattiva (cioè con gas di processo non totalmente inerte).

2.5.6 Sputtering AC (alternating current sources)

Nel processo di sputtering, l'uso di una sorgente di alimentazione della scarica di tipo alternato è diversamente impiegabile per processi con diversi target. Con questi sistemi infatti si riesce a superare il problema che un sottile strato di materiale isolante rappresentava per il sostentamento della scarica in quanto su di esso si ha il deposito di ioni positivi che alterano così la polarità iniziale degli elettrodi stessi.

Si sfrutta quindi la differenza di mobilità tra ioni ed elettroni: gli ioni non seguono l'alternanza del campo mentre gli elettroni cambiano la loro direzione di moto e vanno ad annullare le cariche + formatesi sul target.

La più semplice scarica AC tra una coppia di elettrodi può essere illustrata come in Figura 2.18 che può essere vista come la stessa configurazione planare del sistema sputtering DC a diodo con l'interposizione di un dielettrico tra il catodo ed il plasma: al dielettrico vi è applicato un potenziale di tipo alternato e accade che, per una frazione di ciclo gli ioni sono estratti dal plasma verso la superficie con sufficiente energia per permettere il fenomeno di sputtering, mentre per l'altra frazione di ciclo gli elettroni sono accelerati verso la superficie stessa per evitare la formazione di cariche superficiali indesiderate (charge buildup).

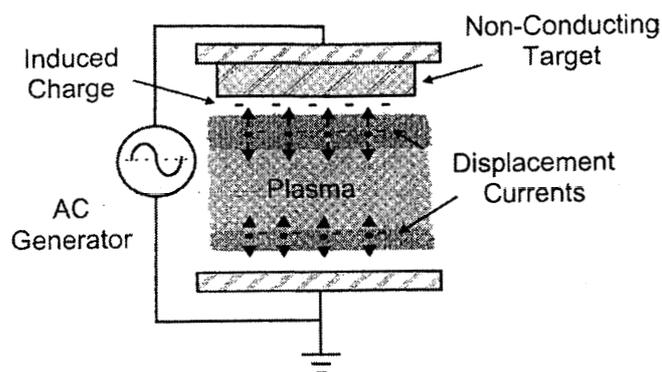


Figura 2.18 - Rappresentazione di una tipica configurazione "alternating current-diode" per il processo sputtering di deposizione

L'evoluzione qualitativa temporale del potenziale alternato applicato agli elettrodi può essere visto in Figura 2.19 dove viene rappresentato anche il potenziale di superficie del target non conduttivo e il potenziale del plasma.

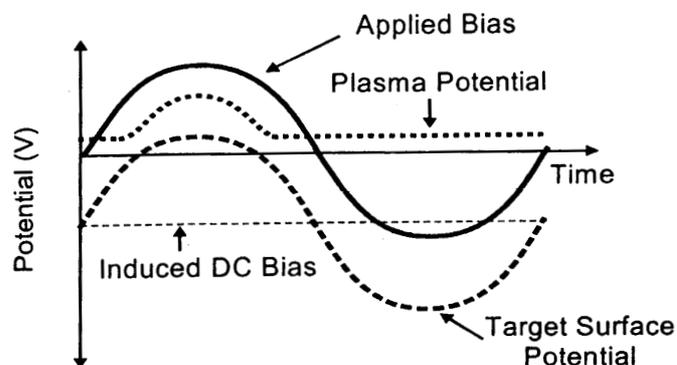


Figura 2.19 - Evoluzione qualitativa temporale del potenziale applicato in un sistema sputter AC

Radio Frequency (RF) Sputtering

Il modello sputtering AC che opera con tensioni alternate a frequenza da 1 MHz a 50 MHz si dice operi alla frequenza radio (rf). Più precisamente la frequenza radio commerciale utilizzata per la deposizione di film sottili con questa tecnica è di 13,56 MHz e che permette l'uso di pressioni più basse del gas di processo rispetto al caso dc (< 1 mTorr).

Applicando una frequenza industriale (esempio centinaia di Hz) si ha che per ogni semiciclo un elettrodo, il catodo, viene bombardato dagli ioni mentre l'altro fa da anodo attraendo su di sé elettroni con una risultante nulla di corrente di scarica media; per radiofrequenze invece (dell'ordine dei MHz) l'attività energetica di movimento delle particelle è maggiore ma gli ioni, avendo una massa maggiore degli elettroni non fanno in tempo a transitare dal plasma agli elettrodi i quali assumeranno quindi per maggior tempo una carica negativa rendendo così la corrente di scarica media non nulla. Di seguito uno schema di principio del sistema citato.

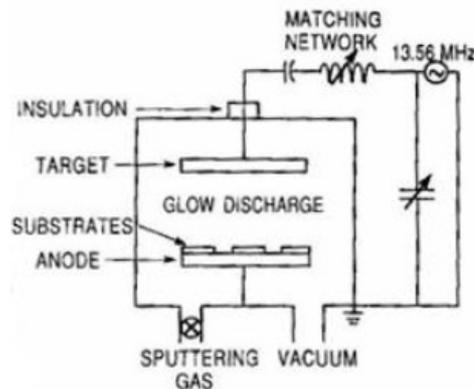


Figura 2.20 - Schema elementare di un sistema sputter a radio frequenza

Come si vede dalla figura precedente, poiché la scarica è vista dal sistema come un carico ohmico-capacitivo, è necessario inserire nel circuito elettrico un elemento che riporti il più possibile in fase tensione e corrente di scarica attraverso un'impedenza di accoppiamento creando così un adattamento dell'impedenza del sistema a quella dell'alimentazione ottenendo così il massimo trasferimento di potenza.

Lo sputtering a radio frequenza viene impiegato soprattutto per la deposizione di film di materiale non conduttivo sebbene la resa di sputtering sia bassa. Lo svantaggio maggiore riguarda le scarse proprietà del film ottenuto come scarse capacità termiche conduttive in rapporto ad una espansione termica elevata e film fragili.

2.5.7 Sputtering reattivo

Un'altra importante configurazione del processo di sputtering è quella di tipo reattivo che può basarsi su ognuno dei tipi visti fin ora (DC, DC pulse, e AC) per la realizzazione di film di materiale composito. E' classificato come un *processo chimico-fisico* in quanto, oltre ad avere la deposizione fisica del particolato su di un substrato, si instaurano una serie di reazioni chimiche tra gli atomi del target ed il gas reattivo (ad esempio azoto per deposizione di nitruri, ossigeno per gli ossidi ecc..) che viene miscelato con il gas di processo inerte (tipicamente argon). Il gas reattivo può restare al suo stato molecolare esempio N_2 , O_2 oppure essere "attivato" nella reazione chimica oppure ancora assorbito dalla soluzione miscelata con il gas di processo.

Il processo di sputtering, che si basa fondamentalmente sulle collisioni ioniche necessarie a scalzare gli atomi del target da depositare poi su un substrato, trova applicazione efficiente in quei processi che

fanno uso di gas inerti pesanti (come l'Argon) in quanto più la massa atomica è pesante e più l'energia cinetica sviluppata permette una eccitazione maggiore della miscela reattiva nella quale si sviluppa il fenomeno di deposizione del film; i gas reattivi infatti avendo basso valore di massa atomica (azoto = 14 amu, Ossigeno = 16 amu) necessitano di un gas inerte come l'argon che aumenta la massa atomica complessiva aiutando così la reazione di sputtering.

Una variante del processo reattivo è la cosiddetta "quasi reactive sputter deposition" in cui diminuisce la percentuale di gas reattivo presente nella camera di processo, per esempio 10% azoto e 90% argon.

2.6 La scarica nei gas

Un gas è costituito da atomi e molecole il cui moto disordinato è dovuto all'energia di agitazione termica; il suo comportamento macroscopico rispecchia (secondo la teoria cinetica) il comportamento medio di tali particelle.

I fenomeni di ionizzazione e di eccitazione sono responsabili della produzione di cariche libere e del conseguente passaggio di corrente per effetto di un campo elettrico, fenomeno alla base del processo di scarica nei gas fondamentale per la deposizione di film su substrati.

2.6.1 La mutazione del gas di processo : il plasma

L'effetto di bombardamento del target per la liberazione di atomi da depositare sulla superficie del substrato è influenzato da precise caratteristiche del gas di processo. Questo viene ionizzato dalla scarica tra gli elettrodi (nell'esperienza di questa tesi scarica in DC) trasformandolo in un *plasma*, definito come "ambiente gassoso contenente abbastanza ioni ed elettroni da essere un buon conduttore" ma complessivamente neutro.

I contributi più importanti nella generazione di un plasma vengono:

- dalla ionizzazione per urto
- dalla fotoionizzazione
- dai processi di estrazione di cariche dalla superficie degli elettrodi

Ionizzazione per urto

Nell'interazione tra elettrone ed atomo comunemente chiamata urto, pensando ad un modello nel quale le particelle abbiano un contorno ben definito, giocano un ruolo fondamentale l'energia scambiata tra le due particelle, che può essere sufficiente per eccitare l'atomo o ionizzarlo, e la frequenza con cui gli urti si verificano durante il movimento di una particella. Essendo il numero di particelle elevato ed estremamente diverse le caratteristiche come direzione, velocità, energia ecc.. si deve ragionare in termini statistici riferendosi ad un comportamento medio attribuibile ad ogni singola particella.

Prende il nome *cammino libero medio* la distanza che una particella di gas percorre mediamente fra un urto con le altre particelle e quello successivo.

2.6.2 Scariche gassose in corrente continua

Nella realizzazione del film sottile in questa tesi il plasma viene generato da una scarica in corrente continua tra gli elettrodi anodo e catodo che supera la rigidità dielettrica del gas che cessa di essere un isolante e permette il passaggio della suddetta corrente.

La scarica (in DC) cede energia agli elettroni dei nuclei atomici del gas e, liberandosi, vanno a collidere con altri nuclei riuscendo o meno a liberare altri elettroni a seconda dell'energia posseduta da quelli di partenza fino al raggiungimento di una situazione di equilibrio: è il cosiddetto effetto a catena. Inoltre la pressione del gas ha un'influenza sulla facilità di ionizzazione del gas stesso.

Le scariche gassose furono le prime ad essere studiate (1800) in un tubo rettilineo sottovuoto con scarica tra due elettrodi la cui caratteristica tensione-corrente di validità generale può essere così rappresentata:

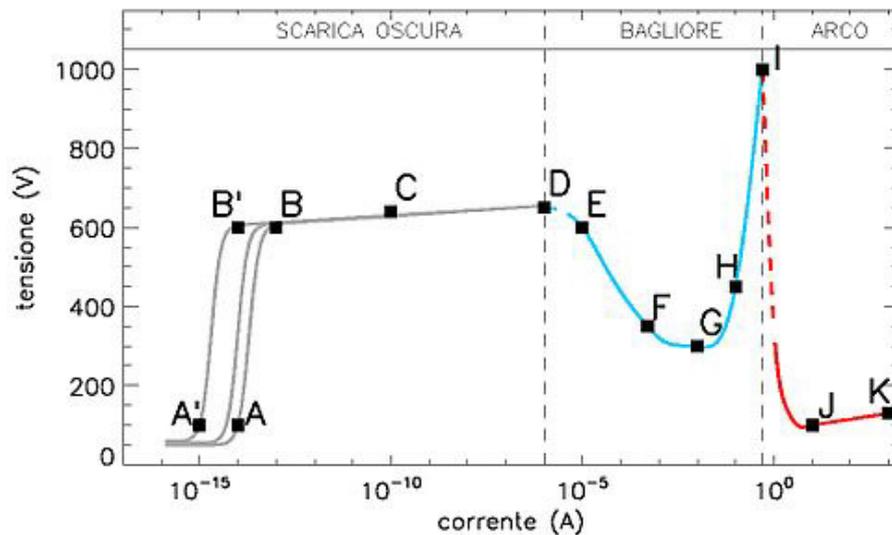


Figura 2.21 - Caratteristica tensione-corrente di una tipica scarica DC

Il comportamento della scarica viene convenzionalmente diviso in 3 zone:

- scarica oscura
- scarica a bagliore
- arco

Scarica oscura

In questa regione la scarica nel gas avviene senza emissione apprezzabile di luce e per questa ragione prende il nome oscura. Solo a basse tensioni (pochi volt) il comportamento della scarica nel gas rispetta la legge di Ohm in quanto il moto dei scarsi ioni presenti nel gas di processo è di tipo viscoso con una velocità proporzionale al campo elettrico presente nella camera; a tensioni maggiori (punto A della curva caratteristica) si raggiungono correnti dell'ordine dei pA (o meno) e sotto forma di impulsi di corrente dovuti a sorgenti esterne come radioattività naturale e raggi cosmici. Il campo elettrico però è così basso che le cariche presenti non possono generare ulteriori cariche: questa è la condizione standard di tutti i *gas inerti* (come l'argon, aria compressa) in cui esiste una piccolissima percentuale ionizzata che però non può evolvere in ionizzazioni successive.

Aumentando la tensione applicata si accumulano sempre più particelle cariche ma in numero non proporzionalmente lineare con la tensione applicata. La corrente perciò aumenta come nei tratti A-B e aumentando ancora la tensione si raggiunge una situazione di equilibrio in cui tutte le cariche libere generate vengono raccolte dagli elettrodi: qui si raggiunge la *corrente di saturazione*. Poiché questo valore è raggiungibile dalla ionizzazione naturale del gas che ha caratteristiche di partenza differenti, ci possono essere diversi tratti di curva da A a B con differenti valori di saturazione (esempio A'-B' ecc..)

Aumentando ancora la tensione, gli elettroni liberi vengono accelerati sufficientemente da poter collidere con atomi neutri producendo nuovi elettroni liberi. L'elettrone iniziale più quello emesso per collisione possono essere a loro volta riaccelerati per nuove collisioni producendo il cosiddetto effetto a valanga noto come *scarica a valanga o di Townsend* (tratto B-C della curva).

Scarica a bagliore

La scarica a bagliore (*glow discharge*) è caratterizzata dalla luminosità creata dal processo di emissione di radiazioni degli atomi che sono stati eccitati dalle collisioni elettroniche anelastiche.

Le zone che emettono luce si distinguono per differente intensità luminosa (per valori superiori di 0,1 mA/cm²).

Nel regime di Townsend si era detto che la tensione applicata tra gli elettrodi è capace di produrre ionizzazione a valanga ma il processo dipende comunque dal numero di elettroni prodotti dal catodo; quando quest'ultimi iniziano ad essere un numero consistente si ha la transizione dalla scarica oscura alla scarica a bagliore rappresentato dal tratto D-E della curva caratteristica. Il catodo in questa condizione inizia ad essere bombardato da un numero notevole di ioni emettendo con una data probabilità un dato numero di elettroni caratterizzando il processo con una efficienza di produzione γ_i ; tale coefficiente adimensionale è pressoché indipendente dall'energia degli ioni positivi incidenti mentre dipende dal tipo di gas (per esempio gas leggeri come l'elio hanno $\gamma_i = 0,25$ mentre l'argon ha un $\gamma_i = 0,07$) riuscendo così ad *autosostenersi*. Il coefficiente γ_i spesso indicato senza pedice è definito come secondo esponente di Townsend e il regime in cui la scarica si sostiene da sola è chiamato anche scarica auto-sostenuta di Townsend (punto D della curva caratteristica) caratterizzato da un aumento significativo di corrente.

La tensione di innesco o *tensione di breakdown* V_b per la quale si passa dalla regione oscura a quella a bagliore è espressa dalla formula che descrive la *legge di Paschen*:

$$V_b = \frac{B \cdot pd}{\log A \cdot pd - \log \left[\log \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \right]}$$

dove

d = distanza tra gli elettrodi;

p = pressione del gas;

A, B, γ = coefficienti che dipendono dal tipo di gas considerato (per l'argon A = 11,5 cm⁻¹ · Torr⁻¹, B = 176 cm⁻¹ · Torr⁻¹ e $\gamma = 0,07$).

Dunque la tensione di innesco è proporzionale al prodotto pd dato che gli altri valori sono parametri fissati (che dipendono solo dal tipo di gas e non dal tipo di elettrodi) e descrive delle curve tipiche, note come curve di Paschen di Figura 2.22

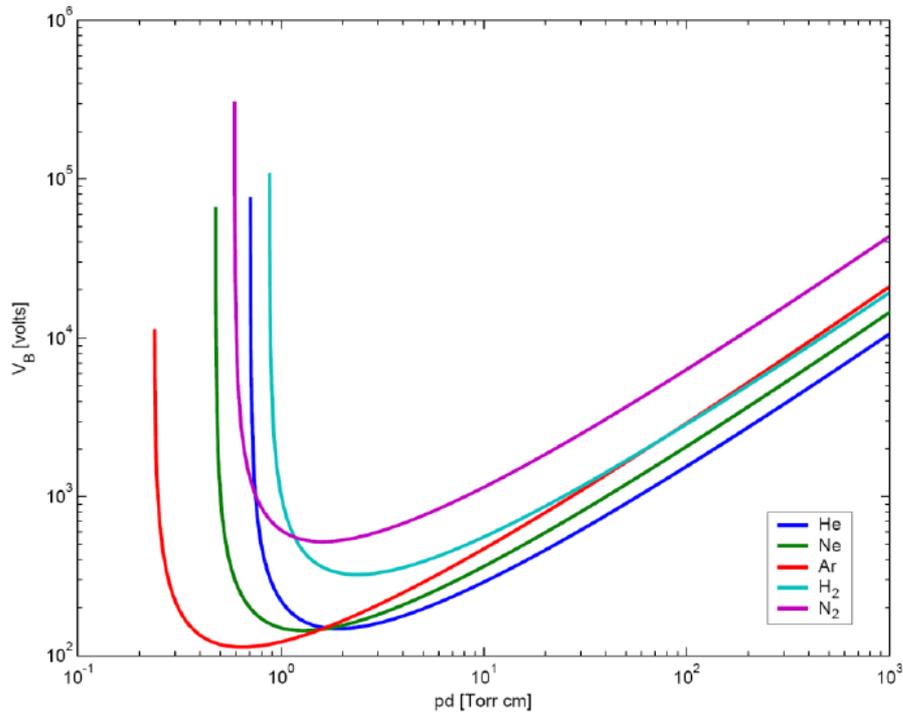


Figura 2.22 - Curve di Paschen dei gas elio, neon, argon, idrogeno e azoto

Si osserva che la tensione di innesco ha un minimo che dipende dal gas considerato per un certo valore di p e d .

Dalle curve si vede il motivo per il quale l'argon è uno dei gas inerti più utilizzati nei processi di sputtering (e non solo) in quanto necessita della tensione di innesco inferiore tra i suoi simili. Se p è troppo bassa basta allontanare gli elettrodi per abbassare la tensione di innesco e viceversa. Da notare che si ha un comportamento asimmetrico.

In una scarica a bagliore la distribuzione del potenziale non è uniforme ma in corrente continua risulta comunque essere stazionaria permettendo di individuare diverse zone tra il catodo e l'anodo come il cosiddetto spazio oscuro (zona oscura di Aston) in cui vi è la maggior caduta di tensione e la maggior carica residua, il bagliore catodico, la zona oscura del catodo, il bagliore negativo, la zona oscura di Faraday, la colonna positiva, il bagliore anodico e la zona oscura dell'anodo come rappresentato in Figura 2.23.

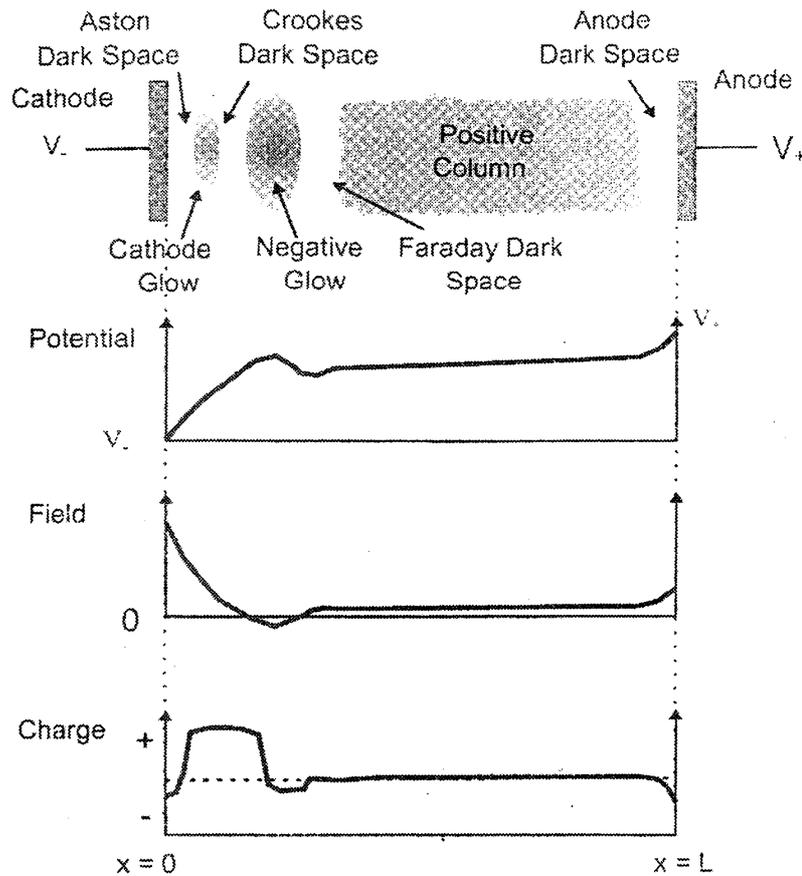


Figura 2.23 - Struttura generale di un plasma con tipica scarica dc a bagliore con configurazione planare degli elettrodi

Con riferimento alla Figura 2.21 il tratto D-F della caratteristica a resistenza negativa e quindi instabile viene chiamato *scarica a corona* per l'effetto luminescente che lo caratterizza nell'intorno dell'elettrodo.

La scarica a bagliore vera e propria si ha nel tratto F-H della caratteristica che è qui di seguito ingrandita.

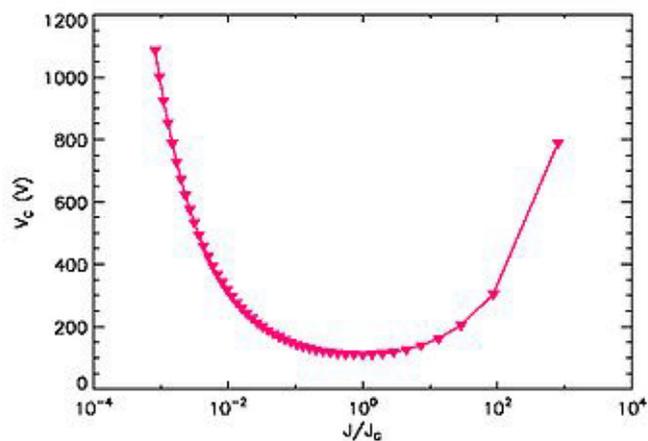


Figura 2.24 - Zoom caratteristica tensione-corrente nel tratto di scarica a bagliore per il gas argon alla pressione di 0,01 Torr

dove:

V_c = tensione al catodo

$J = I/A$ è la densità di corrente al catodo

Per la scarica glow si distinguono due zone:

- zona a scarica normale nella quale varia la corrente a tensione costante;
- zona a scarica anormale nella quale la tensione non è più indipendente dalla corrente ma gli è proporzionale per il fatto che il processo di emissione di elettroni coinvolge tutta la superficie del catodo: la curva passa nella zona G-H. In questo regime nella zona centrale del tubo di scarica i campi sono trascurabili, si ha un'elevata conducibilità elettrica mentre la caduta di tensione è quasi completamente adiacente alla regione del catodo.

La scarica normale viene usata nelle lampade a fluorescenza in quanto produce una diffusa luminosità, invece quella anormale è impiegata nei processi tecnologici come deposizioni di film eccetera.

2.7 Il vuoto come isolante

Di fondamentale importanza è l'ambiente in cui si sviluppa tutto il processo: il vuoto.

In relazione al vuoto come isolante sono state sviluppate numerose ricerche giustificate dal fatto che il vuoto si realizza mantenendo l'apparecchiatura a pressioni quantitativamente inferiori a quella atmosferica a seconda degli usi e benefici che si vogliono ottenere nel processo.

E' possibile vedere il comportamento della curva di Paschen a queste bassissime pressioni dalla Figura 2.25.

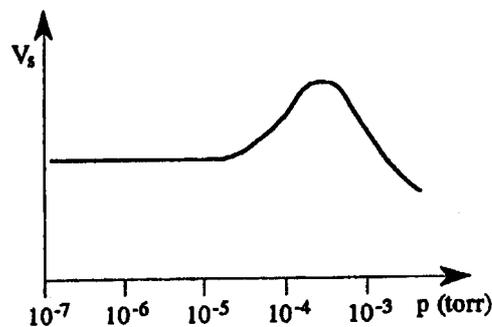


Figura 2.25 - Andamento qualitativo della curva di Paschen alle basse pressioni

Si può notare che al di sotto di una certa pressione la tensione di scarica non cresce ulteriormente e si stabilizza su valori che comunque sono enormemente più alti di quelli che si avrebbero in corrispondenza del minimo della curva di Paschen per pressioni "normali". Il vuoto quindi è un ottimo isolante. Il concetto di vuoto è relativo e dipende dalla situazione nella quale si opera: per l'isolamento tra due elettrodi come nel nostro caso si ammetterà di essere in condizioni di vuoto quando una particella si muove da un elettrodo ad un altro senza subire urti, quando cioè il suo cammino libero medio è molto più grande della distanza interelettrodica; in tal modo non si possono sviluppare quei fenomeni di ionizzazione che, come si è visto per i gas, portano alla scarica.

La tensione di scarica oltre che dalla distanza tra gli elettrodi, dipende anche dalla natura degli stessi; è possibile graficare la suddetta influenza così:

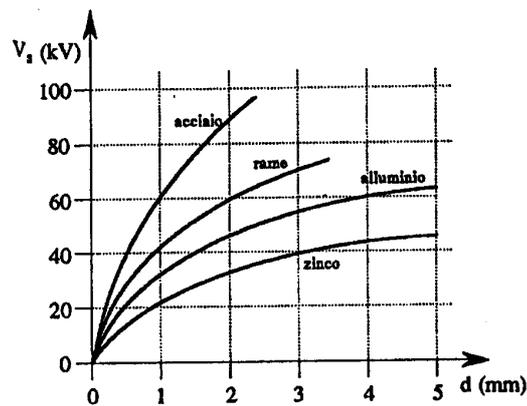


Figura 2.26 - Effetto della natura del materiale degli elettrodi sulla tensione di scarica in condizioni di vuoto

La Figura 2.26 riporta il grafico della tensione di scarica V_s in funzione della distanza interelettrodica d con tensione continua tra gli elettrodi in condizioni di vuoto.

2.7.1 Creazione del vuoto

Nel processo di realizzazione del film di alluminio con tecnica sputtering dc la creazione dello stato di vuoto è il primo step da affrontare in quanto, prima di introdurre il gas di processo nella camera di sputtering, è necessario realizzare quelle condizioni di lavoro tali per cui si evita di incorrere a contaminazioni dell'ambiente interno alla camera stessa (che può essere causato da semplici infiltrazioni d'aria).

Nella realizzazione del film sottile di alluminio di questa tesi si è fatto uso di 2 pompe:

- pompa meccanica rotativa
- pompa turbomolecolare

Pompa meccanica rotativa

Rientra tra le pompe primarie da vuoto e tra le fasi di deposizione del film è il primo dispositivo che viene messo in funzione. Nel regime gassoso il meccanismo consiste nello spostamento ciclico di una parete: viene fatta espandere ciclicamente una cavità in modo da far entrare il gas da aspirare dalla camera alla pompa la quale sigilla la cavità verso l'interno ed espelle il gas compresso nell'atmosfera (o in un secondo stadio se presente). Questo lo schema funzionale di una pompa rotativa:

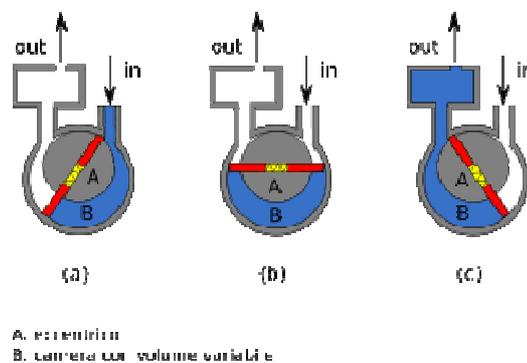


Figura 2.27 - Schema funzionale di una pompa rotativa da vuoto: a) il gas viene aspirato in pompa, b) il gas viene compresso, c) il gas viene espulso tramite una valvola

Nell'esperienza di questa tesi una pompa rotativa è stata utilizzata per realizzare un primo stadio di vuoto (pressioni dell'ordine di 10^{-3} mbar) che ha il compito di estrarre la parte "grossolana" di molecole d'aria presenti nella camera di sputtering.

Pompa turbo molecolare

Sono pompe di tipo secondario in quanto entrano in funzione con uno stadio di vuoto già presente in camera infatti entra in funzione dopo la pompa rotativa per realizzare condizioni di vuoto più spinto (pressioni dell'ordine di 10^{-7} mbar). La sua caratteristica principale è quella di portare il rotore ad elevatissimi giri di velocità (circa 1000 giri/secondo) per imprimere un elevato momento cinetico alle particelle di gas in uscita. Esse funzionano per il principio che, in regime molecolare, può essere dato alle molecole di gas un impulso mediante urti ripetuti con una superficie solida in movimento (come si vede dalla sezione di figura successiva si hanno molti stadi di rotore e statore in serie) trascinandole quindi verso lo scarico di uscita.



Figura 2.28 - Sezione longitudinale di una pompa turbomolecolare

Per la deposizione di film di alluminio di questa tesi si presta bene questa tipologia di pompa secondaria che permette di raggiungere le condizioni di vuoto sufficienti per poter poi avviare il processo di presputtering (cioè di pulizia target che verrà spiegato in seguito). Importante è ricordare che durante il processo di deposizione la pompa turbomolecolare continua a funzionare coordinata dinamicamente con l'immissione del gas Argon in modo da mantenere stabili le condizioni di pressione interne della camera dall'inizio alla fine del processo di deposizione (deve pertanto essere rivestita da uno schermo di protezione per non essere anch'essa oggetto di deposizione del particolato). Date le elevatissime velocità in gioco la macchina richiede una precisione geometrica di progettazione molto elevata in modo da ridurre al minimo gli attriti meccanici inoltre non deve assolutamente entrare in funzione in condizioni di "non-vuoto" in quanto si incorrerebbe ad un irreversibile danneggiamento.

3. FILM DI ALLUMINIO

3.1 Sinossi Alluminio

L'alluminio è il materiale più abbondante in natura che costituisce le rocce terrestri. In natura lo si trova generalmente sia come silicato che mescolato con altri metalli come il sodio, il potassio, il ferro, il calcio ed il magnesio e quindi mai allo stato puro. L'alluminio è ottenuto mediante un processo di estrazione dai silicati ma essendo questo molto costoso la bauxite, un ossido di alluminio (Al_2O_3), rappresenta la più importante fonte commerciale di metallo usata nei processi industriali.

Sebbene l'alluminio sia uno dei metalli più disponibili in natura, la difficoltà ed i costi dei suoi processi di estrazione l'hanno reso poco utilizzato fino alla fine del 1800; ora invece con lo sviluppo dei processi elettrolitici e l'espansione di una rete di energia elettrica sempre più vasta hanno consentito una rapida espansione ed utilizzo di questo metallo e delle sue leghe, che trovano impiego nei più svariati campi come apparecchiature domestiche, impianti chimici di processo, componenti di veicoli, elementi strutturali e funzionali dell'edilizia, impianti per la trasmissione dell'energia elettrica e in particolare nel settore elettronico dove si fa uso di alluminio superpuro (99,99%) per la realizzazione di conduttori, condensatori elettrolitici, giunzioni, componenti ottici e rivestimenti superficiali di diversi materiali destinati a specifici impieghi come nel settore fotovoltaico.

3.2 Proprietà e caratteristiche dell'alluminio puro e anticorodal

L'alluminio possiede una combinazione unica di proprietà e caratteristiche che lo rendono uno dei materiali più versatili ed adattabili in commercio.

Esso viene ottenuto per riduzione elettrolitica dell'allumina (Al_2O_3) e sottoposto a successivi trattamenti per aumentarne la purezza o per ottenerne leghe leggere. In Tabella 3.1 vengono riportate le principali proprietà fisiche dei metalli ed alcune leghe.

Materiale	Densità (*) ($\times 10^{-3}$)(kg/m^3)	Punto di fusione ($^{\circ}C$)	Calore specifico ($J/kg^{\circ}C$)	Conduc. termica ($W/m^{\circ}C$)	Coeff. dilat. lin. ($\times 10^6$) ($^{\circ}C^{-1}$)	Resistività a 20 $^{\circ}C$ ($\mu\Omega m$)	Coeff. temperat. ($\times 10^6$) ($^{\circ}C^{-1}$)	Carico di rottura (MN/m^2)	Durezza Brinell (N/mm^2)
Alluminio ricotto	2,70	660	920	218	22,9	0,0276÷0,0282	4,0	68÷98	147÷245
Alluminio incrudito	"	"	"	"	"	0,0282÷0,0287	4,0	150÷250	440÷590
Argento	10,5	960	234	419	19,7	0,0164	3,8	295	245
Berillio	1,84	1284	1988	161	12,3	0,0356	--	145÷590	585÷1225
Bismuto	9,8	271	121	8,4	13,3	1,16	4,2	--	--
Cadmio	8,65	321	230	93	29,8	0,076	4,2	115	195
Ferro	7,87	1540	452	79,1	11,7	0,0978	6,5	295÷440	540
Iridio	22,5	2454	130	59	6,8	0,055	--	--	1685
Mercurio	13,6	-39	138	8,4	182	0,958	0,89	--	--
Molibdeno	10,2	2622	264	155	4,9	0,057	3,3	785	1570
Nichel commerciale	8,9	1455	440	88	13,3	0,078÷0,11	4÷6	440÷490	735
Oro	19,3	1063	129	314	14,2	0,024	3,8	245	195
Piombo	11,3	327	126	35	28,7	0,21÷0,22	4,0	13÷19	38÷59
Platino	21,4	1773	134	71	8,9	0,105	3,6	335	625
Rame ricotto	8,96	1083	385	394	16,5	0,0172	3,93	205÷235	490÷590
Rame incrudito	"	"	"	"	"	0,0178	3,91	340÷430	980÷1175
Stagno	7,3	232	226	64	23,0	0,11÷0,12	4,2÷4,4	15,5÷37,3	49
Tantalio	16,6	2996	151	54	6,5	0,15	3,1	685÷1225	585÷930
Tungsteno	19,3	3410	142	130	4,3	0,055	4,5	500÷4050	3430
Zinco	7,14	419	385	110	17,4	0,060	3,7	68÷175	295÷390
Aldrey	2,7	600÷650	850	188	23,0	0,031÷0,033	3,6	295÷345	685÷785
Anticorodal	2,69	--	850	--	23,0	0,038÷0,040	3,1	215÷314	588÷883
Fe 75% - Ni 25%	8,1	1500	--	--	18,0	0,85÷0,92	0,4÷1	--	--

Tab 3.1 - Principali proprietà fisiche di metalli ed alcune leghe

Come si vede dalla tabella l'alluminio ha una densità $2,7 \text{ g/cm}^3$ cioè circa un terzo rispetto agli acciai mentre la resistenza meccanica di alcune sue leghe è superiore a quella di molti acciai considerati di buone prestazioni.

Proprietà chimiche

L'alluminio è un metallo leggero e di colore argenteo; fonde a $660 \text{ }^\circ\text{C}$ e bolle a $2467 \text{ }^\circ\text{C}$. Dal punto di vista chimico è estremamente reattivo e possedendo una elevata elettropositività è un forte agente riducente. Quando viene a contatto con l'aria si ricopre rapidamente di un sottile strato di ossido superficiale (Al_2O_3) molto resistente che lo protegge dagli agenti corrosivi e dal processo di ruggine ma crea una elevata resistenza di contatto e rende impossibile la sua saldatura con i metodi usuali; questo strato di ossido è meccanicamente molto resistente ed ha un'ottima resistenza al calore (fonde infatti attorno ai 2000 gradi); ha inoltre buone caratteristiche isolanti per cui in certe applicazioni può fungere da isolamento tra conduttori (con uno spessore di $30 \text{ }\mu\text{m}$ riesce a tenere una scarica di $100\text{-}150 \text{ V}$)

Usi generali

Il costo modesto, la duttilità e malleabilità, la leggerezza e la resistenza alla corrosione sono caratteristiche che fanno di questo un metallo molto utilizzato nell'industria veicolistica meccanica, aeronautica, automobilistica e navale (date le sue buone caratteristiche a contatto con l'acqua) per la fabbricazione di parti di aerei, vagoni ferroviari e veicoli a motore. Esso è inoltre un buon conduttore termico perciò si rende un materiale estremamente adatto alla fabbricazione di utensileria da cucina e di componentistica interna dei motori a combustione (molto più leggero della ghisa). La sua buona conducibilità elettrica ne permette un uso in sostituzione del rame, il metallo conduttore di corrente elettrica per eccellenza nella trasmissione di elevati voltaggi a lunghe distanze dato il peso specifico significativamente minore. L'alluminio sta diventando elemento importante anche dal punto di vista architettonico, sia per scopi industriali che decorativi. Un esempio di impiego "quotidiano" anche dal punto di vista domestico di questo materiale è rappresentato dai sottili fogli di alluminio spessi solitamente $0,018 \text{ cm}$ ormai diffusi in tutte le case che vengono utilizzati per conservare cibo, bevande ed altre sostanze come contenitori, imballaggi, lattine prodotti costituiti da sue leghe che adattano le proprie caratteristiche al servizio che devono offrire.

Alluminio superpuro e le sue leghe

Come già accennato l'alluminio ad elevata purezza trova largo impiego nel settore elettronico e della nanotecnologia (le giunzioni tra i diversi circuiti integrati devono essere qualitativamente "perfette" dato i bassissimi valori di corrente con le quali si opera). La sua struttura cristallina e quella delle sue leghe è caratterizzata da buona deformabilità e duttilità con ottima risposta a indurimento per deformazione plastica.

Nell'analisi di questa tesi si vedrà che, nella fase sperimentale della misura di spessore del film depositato, le proprietà della struttura cristallina determinano drasticamente le caratteristiche del film stesso dal punto di vista meccanico. L'alluminio puro presenta ottima resistenza ad ossidazione e corrosione grazie alla formazione dello strato di ossido superficiale (Al_2O_3) continuo e compatto che protegge la superficie da ulteriore ossidazione (*passivazione*), vantaggio che si riduce in presenza di elementi di lega.

La presenza di elementi di lega consente di incrementare in modo importante le prestazioni meccaniche del materiale e la presenza di impurità determina un sensibile aumento della sua resistenza elettrica.

Nel campo elettrotecnico è ampiamente impiegato per la realizzazione di linee aeree in alluminio puro o realizzati con corde di alluminio con anima in acciaio, per conduttori di cavi di potenza, per condotti sbarra, per elettrodi con anima in acciaio, per i conduttori di piccole macchine rotanti realizzati entro le cave con la tecnologia a pressofusione; nel caso si necessiti di una maggiore resistenza meccanica vengono usate leghe di Alluminio-Silicio-Magnesio.

Nell'ambito dell'ingegneria elettrica viene utilizzata la lega *Aldrey* con una composizione di questo tipo: Mg 0,5%, Si 0,5%, Fe 0,2-0,4%, Al il resto con una conducibilità intorno all'88-90% di quella dell'Al mentre il carico di rottura superiore fino a quasi 3 volte rispetto all'Al puro.

Nella deposizione dei film di questa tesi non si è usato alluminio puro ma un alluminio di provenienza commerciale (condizione che si ripercuoterà negativamente sulla qualità delle caratteristiche del film su vetro ottenuto) che comprende anche altri elementi di lega: la *lega Anticorodal*.

La lega anticorodal è una lega di alluminio costituita da: Si 0,6-1,2%, Mg 0,5-0,8%, Mn 0,2-0,7%, Al il restante caratterizzata da un'ottima resistenza alla corrosione (da questo deriva il suo nome) e da buone caratteristiche meccaniche usate soprattutto per la produzione di infissi e per l'anodizzazione (quindi non particolarmente adatto per la realizzazione di deposizione di film d'uso elettronico) e l'indurimento è dovuto principalmente alla precipitazione di composti intermetallici del manganese (quali $MnAl_{12}$ e $MnAl_6$) e del rame.

Anticorodal è il nome commerciale alle leghe di alluminio classificate con la serie 6000 aventi come principali elementi di lega il Magnesio e il Silicio; sono leghe da trattamento termico che, una volta trattate sviluppano caratteristiche meccaniche intermedie generalmente inferiori di quelle della serie 2000 e 7000 (le più diffuse).

Una di queste leghe più diffuse ("standard") alle quali facciamo riferimento per la realizzazione dei film di questa tesi è quella dell' ANTICORODAL 110 ® EN AW/6082 AlSi1MgMn le cui caratteristiche tecniche sono di seguito elencate (fonte ALMET ITALIA edizione ottobre 2006):

Composizione Chimica (% peso)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn
min	0.70			0.40	0.60		
max	1.30	0.50	0.10	1.00	1.20	0.25	0.20

Proprietà fisiche (stato T651, valori indicativi)

$$1 \text{ MPa} = 1 \text{ N/mm}^2 = 0.10197 \text{ kg/mm}^2$$

- peso specifico: 2.70 g/cm³
- modulo di elasticità: 69000 MPa
- conducibilità termica: 150-170 W/m·K
- conducibilità elettrica (T=20°C): 24-28·10⁶ S/m
- coeff. di dilat. termica lin. (20°-100°C): 23.4·10⁻⁶ K⁻¹

PROPRIETÀ MECCANICHE

Spessore (da ...a) [mm]	R _m [MPa]	R _{p0,2} [MPa]	A50 [%]
12.5 - 60	295	240	8
60 - 100	295	240	7
100 - 150	275	240	6

Valori meccanici tipici per differenti spessori

Spessore (da ...a) [mm]	R _m [MPa]	R _{p0,2} [MPa]	A50 [%]	HB
8 - 25	350	305	11	105
25 - 60	350	310	11	105
60 - 150	350	310	11	105

Figura 3.1 - Proprietà chimiche, fisiche e meccaniche dell'alluminio Anticorodal ® 110

dove:

R_m = resistenza a trazione;
 R_p = carico di snervamento;
 A_{50} = allungamento

PROPRIETÀ D'IMPIEGO	
Proprietà	
Lavorabilità all'utensile	sufficiente
Stabilità di forma(dimensionale)	sufficiente
Resistenza all'usura	buono
Saldabilità	buono
Lucidabilità	buono
Ossidazione anodica(Anodizzazione di protezione)	ottimo
Anodizzazione dura(Anodizzazione dura a spessore)	ottimo
Resistenza alla corrosione in ambiente normale(Resistenza alla corrosione atmosferica)	ottimo
Resistenza alla corrosione in ambiente marino	buono

Tabella 3.2 - Proprietà d'impiego lega Anticorodal ® 110

Disponibilità

La lega Anticorodal ® 110 è disponibile allo stato temprato, stirato e rinvenuto (T651) nelle dimensioni standard:

Spessori [mm]	Larghezza max. [mm]
8 - 102	2250
103 - 123	2020
124 - 150	1800

Tabella 3.3 - Dimensioni geometriche di disponibilità commerciale dell'Anticorodal ® 110

Di seguito si riporta in figura l'influenza che le impurezze hanno sulla conducibilità dell'alluminio (ovviamente più ce ne sono e minore sarà la conducibilità).

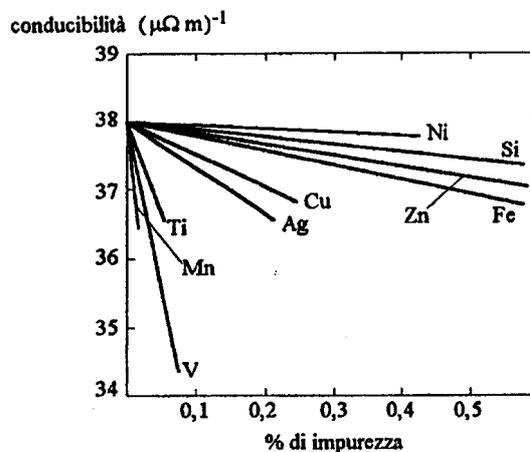


Figura 3.2 - Influenza delle impurezze sulla conducibilità dell'Alluminio

ELEMENTO	Simbolo chimico	Effetti sull'ALLUMINIO
RAME	Cu	Aumenta in proporzione alla quantità la resistenza meccanica e la durezza. Migliora la lavorabilità alle macchine utensili. Diminuisce la resistenza alla corrosione.
MAGNESIO	Mg	Aumenta la resistenza meccanica e la durezza. Migliora la lavorabilità alle macchine utensili, la duttilità e la resistenza alla corrosione. Aumenta il ritiro dei getti.
SILICIO	Si	Aumenta la resistenza meccanica. Forte diminuzione della lavorabilità alle macchine utensili. Diminuisce di poco la resistenza alla corrosione.
MANGANESE	Mn	Aumenta la resistenza meccanica e la resilienza. Migliora la duttilità e la resistenza alla corrosione.
ZINCO	Zn	Aumenta la resistenza meccanica e la deformabilità. Forte diminuzione della resistenza alla corrosione. Aumenta la fragilità a caldo. Rende la lega autotemperante.
FERRO	Fe	Aumenta le proprietà meccaniche anche a caldo. Riduce la fragilità a caldo. Favorisce il distacco dallo stampo dei pezzi pressofusi.

Tabella 3.4 - Influenza degli elementi presenti nelle leghe leggere di alluminio

3.3 Confronto delle caratteristiche elettriche Alluminio - Rame

Sezioni e masse specifiche

L'alluminio ed il rame sono i principali metalli usati come materiali conduttori in elettrotecnica ed elettronica nella nanotecnologia date le ottime caratteristiche che possiedono dal punto di vista elettrico ed è quindi utile capire le differenze esistenti tra di essi.

Il rame ha una conducibilità migliore dell'alluminio data la sua bassa resistività (1,7 μΩcm contro i 2,8 μΩcm dell'Al) però ha una massa specifica maggiore e quindi per comprendere i vantaggi che portano a scegliere uno o l'altro materiale è necessario fare una analisi qualitativo-quantitativa.

Le caratteristiche elettriche, meccaniche e la conducibilità elettrica dell'Al sono inferiori a quelle del rame ma a suo vantaggio ha la densità (che è pari ad 1/3 di quella del rame) ed il costo inferiore al kg (con dati aggiornati a settembre 2012 alluminio 1,8260 euro/kg e rame 6,4202 euro/kg). A parità di resistenza e di lunghezza, il rapporto tra la sezione di un conduttore di alluminio e quella del rame è di circa 1,68 (rapporto tra i diametri 1,3); se lo spazio è limitato conviene quindi usare il rame perché offre migliori prestazioni con minore ingombro. L'alluminio risulta però più leggero in quanto il rapporto tra i pesi è di 0,5 ovviamente a parità di resistenza e lunghezza del conduttore ma meccanicamente più debole (in quanto il carico di rottura del rame è superiore di circa il 30% dell'alluminio). Per entrambi vale il fatto che la presenza di impurezze determina una diminuzione della conducibilità aumentandone la resistività.

CONDUTTORI Al E Cu ELETTRICAMENTE EQUIVALENTI	
Rapporto delle sezioni $\frac{\text{sezione Al}}{\text{sezione Cu}} = 1,6$ $\frac{\text{Diametro conduttore Al}}{\text{Diametro conduttore Cu}} = \sqrt{1,6} = 1,3$	Rapporto delle masse $\frac{\text{Massa conduttore Al}}{\text{Massa conduttore Cu}} = 0,5$
1 Kg. d'Alluminio rimpiazza 2 Kg. di Rame.	

Tabella 3.5 - Caratteristiche comparative alluminio-rame per cilindri di uguale resistenza e lunghezza

Ciò che si evince perciò è che a parità di resistenza elettrica un conduttore in alluminio sarà due volte più leggero rispetto ad uno di rame e meno costoso, con l'unico inconveniente di occupare più spazio.

Fenomeno dell'elettromigrazione e l'effetto spiking nei film di alluminio su vetro

Di interesse di questa tesi sono i fenomeni che si possono verificare durante la fase di deposizione di alluminio su vetro (poly-silicon glass). Come già detto i film di alluminio e sue leghe sono largamente impiegati per realizzare metallizzazioni nei circuiti integrati e, poiché presentano bassa resistività (fino a $3,5 \mu\Omega\text{cm}$ per alcune leghe) questi metalli soddisfano al requisito di bassa resistenza con buona aderenza della deposizione soprattutto sui biossidi di silicio. Tuttavia le realizzazioni di film sottili, siano essi impiegati per le interconnessioni elettroniche o per altri usi, presentano due problemi significativi:

- l'effetto *spiking* di giunzione (per temperature superiori a 577°C);
- l'elettromigrazione.

Il primo consiste nella deformazione del film all'interfaccia delle giunzioni per la formazione di punte metalliche. Nelle diffusissime coperture di alluminio su silicio si hanno infatti differenti proprietà eutettiche, cioè il punto di fusione della lega dei due elementi è inferiore a ciascuno di essi presi singolarmente; nel caso tipico di lega Al-Si dei circuiti integrati formata dall' 11,3% di Si e dall' 88,7% di Al si ha una temperatura di fusione di 577°C confronto i 660°C dell'Al puro ed i 1412°C del Si quindi nella fase di deposizione di alluminio non si deve superare la temperatura di 577°C .

Dunque per temperature elevate nel punto superficiale di contatto fisico tra il substrato in poly-silicon e l'alluminio si manifesta in diversi punti una dissoluzione non uniforme del silicio nell' Al il quale forma delle protuberanze a forma di punta (spikes).

Un modo per rendere minima l'entità di questo fenomeno è quello di aggiungere silicio all'alluminio durante la fase di evaporazione del metallo in modo da ottenere una soluzione più omogenea tra i due elementi.

L'**elettromigrazione**, fenomeno scoperto da Gerardin circa 100 anni fa è un problema che sta diventando sempre più importante in microelettronica quanto riguarda la progressiva miniaturizzazione dei dispositivi elettronici che ne riduce notevolmente le dimensioni in scala.

Le deposizioni di film sottili infatti riguardano rivestimenti geometricamente via via sempre più piccoli (anche nel nostro caso lunghezza dei film molto corte) che, nella maggior parte dei loro impieghi, sono sottoposti a correnti considerevoli che possono provocare guasti del dispositivo attraverso il fenomeno dell'elettromigrazione. Esso indica ciò che accade in un metallo quando si ha trasporto di materia causato dalla presenza di correnti elettriche significative; il trasporto di materia da un punto ad un altro del metallo è determinato dal fatto che gli elettroni in movimento trasferiscono quantità di moto agli ioni positivi presenti che, per correnti elevate, vanno ad accumularsi in certe regioni con conseguente formazione di cavità in altre. Questi accumuli metallici possono cortocircuitare conduttori adiacenti mentre la formazione di cavità può trasformare conduttori in circuiti aperti quindi causare situazione di guasto in entrambi i casi. La Figura 3.3 mostra i fenomeni di trasferimento di quantità di moto per esempio per il rame.

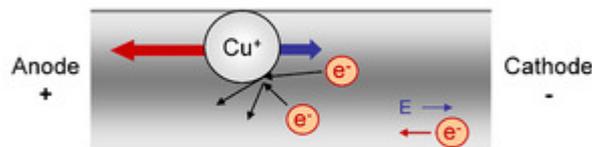


Figura 3.3 - Effetto del trasferimento della quantità di moto dagli elettroni agli ioni

Il fotogramma di Figura 3.4 mostra invece come si possono creare dei vuoti di materiale (o cavità *voids*) in alcune zone del film di alluminio (ed ovviamente in altre degli accumuli corrispondenti)

dovuti proprio alla migrazione massiva degli ioni creando dei veri e propri solchi che a lungo andare possono causare la rottura e l'interruzione del circuito in corrispondenza di essi.

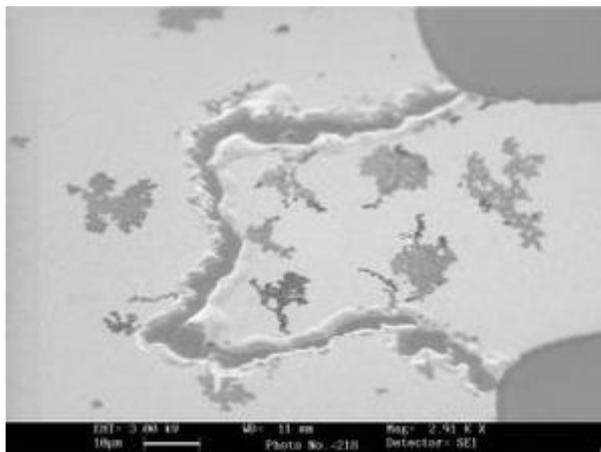


Figura 3.4 - Fotogramma di un esempio di formazione di cavità (voids) sulla superficie di un film di Alluminio

Il rame, a differenza dell'alluminio ha una struttura meno stabile dovuto essenzialmente alla natura estremamente porosa del suo ossido; questo permette però di ridurre notevolmente il fenomeno dell'elettromigrazione. Il rame è più esposto a fenomeni di corrosione dovuta alla minor propensione alla passivazione (ossidazioni superficiali successive). Per capire meglio quest'ultimo fenomeno si pensi al ferro che a contatto con l'aria reagisce con l'ossigeno formando uno strato di ossido superficiale la cui porosità fa sì che le molecole di ossigeno riescano a passare lo strato di ossido arrivando al ferro sottostante e continuando il processo di ossidazione. A differenza del rame e del ferro, sull'alluminio invece si forma uno strato di ossido molto compatto che impedisce il passaggio di ulteriori molecole di ossigeno e quindi ossidazioni successive.

Il rame inoltre a differenza dell'alluminio si diffonde molto facilmente attraverso il silicio perciò questo causa complicanze ulteriori nei processi di fabbricazione

Efficienza di schermatura

Un altro settore molto importante delle applicazioni di film impiegati come rivestimenti metallici di diversa natura è quello della compatibilità elettromagnetica per la schermatura di campi elettrici e magnetici. Per schermo si intende un "contenitore" metallico che racchiude completamente o in parte un dispositivo elettronico in modo da contenere le sue emissioni elettromagnetiche nell'ambiente o viceversa ostacolare i campi esterni verso il dispositivo stesso, quindi ad isolarlo.

Nella schermatura nella maggior parte dei casi vengono utilizzati come materiali cosiddetti "buoni conduttori" non ferromagnetici il rame e l'alluminio. Significative differenze vi sono tra di essi per ciò che riguarda l'efficienza di schermatura viste le diverse proprietà dei due metalli.

Per efficienza di schermatura (*shielding effectiveness SE*) si intende la capacità di un materiale di ridurre la trasmissione di campi propaganti al fine di isolare elettromagneticamente una regione da un'altra.

Dato che i costi di schermatura di un dispositivo possono incidere oltre il 10% del costo del dispositivo stesso, si stanno sviluppando nuove tecniche di schermatura con la sperimentazione di nuovi materiali ai fini di abbattere questo onere aggiuntivo. Particolare attenzione si sta rivolgendo verso l'utilizzo di materiali plastici ai fini di rimpiazzare i costosi e pesanti box metallici; l'uso di sole materie plastiche però risulterebbe insufficiente per la schermatura di radiazioni elettriche e magnetiche in quanto sono trasparenti ad essi quindi va ricercata una soluzione combinata con deposizioni superficiali metalliche (per conferire ad esse proprietà elettriche) come i rivestimenti di film sottili con tecnica magnetron sputtering, l'inserimento di fibre metalliche nel loro interno eccetera.

Per poter fare una comparazione a livello qualitativo tra una schermatura con alluminio ed una con rame è necessario introdurre brevemente le relazioni che definiscono l'efficienza di schermatura SE. Considerando uno dei casi più semplici di un'onda piana uniforme che incide ortogonalmente su un mezzo di separazione tra i due materiali (mezzo che costituisce appunto lo schermo di spessore t), si consideri come verso di propagazione dell'onda z e il campo elettrico e il campo magnetico polarizzati rettilineamente, rispettivamente lungo x e lungo y ; nasceranno una serie di onde trasmesse e riflesse come schematizzato in Figura 3.5. si ipotizzi di essere in regime sinusoidale permanente.

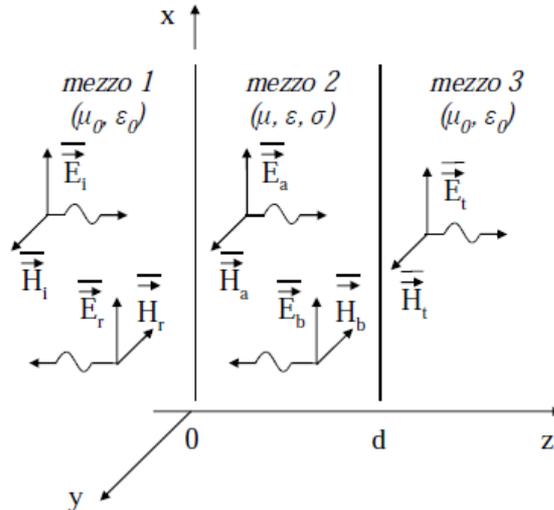


Figura 3.5 – Schema per il calcolo della SE in uno schermo di spessore t

Con le ipotesi che lo schermo è immerso in aria di permittività ϵ_0 mentre il mezzo schermante di permittività e permeabilità relative ϵ_R e μ_R ed indicando con \vec{E}_t ed \vec{H}_t i fasori del campo elettrico e magnetico trasmessi e con \vec{E}_i ed \vec{H}_i i campi elettrico e magnetico incidenti sullo schermo, l'efficienza di schermatura SE per i campi elettrici e magnetici è definita come:

$$SE(E)_{dB} = 20 \log_{10} \frac{|\vec{E}_i|}{|\vec{E}_t|}$$

$$SE(H)_{dB} = 20 \log_{10} \frac{|\vec{H}_i|}{|\vec{H}_t|}$$

Nella *regione di campo lontano*, per uno schermo di materiale buon conduttore, si ottiene la relazione:

$$\frac{\vec{E}_i}{\vec{E}_t} = e^{-j\beta_0 t} e^{\dot{\gamma} t} \frac{(\eta_0 + \dot{\eta})^2}{4\dot{\eta}\eta_0} \left[1 - \frac{(\eta_0 - \dot{\eta})^2}{(\eta_0 + \dot{\eta})^2} e^{-2\dot{\gamma} t} \right]$$

dove:

β_0 = costante di fase di propagazione dell'onda in aria

$\dot{\gamma}$ = costante di propagazione nel mezzo con perdite

$\dot{\eta}$ = impedenza intrinseca nel mezzo

η_0 = impedenza intrinseca nel vuoto

$$SE_{dB} = 20 \log_{10} \left| \frac{\bar{E}_i}{\bar{E}_t} \right| = 20 \log_{10} e^{\frac{t}{\delta}} + 20 \log_{10} \left| \frac{(\eta_0 + \dot{\eta})^2}{4\dot{\eta}\eta_0} \right| + 20 \log_{10} \left| 1 - \frac{(\eta_0 - \dot{\eta})^2}{(\eta_0 + \dot{\eta})^2} e^{-2\dot{\gamma}t} \right|$$

dove con δ si indica lo spessore di penetrazione. Dunque si ottiene che l'efficienza di schermatura è costituita da tre termini che comprendono le perdite per *assorbimento*, per *riflessione* e per *riflessioni multiple* espresse in decibel.

- Perdite per assorbimento

$$A_{dB} \triangleq 20 \log_{10} e^{\frac{t}{\delta}}$$

dove $\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}}$ e quindi

$$A_{dB} \cong 8,7 \frac{d}{\delta} = 8,7d \sqrt{\pi f \mu \sigma}$$

che per il Rame assume valori (con $\mu \cong \mu_0$, $\sigma = 5,8 \cdot 10^7 \Omega^{-1} m^{-1}$ e ipotesi spessore di 1 mm)

$$A_{dB} = 0,131 \sqrt{f}$$

Perciò con uno schermo di rame si hanno perdite per assorbimento in dB pari a 0,131 volte la radice della frequenza.

Per l'alluminio invece (sempre con $\mu \cong \mu_0$ ma con $\sigma = 3,57 \cdot 10^7 \Omega^{-1} m^{-1}$ e spessore 1 mm) si ha:

$$A_{dB} = 0,103 \sqrt{f}$$

Si vede perciò che a parità di dimensioni dello schermo le perdite per assorbimento in dB usando il rame sono maggiori di un 30% rispetto di quelle ottenute con schermatura in alluminio quindi si ha un vantaggio con il primo in quanto elevate perdite per assorbimento danno un contributo positivo all'efficienza di schermatura (da ricordare però che lo schermo realizzato in rame avrà un peso maggiore di quello in alluminio).

- Perdite per riflessione

$$R_{dB} = 20 \log_{10} \left| \frac{(\eta_0 + \dot{\eta})^2}{4\dot{\eta}\eta_0} \right| \cong 20 \log_{10} \left| \frac{\eta_0}{4\dot{\eta}} \right| \cong 20 \log_{10} \frac{\eta_0}{4} \sqrt{\frac{\sigma}{\omega \mu}}$$

Arrivando all'espressione:

$$R_{dB} \cong 31,5 + 10 \log_{10} \frac{\sigma}{\mu} - 10 \log_{10} f$$

Per il rame (con ipotesi di lavorare a 50Hz) si hanno valori dell'ordine di perdite per riflessione di circa 151 decibel mentre per l'alluminio di circa 149 decibel quindi pressoché uguali. Nella regione di campo lontano dunque le perdite per riflessione usando i due metalli danno gli stessi contributi.

- Perdite per riflessioni multiple

$$M_{dB} = 20 \log_{10} \left| 1 - \frac{(\eta_0 - \dot{\eta})^2}{(\eta_0 + \dot{\eta})^2} e^{-2\dot{\gamma}t} \right|$$

in generale termine significativo in "bassa frequenza".

Per sorgenti di campo vicino (in riferimento alla distanza elettrica del punto in analisi dalla sorgente dei campi elettromagnetici) si deve introdurre nelle relazioni dell'efficienza di schermatura l'impedenza d'onda al posto dell'impedenza intrinseca del moto; questa sostituzione permette di trasferire i risultati ottenuti per sorgenti di campo lontano a sorgenti di campo vicino. L'analisi complessiva delle equazioni rivela che un parametro importante è $t\sqrt{\sigma}$ ricordando che la radice quadrata della permittività è il termine proporzionale alla costante di propagazione del mezzo (il termine significativo è individuabile infatti nell'esponente delle formule citate).

Si ottiene quindi un'efficienza di schermatura uguale con uno schermo di alluminio di spessore circa 1,3 volte lo spessore di uno schermo di rame con peso e costo però inferiore.

3.4 Fenomeno dell'avvelenamento del target (poisoning)

L'alluminio è un metallo molto indicato per la deposizione di film in ambienti di vuoto molto spinti in condizioni di elevata purezza e quando sia ben pulito da eventuali contaminazioni. La natura del suo ossido è sufficientemente porosa per generare fenomeni di *outgassing* ed *outdiffusion*.

Fenomeno dell'outgassing

Questo fenomeno si manifesta quando nel processo di bombardamento del target, in presenza di particelle "estrane" (come per esempio l'ossigeno, idrogeno, vapori, solventi o gas generici) contenute all'interno del materiale massivo (nel nostro caso alluminio), in seguito a trasferimenti di momenti tra gli atomi e collisioni a cascata queste particelle riescono a raggiungere la superficie del target e si volatilizzano nella camera di vuoto avendo, nel peggiore dei casi, la possibilità di essere depositate sul substrato andando a costituire così parte integrante del film.

Si dice che si è verificato il fenomeno di outgassing del target quando vi è un cambiamento di peso del bulk che può essere misurato attraverso il monitoraggio delle cosiddette weight-loss (perdite di peso) in funzione del tempo con il TGA (Thermal Gravimetric Analysis). La volatilizzazione del particolato di contaminazione può essere monitorato con spettrometri di massa oppure attraverso la tecnologia a raggi infrarossi. I tempi per cui si verifichi l'outgas possono essere veramente lunghi in merito al rate di diffusione delle particelle verso la superficie e alle condizioni di volatilizzazione (temperatura e forza dei legami con l'ossido superficiale).

Operazioni che possono essere causa di outgassing del target sono la pulizia superficiale con sostanze acide, l'elettrolucidatura ed altre cause.

Fenomeno dell'outdiffusion

In questo caso si ha un fenomeno simile al precedente soltanto che, le particelle estranee che grazie ad assorbimento di momenti cinetici riescono a raggiungere la superficie del target, qui vi restano intrappolate e si diffondono sulla superficie dello stesso e quindi anche qui, volendo valutare il peggior dei casi, l'eventuale urto di ioni del plasma particolarmente carichi di energia potrebbe riuscire a "liberare" queste particelle ed introdurle nel vuoto rischiando di raggiungere il film anche se ciò è molto improbabile. Diventa importante perciò anche la temperatura della superficie del target in quanto in base ad essa si stabiliscono le condizioni di probabilità o meno che delle particelle contaminanti riescano a liberarsi dalla superficie stessa (diventando così pericolose *mobile species*).

A differenza dell'outgassing, il fenomeno dell'outdiffusion è più difficile da misurare in quanto, non essendoci volatilizzazione di particolato inquinante, non vi è un cambiamento di peso del target in riferimento ad esso; ciò che si riesce a fare è un monitoraggio della superficie con un modello analitico che ne valuta i suoi cambiamenti in modo approssimativo.

Una soluzione che può "tamponare" il fenomeno di outdiffusion è la pulizia della superficie: se si è in presenza di un grosso quantitativo contaminante superficiale del target (dovuto appunto al fenomeno di outdiffusion) viene naturale procedere alla sua pulizia con i metodi classici ma bisogna far attenzione perché così facendo si incorrerebbe ad ulteriori problemi visto che, come detto in precedenza, si rischiano generare anche fenomeni di outgassing: una superficie d'ossido poroso infatti (presente più o meno in quasi tutti i metalli) riesce a catturare le sostanze usate nella pulizia della

superficie trattenendole e quindi contaminando ulteriormente la superficie del target formando le tipiche “*water spot*”, macchie che possono essere facilmente evitate effettuando una rapida asciugatura della superficie dopo la pulizia (*drying*).

E' importante quindi porre attenzione alla tecnica di pulizia impiegata che nel nostro caso può essere individuata nelle cosiddette *gaseous techniques*, tecnica che fa uso di particolari sostanze gassose reattive

Nel caso specifico del target di alluminio, questi fenomeni si manifestano in modo abbastanza significativo a causa della natura del suo ossido (molto meno problematico però rispetto per esempio al rame che ha un ossido estremamente poroso e quindi più soggetto a queste problematiche). Per esempio un provino di alluminio puro è soggetto a fenomeni di outgassing 100 volte di meno rispetto ad alluminio della lega usata per linee elettriche aeree in cui sia contenuto acciaio (materiale estremamente ossidabile). Un denso strato sottile di ossido superficiale sull'alluminio con buone proprietà contro il fenomeno di outgassing può aver origine da:

- lavorazione a macchina sotto asciugatura a cloro con processo *free argon/oxygen gas*;
- lavorazione a macchina con anidride di etanolo;
- estrusione sotto asciugatura a cloro con processo *free argon/oxygen gas*.

Di fondamentale importanza è infatti evidenziare che il target di alluminio utilizzato per il processo di deposizione dei film di questa tesi non è di tipo oxygen free in quanto la sua provenienza è di natura commerciale che non richiede elevati standard di purezza. Questo aspetto combinato al fatto che il target è costituito da una lega anticorrosiva e quindi con elementi aggiuntivi di silicio, magnesio e manganese può spiegare il fenomeno della provenienza di eventuali contaminazioni del processo.

Un'altra caratteristica importante dei film di alluminio è che, in presenza di temperature importanti non uniformi, esso può avere deformazioni tali da compromettere l'uniformità di deposizione nel processo di sputtering dato il suo elevato coefficiente di espansione termica. L'aspetto della temperatura è quindi un parametro fondamentale oltre che per il fenomeno di outgassing, anche per la buona riuscita in termini geometrici di deposizione.

I fenomeni di outgassing ed outdiffusion enunciati per i target metallici valgono anche per i substrati di natura ceramica e polimerica come il vetro ma non danno un contributo apprezzabile per l'outgassing se non nei casi in cui siano stati precedentemente trattati con acqua o solventi.

3.5 Influenza della potenza di sputtering DC sulle proprietà di un film di Al depositato su vetro

E' interessante riportare lo studio della conferenza internazionale IEEE del 18 gennaio del 2006 di Zhuhai (si veda bibliografia) riguardo l'influenza della potenza di sputtering in un sistema di deposizione di alluminio a scarica in DC su substrato di vetro a bassa temperatura LTPS (low temperature poly-silicon) attraverso diversi step di potenza. Si è verificato che gli effetti dei cambiamenti si hanno su:

- la qualità della struttura cristallina del film;
- la morfologia della superficie;
- la rugosità;
- lo stress residuo del film.

Influenza sul tasso di deposizione

I risultati mostrano che in una deposizione di alluminio su vetro di 200nm (valore di spessore che si vedrà poi ottenere anche in uno dei film realizzati in questa tesi) si ha un aumento lineare del tasso di deposizione con la potenza di sputter come mostrato in Figura 3.6 dove in ordinata l'unità di misura è in Angstrom/min.

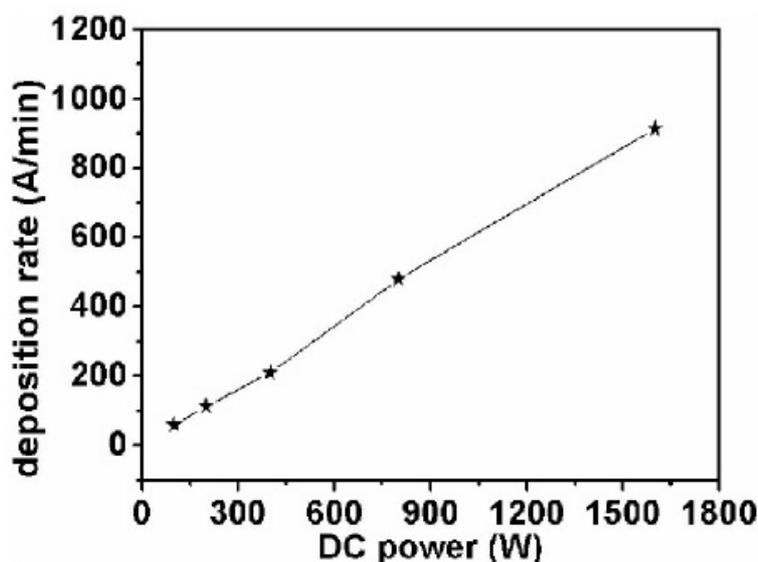


Figura 3.6 - Variazione del rate di deposizione in funzione della potenza DC di sputtering per un film di alluminio di 200 nm su substrato di vetro

Come si vedrà successivamente nella fase sperimentale di realizzazione dei due depositi, prendendo per esempio quella da 11 minuti e 30 secondi, si otterrà uno spessore di 196,5 nm e si otterrebbe un tasso di deposizione teorico (DR) di $196,5 \text{ nm} / 11,5 \text{ min} = 17,1 \text{ nm/min}$ come visto in paragrafo 7.4.5 e sapendo che 1 Angstrom vale 0,1 nm si ha un DR di 171 A/min per una potenza di sputtering dc di 100W; dal grafico si ricaverebbe invece in corrispondenza dell'ascissa 100W un DR circa pari a 130 A/min quindi un po' più basso dovuto molto probabilmente al fatto che in questa tesi si è utilizzato un target di alluminio anticorodal e non puro come quello a cui fa riferimento il grafico.

Influenza sulla rugosità

Per quanto riguarda la rugosità invece, si ha anche per essa un aumento seppur più moderato con la potenza di sputtering con andamento di tipo logaritmico come in Figura 3.7 con la rugosità espressa in RMS (valore efficace) sulle ordinate.

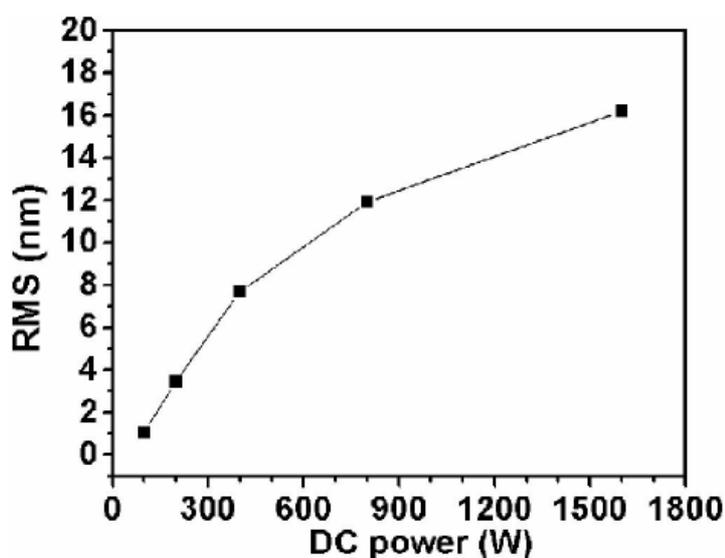


Figura 3.7 - Variazione della rugosità di superficie del film di alluminio di spessore 200 nm su vetro in funzione della potenza DC di sputter

Questo andamento può essere intuitivamente spiegato dal fatto che, aumentando la potenza di sputtering aumenta la velocità di deposizione del materiale e quindi gli atomi di alluminio hanno meno tempo per potersi disporre omogeneamente sulla superficie del vetro per la formazione del film in quanto sono subito sommersi da altri: in questo modo aumenta il disordine superficiale e perciò la rugosità del film.

Influenza sullo stress residuo

Lo stress del film di alluminio dipende dal raggio di curvatura del substrato sopra il quale il film metallico prende forma; è inevitabile infatti che a causa dell'imperfezione del substrato di vetro o per deformazioni successive durante il processo si sviluppi uno stress residuo σ_f che segue la relazione di Stoney cioè:

$$\sigma_f = \frac{1}{6} \cdot \frac{E_s d_s^2}{(1 - \nu_s) d_f} \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R_0} \right)$$

dove:

- σ_f = stress del film,
- E_s = modulo di Young del substrato,
- ν_s = rapporto di Poisson del substrato,
- d_s = spessore del substrato,
- d_f = spessore del film,
- R_0 = raggio di curvatura del substrato prima della deposizione del film,
- R_c = raggio di curvatura del substrato dopo la deposizione.

I risultati ottenuti dall'analisi (qui non riportata) dimostrano che lo stress residuo del film cambia da trazionale a compressivo all'aumentare della potenza di sputtering DC.

3.6 Fenomeno del Size Effect nei film in grandezze di nanoscala

Molto importante è l'influenza delle dimensioni ridotte (effetti di scala) sulla composizione di fase e sulle proprietà microstrutturali dei film metallici. I film metallici sub-micrometrici sono al giorno d'oggi largamente utilizzati in diversi settori industriali, soprattutto in quei campi che utilizzano tecnologie basate sulla miniaturizzazione dei dispositivi e componenti come la microelettronica. In molte sperimentazioni è stato osservato che, quando almeno una delle dimensioni fisiche del film si riduce al di sotto del micrometro, i materiali mostrano delle proprietà diverse ed inusuali rispetto ai corrispondenti massivi (bulk) a causa dell'elevato rapporto superficie/volume e a causa dei vincoli microstrutturali offerti dalle interfacce del materiale sottoposto a sollecitazioni di diversa natura come l'attraversamento del film da una corrente elettrica. L'elevato rapporto superficie/volume amplifica tutti i fenomeni derivanti dalle interazione del materiale con il substrato come per esempio un aumento dello scambio termico o della reattività chimica mentre un esempio di vincolo micro strutturale è dato dall'effetto sul movimento degli elettroni dell'interazione con le superfici.

Inizialmente questi effetti furono considerati come semplici problemi tecnologici ma ora le nuove ed inesplorate proprietà dei materiali in scala nanometrica sono viste come opportunità di nuovissime applicazioni in molti campi come l'elettronica, la sensoristica, la micro e nano robotica, biomedica, farmacia, ottica e nella generazione ed immagazzinamento dell'energia elettrica.

Diventa quindi possibile la manipolazione a livello atomico/molecolare delle deposizioni metalliche su substrati che permettono, su scala nanometrica, il cambiamento delle proprietà fisiche dei metalli stessi.

Come si vedrà nell'analisi sperimentale, la realizzazione di film molto sottili presenta caratteristiche fisiche anormali come la durezza ed adesione dell'alluminio su vetro differente da quella dello stesso materiale ma con spessore differente e valori di resistività diversi dal materiale bulk. L'uso di nuove tecnologie di deposizione come quella dello sputtering permette perciò la produzione di materiali di composizione e struttura sconosciuta alla metallurgia tradizionale. La ricerca e lo sviluppo di queste nuove tipologie di materiali su scala nanometrica è molto recente e tuttora sono stati esplorati solo aspetti di carattere generale come cristallizzazione, tessitura, precipitazione eccetera.

Il *size effect* che influenza la caratterizzazione dei film di alluminio in questa tesi è analizzato riguardo il fatto che, al di sotto di un dato spessore del film (valore che per il rame è noto essere 0,5 μm) si nota un sensibile aumento di resistività rispetto al valore del metallo massivo stesso presente in natura.

Per comprendere meglio questi fenomeni su scala nanometrica del film è necessario conoscere le fasi del suo processo di crescita a livello atomistico/molecolare.

3.6.1 Processo di crescita generale

Durante il processo di crescita di un film sottile, ioni, atomi e molecole impattano su un substrato e perdono la loro componente di velocità perpendicolare ad esso e sono adsorbite fisicamente sul substrato. Tali specie non sono in equilibrio termico con il substrato e si muovono sulla superficie interagendo tra loro e formando *cluster* (nuclei) più grandi termodinamicamente instabili tendenti a desorbire nel tempo.

Se i parametri di deposizione sono tali che un cluster collide con un altro adsorbito prima di essere desorbito esso cresce di dimensione. Dopo aver raggiunto una certa dimensione critica, il cluster diventa termodinamicamente stabile e cioè supera la cosiddetta *soglia di nucleazione*; da questa il processo di formazione di nuclei stabili di dimensione critica prende il nome di nucleazione.

I nuclei poi iniziano a crescere sia in numero che in dimensione finché non si raggiunge una densità di nucleazione di saturazione di dipendenza da molti parametri. I nuclei possono crescere paralleli o ortogonali al substrato e formano le *isole*.

Lo step successivo è la *coalescenza* cioè la fase in cui le isole si uniscono per ridurre l'area superficiale e la tendenza a formare isole più grandi è detta agglomerazione; la coalescenza aumenta aumentando la mobilità superficiale.

3.6.2 L'influenza della struttura colonnare sulla resistività del film (fenomeni di scattering)

La realizzazione di film sottili su grandezze di nanoscala è affetta da fenomeni che influenzano sensibilmente i valori di resistività elettrica dei metalli (rispetto alle loro condizioni massive) che vanno ad essere depositati sul substrato.

Il fenomeno che può spiegare i meccanismi per i quali si determina questa situazione anomala è basato sui processi di *scattering* degli elettroni che vanno a costituire il flusso di corrente elettrica che passa attraverso il film sottile; dicesi scattering ("sparpagliamento") il processo per cui onde o particelle subiscono un cambiamento di traiettoria a causa della collisione con altre particelle o onde. Ciò avviene in maniera disordinata, da distinguere quindi dalla condizione di riflessione che cambia invece la traiettoria (nel nostro caso degli elettroni) in modo regolare.

I meccanismi di scattering, successivamente esposti, permettono di esprimere il valore di resistività di un film sottile come sommatoria di diversi contributi grazie alla regola di Matthiessens cioè:

$$\rho = \rho_b + \rho_{im} + \rho_s + \rho_g$$

dove:

ρ_b = resistività materiale massivo (bulk),

ρ_{im} = resistività dovuta alle impurità,

ρ_s = resistività dovuta alla rugosità superficiale,

ρ_g = resistività dovuta alla dimensione dei grani al contorno.

Dati gli ovvi significati per i primi tre contributi, numerosi esperimenti invece sono stati effettuati per identificare l'influenza di ogni meccanismo di scattering sulla resistività ρ_g dei film (in quanto

elemento che può costituire il contributo più pesante di tutti sul valore totale) e si è dedotto che questi possono essere raggruppati in due macrocategorie che si distinguono in:

- ❖ *scattering superficiali* (surface scattering) che evidenziano l'aumento di resistività al diminuire dello spessore del film;
- ❖ *scattering dei grani al contorno* (grain boundary scattering) che evidenziano l'aumento della resistività al diminuire della dimensione dei grani del film.

E' molto importante quanto difficile quantificare il peso di ognuno dei due contributi sul fenomeno del size effect e una analisi che valuti ciò può essere affrontata dal punto di vista del processo di evoluzione della struttura cristallina del film e della sua morfologia durante la fase di sputtering.

La nascita di questi fenomeni anomali gioca tutto sui principi di spostamento più o meno ostacolati che eseguono gli elettroni all'interno del film. Facendo scorrere una corrente nel film infatti, la distribuzione e la velocità degli elettroni non è uniforme o ben definita soprattutto nelle strutture dell'ordine di grandezza dei nanometri: nascono dunque dei fenomeni fisici per i quali il flusso elettronico è ostacolato e quindi si determina un cambiamento delle proprietà del metallo rispetto agli stessi fenomeni fisici che caratterizzano la sua natura bulk originale.

La crescita dei grani sul substrato avviene secondo il *modello colonnare*, modello che si manifesta in modo prominente dopo circa 100 nm di spessore di crescita del film con geometria schematizzata in Figura 3.8 per il caso specifico di questa tesi.

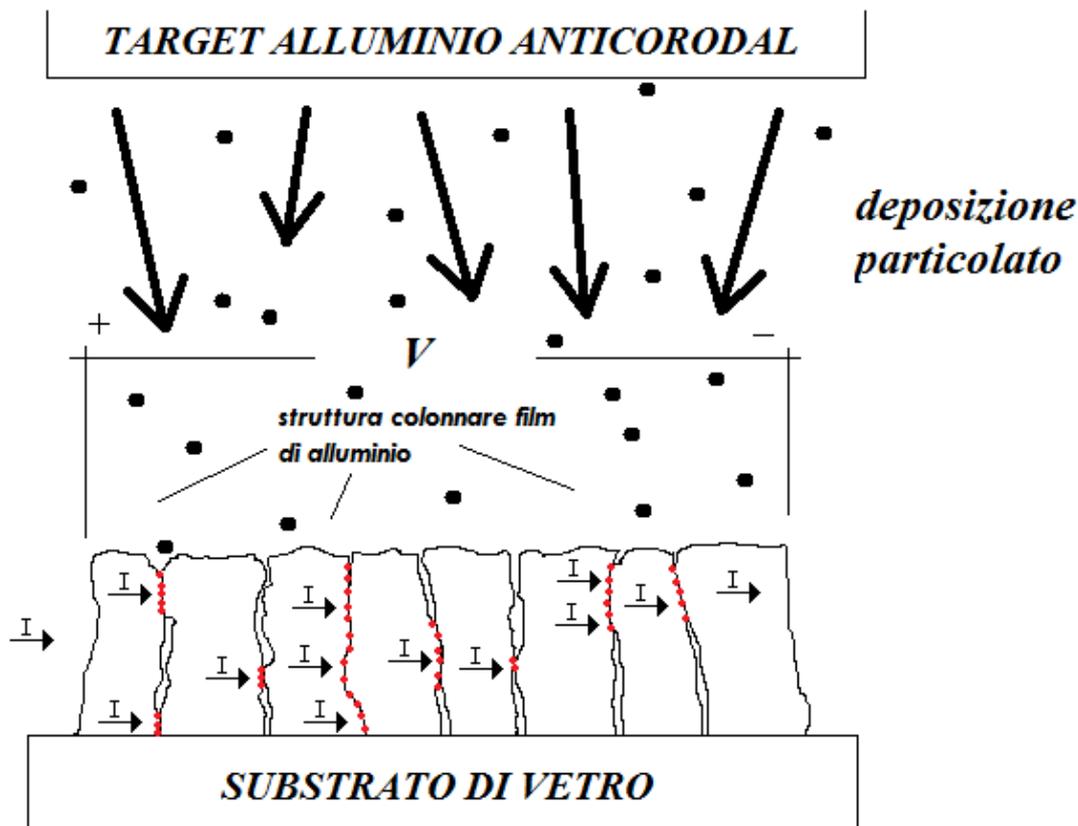


Figura 3.8 - Schematizzazione (capovolta) del processo di crescita dei cluster secondo il modello colonnare per un film di alluminio anticorrosivo su vetro

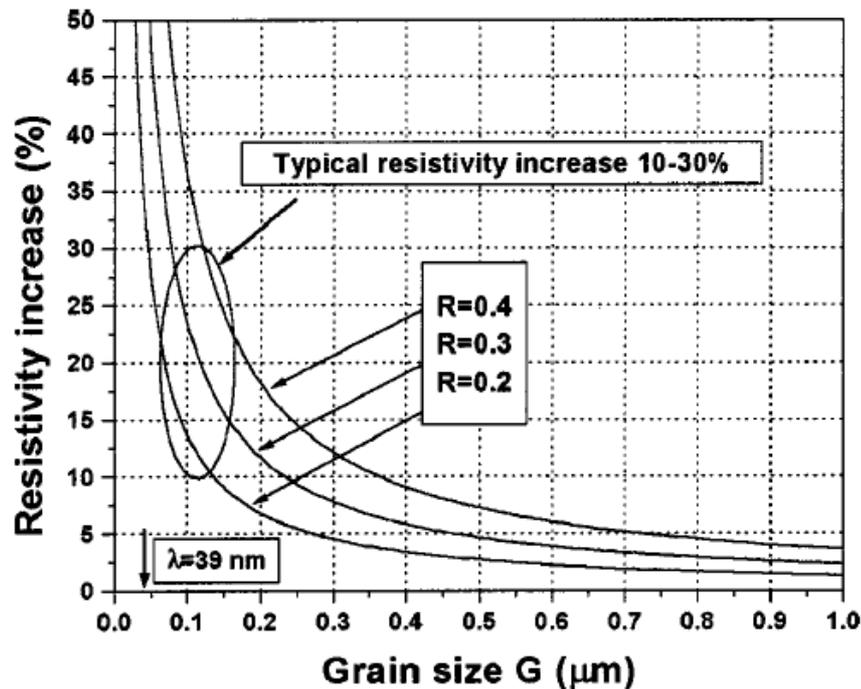


Figura 3.10 - Andamento dell'incremento percentuale della resistività in funzione della dimensione granulare per diversi coefficienti di riflessione (con λ = lunghezza percorso libero elettroni)

In sintesi perciò si può dire che tra i 4 contributi che determinano la resistività del film, quello che pesa di più è il contributo che riguarda lo scattering degli elettroni all'interno della struttura cristallina del film: lo size effect è descritto infatti dal modello di crescita colonnare che determina la nascita dei suddetti fenomeni di riflessioni parziali intrinseche al film e ciò determina un aumento della resistività del metallo nelle grandezze nanoscalari rispetto a quelle massive con cambiamenti anche riguardo struttura, purezza e topografia (cioè non solo variazione delle caratteristiche elettriche ma anche meccaniche).

3.7 I substrati

La deposizione di metalli, quali l'alluminio, è largamente realizzata su substrati di diversa natura a seconda dell'impiego che il film è destinato ad avere. Dunque la scelta del substrato dipende dal materiale da crescere sopra di esso e dalle applicazioni del film.

In genere i substrati più utilizzati sono:

- I Monocristalli costituiti da
 - metalli
 - semiconduttori (tra i quali il più diffuso il silicio)
 - ossidi (di magnesio, di alluminio, di titanio ecc...)

caratterizzati da orientazioni particolari per favorire la deposizione dei cristalliti lungo particolari direzioni che ne esaltino determinate proprietà e che ne determinino una migliore aderenza film-substrato.

- I materiali Amorfi (come il vetro e il quarzo)
- I materiali Policristallini (come l'alluminia e la zirconia ecc..)

Di interesse di questa tesi sono i substrati in vetro che vengono descritti nel successivo paragrafo.

3.7.1 Substrati in vetro

Il vetro può considerarsi come un liquido sottoraffreddato perciò la sua struttura non ha l'ordine dei cristalli ma è *amorfa*. E' inoltre un materiale duro, trasparente, dalla superficie liscia ed inerte dal punto di vista chimico tale che lo rende vastamente impiegato in molti settori; unico svantaggio è la sua fragilità. Le sostanze che, condotte allo stato liquido, possono dare luogo dopo raffreddamento allo stato vetroso sono: silice, anidride borica e anidride fosforica; tali sostanze sono considerate formatrici dello stato vetroso.

La silice, principale componente del vetro, è usata in miscela fino al 70% per abbassarne il punto di fusione ed aumentarne la sua lavorabilità; per permettere questo vengono aggiunte sostanze alcali che provocano un aumento della conducibilità e pertanto per non influenzarne eccessivamente le proprietà elettriche se ne utilizzano al massimo fino allo 0,8%. Infine i composti vetroso sono miscelati con la calce altrimenti sarebbero solubili in acqua.

La conducibilità elettrica dei vetri è prevalentemente di tipo ionico ed è legata alla temperatura con legge esponenziale. In Figura 3.11 viene riportato l'andamento della resistività in funzione della temperatura per alcuni tipi di vetro.

Si nota che essa è fortemente influenzata dalla composizione risultando ridotta soprattutto per la presenza di ioni di sodio e potassio.

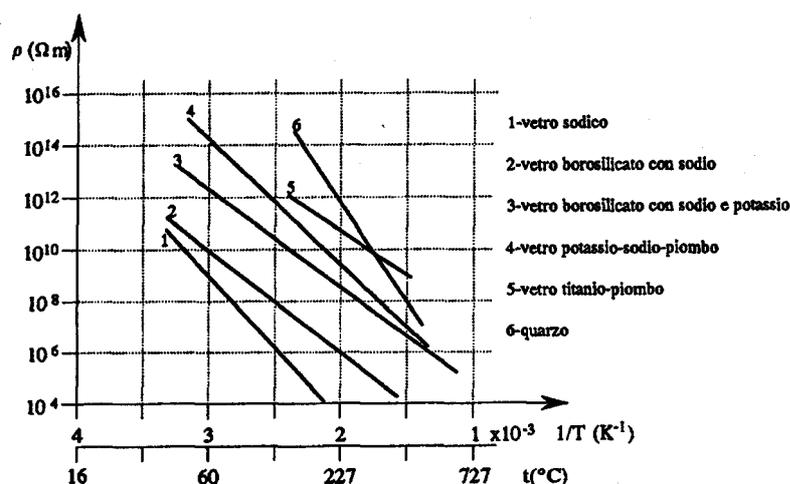


Figura 3.11 - Resistività di alcuni vetri in funzione della temperatura

La resistività superficiale dipende dall'umidità adsorbita sulla superficie che porta in soluzione gli ioni alcalini e facilita il passaggio di correnti di dispersione.

Sui substrati di vetro si realizzano solitamente processi di deposizione di tipo chimico, per ottenere legami molto stabili con lo stesso come le ossidazioni, oppure processi di tipo fisico di interesse di questa tesi come la deposizione da sputtering che si adotta nella maggior parte dei casi per deposizioni di metalli nobili.

Le deposizioni di alluminio anticorrosivo realizzate in questa tesi hanno fatto uso di vetrini rettangolari di provenienza commerciale di impieghi comuni per cui non sono state rese disponibili nello specifico le loro caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche.

Tuttavia è possibile rifarsi a quelle relative ai vetri "standard" di natura siliciosa molto diffusi nell'industria commerciale come quelle descritte in Tabella 3.6.

Densità	$2.2 \div 6.3 \text{ g/cm}^3$
Calore specifico	$795 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$
Coefficiente di dilatazione termica lineare	$30\cdot 10^{-7} \div 90\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
Conduttività termica	$1.3 \text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$
Corrosione acida	$\sim 0.05 \text{ mm/anno}$
Carico di rottura a trazione	400 kg/cm^2
Carico di rottura a flessione	400 kg/cm^2
Carico di rottura a compressione	10000 kg/cm^2
Resistività elettrica	$10^{10} \div 10^{14} \Omega\cdot\text{m}$
Costante dielettrica relativa	8

Tabella 3.6 - Proprietà chimico-fisiche ed elettriche dei comuni vetri siliciosi

Di importanza rilevante in questa tesi è inoltre conoscere la rugosità del vetro utilizzato che si aggira attorno ai 1-2 μm ; questo parametro sarà utile nell'analisi della struttura morfologica e di superficie del paragrafo 6.5 in cui si andrà a verificare l'influenza dell'omogeneità di deposizione dell'alluminio sul substrato, caratteristica che determinerà il comportamento elettrico del film realizzato soprattutto alle geometrie nanoscalari.

Le applicazioni recenti dei rivestimenti metallici su substrati di vetro stanno sviluppando nuove tecnologie finalizzate alla fabbricazione di celle solari "incorporate" nei vetri delle finestre: la deposizione di un film fotosensibile estremamente sottile sul vetro di una comune finestra infatti, non pregiudica la sua trasparenza.

L'impiego dei film metallici su vetro trova un impiego intenso soprattutto nel settore fotovoltaico nel quale però l'uso di substrati in kapton sta via via scalzando l'utilizzo di materiali vetrosi. Il kapton infatti oltre a costituire un elemento di rivestimento per pannelli a basso costo, risulta avere maggiore efficienza di conversione elettrica da parte delle celle solari ed inoltre è 100 volte più sottile e 200 volte più leggero della controparte in vetro.

3.8 Il Nitruro di Alluminio

Durante la fase di sviluppo di questa tesi si è arrivati verso la conclusione del lavoro svolto a disporre di una seconda linea di gas nel sistema magnetron sputtering di laboratorio. E' stata infatti installata una linea di immissione del gas reattivo Azoto permettendo così di poter realizzare, in miscela al gas inerte Argon, deposizioni di film sottili nitrurizzati (da distinguere dal nitrato che è il composto chimico che presenta anche ossigeno).

E' utile perciò, in previsione di uno studio futuro relativo alla realizzazione di film nitrurizzati, capirne le caratteristiche, proprietà ed applicazioni di questi depositi ai quali afferiscono buone condizioni di piezoelettricità.

3.8.1 Caratteristiche Azoto (Nitrogen)

L'azoto è un gas reattivo spesso impiegato grazie alle sue buone caratteristiche dielettriche, la sua inerzia chimica ed il suo basso costo. Essendo questo un gas con basso valore di massa atomica (amu) risulta difficoltoso il processo sputtering di deposizione di film sottili se non viene miscelato ad un altro gas inerte (tipicamente l'argon) il quale permette di ottenere uno sviluppo di plasma sufficiente e con buone caratteristiche affinché esso sviluppi il processo di erosione del target e deposizione del particolato sublimato.

L'Azoto trova impiego per esempio anche nei trasformatori quale intercapedine tra aria ed olio allo scopo di evitare l'ossidazione di quest'ultimo, in cavi in pressione assieme a carta impregnata, in condensatori a basse perdite per misure in alta tensione.

Le sue proprietà isolanti corrispondono circa a quelle dell'aria e dipendono dalla disuniformità del campo (quindi nel nostro caso dal sistema magnetron) dall'ampiezza del gap e dalla forma d'onda di tensione applicata.

3.8.2 Il nitrato di alluminio (AlN)

Caratteristiche generali

- nome: IUPAC
- formula bruta o molecolare: AlN
- massa molecolare: 40,988 grammi/mole
- aspetto: solido cristallino blu chiaro/bianco



Figura 3.12 - Aspetto fisico nitrato di alluminio

Proprietà chimico-fisiche

- densità: 3,26 g/cm³
- temperatura di fusione 2473 °C
- temperatura di ebollizione: 2790 °C

Indicazioni di sicurezza

- temperatura di auto ignizione: non infiammabile
- elemento di rischio chimico: sì 

Il nitrato di alluminio fu sintetizzato per la prima volta nel 1877 ma il suo potenziale impiego nell'optoelettronica come materiale a buona conducibilità (mediatore nella diffusione ottica dei substrati elettronici) e nel campo piezoelettrico come materiale con particolari caratteristiche elettriche, fu compreso solo un secolo dopo nella sperimentazione di nuovi materiali ceramici quali appunto il nitrato di alluminio. Questo materiale rappresenta inoltre un'alternativa non tossica del berillio, elemento molto diffuso in optoelettronica.

L'alluminio di nitrato è un materiale legato prevalentemente con tipologia covalente (legame tra atomi che condividono negli orbitali elettronici comuni) ed ha una struttura cristallina esagonale. Esso dunque è un composto binario formato da alluminio e azoto contenente lo ione nitrato ed è un buon materiale isolante che trova potenziale applicazione nella optoelettronica ultravioletta.

L'alluminio nitrato cristallizza con una struttura spaziale di tipo esagonale dove l'atomo di Al costituisce la struttura esagonale mentre l'atomo di N occupa la metà delle posizioni tetraedriche della struttura.

Il materiale è stabile ad alte temperature se l'atmosfera è inerte; all'aria infatti l'ossidazione superficiale avviene a circa 700 °C ed anche a temperatura ambiente sono state rilevate ossidazioni abbastanza significative. Questo strato di ossido protegge l'interno del film in nitrato di alluminio che si va a realizzare fino a 1370 °C, oltre la quale si assiste ad una ossidazione massiccia.

L'AlN è stabile in atmosfera di idrogeno e diossido di carbonio, si scioglie in acidi minerali sotto l'attacco di granuli superficiali e si idrolizza lentamente in acqua.

La sua principale applicazione trova impiego nel campo della conduttività elettrica in merito alle sue caratteristiche di piezoelettricità qui di seguito definita.

3.8.3 Piezoelettricità dei film di AlN

La piezoelettricità è sinonimo di comprimere, premere e definisce la proprietà di alcuni cristalli di generare una differenza di potenziale quando questi sono soggetti ad una sollecitazione meccanica di compressione, effetto reversibile se si analizza il fenomeno su scala nanometrica.

Il principio per il quale si ha la nascita di questo fenomeno è semplice: quando si applica una pressione o decompressione esterna al cristallo (nel caso di questa tesi di AlN), si verifica il posizionamento sulle facce opposte dello stesso, cariche di segno opposto; ecco che il cristallo così si comporta come un condensatore al quale gli è stata applicata una differenza di potenziale. Se le due facce del cristallo vengono collegate ad un circuito esterno si può rilevare una corrente elettrica uscente detta corrente *piezoelettrica*; al contrario invece, applicando dall'esterno una differenza di potenziale al cristallo esso si espande o si contrae in base alle caratteristiche del materiale in analisi. In Figura 3.13 è schematizzato quanto detto fin ora.

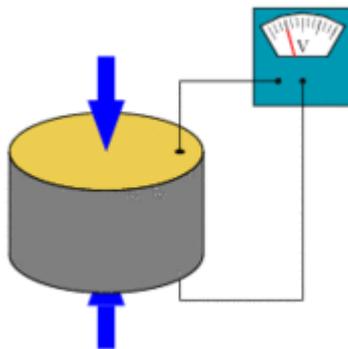


Figura 3.13 - Schematizzazione del principio di generazione di una differenza di potenziale in seguito alla compressione di un disco piezoelettrico

Per ciò che riguarda la struttura cristallina i materiali piezoelettrici hanno varie configurazioni geometriche dal punto di vista dell'energia, cioè della stabilità del sistema ma orientate diversamente.

Ci sono materiali per esempio come il titanio di bario che può subire deformazione meccaniche su qualsiasi di uno dei tre assi caratteristici lungo i quali si sviluppa la sua struttura cristallina ed ottenere variazione di potenziale, cosa che non accade per il nitrato di alluminio che può subire solo due azioni di compressione e decompressione lungo un solo asse.

Per ciò che riguarda la piezoelettricità di film in nitrato di alluminio realizzati con processo di sputtering dc, studi sperimentali rivelano che è il semiconduttore contenente una significativa parte di alluminio con energy gap (bande di energia caratteristiche dei solidi attraverso le quali possono fluire gli elettroni e quindi determinare la conducibilità più o meno buona di un materiale) più alto tra tutti i semiconduttori, caratteristica che lo afferrisce a queste tipologie di film sottili elevate potenzialità future in termini di impieghi ed applicazioni.

3.8.4 Applicazioni industriali

La caratteristica dell' AIN di generare una differenza di potenziale in seguito ad una sollecitazione meccanica trova diverse applicazioni anche nella vita quotidiana domestica: i normali *accendigas* da cucina infatti sono costituiti da una piastrina piezoelettrica che, sottoposto all'azione premente di un altro materiale su di esso fa scoccare una scintilla senza bisogno di pile di alimentazione, principio usato anche per i classici *accendini*.

I materiali piezoelettrici vengono inoltre impiegati nella costruzione di elementi elastici, organi fondamentali di alcuni strumenti atti alla misurazione delle vibrazioni meccaniche detti *strumenti sismici*. Accade che le vibrazioni meccaniche producono uno spostamento, velocità ed accelerazione di un altro dispositivo massivo detto massa sismica che è rigidamente collegata all'elemento elastico come nell'accelerometro al quarzo piezoelettrico: un trasduttore dà come grandezza in uscita una tensione elettrica proporzionale alla deformazione subita dall'elemento elastico, a sua volta proporzionale all'accelerazione subita dalla massa sismica.

Altre applicazioni dei materiali piezoelettrici trovano largo impiego in ambito musicale, telefonico, radio, medico e tutti quei settori che necessitano di una correlazione tra grandezza elettrica e meccanica.

3.8.5 Fenomeno dell'avvelenamento del target negli sputtering reattivi DC

Un tipico problema nell'impiego di una miscela reattiva è *l'avvelenamento del target* (*poisoning of the sputtering target*) che causa la formazione di strati composti derivati da reazioni chimiche sulla superficie del target stesso. L'avvelenamento del materiale sorgente causa:

- una riduzione percentuale significativa del materiale depositato sul substrato (sputtering rate)
- una riduzione dell'efficienza di sputtering (yield)

Questo inconveniente può essere ridotto attraverso l'uso di sistemi con un sputtering rate più elevato (per esempio con il sistema magnetron) e di appropriati gas reattivi che permettano reazioni chimiche sufficienti da ottenere la composizione del film desiderato ma che non siano eccessive da contaminare la superficie del target.

La composizione del gas reattivo e del suo flusso in camera di reazione possono essere stabiliti attraverso il monitoraggio della densità del gas stesso (partial pressure) in funzione del suo flusso o della sua impedenza di scarica nel plasma. La Figura 3.14 successiva mostra un tipico andamento della densità del gas reattivo azoto in funzione del suo flusso in camera di reazione in un processo di deposizione sputtering.

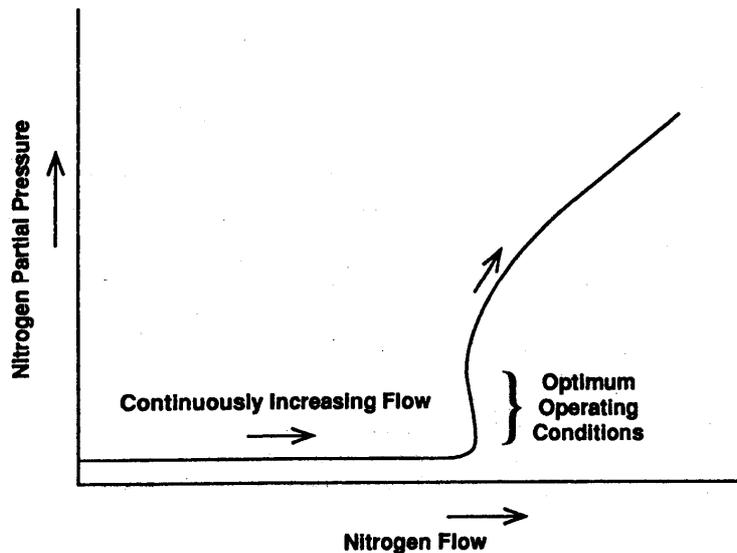


Figura 3.14 - Andamento caratteristico della densità dell'azoto in funzione del suo afflusso in camera di deposizione in un processo di sputtering reattivo

Come mostra la figura precedente la condizione di lavoro ottima è quella che fornisce il massimo flusso di gas alla minor densità possibile e cioè dove l'andamento inizia a curvarsi; andando su in densità infatti il rendimento di deposizione diminuisce (sputtering rate) ed il film inizia a cambiare colore come anche il target sul quale si verifica una vera e propria contaminazione superficiale in seguito a reazioni chimiche indesiderate. Quando ciò accade si effettua la "sputtering cleaned" del target cioè la sua pulitura e il rendimento di deposizione torna a valori desiderati.

La composizione del gas deve essere determinata per ogni tipo di deposizione: una tipica miscela di un processo reattivo per la realizzazione di film da sputtering contiene il 20% di azoto e l' 80% di argon con pressioni dell'azoto inferiori dei mTorr per l'ottenimento di layers che vanno dal nm fino al μm .

Fin dal momento in cui il gas reattivo viene pompato in camera di vuoto è necessario mantenere le stesse condizioni di lavoro come il fattore di carico (della scarica), il rendimento di deposizione, la posizione e la geometria del substrato e l'area di camera di processo altrimenti bisogna cambiare i parametri d'afflusso del gas reattivo. La densità (partial pressure) del gas nel plasma può essere monitorata attraverso le emissioni ottiche in uno spettroscopio.

In alcune configurazioni di deposizioni reattive il gas inerte è iniettato attorno al target ed il gas reattivo vicino alla superficie del substrato: questa sorta di copertura inerte della superficie del target "*gas blanket*" è necessaria per la riduzione dell'avvelenamento del target stesso.

Nelle deposizioni reattive il particolato da depositare deve reagire rapidamente nella camera di vuoto oppure viene seppellito dal susseguente materiale che raggiunge il substrato; per questo motivo il rendimento di reazione è un parametro fondamentale che dipende dalla reattività del gas introdotto, il suo afflusso e la temperatura della superficie di deposito.

L' "attivazione" del gas che realizza il film può avvenire attraverso un numero di processi che sono:

- dissociazione molecolare dalla composizione originaria ad una più reattiva;
- produzione di nuove molecole chimicamente più reattive di quelle di partenza e che possono essere assorbite più facilmente dalla superficie del film;
- produzione di ioni per un maggior rilascio di energia;
- fornitura di energia aggiuntiva agli atomi e molecole creando nuovi stati eccitativi attraverso il riscaldamento delle superfici interne della camera (appunto per un maggior rilascio di energia termica);
- innalzamento della temperatura del gas;
- generazione di onde fotoniche a corta lunghezza (UV) che stimola chimicamente le reazioni;
- accelerazione di ioni dal plasma alla superficie favorire le reazioni chimiche (bombardamento).

In diversi sistemi sputtering le condizioni del plasma variano largamente a seconda delle caratteristiche della camera di deposizione. Questo è vero soprattutto nella configurazione magnetron dove il plasma è confinato vicino al target e perciò è necessario approvvigionare di questo gas reattivo in altro modo anche la regione limitrofa la superficie del substrato altrimenti non si avrebbe la reazione chimica voluta per la deposizione del film: questo può avvenire attraverso l'uso di una *configurazione magnetron sbilanciata* oppure applicando come alimentazione agli elettrodi una radio frequenza o ancora premunendosi di una zona a plasma separato.

L'iniezione di gas reattivo è importante per assicurare l'attivazione uniforme del gas su tutta la superficie del substrato; difficoltà si può trovare nei casi in cui si voglia coprire aree estese come pannelli di vetro per architetture fotovoltaiche dove il catodo per lo sputter è costretto a coprire fino a 12 piedi in lunghezza.

4. CARATTERIZZAZIONE FILM SOTTILI

4.1 Il Profilometro

E' lo strumento necessario per la misura di spessore (profilo) dei campioni e per la determinazione della rugosità delle superfici.

In commercio esistono di due tipi diversi tra loro dal punto di vista costruttivo e dal principio fisico su cui si basa la rilevazione di misura e sono:

- il Profilometro meccanico
- il Profilometro ottico

- Profilometro *meccanico*

Le caratteristiche di questo tipo di strumento basano il suo principio di funzionamento sullo scorrimento di una punta in diamante, detta stilo, che esercitando una piccolissima forza verticale sulla superficie del campione (nel caso di misura di questa tesi pari a 46,8 milligrammi) effettua la lettura del profilo da analizzare come schematizzato in Figura 5.1.

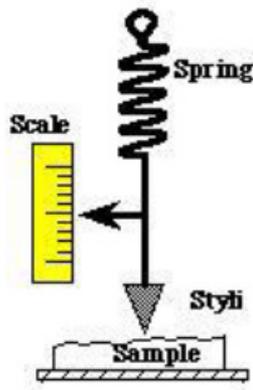


Figura 4.1 - Schematizzazione principio di funzionamento profilometro meccanico

La scansione del profilo, effettuata mediante lo scorrimento della piattaforma porta provini sottostante il campione (e perciò la punta dello stilo resta sempre ferma), è eseguita attraverso la conversione di un segnale analogico in digitale: gli spostamenti verticali dello stilo infatti generano un segnale elettromagnetico analogico grazie allo spostamento reciproco di due elettromagneti contrapposti che, al variare della loro lontananza, determinano un valore di campo più o meno intenso trasferendolo ad un convertitore digitale che poi lo passa al pc il quale esegue la messa in grafico dei dati.

La punta dello stilo che tocca la superficie del campione può avere angoli di conicità diversi a seconda delle proprietà fisiche del materiale sul quale deve esser eseguita la lettura e questi possono variare tra 45° e 60° determinati da angoli di curvatura che variano rispettivamente da 0,2 a 2,5 μm come mostrato in Figura 4.2.

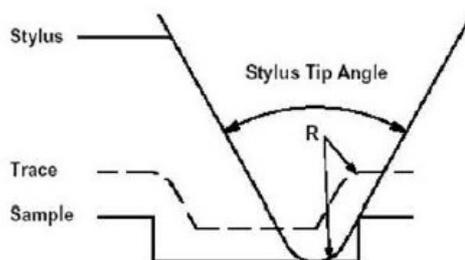


Figura 4.2 - rappresentazione schematica angoli di conicità della punta dello stilo

Dato che il materiale che costituisce la punta dello stilo è il diamante, materiale più duro esistente in natura appunto per non determinarne una usura, può essere che nella fase di scansione si presentino graffi dovuti proprio allo scorrimento dello stilo soprattutto quando si ha a che fare con campioni di bassa durezza; la forza esercitata dallo stilo infatti è necessaria per eseguire la lettura del profilo e non può essere eccessivamente diminuita se si è in presenza di profili molto irregolari, pena la perdita del contatto e l'arresto immediato della lettura.

Questo rappresenta un problema ed è possibile ovviarlo ricorrendo ai profilometri ottici.

- Profilometro *ottico*

Il profilometro ottico (come si intuisce dalla parola stessa) non richiede un contatto fisico tra stilo e campione in quanto utilizza un fascio di luce per l'esecuzione della scansione.

Il fascio luminoso utilizzato è scomposto in due parti: uno è indirizzato verso il campione e riflesso dalla sua superficie mentre l'altro colpisce una superficie di riferimento necessaria per quantificare la misura; i due fasci vengono poi ricombinati ed inviati ad una telecamera digitale che ricostruisce la superficie analizzata.

Come fatto nel caso del profilometro meccanico, per ottenere la misura di spessore di un film sottile è sufficiente eseguire la scansione nel tratto di passaggio da substrato a deposito in modo da aver entrambi i valori di riferimento che andranno ad essere sottratti (in valore assoluto) fornendo la misura di spessore.

In relazione al profilometro meccanico (di interesse di questa tesi) la superficie scansionabile dallo strumento è la superficie reale. Sono da distinguere infatti diverse definizioni di superfici cioè:

- a) Superficie geometrica: è la superficie ideale la cui forma è definita dal disegno del corpo o da ogni altro documento tecnico;
- b) Superficie di riferimento: è la superficie rispetto alla quale vengono determinati i parametri di rugosità;
- c) Superficie reale: è la superficie che delimita il corpo considerato e lo separa dall'ambiente circostante ed è quella sulla quale poggia lo stilo del profilometro meccanico.

Ogni superficie realizzata attraverso deposizione o attraverso lavorazioni è caratterizzata da una rugosità superficiale che è in sostanza l'irregolarità di una superficie rispetto a quella teorica.

La rugosità è definita immaginando di sezionare la superficie di misura attraverso un piano ortogonale, detto piano di rilievo come mostrato in Figura 4.3.

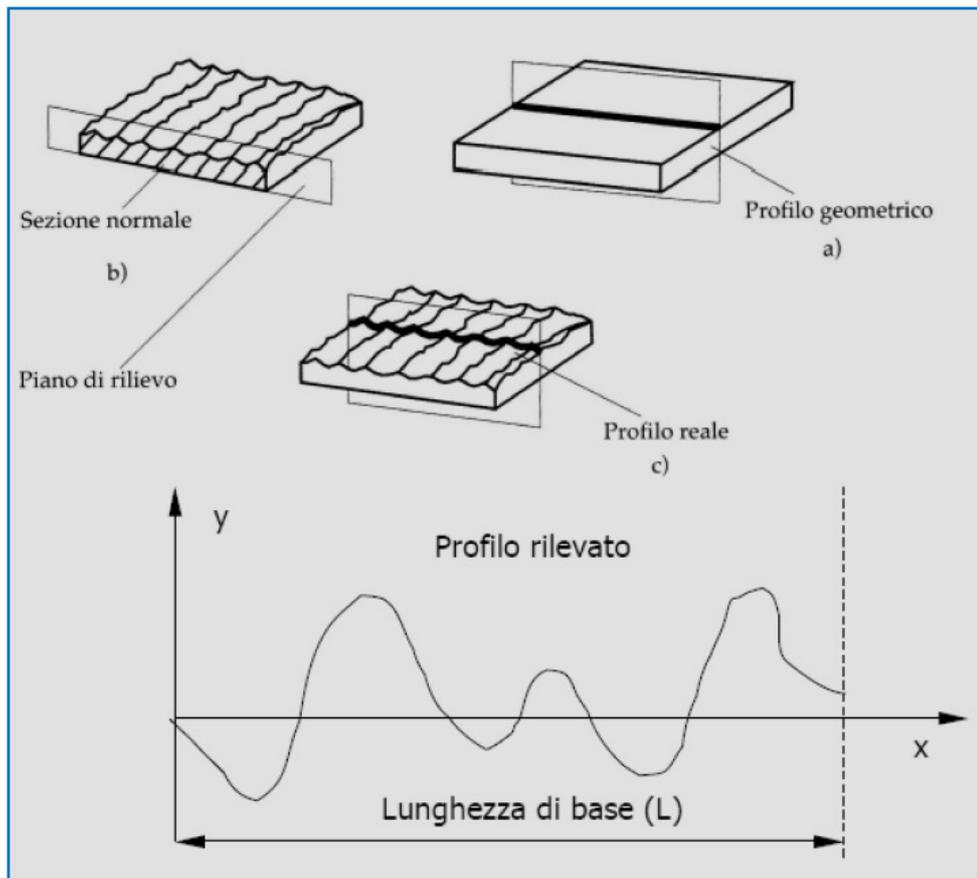


Figura 4.3 - Rappresentazione grafica della definizione di rugosità

Caratteristiche di entrambi gli strumenti è la possibilità di eseguire misure di rugosità di superficie e più precisamente:

- La rugosità media $Ra = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L |z| dx$

- La rugosità quadratica media $Rq = \sqrt{\frac{1}{L} \cdot \int_0^L z^2 dx}$

dove

L = lunghezza della scansione

z = altezza misurata lungo la lunghezza di scansione rispetto ad una di riferimento

Questi due parametri forniscono una stima del valore di rugosità a seconda del tipo di profilo campione soggetto a misurazione. La Ra è il valore medio aritmetico degli scostamenti (presi in valore assoluto) del profilo reale della superficie rispetto alla linea media. Si può essere in presenza però, di superfici con lo stesso valore di rugosità media per profili differenti e tali quindi che il parametro di rugosità media Ra non sia sufficiente a descrivere andamenti fortemente irregolari; per questo motivo entra in gioco la rugosità media quadratica Rq che è fornita attraverso un calcolo che tiene conto delle brusche variazioni dell'andamento.

4.1.1 Problematiche afferenti la misura con profilometro

- a. In presenza di rugosità troppo elevata la scansione della superficie del campione molte volte risulta non in grado di determinare l'effettivo spessore del deposito: le innumerevoli sommatorie tra le differenze dei valori medi delle altezze (Δz) tra deposito e substrato costituenti l'irregolarità del film rappresentano infatti una complessità di calcolo troppo elevata per una determinazione semplificata dello spessore.
- b. Se la superficie costituente la base su cui si realizza il deposito (cioè il substrato) è di natura molto corrugata, si può incorrere ad una misura del film affetta da errore in quanto l'andamento irregolare del substrato falsifica il profilo del deposito rilevato dallo strumento (non risulta essere il caso di questa tesi in quanto i substrati di vetro sui quali viene depositato l'alluminio hanno una superficie uniforme apprezzabile).
- c. Il profilometro è uno strumento estremamente sensibile alle vibrazioni e pertanto richiede delle condizioni di misura molto rigide: è necessario infatti durante la fase di scansione non toccare il tavolo di lavoro o muoversi onde evitare il rischio di influenzare la misura. In merito a questa problematica ho potuto verificare in prima persona la sensibilità dello strumento di laboratorio: durante una fase di scansione del provino infatti, urtando sbadatamente il tavolo di lavoro, il tracciato dello stilo sul monitor del pc in corrispondenza di quell'istante ha avuto una notevole oscillazione sporcando sensibilmente il grafico in quella regione, obbligandomi ad eliminare la misura ed effettuarla nuovamente.
- d. la misura di profilo caratterizzata da questo strumento è quasi sempre affetta da errore sistematico di pendenza nella misura. Si rende necessario perciò effettuare una modifica del grafico in modo da portare allo stesso livello zone dell'andamento rilevato che si è certi siano orizzontali affinché si riesca ad individuare meglio un piano di riferimento e determinare così il gradino di passaggio tra substrato e deposito: si esegue il cosiddetto *leveling* del grafico. Il leveling è una operazione molto importante nella fase di determinazione di spessore di un profilo e si ricorre ad esso quando il grafico, frutto della scansione, non permette di individuare un piano di riferimento rispetto al quale si sviluppa il deposito. Questa operazione è da eseguire in modo molto cautelativo in quanto, essendo una operazione manuale, se si esagera può falsare la misura. In riferimento alla Figura 4.4 esistono 3 zone (A, B, C) sulle quali è possibile effettuare il leveling.

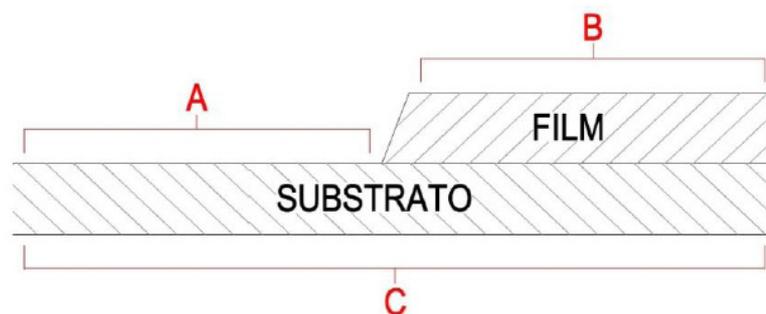


Figura 4.4 - Schematizzazione sezione substrato-film che individua le tre possibili zone di leveling

- Zona A : il leveling viene eseguito qui nei casi in cui è noto con certezza che il substrato non interessato dal deposito è pianeggiante. Questo è il caso di tesi in quanto il costruttore dei provini di vetro usati, di natura commerciale, garantisce la forma piana delle basi superiore ed inferiore.

- Zona B : Qui si può agire con il leveling solo nei casi in cui si è sicuri che il deposito realizzato ha un andamento piano uniforme (nel nostro caso, non conoscendo le modalità con cui l'alluminio si deposita sul vetro non è possibile esprimere nessun giudizio sulla geometria del film).

- Zona C : qui si può eseguire il leveling se l'intera superficie sottostante del substrato non abbia subito deformazioni durante la deposizione (ciò dipende molto anche dalla temperatura del processo di sputtering).

La software station costituita da profilometro + pc consente di eseguire l'operazione di leveling secondo diverse modalità che sono descritte come segue.

- *Least Square Line Method (LSLI)*. Il software minimizza la somma dei quadrati delle deviazioni dei vari punti del profilo con una linea retta virtuale trovata appositamente che viene successivamente sottratta dall'intero profilo rilevato mostrando così un andamento complessivo livellato. Questo metodo è utilizzato per l'intero profilo misurato e non si adotta nel caso in cui vi siano zone univocamente piane.
- *Minimum Zone Line Method (MZLI)*. Il software inserisce virtualmente due linee orizzontali parallele che attraversano tutto il profilo e viene cercata la minima pendenza che minimizza la distanza tra queste rette. Questa tecnica (poco precisa) è adoperata quando è nota una zona di minimo uniforme lungo tutto il profilo per la definizione dell'altezza dello scalino.
- *Two Zone Method*. E' la tecnica di leveling più semplice e quindi più utilizzata. Il software introduce una linea retta virtuale che passa attraverso le intersezioni di due regioni specifiche, scelte dall'utente, con il profilo rilevato (è possibile variare l'ampiezza di queste regioni in modo da ridurre il cosiddetto "rumore di fondo" dovuto alla rugosità del campione); viene poi eseguita la media dei valori compresi in queste due regioni e il risultato ottenuto va a rappresentare il valore di riferimento. Questo metodo è impiegato quando si analizzano superfici con morfologia non eccessivamente irregolare e quando sia nota la zona di substrato scoperta dal deposito, che andrà a costituire il piano di riferimento per la misura di spessore.
- *Polynomial Fit Method*. E' una tecnica simile a quella LSLI soltanto che, al posto di una linea retta, il software introduce una curva che rappresenta un polinomio di grado i -esimo che l'utente decide di scegliere. Dato che lo scopo di questa metodologia è quella di correggere la curvatura complessiva del profilo, questa è utilizzata soprattutto nei casi in cui il substrato abbia subito deformazioni durante la fase di deposizione.

Di seguito in Figura 4.5 viene riportato un esempio delle tecniche di leveling di un profilo rilevato nella deposizione di un metallo su substrato di vetro.

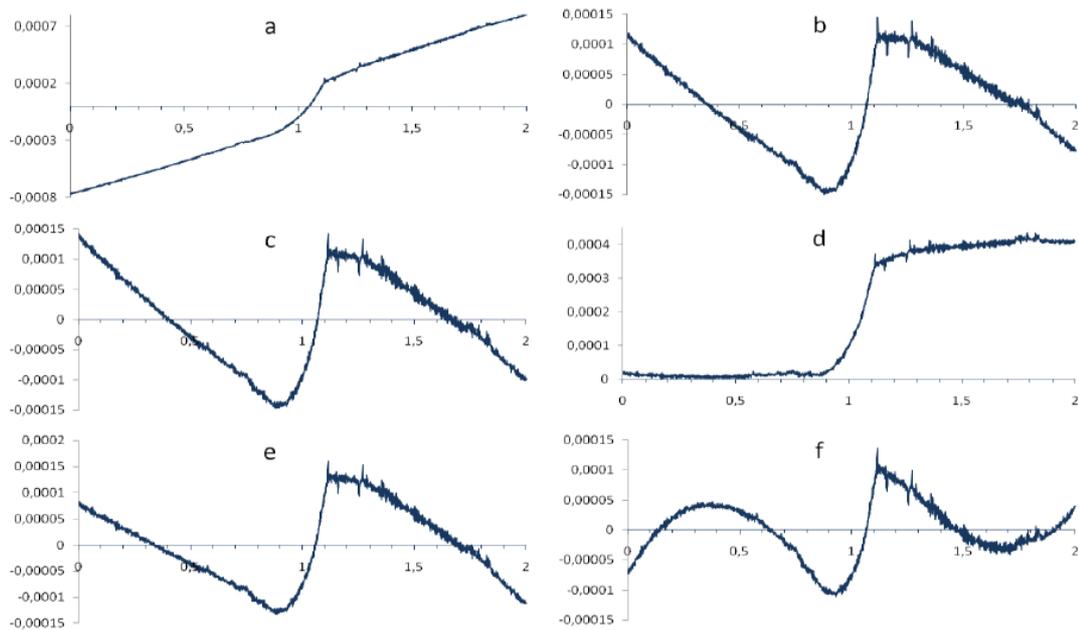


Figura 4.5 - Esempio di rilevazione profilo e del suo leveling: (a) profilo rilevato direttamente da scansione, (b) profilo ottenuto con leveling LSLI, (c) profilo ottenuto con leveling MZLI, (d) profilo con leveling Two Zone, (e) profilo con leveling polinomiale di secondo grado, (f) profilo con leveling polinomiale di terzo grado. Unico metodo accettabile in questo caso è il Two Zone

4.2 Misura di resistenza elettrica a 4 morsetti e relativo calcolo delle resistività film sottili

La misura di resistenza del film sottile è necessaria per determinare le caratteristiche elettriche del deposito una volta note le sue dimensioni geometriche.

Per fase di misurazione della resistenza elettrica del deposito di alluminio su vetro, descritta nel paragrafo (6.1.2), si utilizza il metodo a 4 morsetti di cui :

- 2 morsetti per il circuito amperometrico,
- 2 morsetti per quello voltmetrico.

Questa tecnica permette di eseguire una misura di corrente indipendente dalla misura di tensione (eseguita con l'apposita sonda) e ciò consente di svincolarsi dal problema che le resistenze di contatto (più precisamente di costrizione) potrebbero costituire e falsare la misura stessa. In difesa di quanto appena affermato vi sono le giustificazioni del paragrafo (6.1.2).

Dunque nel caso sperimentale trattato in questa tesi, operando in corrente continua, il valore di resistenza è fornito dalla legge di Ohm:

$$R = \frac{V}{I}$$

Con ovvio significato dei simboli.

4.2.1 Modello di calcolo teorico della resistività

Una volta eseguita la misura di resistenza, note le dimensioni geometriche del deposito (nel caso specifico di questa tesi di alluminio anticorodal), si utilizza la sovente formula utilizzata in elettrotecnica per il calcolo della resistività la si estrae dalla formula cioè:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

dove:

R = resistenza elettrica film

ρ = resistività elettrica

l = lunghezza deposito considerato

S = sezione deposito = larghezza x spessore

E quindi la si ricava ottenendo:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l}$$

N.B. La formula di resistività della teoria classica dell'elettrotecnica risulta valida **SOLO** quando si tratta con materiali bulk di natura massiva che abbiano dimensioni geometriche superiori ai μm o nm in quanto in queste condizioni di scala ridottissime entrano in gioco fenomeni del size effect in seguito al modello di crescita colonnare del deposito come visto nel paragrafo 3.6.

Si noterà successivamente nelle fasi di calcolo infatti, che i risultati ottenuti con il modello teorico si discostano notevolmente da quello sperimentale (ovviamente più attendibile) a causa dei fenomeni di nanoscale alle quali viene effettuata l'analisi.

5. REALIZZAZIONE SPERIMENTALE FILM SOTTILI

5.1 Premessa

La fase sperimentale di questa tesi ha affrontato il lavoro di realizzazione dei film sottili di alluminio su vetro e loro analisi presso la struttura del laboratorio di Compatibilità Elettromagnetica Industriale del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova e nell'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici (ICIS) dell'area del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) di Padova. La realizzazione dei film è stata eseguita con il sistema magnetron sputtering di laboratorio di dipartimento mentre la misura del loro spessore attraverso il profilometro dell'ICIS.

La fase di caratterizzazione del film dal punto di vista elettrico e morfologico è stata svolta attraverso misure di resistenza effettuate in laboratorio sui diversi provini realizzati.

Sono stati realizzati due film di alluminio su vetro:

- *il primo film* è stato realizzato con uno sputtering di durata di *11 minuti e 30 secondi*;
- *il secondo film* invece con durata di sputtering di *1 ora e 5 minuti*.

5.2 Il sistema magnetron sputtering di laboratorio

Il sistema magnetron sputtering è costituito da diverse parti che possono essere descritte come in seguito.

- La camera di deposizione

Camera di metallica con disponibilità di diversi fori accessibili per inserimenti futuri di ulteriori strumentazioni, costituisce l' "involucro" dell'intero sistema realizzato in acciaio inossidabile con una geometria a forma di parallelepipedo di dimensioni 457mm x 457mm x 612mm ed avente una porta laterale per consentire l'inserimento del substrato sul quale effettuare il deposito del film; questa porta di geometria rettangolare di dimensioni 527mm x 680mm presenta un oblò centrale che permette all'operatore di vedere all'interno della camera durante la fase del processo di deposizione (nell'esecuzione dei film infatti da questa finestra è stato possibile vedere ad occhio nudo il caratteristico colore chiaro della scarica a bagliore) e non necessita di un sistema di chiusura in quanto viene ottenuta in automatico dall'ermeticità creata in fase di aspirazione dell'aria dalla pompa di vuoto rotativa.

Nel fondo della camera sono disposti i due catodi sostenuti da flangia; al di sopra di essi giacciono due dischi di diametro 440mm dove, quello inferiore prende il nome di *shutter*. Questo è di fondamentale importanza in quanto permette di coprire uno od entrambi gli elettrodi (attraverso la rotazione del piatto sul quale sono praticati due fori di diametro di 155mm) a seconda dell'operazione che deve essere eseguita: con la copertura di entrambi i catodi si esegue l'operazione di presputtering (pulizia target) spiegata in seguito, mentre con la copertura di un solo catodo (o nessuno a seconda dell'estensione del substrato) si realizza la deposizione semplice di film come nel caso di questa tesi oppure ancora con la copertura alternata dei due catodi si possono realizzare film multistrato. In Figura 5.1 si può vedere lo schema dello shutter descritto dove si notano i due fori di "passaggio" dei catodi.

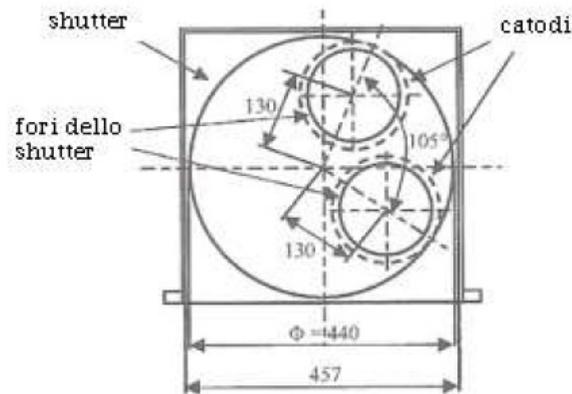


Figura 5.1 - Schematizzazione geometrica dello shutter del fondo camera

Sopra lo shutter è posizionato un secondo disco che ha la funzione di sostenere il substrato ed ha la possibilità di essere regolato manualmente in altezza attraverso un'asta metallica sulla cui estremità (esterna alla camera) vi è una manopola di regolazione: la corsa massima permette di distanziare i catodi dal substrato di 150 mm in altezza.

Visto che la fase di deposizione del particolato metallico interesserebbe tutti questi componenti interni alla camera in quanto a diretto contatto con il plasma, ognuno di essi è protetto da pannelli in acciaio inossidabile che vengono periodicamente rimossi per essere puliti in base alla frequenza di utilizzo del sistema di sputtering.

- I catodi e il sistema a magneti permanenti

Sul fondo della camera, sotto lo shutter come già detto, sono posizionati i due catodi che vengono "esposti" verso il substrato in base alla rotazione dello shutter stesso. Essi hanno forma circolare piana ed i loro centri sono situati a 130mm dall'intersezione degli assi della camera e dislocati di 105° l'uno dall'altro come mostrato in Figura 5.2.

Si hanno quattro configurazioni di posizionamento dello shutter rispetto ai catodi e ciò viene regolato da una manopola esterna alla camera di sputtering.

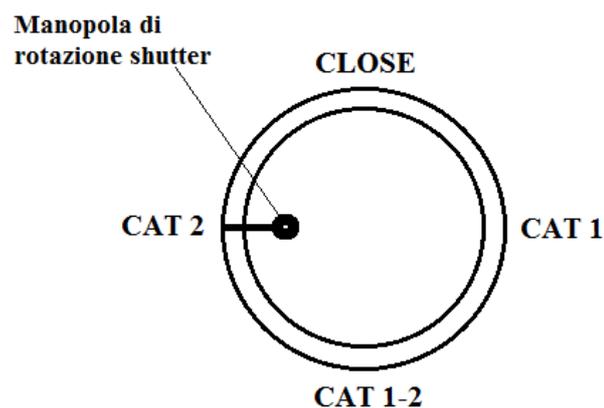


Figura 5.2 - Vista laterale esterna camera di sputtering del disco con manopola di regolazione rotativa dello shutter

Ognuno di essi permette di ospitare un target circolare di diametro 6 pollici (15cm) e provvisti di magneti permanenti sottostanti che sono immersi nel liquido di raffreddamento (acqua).

N.B. La configurazione magnetron utilizzata da questo sistema è quella *sbilanciata di tipo 2*.

Modello	ANGSTROM SCIENCE ONYX-6
Potenza massima di sputtering in DC	3 kW
Potenza massima di sputtering in RF	1 kW
Forma del target	Circolare/planare
Diametro del target	6"/152.4 mm
Raffreddamento	Indiretto
Magneti	Permanenti in NdFeB
Peso	9.970 Kg
Diametro esterno	180.975 mm

Tabella 5.1 - Dati di targa catodi del sistema di sputtering

Di seguito in Figura 5.3 si propone la sezione longitudinale della camera di sputtering dove al suo interno è possibile riscontrare gli elementi caratteristici fin ora descritti.



Figura 5.3 - Vista della sezione longitudinale camera di deposizione

Dalla figura precedente si nota molto chiaramente il disco inferiore che costituisce lo shutter sul quale sono praticati i due fori per il passaggio dei catodi sottostanti ed il piatto superiore costituente il porta substrato (da notare le due linguette posizionate sul disco dalla parte del lettore che sono gli effettivi sostegni del substrato), piatto che a sua volta è sostenuto dall'asta meccanica regolabile in altezza.

- Il sistema di pompaggio

Come già introdotto la realizzazione del vuoto avviene attraverso l'utilizzo di due pompe che entrano in funzione in successione a seconda dei diversi gradi di vuoto che si devono ottenere. In una prima fase viene messa in funzione la pompa volumetrica rotativa in grado di raggiungere vuoti dell'ordine di 10^{-3} mbar; i suoi dati di targa sono:

Modello	LEYBOLD TRIVAC D 16 B
Velocità di pompaggio	16.5 m ³ /h
Potenza del motore	750 W
Velocità nominale	1500 giri/min

Tabella 5.2 - Dati di targa pompa volumetrica rotativa

Nella seconda fase viene messa in funzione la pompa turbo molecolare per il raggiungimento di vuoti più spinti (10^{-7} mbar) con i seguenti dati tecnici:

Modello	PFEIFFER TMU 261 P
Flangia di ingresso	DN 100 CF-F
Flangia di uscita	DN 25 ISO-KF / G 1/4"
Velocità di pompaggio per Ar	200 l/s
Velocità di pompaggio minima della pompa di supporto	10 m ³ /h
Velocità di rotazione	60000 giri/min – 1000 Hz
Raffreddamento	Acqua, aria

Tabella 5.3 - Dati di targa pompa turbomolecolare

- L'alimentazione

Per la generazione del plasma necessario per il processo di sputtering si richiede una scarica (DC per il lavoro di questa tesi) e si utilizza il modello di alimentatore TruPlasma DC 3002 con le seguenti caratteristiche:

Tensione di ingresso	3x400 V AC \pm 10%
Corrente di ingresso	5 A
Frequenza	50 \div 60 Hz
Potenza massima in uscita	2 kW
Raffreddamento	Aria

Tabella 5.4 - Dati tecnici alimentatore di scarica DC

Questo modello permette l'operatore di effettuare simultaneamente la regolazione della potenza, tensione e corrente impostando i valori limite entro i quali eseguire il processo di deposizione.

- Il sistema di raffreddamento

Durante il processo di deposizione i magneti permanenti e la struttura interna della pompa turbo molecolare si surriscaldano notevolmente perciò è necessario raffreddarli; si utilizza un sistema Euro Cold ACW-LP, 12 a circuito chiuso a riciclo di acqua refrigerata con potenza 1500W e portata variabile dagli 8 ai 30 litri/min.

- Il sistema di sicurezza con interblocchi

L'intero macchinario di sputtering è controllato da un sistema di interblocchi che permettono il passaggio a step di funzionamento successivi solo se si sono verificate determinate condizioni; ciò perché l'operatore può introdurre errate manovre che comporterebbero l'inevitabile danneggiamento del sistema o parte di esso. Nello specifico, l'alimentazione della pompa turbo molecolare si rende disponibile solamente dal momento in cui la pompa volumetrica rotativa abbia raggiunto sufficienti livelli di vuoto da consentire l'avvio dell'altra pompa e soltanto se è attivo il flusso di raffreddamento della stessa. Come gran parte dei macchinari da laboratorio, il sistema di sputtering è munito di un interruttore di emergenza che permette di staccare l'alimentazione nei casi urgenti.

5.3 Fasi sperimentali della realizzazione del film di alluminio su vetro

In questo paragrafo vengono descritti gli step per l'effettiva realizzazione dei film sottile attraverso il magnetron sputtering di laboratorio. si sono utilizzati: l'argon come gas inerte per il processo di deposizione, come target alluminio in lega anticorodal di provenienza commerciale ed infine vetrini (del tipo da microscopio) come substrato.

5.3.1 Predisposizione del substrato

I substrati utilizzati per i due depositi di alluminio sono di vetro data la sua natura siliciosa del composto.

Le dimensioni dei provini di vetro sono 76mm x 25mm e sono stati fissati su due supporti di alluminio (con dell'adesivo di kapton) di dimensioni 110mm x 20mm come mostrato in Figura 5.4 e sono stati posizionati ad una distanza di 90 mm dal target.

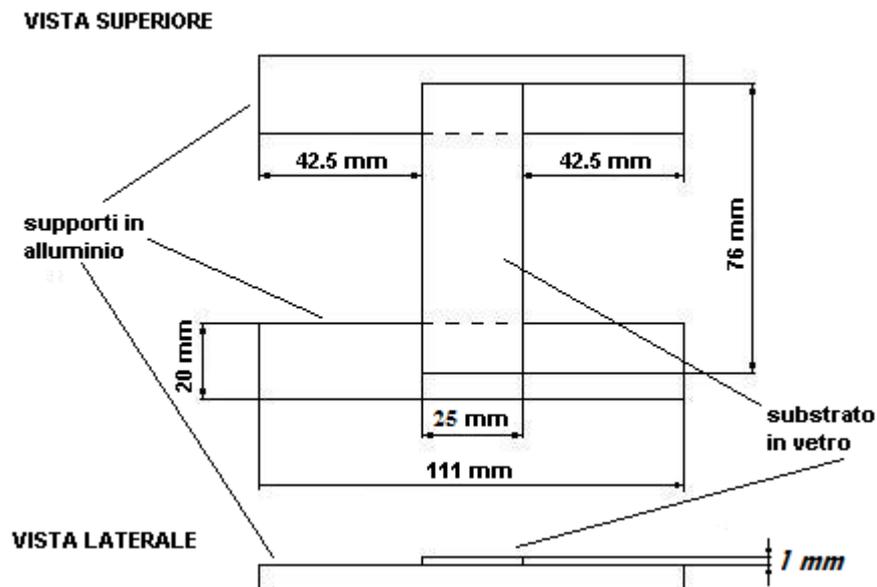


Figura 5.4 - Schematizzazione vista superiore e laterale del montaggio del substrato di vetro su supporti metallici del disco superiore della camera di sputtering.

Prima di procedere al fissaggio del vetrino sui supporti, quest'ultimi sono stati trattati con acetone ed alcool etilico in modo da rimuovere eventuali sporcizie ed impurità.

5.3.2 Realizzazione del vuoto

La prima fase fondamentale del processo di sputtering è realizzare quelle condizioni tali per cui si possa procedere ad una deposizione del film evitando il più possibile qualsiasi forma di contaminazione: la creazione del vuoto.

Una volta inserito il substrato di vetro all'interno della camera si è proceduto all'avvio delle pompe in successione (secondo l'ordine descritto in paragrafo 2.7.1 e cioè prima la pompa rotativa poi la turbo molecolare) che resteranno attive per tutto il processo di deposizione. Prima di procedere alla fase di pre-sputtering si è lasciato che le pompe lavorino per 24 ore continue in modo da raggiungere un vuoto di pressione di $3 \cdot 10^{-7}$ mbar (molto spinto). Questa sarà la condizione ottimale per lavorare in un ambiente quasi privo di contaminazioni.

5.3.3 Fase di pre-sputtering

Raggiunto il livello di vuoto desiderato si è proceduto alla fase di *pulizia target* cioè il pre-sputtering. Per realizzare questo, necessitando della scarica a bagliore caratteristica dei sistemi DC, si è proceduto all'immissione del gas argon (gas di processo che la scarica ionizzerà) ad una pressione di $4 \cdot 10^{-3}$ mbar; questa pressione è mantenuta in modo dinamico cioè coordinata all'aspirazione delle pompe da vuoto, essendo quest'ultime in funzione fino alla fine del processo di deposizione.

A questo punto si è avviato il processo di pre-sputtering. Il principio su cui si basa questa fase che precede la vera e propria fase di deposizione è basato sulla necessità di asportare le inevitabili impurezze presenti sulla superficie del target, costituite anche dalla presenza di un sottile strato di ossido presente sull'alluminio (in quanto metallo fortemente soggetto a questo fenomeno) che, una volta sublimato andrebbe ad intaccare la purezza del film realizzato. A livello operativo si è posizionato lo shutter con una rotazione tale in modo da coprire gli elettrodi: così facendo si riesce a confinare il plasma tra la superficie degli elettrodi stessi (e quindi del target) e lo shutter senza interessare il substrato che altrimenti sennò sarebbe oggetto di deposizione del particolato contaminante evaporato dalla scarica.

Di seguito vengono descritte le fasi di pre-sputtering dei due film di alluminio realizzati.

Pre-sputtering film di Al su vetro da 11 minuti e 30 secondi

Data 20/06/2012

- Shutter open

Pressione vuoto $3 \cdot 10^{-7}$ mbar (dopo circa 24 ore di pompaggio)

- Apertura valvola

Pressione immissione Argon $4 \cdot 10^{-3}$ mbar (gas on)

- Ore 11.35' shutter close su catodo 2

Limiti:

PARAMETRO	VALORI IMPOSTATI
Potenza [W]	100
Tensione [V]	800
Corrente [mA]	400

Tabella 5.5 - Valori limite impostati sull'alimentatore per la fase di pre-sputtering

- Ore 11.40' avvio pre-sputtering (generazione scarica a bagliore)

Limiti:

PARAMETRO	VALORI EFFETTIVI		
	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente [mA]
Ore 11.40'	100	396	253
Ore 11.44'	100	387	258
Ore 11.50'	100	383	261

Tabella 5.6 - Valori limite effettivi visualizzati sull'alimentatore nella fase di pre-sputtering

- Ore 11.55' spento alimentatore
15 minuti di pre-sputtering

Pre-sputtering film di Al su vetro da 1 ora, 5 minuti

Data 05/07/2012

- Shutter open
Pressione vuoto $3 \cdot 10^{-7}$ mbar (dopo circa 24 ore di pompaggio)
- Apertura valvola
Pressione immissione Argon $4 \cdot 10^{-3}$ mbar (gas on)
- Ore 10.02' shutter close su catodo 2

Limiti:

PARAMETRO	VALORI IMPOSTATI
Potenza [W]	100
Tensione [V]	800
Corrente [mA]	400

Tabella 5.7 - Valori limite impostati sull'alimentatore per la fase di pre-sputtering

- Ore 10.07' avvio pre-sputtering (generazione scarica a bagliore)

Limiti:

PARAMETRO	VALORI EFFETTIVI		
	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente [mA]
Ore 10.09'	100	453	222
Ore 10.11'	100	415	242
Ore 10.13'	100	394	255
Ore 10.15'	100	386	259
Ore 10.17'	100	383	261
Ore 10.19'	100	382	261
Ore 10.21'	100	382	262

Tabella 5.8 - Valori limite effettivi visualizzati sull'alimentatore nella fase di pre-sputtering

- Ore 10.22' spento alimentatore
15 minuti di pre-sputtering

5.3.4 Fase di sputtering

Terminata la fase di pre-sputtering si è proceduto alla realizzazione del film vera e propria: ruotando la manopola esterna di regolazione dello shutter e posizionandola su CAT 2 si è scoperto il catodo più

interno dando modo alla scarica che sublima il target di poter trasferire, attraverso il plasma, il particolato di alluminio sulla superficie del substrato di vetro dando luogo alla deposizione del film sottile.

I valori limite di potenza, tensione e corrente impostati con l'alimentatore son rimasti gli stessi della fase di pre-sputtering così come la pressione dell'argon.

Anche qui verranno descritte le fasi di sputtering e relativi dati acquisiti dei due film di alluminio depositi.

Sputtering film di Al su vetro da 11 minuti e 30 secondi

Data 20/06/2012

- Pressione immissione Argon $4 \cdot 10^{-3}$ mbar (gas on)

- Shutter open su CAT2 (il più interno)

Limiti sempre:

PARAMETRO	VALORI IMPOSTATI
Potenza [W]	100
Tensione [V]	800
Corrente [mA]	400

Tabella 5.9 - Valori limite impostati sull'alimentatore per la fase di sputtering

- Ore 11.56' avvio sputtering (generazione scarica a bagliore)

Limiti:

PARAMETRO	VALORI EFFETTIVI		
	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente [mA]
Ore 11.56'.00''	100	387	265
Ore 12.01'.15''	100	414	241
Ore 12.02'.30''	100	437	229
Ore 12.04'.30''	100	462	226
Ore 12.06'.30''	100	475	210

Tabella 5.10 - Valori limite effettivi visualizzati sull'alimentatore nella fase di sputtering

- Ore 12.07'.30'' spento alimentatore
chiusura valvola di immissione argon (gas off)

11'.30'' di sputtering

- Ore 12.09'.00'' spenta pompa turbomolecolare

Per l'arresto completo della pompa turbo molecolare i tempi richiesti sono di circa 40 minuti data l'elevata velocità messa in gioco in assenza di attriti, poi si è proceduto all'arresto di quella volumetrica rotativa e con essa anche il sistema di raffreddamento.

Sputtering film di Al su vetro da 1 ora, 5 minuti

Data 05/07/2012

- Pressione immissione Argon $4 \cdot 10^{-3}$ mbar (gas on)

- Shutter open su CAT2 (il più interno)

Limiti sempre:

PARAMETRO	VALORI IMPOSTATI
Potenza [W]	100
Tensione [V]	800
Corrente [mA]	400

Tabella 5.11 - Valori limite impostati sull'alimentatore per la fase di sputtering

- Ore 10.23'.00'' avvio sputtering (generazione scarica a bagliore)

Limiti:

PARAMETRO	VALORI EFFETTIVI		
	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente [mA]
Ore 10.23'.00''	100	372	266
Ore 10.25'.00''	100	375	267
Ore 10.27'.00''	100	376	266
Ore 10.29'.00''	100	380	263
Ore 10.31'.00''	100	394	254
Ore 10.32'.00''	100	406	246
Ore 10.34'.00''	100	436	229
Ore 10.35'.30''	100	460	217
Ore 10.37'.00''	100	471	212
Ore 10.39'.00''	100	481	208
Ore 10.41'.00''	100	487	205
Ore 10.42'.30''	100	490	204
Ore 10.44'.00''	100	491	204
Ore 10.46'.00''	100	492	203
Ore 10.48'.00''	100	491	204
Ore 10.50'.00''	100	490	204
Ore 10.51'.00''	100	489	205
Ore 10.52'.00''	100	488	205
Ore 10.53'.00''	100	487	205
Ore 10.54'.00''	100	486	206
Ore 10.56'.00''	100	485	206
Ore 11.01'.00''	100	485	206
Ore 11.02'.00''	100	486	206

Tabella 5.12 - Valori limite effettivi visualizzati sull'alimentatore nella fase di sputtering

- Ore 11.03'.00'' spento alimentatore
chiusura valvola di immissione argon (gas off)
lasciato in pompaggio di vuoto

- Ore 12.23'.00'' pressione immissione Argon $4 \cdot 10^{-3}$ mbar (gas on)
Soliti limiti di partenza alimentatore

- Ore 12.24'.00'' avvio sputtering (generazione scarica a bagliore)
Limiti:

PARAMETRO	VALORI EFFETTIVI		
	Potenza [W]	Tensione [V]	Corrente [mA]
Ore 12.24'.00''	100	495	202
Ore 12.25'.00''	100	487	205
Ore 12.25'.30''	100	460	218

Ore 12.27'.00''	100	430	233
Ore 12.28'.00''	100	416	241
Ore 12.29'.00''	100	405	247
Ore 12.30'.00''	100	398	251
Ore 12.32'.00''	100	390	256
Ore 12.33'.30''	100	386	259
Ore 12.35'.00''	100	386	259
Ore 12.37'.00''	100	387	258
Ore 12.38'.00''	100	387	258
Ore 12.39'.00''	100	389	257
Ore 12.40'.00''	100	391	256
Ore 12.41'.00''	100	393	254
Ore 12.42'.00''	100	396	252
Ore 12.43'.00''	100	401	249
Ore 12.44'.00''	100	406	246
Ore 12.45'.00''	100	412	243
Ore 12.46'.00''	100	419	239
Ore 12.46'.15'' spento	0	0	0
Ore 12.46'.30'' acceso	100	421	237
Ore 12.48'.15''	100	431	232

Tabella 5.13 - Valori limite effettivi visualizzati sull'alimentatore nella fase di sputtering

- Ore 12.49'.15'' spento alimentatore
(25 minuti e 15 secondi – 15 secondi) + 40 minuti precedenti = **1.05'.00'' di sputtering**
- Ore 14.10 chiusura valvola di immissione argon (gas off)
Spenta pompa turbo molecolare, pressione $2,2 \cdot 10^{-4}$ mbar
Spento tutto l'impianto.

5.4 Estrazione film sottili dalla camera di sputtering

Una volta realizzati i film si è proceduto alla loro estrazione dalla camera di sputtering. Per fare ciò bisogna rispettare i tempi di arresto della pompe da vuoto in quanto, soprattutto per la turbo molecolare, l'inerzia acquisita si dissipa in tempi abbastanza lunghi. Inoltre per poter accedere alla camera di sputtering attraverso la porta d'ingresso si è dovuto prima aprire una apposita valvola che permette all'aria di entrare in camera ristabilendo così la pressione atmosferica all'interno e consentendo quindi l'eliminazione dell'ermeticità che non permetterebbe l'apertura di nessun accesso. In data 21/06/2012 si è proceduto all'estrazione del film di alluminio da 11 minuti e 30 secondi e, per non confonderlo con altri gli si sono applicati due bollini adesivi sul retro nella regione di substrato di vetro non interessata dalla deposizione per ovvi motivi di misurazioni come mostrato in foto di Figura 5.5.



Figura 5.5 - Foto del deposito di alluminio su vetro da 11 minuti e 30 secondi con 2 bollini sul retro

Come si può notare dalla figura precedente si ha sulla parte superiore di substrato il film vero e proprio interessato dalle nostre analisi mentre nella parte inferiore del vetro si notano in trasparenza le delimitazioni a destra e a sinistra di un'altra apparente deposizione: durante la fase di sputtering dell'alluminio infatti si è ottenuta una inevitabile deposizione anche nel retro del substrato, sebbene questo sia stato fissato alla faccia dei supporti, in quanto si sono verificate delle infiltrazioni di adatomi anche sul retro del provino. Come si vedrà in seguito però, nel paragrafo riguardante le misurazioni di resistenza, questo aspetto di "back deposito" non sarà di influenza per le misure effettuate.

A primo impatto visivo ad occhio nudo sembrano non esserci difetti o imperfezioni superficiali. Il film presenta il classico colore metallico caratteristico dell'alluminio e la riflettività che lo contraddistingue.

In data 06/07/2012 si è estratto invece il film di alluminio da 1 ora e 5 minuti applicando in questo caso un solo bollino adesivo sul front del substrato per distinguerlo dal precedente deposito. Questo è mostrato in Figura 5.6.

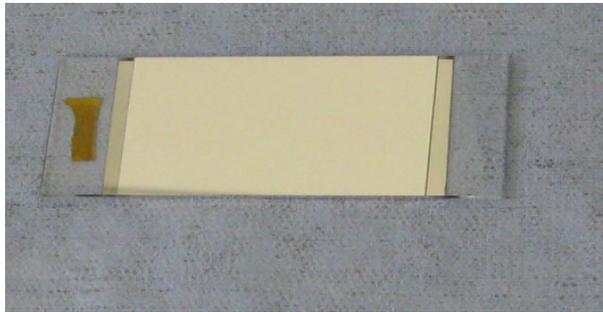


Figura 5.6 - Fotografia del deposito di alluminio su vetro da 1 ora e 5 minuti con 1 bollino sul front

Anche in questo caso ad una prima analisi visiva sembrano non esserci difetti superficiali e si ha l'impressione di una buona omogeneità di deposizione. Per ciò che riguarda il "back" deposito visibile nella foto vale lo stesso discorso fatto per il film da 11 minuti e 30 secondi.

Entrambi i depositi poi, una volta estratti, sono stati collocati all'interno di uno dei classici contenitori in vetro con coperchio plastificato di uso alimentare procedendo al fissaggio dei film stessi alla base del contenitore attraverso nastro adesivo (ovviamente facendo attenzione a non toccare assolutamente neanche con le dita il deposito per non contaminarlo) in modo da evitare il rischio di urti e danneggiamenti del film durante i vari spostamenti degli stessi.

5.5 Analisi dei valori rilevati

Analizzando l'andamento dei valori di corrente e tensione letti sull'alimentatore si può dare una valutazione sul comportamento della scarica glow durante la fase di pre-sputtering e di sputtering. Si è rilevato quanto segue:

Fase di pre-sputtering

- Film da 11 minuti e 30 secondi: si assiste ad una diminuzione del valore della tensione di scarica con un aumento di quello di corrente della stessa.
- Film da 1 ora e 5 minuti: anche qui si assiste ad una diminuzione del valore della tensione di scarica con un aumento di quello di corrente della stessa.

Fase di sputtering

- Film da 11 minuti e 30 secondi: si assiste ad un aumento del valore della tensione di scarica con relativa diminuzione di quello di corrente della stessa.
- Film da 1 ora e 5 minuti: La tensione di scarica aumenta fino ad assestarsi ad un valore di equilibrio (al 23esimo minuto di sputtering) per poi diminuire per 13 minuti e poi ricominciare ad aumentare; per ri-verificare il comportamento in partenza si è eseguito l'arresto dell'alimentazione della scarica e la ripresa dopo più di 1 ora di stop. Si è assistito quindi ad una diminuzione del valore di tensione per poi ricominciare un progressivo nuovo aumento. Si è eseguito a questo punto un altro stop di 15 secondi e riavvio per verificarne l'andamento dei valori: la fase di sputtering termina con l'aumento del valore di tensione. Ovviamente il valore della corrente di scarica segue un andamento di variazioni opposte a quelle della corrente, essendo che la potenza (DC) di scarica è sempre la stessa.

Dai valori di misura di tensione e corrente rilevati quindi si evince che la fase di pre-sputtering, che determina la "pulizia" del target nel senso che rimuove un sottile strato di ossido superficiale, è caratterizzata da una diminuzione della tensione di scarica con relativo aumento della corrente.

La fase di sputtering invece se nel film da 11 minuti è caratterizzata da un aumento del valore di tensione (e relativa diminuzione di quello di corrente) nel film da 1 ora invece si ha un aumento iniziale, poi una diminuzione e poi ancora un'altra oscillazione simile del valore di tensione con oscillazioni opposte per la corrente.

Si ritiene che uno dei fattori determinanti l'oscillazione dei parametri tensione/corrente della scarica risiede nel processo di pre-sputtering: la pulizia superficiale del target di alluminio ricoperto da ossido ed altri elementi di contaminazione è fondamentale. Effettuando un pre-sputtering di lunga durata o di breve ma ad elevata potenza si andrebbe ad eseguire una erosione significativa del target fino a livelli apprezzabili in termini di 'purezza' della lega bulk priva o quasi di elementi contaminanti.

Nell'esperienza di tesi infatti si sono eseguiti pre-sputtering con durata di 15 minuti e con potenza della scarica 100W. E' probabile che sia necessario un pre-sputtering con durata e potenza maggiore, ad esempio una durata di almeno 30-45 minuti e potenza sull'ordine di diverse centinaia di Watt affinché il plasma segua una discreta erosione pulente sul target.

6. MISURE

6.1 Misura di resistenza elettrica dei film

In data 10/07/2012 si è proceduto alla misurazione della resistenza elettrica dei film di alluminio realizzati. I depositi, estratti dal contenitore ermetico, sono stati appoggiati su un foglio di carta sul banco di lavoro per essere sottoposti a misura di resistenza. Gli strumenti utilizzati per effettuare questa misura sono:

- Generatore di corrente (Tecnopolis) per applicazioni elettroniche:



Figura 6.1 - Generatore di corrente (Tecnopolis) di laboratorio del sistema di misura di resistenza

- Multimetro digitale Agilent 34401A per la misura di tensione:



Figura 6.2 - Multimetro digitale Agilent 34401A di laboratorio del sistema di misura di resistenza

- Tester HP 974A per la misura di resistenza dei terminali:



Figura 6.3 - Tester HP 974A di laboratorio del sistema di misura di resistenza

- Multimetro Fluke 23111 per la misura di corrente:



Figura 6.4 - Multimetro Fluke 23111 di laboratorio del sistema di misura di resistenza

I dati di tecnici degli strumenti sono descritti nella tabella seguente:

HP 974A	Dati generali	Condizioni di funzionamento	0 – 40° C, u.r. max 80%	
		Condizioni di riposo	-25 – 60° C, u.r. max 70%	
	Tensione CC (fino a 500 mV)	Risoluzione	10 μ V	
		Precisione	\pm (0.05% + 2)	
		Resistenza in ingresso	maggiore di 1000 M Ω	
	Corrente CC (fino a 10 A)	Risoluzione	1 mA	
		Precisione	\pm (0.7% + 2)	
		Resistenza in ingresso	minore di 0.05 Ω	
		Max corrente in ingresso	15 A (con fusibile)	
	Resistenza (fino a 500 Ω)	Risoluzione	10 m Ω	
		Precisione	\pm (0.06% + 2)	
		Corrente di prova	minore di 800 μ A	
Tensione max circuito aperto		minore di 5.5 V		
FLUKE 23III	Dati generali	Condizioni di funzionamento	0 – 35° C, u.r. max 90% 35 – 50° C, u.r. max 70%	
		Condizioni di riposo	-40 – 60° C	
	Tensione CC (fino a 320 mV)	Risoluzione	0.1 mV	
		Precisione	\pm (0.3% + 1)	
		Resistenza in ingresso	maggiore di 10 M Ω	
	Corrente CC (fino a 10 A)	Risoluzione	10 mA	
		Precisione	\pm (1.5% + 2)	
		Max corrente in ingresso	20 A (max 30 secondi)	
	Resistenza (fino a 320 Ω)	Risoluzione	0.1 Ω	
		Precisione	\pm (0.06% + 2)	
	AGILENT 34401A	Dati generali	Condizioni di funzionamento	max precisione in 0 – 55° C in 0 – 40° C con u.r. 80%
			Condizioni di riposo	-40 – 70° C
Tensione CC (fino a 100mV)		Risoluzione	0.1 μ V	
		Precisione	\pm (0.0030%V _{letta} + 0.0030% V _{fs})	
		Resistenza in ingresso	maggiore di 10 M Ω	
Corrente CC (fino a 10 A)		Risoluzione	1 mA	
		Precisione	\pm (0.7% + 2)	
		Resistenza in ingresso	minore di 0.05 Ω	
		Max corrente in ingresso	15 A (con fusibile)	
Resistenza (fino a 500 Ω)		Risoluzione	10 m Ω	
		Precisione	\pm (0.06% + 2)	
		Corrente di prova	minore di 800 μ A	
	Tensione max circuito aperto	minore di 5.5 V		

Tabella 6.1 - Caratteristiche tecniche multimetri

6.1.1 Procedura per la misura di resistenza elettrica dei film

Il primo passo che precede la fase vera e propria di misurazione della resistenza elettrica è quella di preparazione dei depositi in modo da realizzare quelle condizioni ottimali di una misura precisa e poco condizionata da elementi o aspetti esterni che ne falserebbero inevitabilmente l'attendibilità della stessa.

In data 10/07/2012 si è proceduto a grattare con un semplice taglierino i fianchi dei substrati dei depositi realizzati in quanto anch'essi sono stati oggetto di deposizione di alluminio durante il processo di sputtering; le sezioni laterali del substrato di vetro infatti, andrebbero a costituire superficie aggiuntiva oltre a quella del film vero e proprio e falserebbe la misura di resistenza visto che la corrente immessa dal circuito di misura può scorrere anche per questa via laterale. Grattando si è cercato perciò di asportare tutto il rivestimento metallico presente su ambo i fianchi di entrambi i depositi di alluminio.

6.1.2 Realizzazione dell'apparato di misura

La misura di resistenza si basa sul metodo a 4 morsetti come descritto nel paragrafo 4.2 e quindi si hanno un circuito voltmetrico ed uno amperometrico che forniscono i valori necessari per il calcolo della resistenza del film. Il principio su cui si basa questa metodologia è quella di immettere un piccolo valore di corrente nel campione in analisi e su di esso andar a prelevare una caduta di tensione attraverso una sonda di tensione appositamente costruita con due contatti disposti alla distanza di 1 cm.

Importante è fare una considerazione in merito al film depositato sul retro del campione in analisi: come si è visto in paragrafo 5.4 sul retro del vetrino che fa da substrato si è ottenuta una inevitabile deposizione di alluminio. Nella fase di misura di resistenza, una volta grattati i fianchi del deposito, il suo retro non rappresenta un'influenza alla misura in quanto questa diffusione di particolato (indesiderata ovviamente) costituisce un deposito sottilissimo e perciò, questo costituisce un mezzo ad elevata resistività pertanto una via di transito molto ostica per la corrente di misura che passerà quindi per il deposito superiore vero e proprio.

Descrizione circuito amperometrico e voltmetrico

Per iniettare un valore di corrente nel film (molto bassa dell'ordine dei mA) e quindi poter procedere alla misura della caduta di tensione tra due punti a debita distanza, si è utilizzato il generatore di corrente con tasto in posizione Ampere e, prima di collegarlo direttamente al film stesso si è verificato attraverso il multimetro digitale Fluke 23111 che il valore di corrente segnato in manopola nel generatore di corrente sia realmente quello che si va ad immettere collegando quest'ultimo al multimetro e quindi visualizzandolo sul display con una precisione del decimo di mA.

Una volta impostato il valore esatto si procede così: si esce con un capo del cavo dal generatore di corrente e si collega l'altro capo alla calza di rame collegata ad una delle due estremità del film, poi si esce dall'altra calza all'altra estremità con un cavo che ha l'altro suo capo collegato al multimetro digitale Fluke e da questo si esce e si ritorna al generatore chiudendo così il circuito amperometrico.

Per ciò che riguarda la parte voltmetrica invece si collega direttamente la sonda di tensione con due morsetti ai cavi uscenti dal multimetro digitale Agilent (voltmetro) che va a prelevare la caduta di tensione tra i due contatti della sonda. In Figura 6.5 è mostrato l'intero apparato di misura.

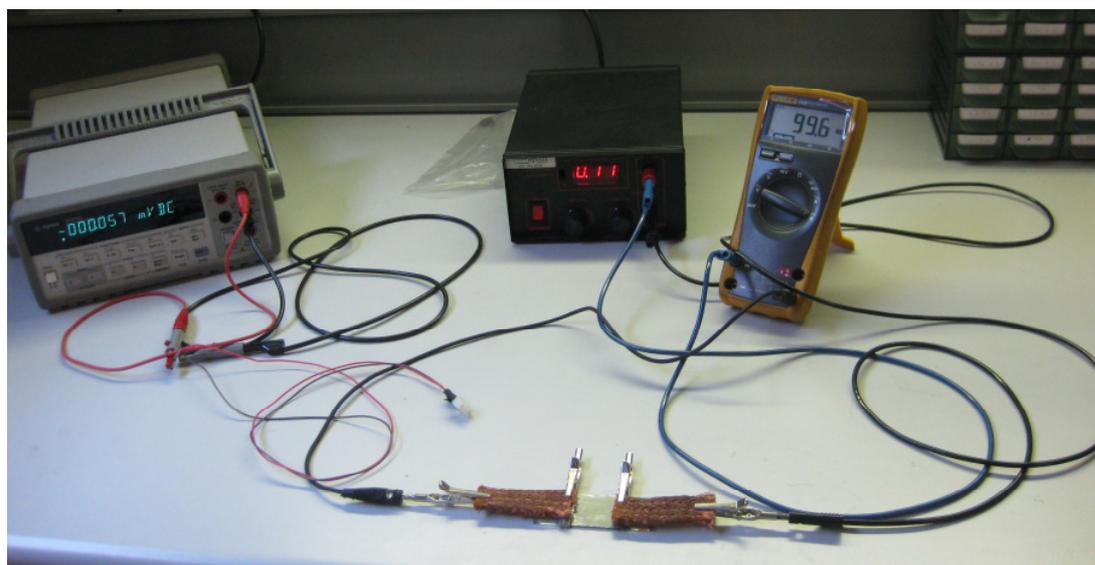


Figura 6.5 - Fotografia dell'apparato di misura di resistenza dei film di alluminio su vetro

Importanti sono le due calze di rame: la loro geometria costruttiva fanno in modo di avvolgere il film da entrambe le estremità in maniera trasversale e fissate con due pinzette per cercare di effettuare una distribuzione di corrente il più possibile omogenea come mostrato in Figura 7.6

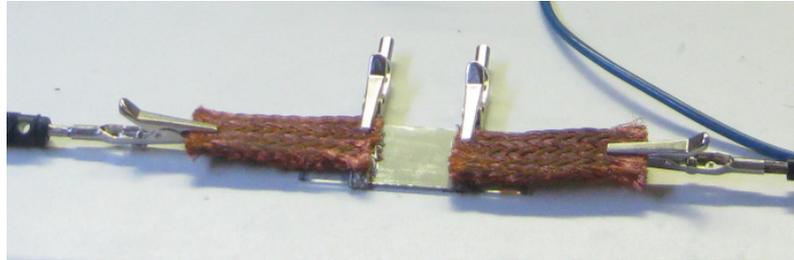


Figura 6.6 - Collegamento delle calze di rame alle estremità del film

L'eventuale addensamento di corrente puntuale che determina un aumento di resistenza locale non va ad influenzare il sistema di misura della caduta di tensione visto che questo è indipendente da quello di corrente in quanto fatto attraverso una sonda con due piedini che toccano direttamente la superficie del film come mostrato in Figura 6.7. Perciò la corrente che fluisce resta sempre quella immessa e non subisce modifiche mentre la caduta di tensione viene prelevata centralmente.

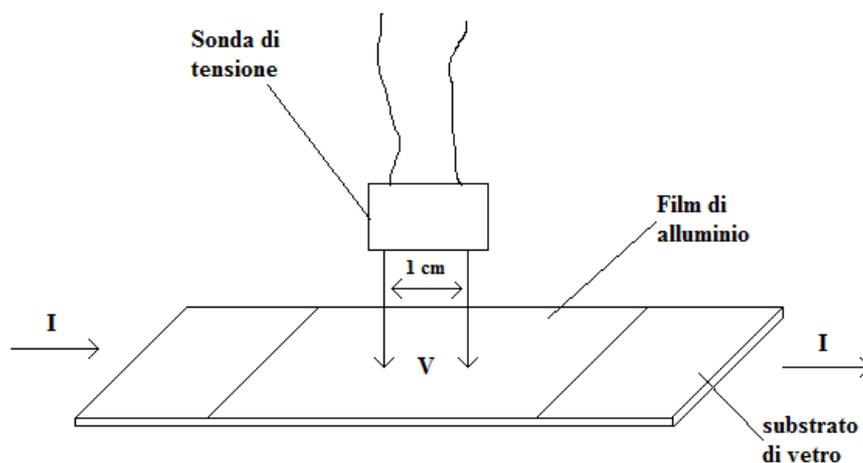


Figura 6.7 - Schematizzazione sonda di tensione per prelievo della misura voltmetrica

Il problema che può sorgere è quello riguardante la distribuzione omogenea o meno della corrente: non conoscendo infatti a livello strutturale il deposito di alluminio non si può aver la certezza che la corrente fluisca in modo perfettamente uguale in tutti i suoi punti. Il film infatti può presentare delle imperfezioni cristalline tali da influenzare il passaggio della corrente che potrebbe assumere delle vie di percorso preferenziali andando così a determinare diverse cadute di tensione al suo interno a seconda dei punti in cui ci si sposta. Inoltre anche il contatto tramite calze di rame può determinare disomogeneità.

Si è scelto di effettuare, per ogni valore di corrente impostato dal generatore, 3 misurazioni con la sonda di tensione in zona centrale (due all'esterno ed una all'interno) e poi si è fatta una media delle come mostrato in Figura 6.8.

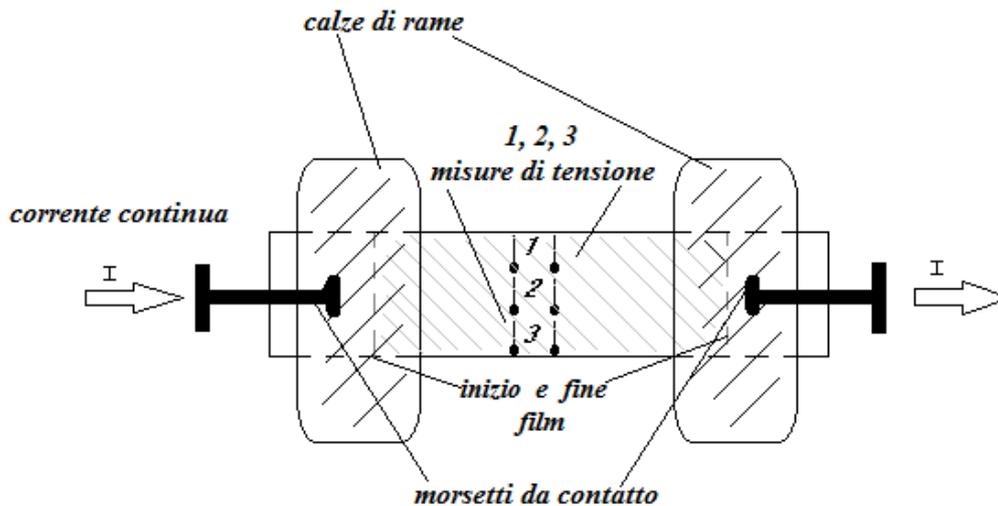


Figura 6.8 - Schematizzazione del sistema delle misure voltmetriche sul film

Una volta realizzata la configurazione di misura si è proceduto all'acquisizione dei dati per entrambi i depositi di alluminio.

6.2 Rilevazione dati

Film di alluminio da 11 minuti e 30 secondi (2 bollini sul retro)

- Impostazione corrente con generatore TecnoPolis
Valore $I = 10 \text{ mA}$
- Verifica corrente con multimetro Fluke
Valore $I = 10,4 \text{ mA}$
- Valori di caduta di tensione rilevati (attraverso sonda) con multimetro Agilent
 $V_1 = 1,52 \text{ mV}$
 $V_2 = 2,07 \text{ mV}$
 $V_3 = 2,41 \text{ mV}$
 $\text{Media } V = (V_1 + V_2 + V_3)/3 = 2 \text{ mV}$
- Impostazione corrente con generatore TecnoPolis
Valore $I = 100 \text{ mA}$
- Verifica corrente con multimetro Fluke
Valore $I = 100,4 \text{ mA}$
- Valori di caduta di tensione rilevati (attraverso sonda) con multimetro Agilent
 $V_1 = 14,88 \text{ mV}$
 $V_2 = 19,43 \text{ mV}$
 $V_3 = 23,47 \text{ mV}$
 $\text{Media } V = (V_1 + V_2 + V_3)/3 = 19,26 \text{ mV}$

Film di alluminio da 1 ora e 5 minuti (1 bollino sul front)

- Impostazione corrente con generatore TecnoPolis
Valore I = 10 mA
- Verifica corrente con multimetro Fluke
Valore I = 9,76 mA
- Valori di caduta di tensione rilevati (attraverso sonda) con multimetro Agilent
V₁ = 0,19 mV
V₂ = 0,22 mV
V₃ = 0,29 mV
Media V = (V₁ + V₂ + V₃)/3 = 0,23 mV
- Impostazione corrente con generatore TecnoPolis
Valore I = 100 mA
- Verifica corrente con multimetro Fluke
Valore I = 99,6 mA
- Valori di caduta di tensione rilevati (attraverso sonda) con multimetro Agilent
V₁ = 2,00 mV
V₂ = 2,29 mV
V₃ = 2,58 mV
Media V = (V₁ + V₂ + V₃)/3 = 2,29 mV
- Impostazione corrente con generatore TecnoPolis
Valore I = 200 mA
- Verifica corrente con multimetro Fluke
Valore I = 200,5 mA
- Valori di caduta di tensione rilevati (attraverso sonda) con multimetro Agilent
V₁ = 3,94 mV
V₂ = 4,70 mV
V₃ = 5,12 mV
Media V = (V₁ + V₂ + V₃)/3 = 4,59 mV

6.3 Elaborazione dei risultati ottenuti

Una volta rilevati i valori di tensione e corrente si procede al calcolo della resistenza per poi potersi ricavare il valore teorico dei spessori dei film ottenuti secondo le leggi classiche dell'elettrotecnica.

❖ Calcolo resistenza film di alluminio da 11 minuti e 30 secondi (2 bollini sul retro)

- con 10,4 mA di corrente si aveva una media di V pari a 2 mV perciò (pedice 2 indica i 2 bollini):

$$R'_2 = \frac{V}{I} = \frac{2}{10,4} = 0,19\Omega$$

- con 100,4 mA di corrente si aveva una media di V pari a 19,26 mV perciò (pedice 2 indica i 2 bollini):

$$R''_2 = \frac{V}{I} = \frac{19,26}{100,4} = 0,19\Omega$$

Dunque si può fare una media dei due valori di resistenza ottenuti nello stesso film analizzato e si ottiene:

$$R_2 = \frac{R'_2 + R''_2}{2} = 0,19\Omega$$

❖ Calcolo resistenza film di alluminio da 1 ora e 5 minuti (1 bollino sul front)

- con 9,76 mA di corrente si aveva una media di V pari a 0,23 mV perciò (pedice 1 indica 1 bollino):

$$R'_1 = \frac{V}{I} = \frac{0,23}{9,76} = 0,02\Omega$$

- con 99,6 mA di corrente si aveva una media di V pari a 2,29 mV perciò (pedice 1 indica 1 bollino):

$$R''_1 = \frac{V}{I} = \frac{2,29}{99,6} = 0,02\Omega$$

- con 200,5 mA di corrente si aveva una media di V pari a 4,59 mV perciò (pedice 1 indica 1 bollino):

$$R'''_1 = \frac{V}{I} = \frac{4,59}{200,5} = 0,02\Omega$$

Dunque si può fare una media dei due valori di resistenza ottenuti nello stesso film analizzato e si ottiene:

$$R_1 = \frac{R'_1 + R''_1 + R'''_1}{3} = 0,02\Omega$$

Si passa ora a ricavarsi i valori degli spessori dei depositi realizzati tenendo conto che la **resistività bulk dell'alluminio anticorodal a 20 °C** è di $3,8 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ cioè è più alta della resistività dell'alluminio puro (dovuto infatti agli elementi di lega in esso presenti) e tenendo conto delle seguenti dimensioni geometriche:

- distanza tra i piedini della sonda di tensione $l = 1$ cm;

- larghezza film $L = 25$ mm

❖ Calcolo dello spessore teorico film di alluminio da 11 minuti e 30 secondi (2 bollini sul retro)

- dalla formula $R_2 = \rho \cdot \frac{l}{S}$ dove S è la sezione del film data da L x s (Larghezza x spessore) si ha che:

$$s_{t \ 11:30''} = \frac{1}{R_2} \cdot \frac{\rho_{20^\circ C} \cdot l}{L} = \frac{1}{0,19} \cdot \frac{3,8 \cdot 10^{-8} \cdot 0,01}{0,025} \cong 80nm$$

❖ Calcolo spessore teorico film di alluminio da 1 ora e 5 minuti (1 bollino sul front)

- dalla formula $R_1 = \rho \cdot \frac{l}{S}$ dove S è la sezione del film data da L x s (Larghezza x spessore) si ha che:

$$s_t \text{ 1.05'.00''} = \frac{1}{R_1} \cdot \frac{\rho_{20^\circ\text{C}} \cdot l}{L} = \frac{1}{0,02} \cdot \frac{3,8 \cdot 10^{-8} \cdot 0,01}{0,025} \cong 760\text{nm}$$

Dunque si vede che ad una prima analisi dei risultati ottenuti gli spessori dei film sono ovviamente proporzionali al tempo di durata del processo di sputtering nei seguenti rapporti:

<p>- deposizione da 11 minuti e 30 secondi = 690 secondi →</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Rapporto tra i tempi di deposizione $\frac{3900}{690} \cong 5,65$</p>	<p style="text-align: right;">spessore ottenuto 80 nm</p> <p>- deposizione da 1 ora e 5 minuti = 3900 secondi →</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Rapporto tra spessori $\frac{760}{80} = 9,5$</p>
--	---

Si nota subito perciò la discrepanza tra gli ordini di grandezza del rapporto nella scala dei tempi e quello nella scala degli spessori: con un aumento del tempo di deposizione di circa 5-6 volte si ottiene un aumento di spessore di circa 9-10 volte e questa incoerenza è dovuta molto probabilmente al fatto che *l'uso della stessa resistività bulk è per l'analisi dei fenomeni su nanoscala un modello di studio inadeguato.*

6.4 Misura di spessore con il profilometro

Per la misura di spessore dei film è stato utilizzato il profilometro meccanico (il cui principio teorico di funzionamento è descritto nel paragrafo 5.1) modello KLA – Tencor Alpha-Step IQ dell'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici dell'area del CNR di Padova.

Il sistema di misura è costituito da uno strumento interfacciato ad un pc che ne esegue l'acquisizione dei dati rilevati dal profilometro e li inserisce in grafico tracciando l'andamento dello spessore ovviamente su scala.

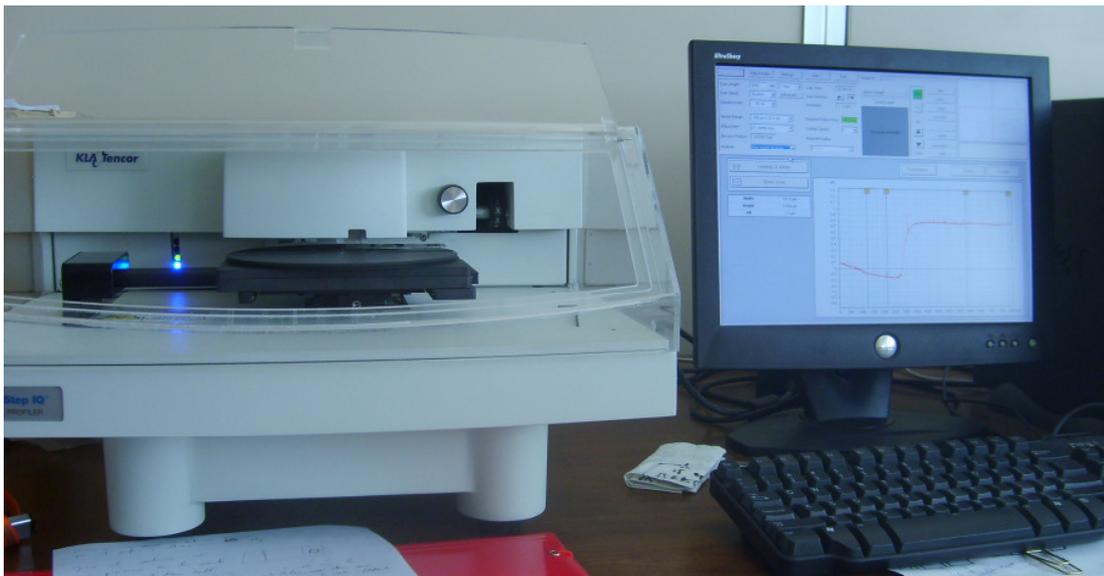


Figura 6.9 - Apparato sistema di misura di spessore dei film realizzati

Le caratteristiche nominali dello strumento sono descritte in Tabella 6.2 seguente:

Raggio dello stilo	5 μm
Angolo di conicità	60°
Forza media esercitata	40,6 mg
Lunghezza del profilo misurabile	10 mm verso destra 2 mm verso sinistra
Velocità di scansione	2 $\mu\text{m/s}$ ÷ 200 $\mu\text{m/s}$
Frequenza di campionamento	50, 100, 200, 500, 1000 Hz
Spessore minimo misurabile	100 Å
Spessore massimo misurabile	2 mm in discesa 0.4 mm in salita
Risoluzione verticale	1.19 pm ÷ 23.8 pm
Risoluzione orizzontale	0.01 μm a 2 $\mu\text{m/s}$

Tabella 6.2 - Dati tecnici profilometro

Il profilometro in dotazione all'I.C.I.S permette di effettuare misurazioni di spessore dei film e consente una analisi morfologica della superficie rilevando la rugosità con impostazioni delle acquisizioni dei dati diverse a seconda dei parametri di misura impostati. Bisogna fornire infatti allo strumento delle indicazioni di “lettura” quali lunghezza della scansione, numero delle scansioni consecutive, frequenza di campionamento e velocità di scorrimento dello stilo, la sensibilità (sensor range) e la direzione della misura.

Il provino di vetro sul quale è stato realizzato il deposito viene collocato sopra il piatto rotativo in posizione orizzontale in modo da posizionare l'inizio del film in prossimità dello stilo e vicino il bordo di uno dei lati lunghi del film stesso in quanto, per una misurazione più attendibile, sono state effettuate due misure di spessore lungo ogni bordo avendo però girato il deposito di 180° in modo da far scorrere lo stilo in direzioni opposte lungo un ipotetico asse x.

La posizione esatta del provino deve essere molto scrupolosa per permettere una corretta misurazione e quindi ci si è aiutati inoltre con una manopola laterale di regolazione del piatto traslativo orizzontale posto sotto quello rotativo che permette uno spostamento sia x-y che z considerando questi i tre assi comuni di un sistema di riferimento nello spazio (con spostamento lungo y e z eseguito però non con manopola ma con le vere e proprie mani dell'operatore). Ognuno di questi spostamenti, essendo significativi già su scala dei μm è stato monitorato dalla visualizzazione dell'operatore sull'immagine fornita dalla microcamera sul pc.

Quanto appena descritto è visibile in Figura 6.10

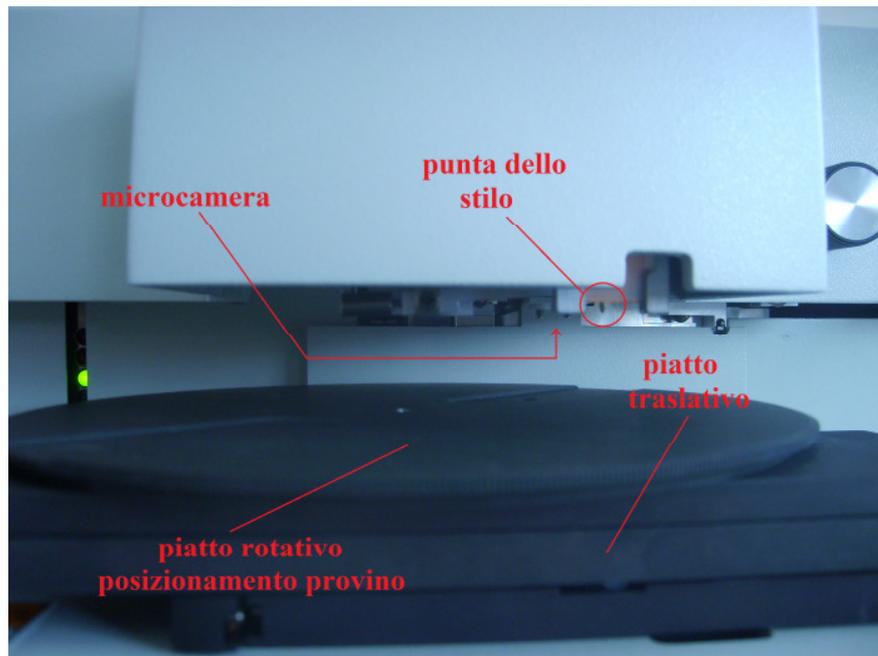


Figura 6.10 - Vista frontale profilometro e relativi accessori per la lettura del deposito

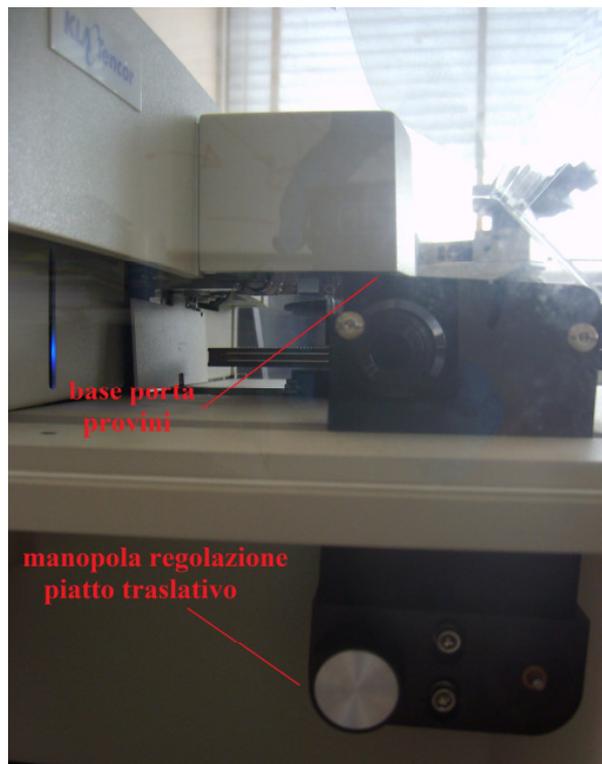


Figura 6.11 - Vista laterale profilometro e relativa manopola di regolazione piatto traslativo

Come già introdotto il profilometro è interfacciato ad un pc attraverso un software che permette l'acquisizione dei dati rilevati e la realizzazione grafica del loro andamento in funzione dei parametri di lavoro impostati. L'interfaccia grafica di un generico esempio di misura di spessore è riportata di seguito in Figura 6.12

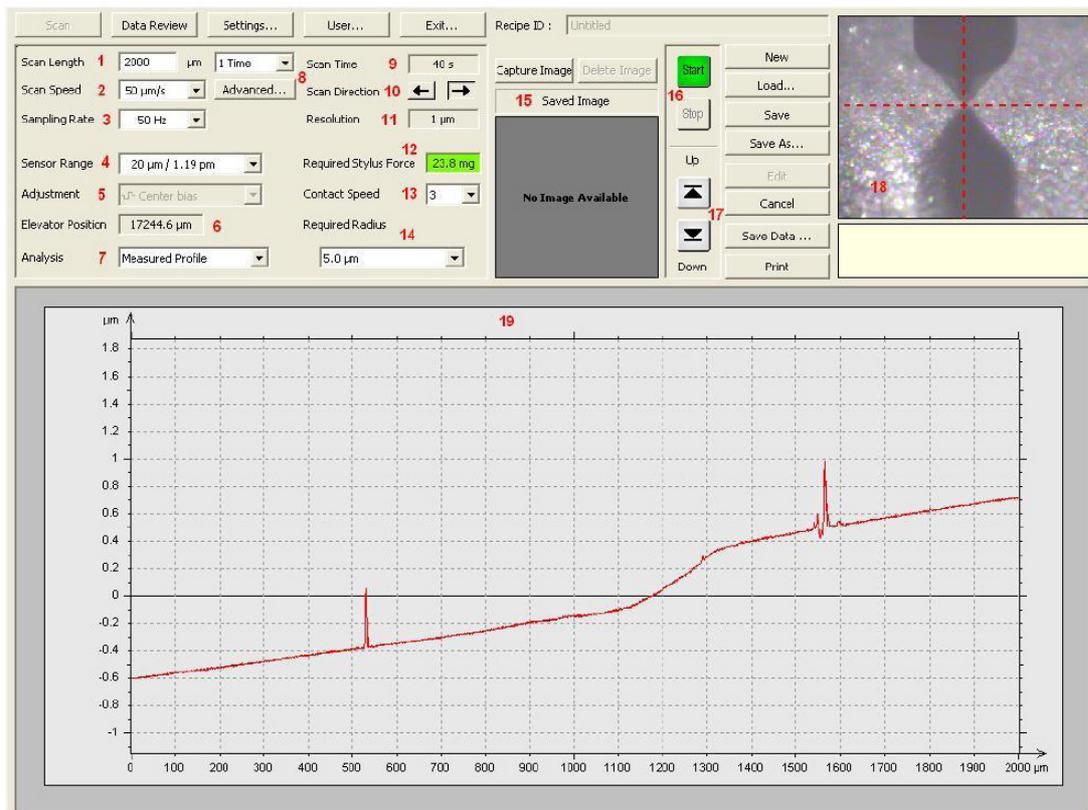


Figura 6.12 - Esempio di interfaccia grafica di controllo profilometro da pc

Come si può subito notare vi è un grafico che descrive un andamento discretamente irregolare: questo è l'andamento grafico del profilo rilevato dalla scansione del film.

E' utile descrivere i vari parametri visualizzati in schermata in modo da capire le funzionalità del sistema di misura e poter impostare le corrette condizioni di misurazione. Ogni casella è accostata da un numero e di seguito vengono descritti i vari significati.

- 1 Impostazione lunghezza di scansione
- 2 Impostazione velocità scansione
- 3 Impostazione frequenza campionamento
- 4 Impostazione altezza massima rilevabile per picco (*sensor range*); per valori rilevati superiori a quelli impostati arresto scansione
 - 20 μm con risoluzione verticale 1,19 μm
 - 400 μm con risoluzione verticale 23,8 μm
- 5 Posizionamento iniziale stilo (disponibile solo con sensor range 400 μm)
 - modalità Valley bias: per scansione di gradini negativi
 - modalità Center bias: per andamenti misti dei profili
 - modalità Peak bias: per scansione di gradini positivi
- 6 Posizione verticale piattaforma campione
- 7 Selezione grafico da visualizzare
 - Measured profile: grafico diretto scansione
 - Step height analysis: grafico per misura spessore
 - Roughness/Waviness: grafico per calcolo rugosità
- 8 Impostazione scansioni consecutive
- 9 Indicatore tempo scansione (lunghezza/velocità)
- 10 Selezione direzione scansione
- 11 Indicazione intervallo spaziale tra due valori acquisiti (velocità / frequenza di campionamento)
- 12 Indicazione forza esercitata stilo

- 13 Impostazione velocità di discesa stilo verso il campione
- 14 Impostazione raggio curvatura stilo
- 15 Visualizzazione immagine salvata
- 16 Comando avvio e arresto scansione
- 17 Comando discesa e salita stilo
- 18 Visualizzazione contatto stilo-campione
- 19 Area di visualizzazione grafico

6.4.1 Step per la corretta misurazione di spessore dei film di alluminio su vetro

Per effettuare una corretta misurazione di spessore è necessario seguire una determinata procedura di impostazione dello strumento in modo da poter acquisire una serie di dati il più possibile attendibili e ponderati.

Per la misura di profilo dei film di alluminio realizzati in questa tesi i dati impostati sono stati questi:

- 1 lunghezza scansione: 4000 o 8000 μm a seconda dei casi
- 2 velocità scansione: 50 $\mu\text{m}/\text{sec}$
- 3 frequenza di campionamento: 50 Hz
- 4 sensor range: 400 μm o 20 μm a seconda dei casi
- 5 posizionamento di partenza stilo: center bias (profilo misto)
- 9 tempo necessario per la scansione: 1 min e 20 sec per 4000 μm
- 10 direzione scansione: destra
- 11 vertical resolution 0,24 Angstrom (con sensor range 400 μm) e 0,012 Angstrom (con sensor range 20 μm)
- 12 forza esercitata stilo 40,6 mg
- 13 velocità discesa stilo: 3sec
- 14 raggio di curvatura stilo: 5 μm

Una volta impostati i dati si è proceduto alla misurazione vera e propria dello spessore secondo questi passi:

- A) doppio clic con il mouse sul pulsante *down* per far scendere lo stilo e posizionarlo al valore zero virtuale degli assi del grafico (operazione detta *adjust sensor*);
- B) premuto il pulsante *start* (inizio scansione);
- C) (fine scansione) visualizzazione del grafico ottenuto direttamente dalla scansione con *Measured profile* come esempio di Figura 6.13

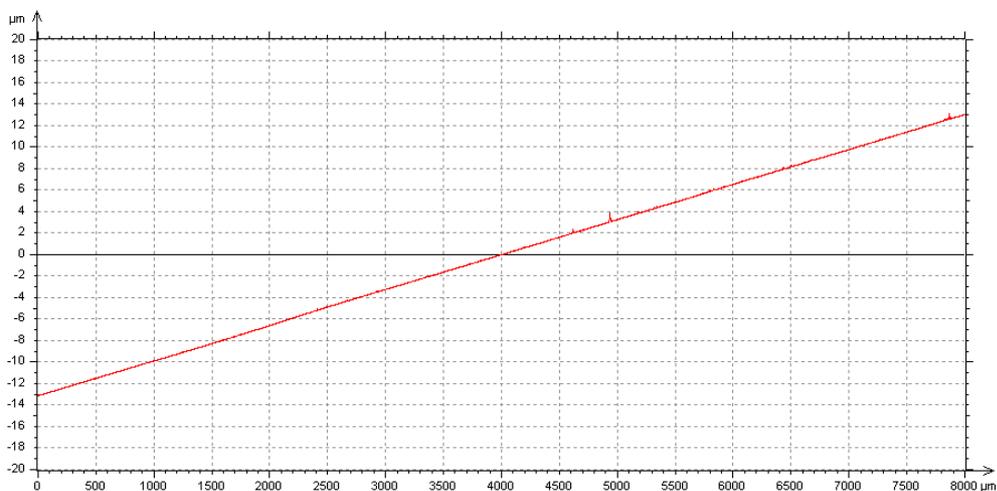


Figura 6.13 - Esempio di schermata visualizzata dopo a fine scansione con *Measured profile*

Come si vede dal grafico precedente l'andamento ottenuto direttamente dalla scansione senza nessun "adattamento" del grafico stesso è di tipo crescente: ciò implica il fatto che la piattaforma sulla quale è collocato il provino in analisi non è perfettamente parallela alla linea virtuale che lo stilo disegna durante lo scorrimento sul campione ma è disposta con inclinazione che rispecchia l'andamento di figura.

D) leveling del grafico

Come si può vedere dall'andamento in figura precedente non si riesce a notare un apprezzabile gradino caratteristico del passaggio tra la regione del substrato di vetro non soggetta a deposito a quella in cui vi è il film di alluminio. Per questo motivo, come già esposto nel paragrafo 4.1.1, si procede al leveling nella zona di substrato scoperta secondo il *metodo a due zone* come descritto nell'esempio di Figura 7.14:

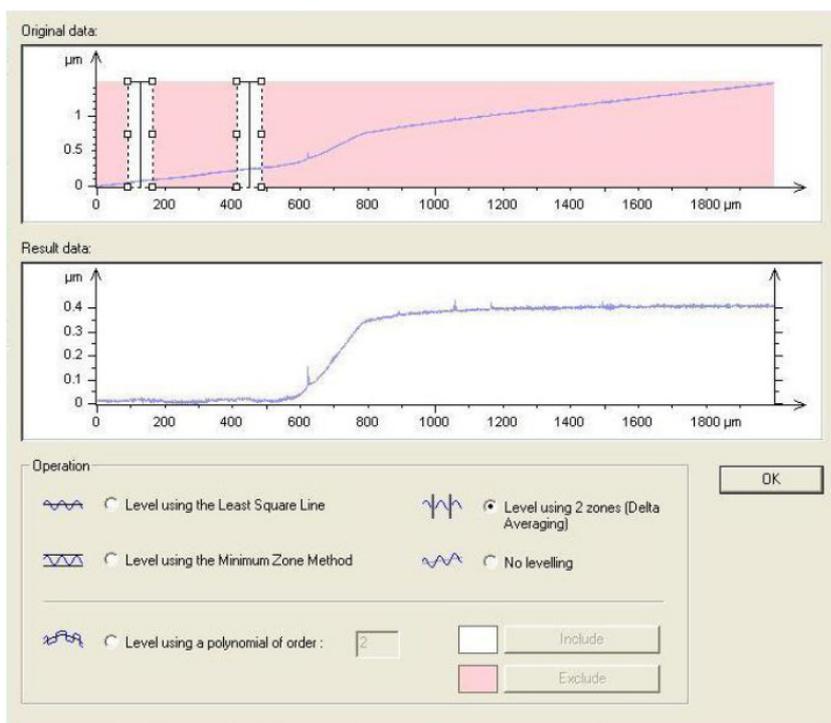


Figura 6.14 - Esempio di esecuzione del leveling del profilo con il metodo a due zone

Come si vede dalla figura precedente è stato effettuato il leveling nel plateau del substrato, cioè nel primo intervallo della curva che precede quella leggera salita (indicante il passaggio da substrato a film); questa scelta è dovuta al fatto che i campioni di vetro utilizzati sono di natura commerciale quindi si dovrebbe avere la certezza del costruttore che la superficie del substrato stesso sia perfettamente (o quasi) piana. In questo modo si prende come riferimento la superficie del substrato ed il risultato grafico complessivo che si ottiene è quello di un andamento con due plateau ben definiti cioè quello del vetro "scoperto" e quello del film depositato.

E) calcolo dello spessore (*fittaggio*)

Una volta ottenuto un andamento accettabile che descrive il profilo misurato si procede al cosiddetto *fittaggio* cioè al calcolo dello spessore passando alla modalità Steph height analysis. Questo viene fatto selezionando due fasce del grafico (contraddistinte dalle lettere L-L di left e R-R di right) in ognuna delle quali viene calcolata la media dei valori di spessore assunti nel grafico e poi viene fatta la differenza tra le due medie (infatti lo spessore del film è dato dal valore di spessore misurato sul deposito meno quello misurato sul vetro). Ciò è graficamente descritto come l'esempio di Figura 6.15

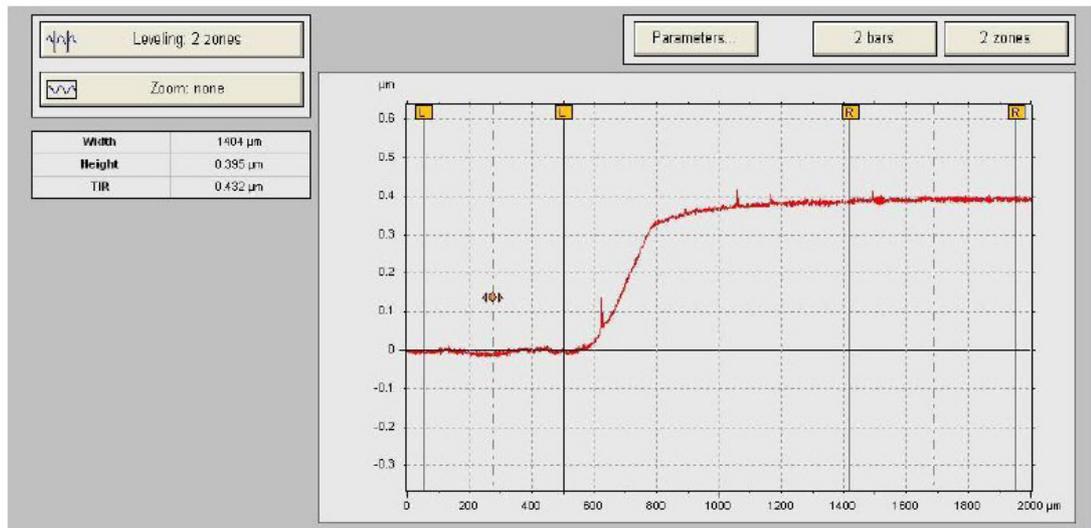


Figura 6.15 - Esempio di esecuzione del fittaggio del profilo per il calcolo di spessore

6.4.2 Acquisizione dati di misura del profilo film di alluminio anticorodal su vetro

Le misurazioni del profilo eseguite con il profilometro dell'I.C.I.S. sono state eseguite inizialmente dal Dottor Cavallin in modo che potessi prendere confidenza e capire come manovrare lo strumento, poi (dalla misura 2sx del primo film campionato) le ho eseguite personalmente manovrando sia lo strumento che il campione con guanti in lattice sterilizzati in modo da non contaminare il deposito e falsare perciò le misure.

Per la rilevazione vera e propria dei profili in analisi si è deciso di effettuare due misurazioni su ambo i lati lunghi dei campioni (con scansione che va da sinistra verso destra) per ogni testata cioè come descritto in Figura 6.16.

N.B. Le scansioni di profilo dei depositi sono state eseguite dopo aver completamente grattato il particolato che si era depositato sul retro del substrato di vetro ai fini di aver un piano d'appoggio dello stesso il più possibile piano ed uniforme.

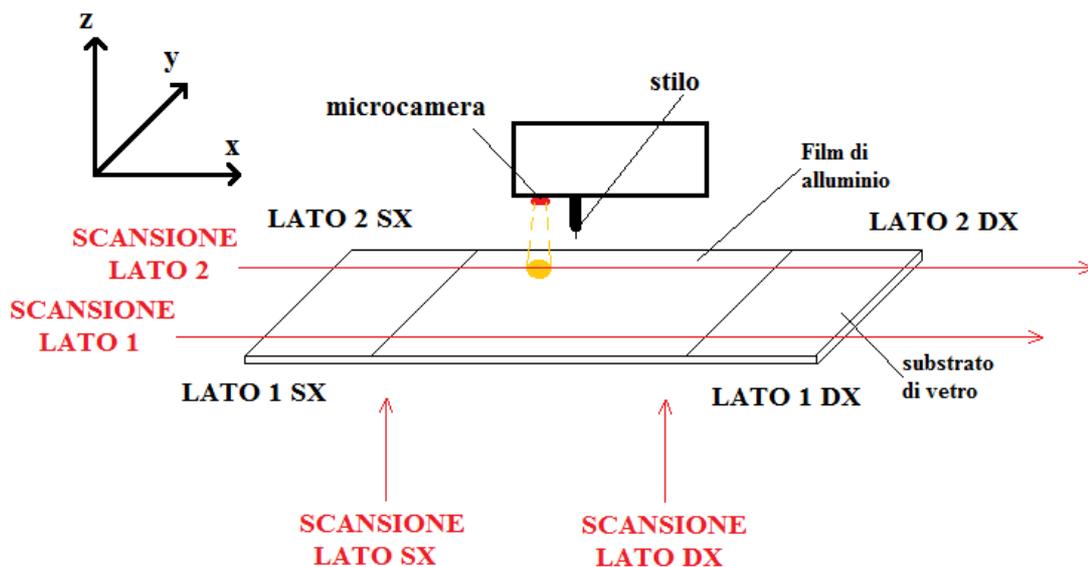


Figura 6.16 - Criterio fisico di misurazioni di profilo per entrambi i depositi realizzati

Si è utilizzato questo principio di misura per aver una mappatura più omogenea di dati a disposizione e per evidenziare eventuali imperfezioni o disomogeneità di spessore lungo tutto il deposito. Da osservare che il punto di inizio della scansione del profilo è posizionato sul substrato di vetro a circa 1000 μm dall'inizio del deposito, distanza approssimativa che è possibile impostare ruotando la manopola di regolazione trasversale del piatto porta campioni ed aiutandosi con la schermata del riquadro della nanocamera (con l'origine degli assi di quest'ultima ci si posiziona a circa una schermata dall'inizio del deposito).

Misura di spessore film di alluminio su vetro da 1 ora e 5 minuti (1 bollino sul front)

▪ Lato 1 sx

- lunghezza scansione: 4000 μm
- velocità scansione: 50 $\mu\text{m}/\text{sec}$
- frequenza di campionamento: 50 Hz
- sensor range: 400 μm
- tempo necessario per la scansione: 1 min e 20 sec
- direzione scansione: destra
- forza esercitata stilo 40,6 mg

Gli ulteriori dati non riportati sono mantenuti sempre quelli del paragrafo 6.4.1.

Profilo rilevato dopo il leveling (visualizzazione in modalità Steph height analysis):

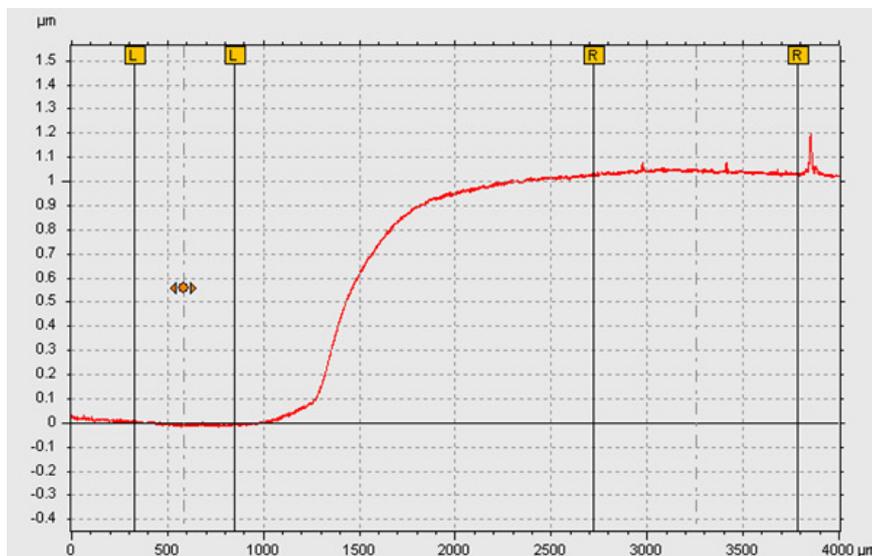


Figura 6.17 - Profilo rilevato dopo il leveling sul lato 1 sx per il film da 1 bollino

Eseguendo il fittaggio come mostrato in figura (fasce L-L e R-R) si ottiene:

$$\text{spessore 1sx film 1bollino} = \mathbf{1,04 \mu\text{m}}$$

Da una prima analisi grafica si nota in modo apprezzabile lo scalino tra il plateau ben definito del substrato e quello del film e un andamento discretamente regolare a parte uno *spike* (picco) dovuto con molta probabilità a sporcizia superficiale presente sulla superficie del deposito.

- Lato 2 sx

- lunghezza scansione: 4000 μm
- velocità scansione: 50 $\mu\text{m}/\text{sec}$
- frequenza di campionamento: 50 Hz
- sensor range: 400 μm
- tempo necessario per la scansione: 1 min e 20 sec
- direzione scansione: destra
- forza esercitata stilo 40,6 mg

Interessante risulta vedere l'andamento della scansione del profilo rilevato in funzione del tempo (nell'asse x); l'unità di misura nell'asse delle ascisse è stato espresso in secondi tenendo conto che la durata della scansione è di 1 minuto e 20 secondi e anche in questo caso si nota un apprezzabile scalino tra il substrato di vetro ed il deposito di alluminio come mostrato in Figura 6.18.

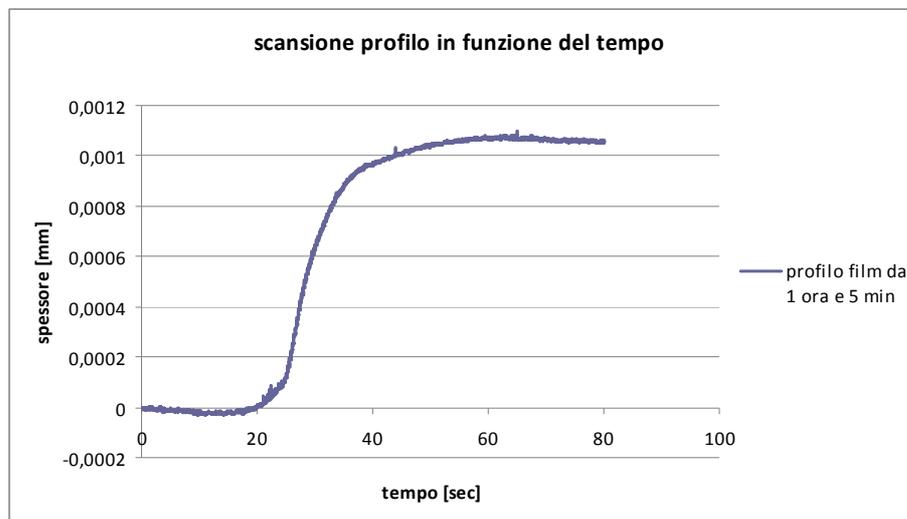


Figura 6.18 - Profilo rilevato sul lato 2 sx in funzione del tempo per il film da 1 bollino

Eseguendo il fitting dell'andamento ottenuto (fasce L-L e R-R selezionate però in funzione della lunghezza di scansione) si ottiene:

$$\text{spessore 2 sx film 1bollino} = \mathbf{1,08 \mu\text{m}}$$

L'andamento del profilo rilevato in questo caso ha messo in evidenza una buona marcatura della linea di spessore presentando scarsa irregolarità se non per qualche picco (*spike*) dovuto a contaminazioni locali.

- Lato 1 dx (si è girato il provino orizzontalmente)

- lunghezza scansione: 4000 μm
- velocità scansione: 50 $\mu\text{m}/\text{sec}$
- frequenza di campionamento: 50 Hz
- sensor range: 400 μm
- tempo necessario per la scansione: 1 min e 20 sec
- direzione scansione: destra
- forza esercitata stilo 40,6 mg

Profilo rilevato dopo il leveling (visualizzazione in modalità Step height analysis):

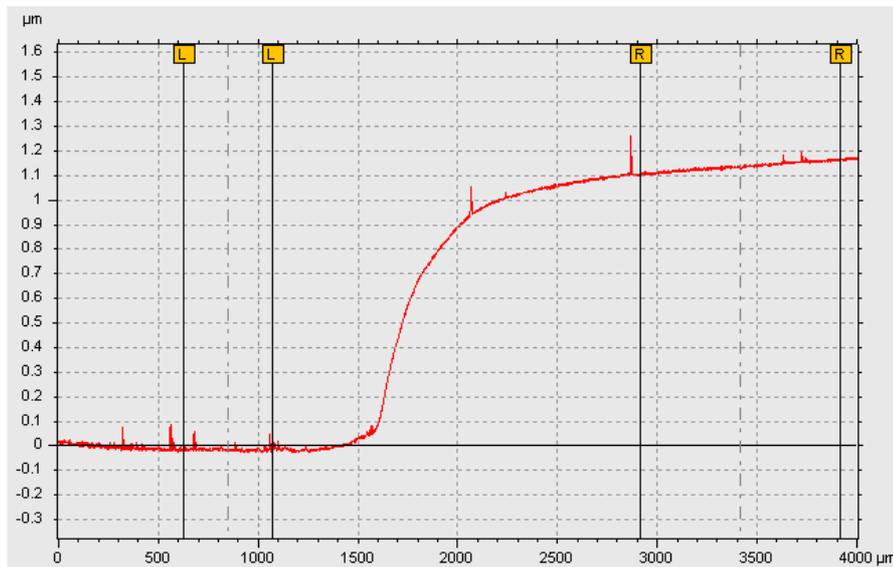


Figura 6.19 - Profilo rilevato dopo il leveling sul lato 1 dx per il film da 1 bollino

Eseguendo il fittaggio come mostrato in figura (fasce L-L e R-R) si ottiene:

spessore 1dx film 1bollino = **1,15 µm**

In questo caso, da una prima analisi grafica si nota sempre lo scalino tra il substrato ed il film ma una irregolarità più marcata dovuta anche in questo caso probabilmente da residui di sporco sull'alluminio.

- Lato 2 dx
 - lunghezza scansione: 8000 µm
 - velocità scansione: 50 µm/sec
 - frequenza di campionamento: 50 Hz
 - sensor range: 400 µm
 - tempo necessario per la scansione: 2 min e 40 sec
 - direzione scansione: destra
 - forza esercitata stilo 40,6 mg

Profilo rilevato dopo il leveling (visualizzazione in modalità Step height analysis):

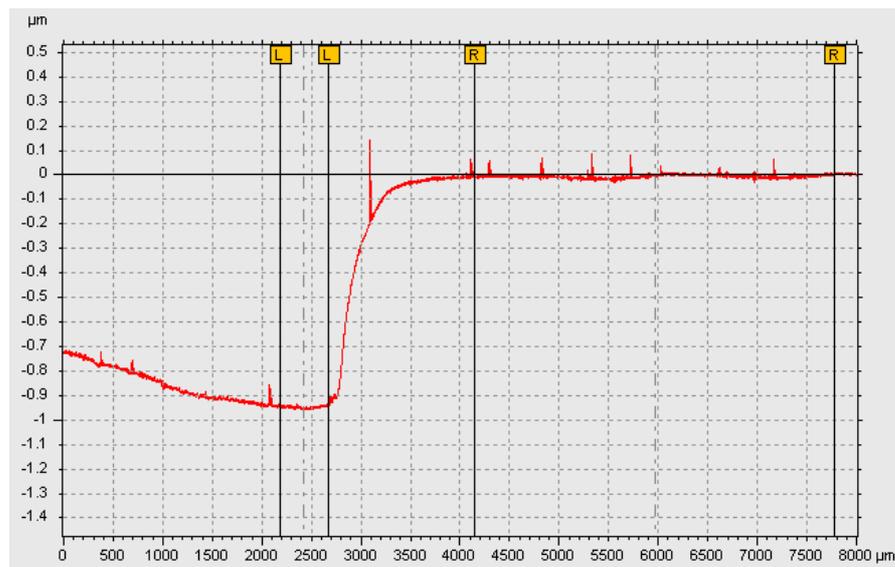


Figura 6.20 - Profilo rilevato dopo il leveling sul lato 2 dx per il film da 1 bollino

Eseguendo il fittaggio come mostrato in figura (fasce L-L e R-R) si ottiene:

$$\text{spessore 1dx film 1bollino} = \mathbf{0,94 \mu\text{m}}$$

In questo caso il leveling è stato eseguito due volte in quanto nel primo caso (fatto personalmente) era stato posizionato sul plateau del film invece che su quello del substrato come gli altri casi e ciò forniva un valore che si discostava troppo dai valori precedenti (avevo ottenuto uno spessore di 1,33 μm). L'andamento riportato in figura sopra fa notare subito il fatto che la curva raggiunge dello spessore del film lo zero delle ordinate ma ciò è dovuto semplicemente al fatto che si è scelto come riferimento di partenza un valore in ordinata negativo e quindi basterebbe traslare verso l'alto il grafico (qui si omette tale operazione). Anche qui si evidenziano impurità superficiali che ne determinano degli spike più o meno accentuati.

Misura di spessore film di alluminio su vetro da 11 minuti e 30 secondi (2 bollini sul retro)

- Lato 1 sx
 - lunghezza scansione: 4000 μm
 - velocità scansione: 50 $\mu\text{m}/\text{sec}$
 - frequenza di campionamento: 50 Hz
 - sensor range: 20 μm
 - tempo necessario per la scansione: 1 min e 20 sec
 - direzione scansione: destra
 - forza esercitata stilo 40,6 mg

Gli ulteriori dati non riportati sono mantenuti sempre quelli del paragrafo 6.4.1.

Anche qui risulta interessante vedere l'andamento del profilo rilevato in funzione del tempo (se ne riporterà solo un andamento sulle quattro misure effettuate) come mostrato in Figura 6.21.

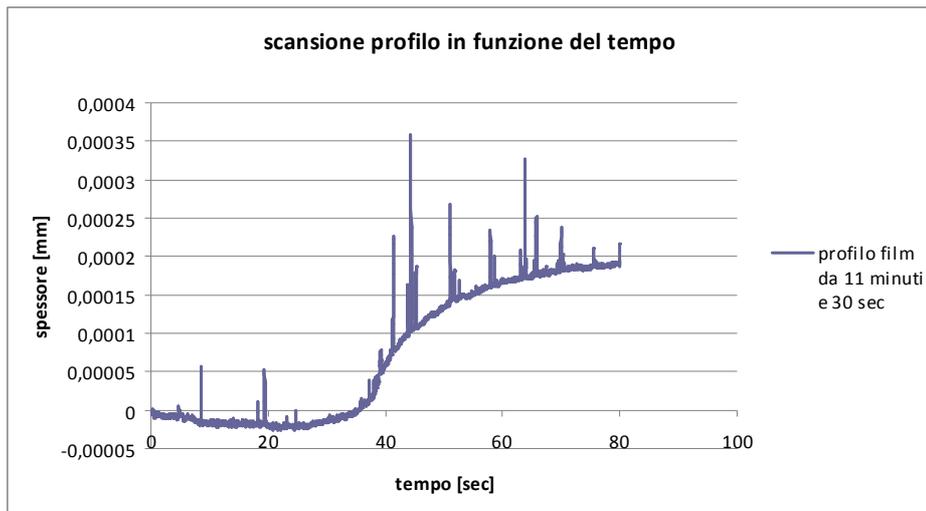


Figura 6.21 - Profilo rilevato sul lato 1 sx in funzione del tempo per il film da 2 bollini

Eseguendo il fittaggio dell'andamento ottenuto (fasce L-L e R-R selezionate però in funzione della lunghezza di scansione) si ottiene:

spessore 1sx film 2bollini = **201 nm**

Si nota subito, rispetto al deposito da un ora e 5 minuti che lo spessore del film è diminuito sensibilmente per le ovvie conseguenze del tempo di durata del processo.

L'andamento del profilo rilevato (qui non disponibile) ha subito messo in risalto l'elevata irregolarità dovuta alla presenza di moltissimi spike: ciò rivela molto probabilmente il fatto che il film da 11 minuti e 30 secondi è molto sporco o comunque presenta una morfologia strutturale meno omogenea del deposito precedente (considerazioni che dovranno essere confermate dall'analisi dei profili successivi).

▪ Lato 2 sx

- lunghezza scansione: 8000 μm
- velocità scansione: 50 $\mu\text{m}/\text{sec}$
- frequenza di campionamento: 50 Hz
- sensor range: 400 μm
- tempo necessario per la scansione: 2 min e 40 sec
- direzione scansione: destra
- forza esercitata stilo 40,6 mg

Profilo rilevato dopo il leveling (visualizzazione in modalità Steph height analysis):

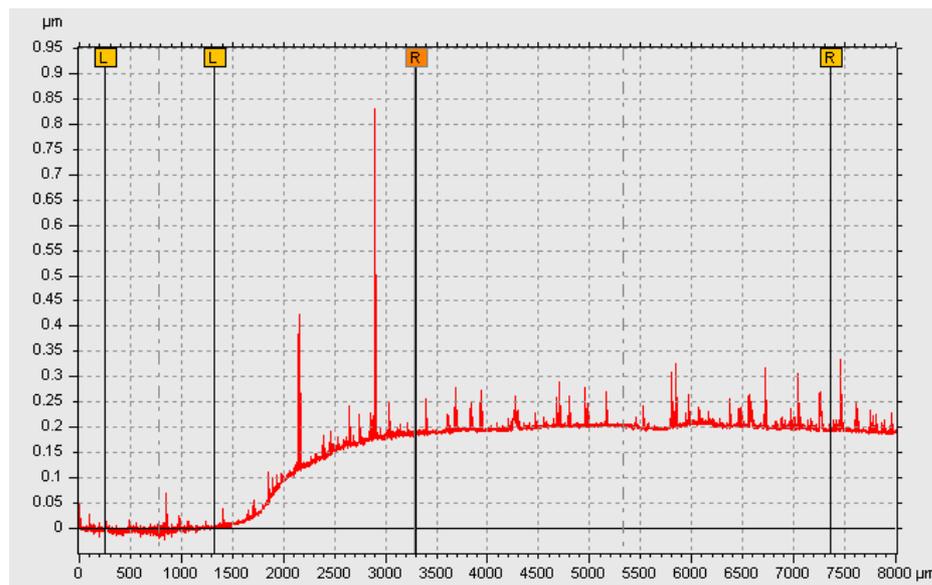


Figura 6.22 - Profilo rilevato dopo il leveling sul lato 2 sx per il film da 2 bollini

Eseguendo il fittaggio come mostrato in figura (fasce L-L e R-R) si ottiene:

spessore 2sx film 2bollini = **205 nm**

Il grafico rivela in maniera molto evidente un andamento pressoché definito ma la presenza di numerosissimi spike, sintomo di elevata sporcizia o irregolarità del deposito; il picco più alto potrebbe essere causato con molta probabilità da un particolato macroscopico per esempio di polvere sulla superficie del film. Anche qui si può apprezzare uno scalino nel passaggio tra substrato di vetro e deposito di alluminio.

- Lato 1 dx (si è girato il provino orizzontalmente)

- lunghezza scansione: 8000 µm
- velocità scansione: 50 µm/sec
- frequenza di campionamento: 50 Hz
- sensor range: 400 µm
- tempo necessario per la scansione: 2 min e 40 sec
- direzione scansione: destra
- forza esercitata stilo 40,6 mg

Profilo rilevato dopo il leveling (visualizzazione in modalità Steph height analysis):

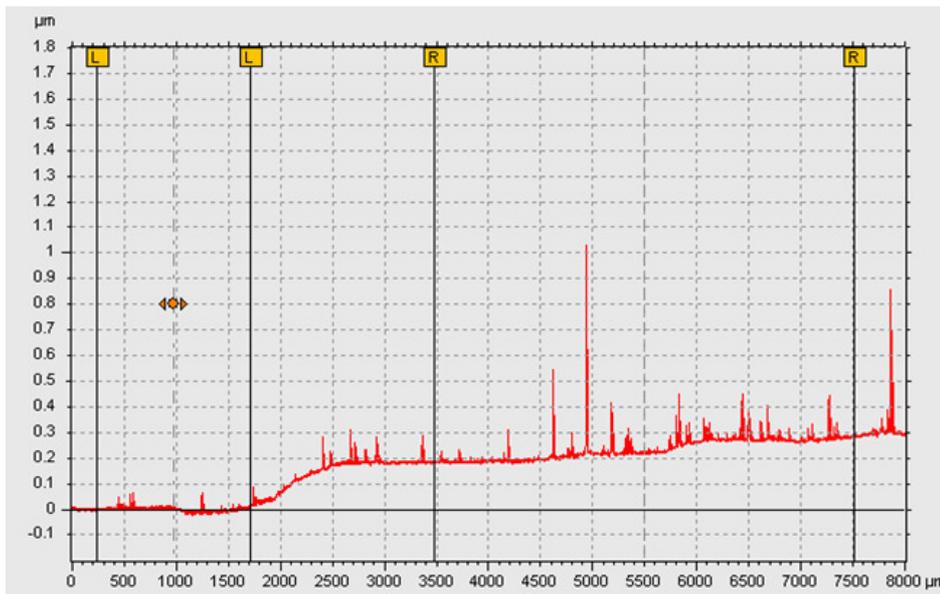


Figura 6.23 - Profilo rilevato dopo il leveling sul lato 1 dx per il film da 2 bollini

Eseguendo il fittaggio come mostrato in figura (fasce L-L e R-R) si ottiene:

spessore 1dx film 2bollini = **238 nm**

Anche in questo caso è apprezzabile uno scalino tra substrato e film e si evidenziano numerosi picchi di sporcizia.

- Lato 2 dx

- lunghezza scansione: 8000 µm
- velocità scansione: 50 µm/sec
- frequenza di campionamento: 50 Hz
- sensor range: 400 µm
- tempo necessario per la scansione: 2 min e 40 sec
- direzione scansione: destra
- forza esercitata stilo 40,6 mg

Profilo rilevato dopo il leveling (visualizzazione in modalità Step height analysis):

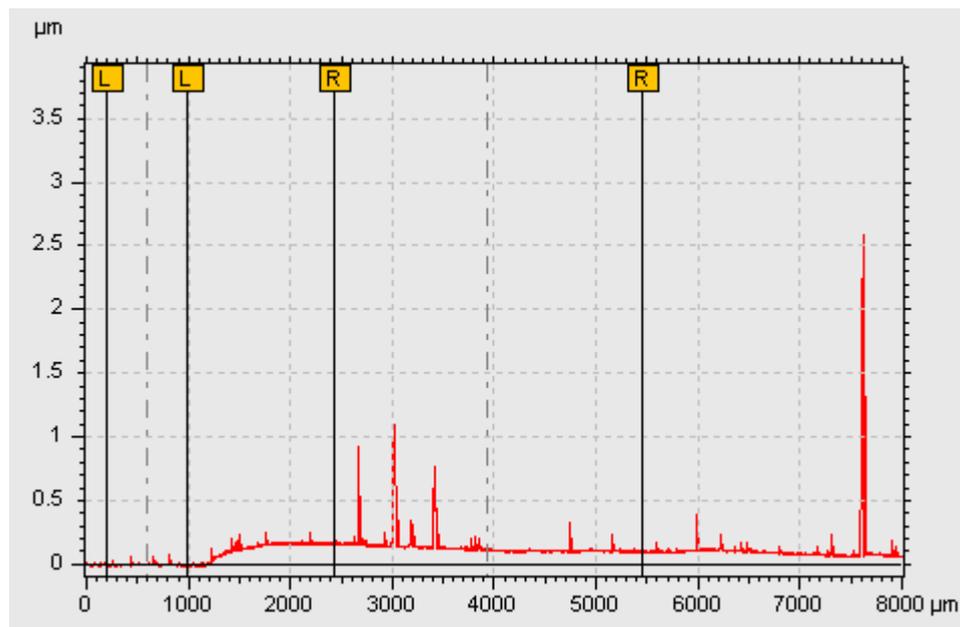


Figura 6.24 - Profilo rilevato dopo il leveling sul lato 2 dx per il film da 2 bollini

Eseguendo il fittaggio come mostrato in figura (fasce L-L e R-R) si ottiene:

$$\text{spessore } 2dx \text{ film } 2\text{bollini} = \mathbf{142 \text{ nm}}$$

Qui si è allungata la scala delle ordinate per avere una visione più ampia degli spike. Il profilo rilevato presenta il solito scalino del passaggio tra i due plateau abbastanza definiti numerosi picchi di irregolarità.

6.4.3 Misura di spessore partendo da un graffio realizzato manualmente sulla superficie del deposito (scratched sample)

Una volta prelevate le quattro misure di spessore per ogni campione (due per ogni lato del provino) si è proceduto a verificare la rilevazione degli stessi profili partendo con lo start dello stilo da un solco grattato appositamente sulla superficie del deposito in modo da valutare l'andamento che la curva del grafico rileva e se lo spessore ottenuto dal fittaggio sia corrispondente ai valori fin ora trovati. Questa operazione prende il nome di *scratched sample* (campione graffiato).

Questa operazione ci permette di avere una indicazione dello spessore del film molto attendibile in quanto il substrato di vetro sottostante il deposito di alluminio che va asportato è un materiale molto duro (ancor più dell'acciaio) e perciò non può essere inciso da un qualsiasi materiale (se non il diamante) e quindi non vi è alcun rischio alterare il plateau del vetro che fa da riferimento per la misura di spessore: da questo punto di vista non vi è quindi la possibilità di falsar la misura.

Per entrambi i depositi il dottor Cavallin ha proceduto ad eseguire un graffio ortogonale al lato lungo del vetrino e sul rivestimento di alluminio depositato utilizzando una punta sottile in ferro di un cacciavite e poi le punte di una piccola forbice di uso comune negli impieghi tessili per poter dare maggior uniformità e precisione al solco. Di seguito vengono descritti i risultati ottenuti.

Scratched sample film di alluminio su vetro da 1 ora e 5 minuti (1 bollino sul front)

Sul provino, maneggiato con cura attraverso guanti in lattice, si è cercato di incidere un graffio con la punta in ferro di un cacciavite; il deposito di alluminio presenta estrema resistenza al graffio tale da dover ricorrere ad un utensile più appuntito per provare ad inciderlo. Si è provato dunque a grattarlo con le sottili punte di una forbice da cucito e anche in questo caso il deposito resiste allo strofinio e non dà nessun segno di incisione superficiale.

Non potendo quindi effettuare la misura di spessore a partire da un graffio, osservando bene il deposito si è notata una zona che presentava una delaminazione del deposito (ciò può essere dovuto per esempio a cause difettose del processo di deposizione o più probabilmente a cause di difficoltà fisica di adesione dell'alluminio sul vetro in quel dato punto per sporcizia del substrato); si è sfruttata proprio questa zona per "sfogliare o delaminare" manualmente una piccolissima porzione di film di alluminio e creare così un "buco" nel corpo del deposito dal quale far partire lo stilo per la misura. Questa operazione prende il nome di *peeling sample* (sfogliamento del provino).

La regione di sfogliamento è visualizzata dalla nanocamera del profilometro, di cui si riporta il relativo fotogramma di Figura 6.25. Da notare che la parte lucida del fotogramma rappresenta il deposito di alluminio in quanto il metallo riflette la luce ed assume questo aspetto chiaro.

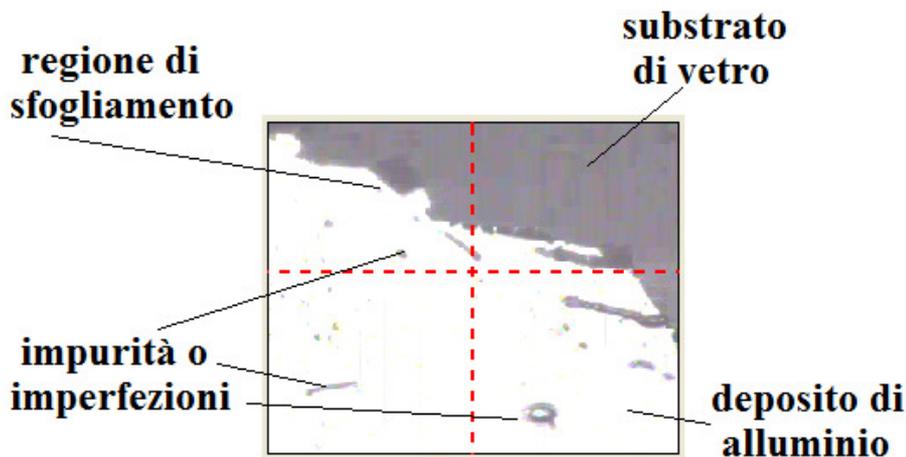


Figura 6.25 - Fotogramma riportato dalla microcamera relativo alla regione di sfogliamento del deposito da 1 bollino (peeling sample)

▪ Esecuzione misura di spessore a cavallo del peeling sample

- lunghezza scansione: 2000 μm
- velocità scansione: 50 $\mu\text{m}/\text{sec}$
- frequenza di campionamento: 50 Hz
- sensor range: 400 μm
- tempo necessario per la scansione: 50 sec
- direzione scansione: destra
- forza esercitata stilo 40,6 mg

Profilo rilevato dopo il leveling (visualizzazione in modalità Steph height analysis):

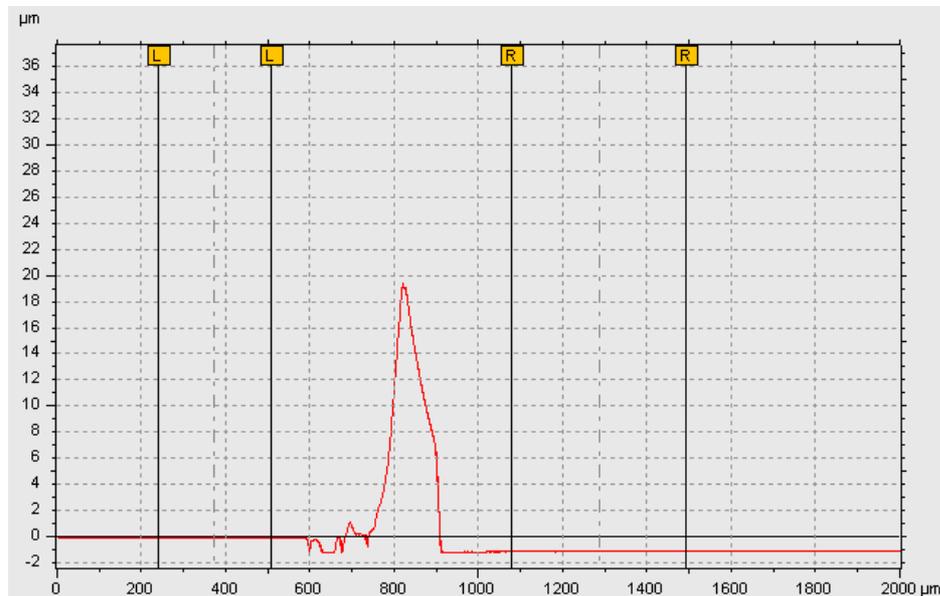


Figura 6.26 - Profilo rilevato dopo il leveling del film da 1bollino con peeling sample

Eseguendo il fittaggio come mostrato in figura (fasce L-L e R-R) si ottiene:

spessore film peeling sample 1bollino = **1,07 μm**

Lo spessore ottenuto è in concordanza con i valori riscontrati in precedenza per il deposito da 1 ora e 5 minuti (attorno ad 1 μm) e si rileva una buona regolarità dell'andamento.

Leggendo il grafico da sinistra verso destra si vede il plateau ben definito del substrato di vetro (questo significa che la de laminazione è avvenuta bene) e poi si incontra una irregolarità dovuta sicuramente all'oscillazione dello stilo incontrando residui di deposito di alluminio che non si sono staccati con lo "sfogliamento" fino ad arrivare ad un plateau più basso che rappresenta il livello del film vero e proprio. Da notare che si arriva ad un valore negativo ma ciò è solo un fattore di impostazione del riferimento e il dislivello tra substrato e deposito è da prendersi ovviamente positivo.

Scratched sample film di alluminio su vetro da 11 minuti e 30 secondi (2 bollini sul retro)

Per quanto riguarda il deposito più sottile si è proceduto come nel caso precedente e si è visto che, adoperando gli stessi utensili, il film di alluminio si graffia con una certa facilità; si è proceduto a fare una marcata incisione sul deposito cercando di realizzare un solco pulito asportando tutto l'alluminio presente in esso come mostrato nel fotogramma della microcamera in Figura 6.27.

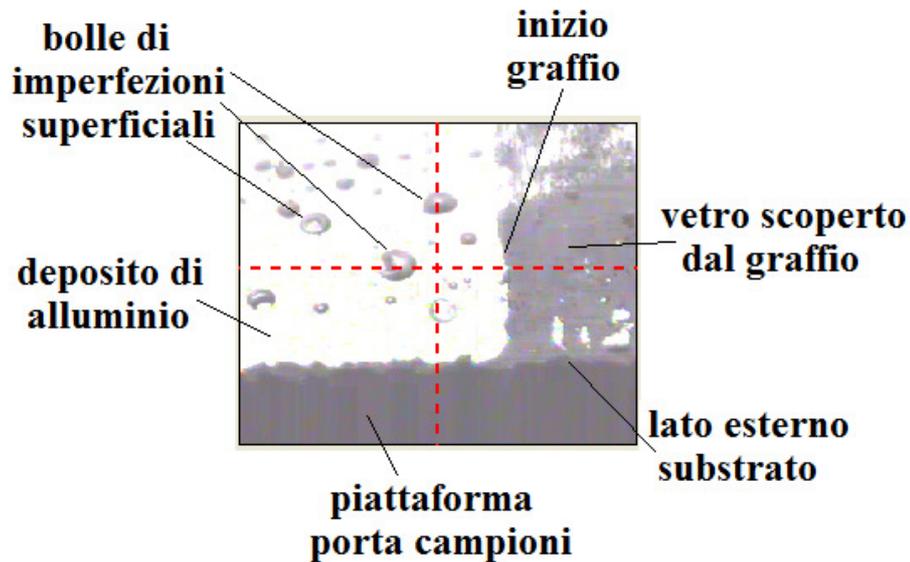


Figura 6.27 - Fotogramma riportato dalla microcamera relativo alla regione del graffio eseguito sul deposito da 2 bollini (scratched sample)

Molto importante è notare quelle bolle superficiali sul deposito di alluminio: queste non costituiscono un problema dovuto a sporcizia del materiale ma piuttosto ad una vera e propria contaminazione del film avvenuto durante il processo di sputtering, cosa che non si è verificata per il deposito più spesso.

- Esecuzione misura di spessore a cavallo del scratched sample

- lunghezza scansione: 8000 μm
- velocità scansione: 50 $\mu\text{m}/\text{sec}$
- frequenza di campionamento: 50 Hz
- sensor range: 400 μm
- tempo necessario per la scansione: 2 minuti e 40 sec
- direzione scansione: destra
- forza esercitata stilo 40,6 mg

Profilo rilevato dopo il leveling (visualizzazione in modalità Steph height analysis):

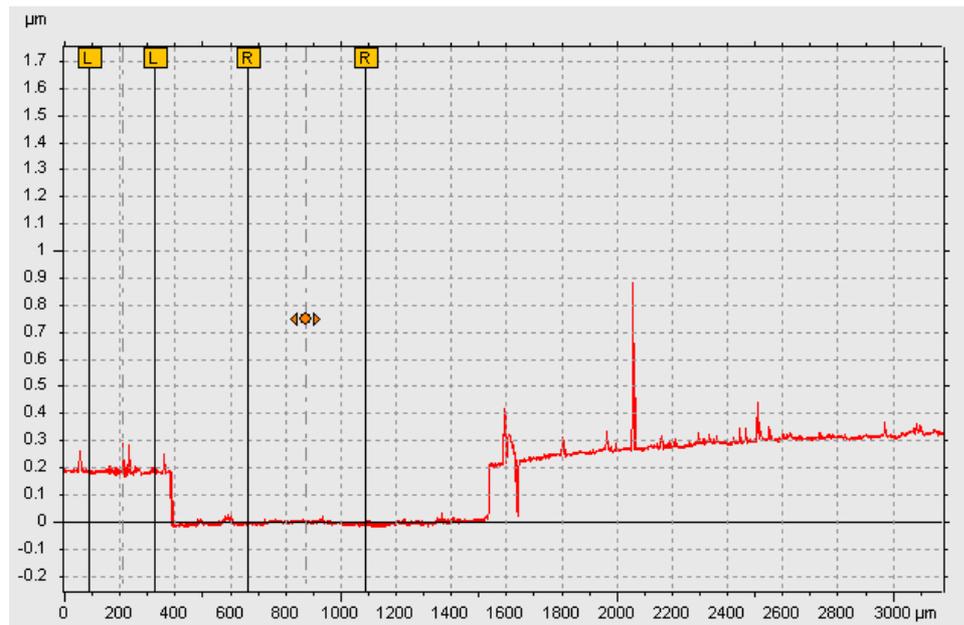


Figura 6.28 - Profilo rilevato dopo il leveling del film da 2bollini con scratched sample

Eseguendo il fittaggio come mostrato in figura (fasce L-L e R-R) si ottiene:

spessore film scratched sample 2bollini = **191 nm**

Anche qui si ottiene un valore di spessore in linea con quelli ottenuti nei casi precedenti per il deposito da 11 minuti e 30 secondi. Salta subito all'occhio guardando il grafico l'andamento che evidenzia il solco realizzato graffiando il film: si vedono i plateau sinistro e destro superiori rispetto a quello centrale (del substrato di vetro) e l'andamento complessivo presenta una marcata irregolarità caratteristica ormai certa per questo deposito.

Da osservare che durante la fase del fittaggio si era provato a porre come valore medio del deposito (cioè la fascia L-L) un intervallo sul lato destro del solco e si aveva ottenuto un valore di spessore pari a 242 nm. Questa soluzione è stata scartata rispetto alla scelta di prendere come fascia L-L quella a sinistra perché la zona a destra del graffio presentava un accenno di inizio peeling quindi la si è scartata in quanto poco attendibile (si otteneva infatti 242nm, valore che si discostava parecchio dalla media degli altri ottenuti).

6.4.4 Misura della rugosità

Per aver a disposizione una gamma di dati maggiore che possa farci comprendere meglio la morfologia e le caratteristiche elettriche di questi film (che derivano necessariamente da quelle fisiche), ho voluto verificare i valori di rugosità che presenta il deposito di alluminio confrontandoli con quelli del substrato di vetro. Per esempio si è preso il caso del deposito da 11 minuti e 30 secondi (2 bollini sul retro) e si è ottenuto quanto segue:

- Scansione lato 1 dx
 - lunghezza scansione: 8000 μm
 - velocità scansione: 50 μm/sec
 - frequenza di campionamento: 50 Hz
 - sensor range: 400 μm
 - tempo necessario per la scansione: 2 min e 40 sec
 - direzione scansione: destra
 - forza esercitata stilo 40,6 mg

Andamento della rugosità rilevata dopo il leveling (visualizzazione in modalità Roughness):

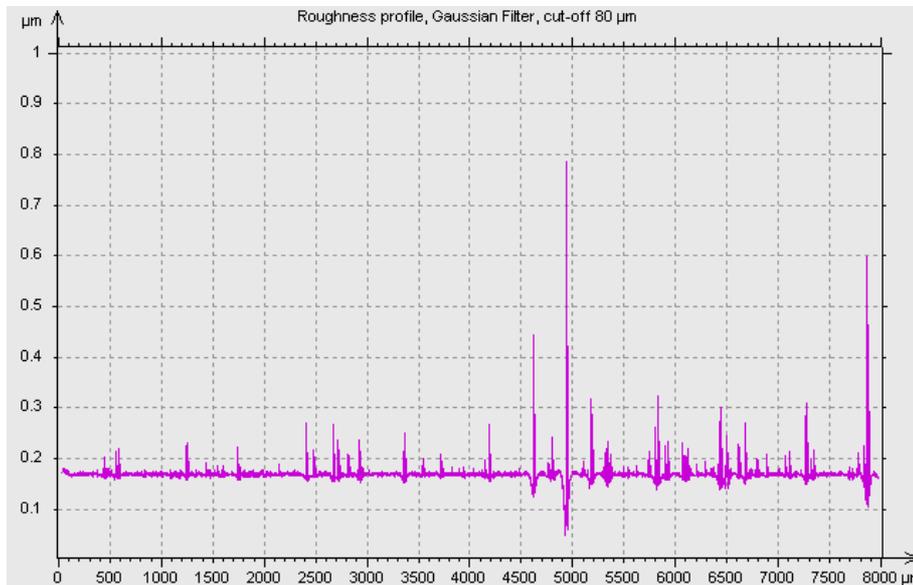


Figura 6.29 - Andamento rugosità rilevata dopo il leveling sul lato 1 dx per il film da 2 bollini

E si ottiene un valore di Rugosità media Ra e media quadratica Rq (con i loro significati enunciati a paragrafo 5.1):

$$\begin{aligned} Ra &= 5,6 \text{ nm} \\ Rq &= 10,4 \text{ nm} \end{aligned}$$

Tenendo conto che il valore medio di rugosità è stato calcolato per l'intervallo scansionato dallo stilo che comprende una porzione minore di substrato di vetro e per una maggiore di deposito di alluminio, si può ipotizzare di assumere questo valore come rugosità del solo alluminio, considerando che quella del vetro è di 1-2 nm. Una discussione in merito a questo aspetto è proposta nel paragrafo successivo.

6.5 Elaborazione dei risultati ottenuti

Viene affrontata ora una analisi complessiva delle misurazioni effettuate e delle caratteristiche riscontrate nei depositi.

Analisi degli spessori ottenuti

L'esecuzione di 4 misurazioni di profilo per ogni campione (due per lato come mostrato nel paragrafo 6.4.2) è determinata dal fatto che una singola misura su un deposito sconosciuto dal punto di vista morfologico e strutturale è poco attendibile mentre una media degli spessori ottenuti su punti diversi del film ci permette di fare una valutazione più obiettiva delle sue caratteristiche.

Si procederà dunque come segue.

- Valutazione spessore medio sperimentale deposito di Al da 1 ora e 5 minuti (1 bollino sul front)

$$spessore_{medio.sx_{1.05'.00''}} = \frac{spessore_{1.sx} + spessore_{2.sx}}{2} = \frac{1,04 \mu m + 1,08 \mu m}{2} = 1,06 \mu m$$

$$spessore \quad medio.dx_{1.05'.00''} = \frac{spessore_{1.dx} + spessore_{2.dx}}{2} = \frac{1,15\mu m + 0,94\mu m}{2} = 1,05\mu m$$

$$spessore \quad medio_{1.05'.00''} = \frac{spessore.medio_{sx} + spessore.medio_{dx}}{2} = \frac{1,06\mu m + 1,05\mu m}{2} = 1,055\mu m$$

- Valutazione spessore medio sperimentale deposito di Al da 11 minuti e 30 secondi (2 bollini sul retro)

$$spessore \quad medio.sx_{11'.00''} = \frac{spessore_{1.sx} + spessore_{2.sx}}{2} = \frac{201nm + 205nm}{2} = 203nm$$

$$spessore \quad medio.dx_{11'.00''} = \frac{spessore_{1.dx} + spessore_{2.dx}}{2} = \frac{238nm + 142nm}{2} = 190nm$$

$$spessore \quad medio_{11'.00''} = \frac{spessore.medio_{sx} + spessore.medio_{dx}}{2} = \frac{203nm + 190nm}{2} = 196,5nm$$

Analisi dei tassi di deposizione sperimentali (sperimental Deposition Rate DRs)

I risultati sono:

- Tasso di deposizione sperimentale film da 11 minuti e 30 secondi

$$DR_{s11'.30''} = \frac{spessore \quad reale}{tempo \quad di \quad deposizione} = \frac{s_t \quad 11'.30''}{t} = \frac{196,5}{11,5'} = 17,1 \frac{nm}{min}$$

- Tasso di deposizione sperimentale film da 1 ora e 5 minuti

$$DR_{s1.05'.00''} = \frac{spessore \quad reale}{tempo \quad di \quad deposizione} = \frac{s_t \quad 1.05'.00''}{t} = \frac{1005}{65'} = 16,23 \frac{nm}{min}$$

Si vede che e i valori relativi ai due depositi sono molto vicini, sintomo di attendibilità dei dati trattati.

Analisi dei rapporti tra i tempi di deposizione e gli spessori sperimentali

Il rapporto tra i tempi di deposizione resta sempre quello visto in precedenza mentre il rapporto tra gli spessori cambia in quanto ora trattiamo dati reali e non teorici:

- deposizione da 11 minuti e 30 secondi = 690 secondi → spessore medio ottenuto 196,5 nm

- deposizione da 1 ora e 5 minuti = 3900 secondi → spessore medio ottenuto 1,055 μm

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & & \downarrow \\ \text{Rapporto tra i tempi di deposizione } \frac{3900}{690} \cong 5,65 & & \text{Rapporto tra spessori } \frac{1,055}{0,197} = 5,36 \end{array}$$

Dunque si vede perciò che trattando con i dati reali relativi alle misure sperimentali degli spessori si ha una accettabile proporzionalità tra il valore di incremento del tempo di sputtering e quello relativo all'aumento dello spessore ottenuto, differenza del caso teorico in cui questa corrispondenza veniva completamente errata. Questo è giustificato dal fatto che gli spessori reali ricavati sono molto lontani dai valori trovati con il modello teorico, infatti si passa da:

- deposizione da 11 minuti e 30 secondi
 - spessore teorico ricavato: 80 nm
 - spessore reale ricavato: 196,5 nm

Con uno scostamento dei due valori del:

$$\left(\frac{\text{spessore reale}}{\text{spessore teorico}} - 1 \right) \cdot 100 = \left(\frac{196,5}{80} - 1 \right) \cdot 100 = 146 \%$$

- deposizione da 1 ora e 5 minuti
 - spessore teorico ricavato: 760 nm
 - spessore reale ricavato: 1055 nm

Con uno scostamento dei due valori del:

$$\left(\frac{\text{spessore reale}}{\text{spessore teorico}} - 1 \right) \cdot 100 = \left(\frac{1055}{760} - 1 \right) \cdot 100 = 39 \%$$

Si nota quindi uno scostamento limitato per il film di spessore maggiore e ampio per quello di spessore minore: questo risultato è in accordo con il fenomeno del size effect precedentemente introdotto che attribuisce valori di resistività maggiori rispetto a quelli bulk per dimensioni geometriche più piccole (ovviamente su scale ridotte).

Il modello teorico della formula di resistenza consente di effettuare un calcolo inverso: noto il valore di resistenza misurato ai capi del deposito e note le dimensioni geometriche è possibile ricavarsi quel valore reale di resistività aumentato a causa del fenomeno di “size effect”.

- deposito di alluminio da 11 minuti e 30 secondi

Dal paragrafo 7.3 si era ottenuto dalla misurazione di resistenza un valore di $R_2 = 0,19\Omega$; conoscendo le dimensioni geometriche interessate nella misura di resistenza ed utilizzando il valore di spessore reale trovato con l'analisi a profilometro risulta un valore di resistività pari a:

$$\rho_{Al(11'.30'')ns} = R \cdot \frac{S}{l} = R \cdot \frac{s_{11'.30''} \cdot L}{l} = 0,19 \cdot \frac{(196,5 \cdot 10^{-9}) \cdot 0,025}{0,01} = 9,33 \cdot 10^{-8} \Omega m$$

Contro i $3,8 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$, valore fornito per l'alluminio anticorodal commerciale dei materiali bulk.

Si ha perciò per l'alluminio anticorodal:

$$\frac{\rho_{Al(11'.30'')ns}}{\rho_{Al.bulk}} = \frac{9,33 \cdot 10^{-8}}{3,8 \cdot 10^{-8}} = 2,46$$

- deposito di alluminio da 1 ora e 5 minuti

Dal paragrafo 7.3 si era ottenuto dalla misurazione di resistenza un valore di $R_2 = 0,02\Omega$; conoscendo le dimensioni geometriche interessate nella misura di resistenza ed utilizzando il valore di spessore reale trovato con l'analisi a profilometro risulta un valore di resistività pari a:

$$\rho_{Al(1.05'.00'')ns} = R \cdot \frac{S}{l} = R \cdot \frac{s_{1.05'.00''} \cdot L}{l} = 0,02 \cdot \frac{(1055 \cdot 10^{-9}) \cdot 0,025}{0,01} = 5,28 \cdot 10^{-8} \Omega m$$

Contro i $3,8 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$, valore fornito per l'alluminio anticorodal commerciale dei materiali bulk.

Si ha perciò per l'alluminio anticorodal:

$$\frac{\rho_{Al(1.05'.00'')ns}}{\rho_{Al.bulk}} = \frac{5,28 \cdot 10^{-8}}{3,8 \cdot 10^{-8}} = 1,39$$

Analisi della rugosità

Dalla Figura 6.27 si è visto che il valore della rugosità media del deposito da 11 minuti e 30 secondi è di 5,6 nm (visto che il deposito è discretamente omogeneo e si sceglie come valore Ra) comprendente una regione di plateau del substrato di vetro e una di deposito di alluminio. Confrontandola con la rugosità pura del vetro che si aggira attorno ai 1-2 nm verifica che il deposito di alluminio realizzato assume valori maggiori della stessa.

Innanzitutto bisogna sapere che differenze tra valori di rugosità media che vanno dai 2 ai 6 nm circa sono differenze molto basse (si è in presenza di scostamenti significativi per esempio per valori tra 20 e 60 nm).

Il fatto che il *coating* assuma valori di rugosità maggiori sta a significare che il processo di deposizione ha avuto andamento lievemente disuniforme. La tecnica di deposizione magnetron sputtering usata infatti afferisce alla categoria delle PVD (physical vapour deposition) caratterizzata da processi non perfettamente "*conformal coverage*" in virtù delle linee di campi elettrici ai quali le specie da depositare sono sottoposte.

Se il processo di deposizione fosse stato a "*conformal coverage*" e lo spessore del film sufficientemente piccolo si sarebbe trovato la stessa rugosità del substrato nella porzione di layer più esterno del film depositato (dove cioè si sono effettuate le scansioni), modello ideale che non sempre si realizza in maniera perfetta.

Dunque fatte queste premesse, in merito a questa tesi si è ottenuto ciò: la rugosità del deposito è risultata maggiore di quella del substrato di vetro dovuto al fatto che il processo fisico di sputtering è di tipo PVD con scarso “conformal coverage”. Tale valore di rugosità media può variare in dipendenza da parametri del processo quali:

- potenza;
- pressione;
- spessore ottenuto;
- growth range;
- tipo di substrato etc..;

aspetti che sarebbe interessante approfondire ma non di interesse di questa tesi.

▪ *Analisi degli aspetti qualitativi dei depositi*

Nel paragrafo 6.4.3 le Figure 6.25 e 6.27 rappresentano un fotogramma istantaneo in scala micrometrica della superficie del film di alluminio anticorrosivo (parte più chiara) e del substrato di vetro. Tra i due substrati non interessati al deposito non vi è alcuna differenza in quanto il campione è dello stesso tipo mentre tra i due depositi, essendo stati realizzati con tempi di deposizione differenti e quindi caratterizzati da spessori differenti, vi è una marcata diversità strutturale.

Il secondo deposito infatti (quello da 11 minuti e 30 secondi) già ad una prima analisi di profilo nella determinazione dello spessore presentava una evidente irregolarità nell'andamento grafico (da non attribuire dall'eventuale collante dell'adesivo in kapton posto nella parte inferiore del substrato per il suo fissaggio in quanto prima di procedere alle scansioni dei provini si è proceduto a grattarli nel retro) rispetto al caso da 1 ora e 5 minuti, sintomo di caratteristiche qualitative migliori per il deposito più spesso.

Inizialmente si era pensato che la causa fosse un tasso di sporcizia superficiale maggiore per il deposito più sottile (anzi sicuramente questo dà un contributo all'irregolarità della lettura ma non è l'aspetto più rilevante) ma poi da una analisi visiva con la nanocamera si sono evidenziate quelle bolle superficiali che rivelano una contaminazione a livello strutturale del deposito.

Il fatto che sul deposito più sottile si nota una evidente contaminazione superficiale rispetto ad un'apparente omogeneità del film più spesso può trovare spiegazione da una semplice considerazione “fisico-geometrica” cioè: la sublimazione del target di alluminio anticorrosivo, contenendo in esso elementi di lega diversi determina inevitabilmente la deposizione di particolato di alluminio non puro e perciò vi è una combinazione strutturale tra gli atomi che è affetta da *difettualità contaminante* visibile infatti anche ad occhio nudo; nel film più spesso però ciò non è visibile in quanto si presume che per valori attorno ai micron lo spessore del film realizzato fa sì che si verifichi la “sommersione” di questi difetti che risultano dunque aver una incidenza minore sul valore medio complessivo dello spessore del film. Ciò può essere così schematizzabile come in figura seguente.

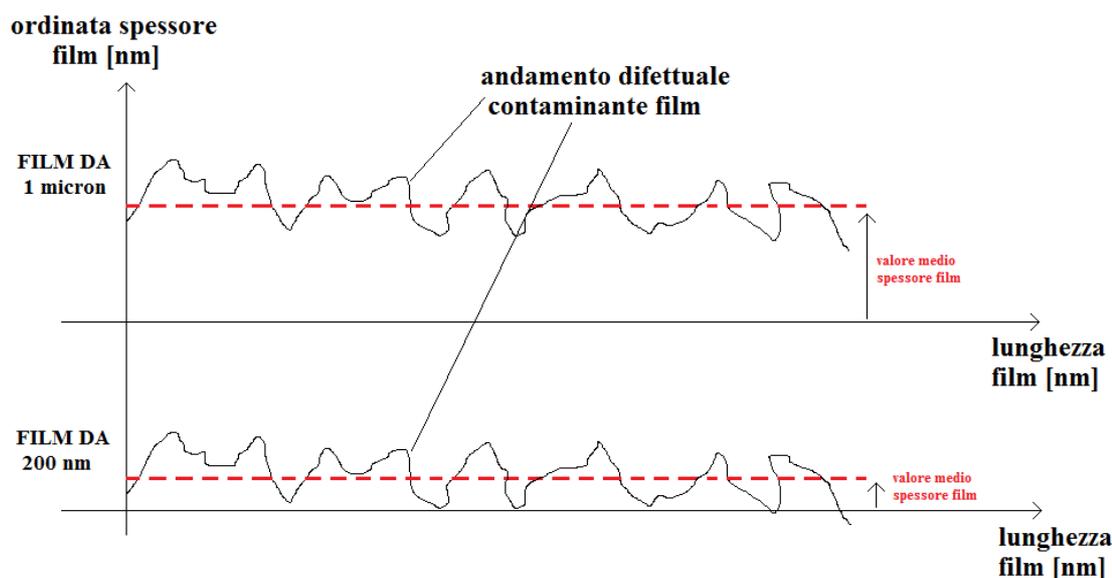


Figura 6.30 - Esempio di schematizzazione dell'influenza delle difettualità contaminanti sullo spessore dei film

Come è facilmente interpretabile dalla figura precedente si vede che anche se i valori medi degli spessori (linee rosse) giacciono entrambi nel mezzo delle difettualità, nel film più sottile sono molto più evidenti in quanto sono questi a costituire buona parte del film vero e proprio mentre per il film da 1 micron la difettualità causata dalle contaminazioni risulta meno influente e ciò determina una migliore organizzazione del deposito a livello strutturale.

- Differenza depositi dal punto di vista delle proprietà meccaniche

Ulteriore conferma di quanto appena esposto ci è stata data nell'affrontare la misura sul deposito graffiato: per grattare il solco sul deposito più spesso infatti, si è incontrata estrema difficoltà nell'incisione del film tanto che è stato possibile effettuare la misura solo grazie allo sfruttamento di uno sfogliamento superficiale (effetto peeling) che ci ha permesso di creare un solco a "macchia" rispetto al deposito più sottile che si è lasciato incidere con discreta facilità.

Quest'ultimo aspetto ci rivela che le caratteristiche meccaniche in termini di durezza del film più sottile presenta una morfologia strutturale che oppone minor resistenza alle sollecitazioni meccaniche, dovuto al fatto che la struttura cristallina per questi valori di spessore risulta essere molto più disorganizzata rispetto alle geometrie più spesse e i legami tra i cluster sono meno intensi. Una struttura molecolare più forte con reticoli cristallini più coesi tra di essi determina infatti una durezza superficiale maggiore e per questo motivo il deposito da 1 ora e 5 minuti è estremamente difficile da incidere.

Per ciò che riguarda la differenza di durezza dei film infatti un aspetto intuitivo può essere individuabile nel fatto che, per film di spessori dell'ordine dei micron, si è in presenza di depositi metallici che assumono le stesse proprietà meccaniche dei rispettivi bulk; se si prende una lastrina di alluminio anticorodal (lega *low cost* nata soprattutto per conferire migliori proprietà meccaniche di resistenza quali la durezza) e si prova ad incidere con un cacciavite o altro arnese simile come fatto nelle prove di graffio di questa tesi, risulta impossibile ottenere un solco apprezzabile. Per le deposizioni di film di spessori nanometrici invece, le caratteristiche del metallo depositato sono tutt'altro che simili rispetto alle corrispondenti massive a causa della diversa organizzazione della struttura cristallina: con l'anticorodal si è verificato infatti una apprezzabile graffiabilità del film da 196 nm realizzato.

- Differenza depositi dal punto di vista delle proprietà elettriche

Dal punto di vista elettrico invece per spessori via via sempre più piccoli si determina (come nel caso già sperimentato del rame) la formazione di *crystalliti* che vanno a comporre la morfologia dell'intero deposito determinando un addensamento di cluster più piccoli.

In pratica l'ostacolo incontrato dal flusso di corrente nei due depositi è in pratica paragonabile a quello che troverebbe l'acqua che viene fatta scorrere nelle fughe di due pavimenti di cui uno realizzato a mosaico (le cristalliti cioè) e l'altro a lastroni: è ovvio che l'acqua scorre più velocemente su quello a lastroni in quanto incontra percorsi meno tortuosi e quindi minor ostacolo al passaggio.

E' proprio per questo motivo, correlato ai fenomeni di scattering, che la resistività del film più sottile, ottenuta dai dati sperimentali è risultata essere maggiore di quella ottenuta dal film più spesso, aspetto che conferma la teoria del size effect enunciata in precedenza.

CONCLUSIONI

Il lavoro di questa tesi ha affrontato lo studio della realizzazione e caratterizzazione di due film sottili di diverso spessore di alluminio commerciale su substrato di vetro. Utilizzando il sistema magnetron sputtering di laboratorio con scarica DC, si sono analizzate le caratteristiche elettriche e qualitativo - strutturali che si possono ottenere con un deposito di alluminio commerciale su substrato di vetro.

La caratterizzazione dei film nanostrutturati è consistita nella misura di resistenza attraverso il sistema volt-amperometrico a quattro morsetti e nella misura di spessore con il profilometro KLA-Tencor Alpha-Step IQ in dotazione all' I.C.I.S.

Si è potuto constatare l'importanza che il processo di pre-sputtering assume nella fase realizzativa del film: se non si effettua una buona erosione del target si possono incorrere a fenomeni di instabilità della scarica.

I risultati ottenuti possono essere espressi sotto due aspetti, quello che riguarda il punto di vista elettrico e quello che riguarda il punto di vista meccanico - strutturale e quindi i seguenti:

- ❖ Dal punto di vista elettrico la misura di resistenza dei depositi ha permesso di rilevare, in concomitanza con la misura sperimentale di spessore, che il deposito più sottile da 196 nm ha resistività elettrica maggiore di quello più spesso da 1 micron (confrontandole con quella del bulk) in accordo con la teoria del size effect che determina l'aumento della resistività elettrica per film sottili rispetto a quella assunta dallo stesso materiale di natura massiva.
- ❖ Dal punto di vista meccanico - strutturale sono state fatte delle valutazioni semplicemente impressionistiche basate su alcuni aspetti che si sono rilevati durante l'esperienza di tesi. Il film da 1 micron determina uno spessore molto coeso, non graffiabile in modo semplice e quindi con caratteristiche meccaniche molto simili a quello di natura bulk mentre quello da 196 nm risulta un deposito facilmente incisibile

Una possibile prosecuzione del lavoro fatto in questa tesi riguarda la realizzazione di film a partire da target in alluminio ad elevata purezza e la valutazione dei risultati che si ottengono confronto a quelli ottenuti nel caso già analizzato usando un target di alluminio di lega commerciale.

Inoltre, in seguito all'installazione di una seconda linea di gas reattivo (azoto) nel sistema magnetron sputtering di laboratorio sarebbe interessante realizzare deposizioni reattive con miscela di gas argon-azoto permettendo così di ottenere depositi in nitrato di alluminio con caratteristiche di piezoelettricità.

RINGRAZIAMENTI

Ecco arrivato quel momento, il momento al quale tanti pensieri ho dedicato, il momento di riflessione della conclusione di un percorso che mai avrei pensato di realizzare.

Mi ritrovo a concludere il mio percorso universitario in un periodo incerto, di insicurezza mondiale nel mondo del lavoro, un periodo in cui l'Italia in recessione lascia sempre più dubbi sulle certezze di stabilità futura che un giovane in possesso di una laurea possa avere. Molte sono le domande che in questi ultimi anni mi son fatto, ma tutte a confluire nell'unico pensiero se il sacrificio che stavo facendo ne valesse la pena. Ed è proprio con questa domanda che mi affaccio al mondo del lavoro, il percorso che ho appena concluso è solo l'inizio della strada che passerà sotto i miei piedi. Non so cosa il futuro abbia in serbo per me ma fin'ora ho cercato di 'costruire' le basi su cui poter realizzare un progetto di vita stabile e soddisfacente, ma soprattutto spero che mi renda felice. Per ora posso dire che ne è valsa la pena vivere il mondo universitario, una realtà che vale la pena di essere vissuta dove la regola imperativa è quella di studiare, capire, trovare, scoprire tutto finalizzato nel cercar di dar il proprio contributo personale al miglioramento della vita nel mondo. In un paese che sta ormai 'scoppiando', un pianeta ormai sfruttato senza rispetto e con risorse via via sempre più limitate deve assolutamente metterci in guardia e trovare nuove vie di sviluppo che possa render sostenibile la vita dei nostri successori, dei nostri figli.

Lasciando questi quesiti ad un futuro (sicuramente imminente) è doveroso ora, arrivati ormai alla fine degli studi, voltarmi indietro e ringraziare tutti coloro che mi hanno sostenuto.

Anzitutto un importante riconoscimento va al Professor Desideri mio relatore che ho sempre trovato disponibile per rispondere a tutte le mie incertezze in merito allo sviluppo di questa tesi, assieme all'aiuto del Professor Maschio che mi ha aiutato anch'egli nei chiarimenti dei miei dubbi. Va riconosciuta anche la partecipazione del Dottor Cavallin dell'ICIS del CNR di Padova come correlatore, anch'egli persona disponibile alla quale vorrei dire un grazie per il suo prezioso aiuto.

Per ciò che riguarda il mio percorso universitario se ritorno con la memoria a sei anni fa, o meglio a una decina d'anni fa quando ho iniziato le scuole superiori mai avrei pensato di ritrovarmi un giorno a scrivere i ringraziamenti di una tesi di laurea magistrale in ingegneria, ed invece solo ora mi rendo conto che la convinzione di non essere meno 'capace' di altri, la testardaggine e l'impegno assiduo (a volte forse anche morboso) possono dare risultati impensabili.

Certo questo lungo percorso forse non l'avrei portato a termine se non grazie anche all'aiuto, alla comprensione e all'affiatamento direi unico che i miei compagni di studi hanno saputo darmi: Nicola, Davide, Michele e Alessandro, compagni di sempre, dei momenti di studio, di sofferenza, di stress ma anche delle gioie e dei momenti di sano divertimento nell'ambiente universitario e anche fuori, compagni con cui ho condiviso gran parte di questi anni di studi accademici. Non di minor importanza è stato l'aiuto della famiglia alla quale mi sento in dovere di riconoscere tutto ciò che ho ottenuto fin qui, aiuto che se non avessi avuto probabilmente avrebbe compromesso il mio proseguimento degli studi. Molte volte sentirsi sul peso economico del bilancio familiare è stato difficile soprattutto per uno studente che non lavora ma ciò non mi è mai stato fatto notare, mai una osservazione, mai nulla anzi avevo sempre l'incoraggiamento di portar a termine questi studi. Forse questo è proprio il momento giusto per dire alla mia famiglia grazie, una grazie che a parole non riesco ad esprimere essendo la mia personalità abbastanza introversa perciò l'occasione che ho ora di scrivere non posso perderla. Spero che con il frutto di questo sacrificio anche vostro io possa ripagarvi nel mondo del lavoro dandovi la soddisfazione che vi siete sempre meritati: siete stati soprattutto voi la mia forza che spingeva per portar a termine gli studi e superare le difficoltà maggiori!

Un grazie anche a tutti i miei amici di compagnia, quelli che mi hanno sempre aiutato a svagarmi e staccare dal peso dello studio nei weekend, a quegli amici che molte volte dovevo dire no per star a casa a studiare, agli amici di Vicenza che con loro riescivo, almeno per un paio d'ore a rilassarmi, agli amici del calcio e a quelli del paese: grazie a tutti voi di esserci sempre stati. Consocio dell'assoluta

incertezza di quale sarà la mia realtà futura è comunque arrivato ora per me il momento di responsabilizzarmi e riconoscere anche la vicinanza di colei della quale non ho mai voluto parlare di colei che mi ha sempre capito (non sempre ma comunque la maggior parte delle volte) ma soprattutto sopportato per tutti i no che ha ricevuto: non posso non dirle grazie di cuore per tutta la pazienza che ha avuto con me in questi anni di università.

Son consapevole anche che i miei nonni, certo che da qualche angolo di questa vita mia hanno sempre seguito, sarebbero soddisfatti del mio percorso ed un grazie anche a loro se son riuscito a diventar ciò che sono.

Ecco, le ultime righe di questa pagina intense di emozioni vogliono cercar di lasciar in memoria una frase, qualcosa che riassume l'esperienza di studi che ho assaporato in questi lunghi anni e così concludo la vita accademica.

“La cultura è ciò che contraddistingue l'uomo da ogni altro essere vivente”

Manuel Siciliano

BIBLIOGRAFIA

CAPITOLI 1 E 2

- [1] Donald M. Mattox, "Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing - Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control", 1998.
- [2] Edward V. Barnat and Toh-Ming Lu, "Pulsed and Pulsed Bias Sputtering" - Principles and Application, 2003.
- [3] R. Behrisch, Rainer, "Sputtering of alloys and compounds electron and neutron sputtering surface topography", Spinger – Verlag, Berlin 1983, vol. 52.
- [4] "Dispositivi a semiconduttore" da completare (collocazione biblio DEI 621.381.52.58)
- [5] Kiyotaka Wasa, Shiregu Hayakawa, "Handbook of sputter deposition technology - Principles, technology and applications", 1992.
- [6] Tesi di laurea di D. Pinato, "Caratterizzazione di film sottili di rame su vetro e Kapton", relatore prof. D. Desideri, Università degli Studi di Padova, A.A. 2010-2011.
- [7] Tesi di laurea di G. de Vito, "Realizzazione di film sottili in rame mediante magnetron sputtering", relatore prof. D. Desideri, Università degli Studi di Padova, A.A. 2009-2010.
- [8] Gabriele Marchesi, "Lezioni di Materiali per L'Ingegneria Elettrica", Libreria Progetto, ottobre 1999, cap 11.
- [9] R. Behrisch, H. H. Andersen, Rainer, "Physical sputtering of single –element solids", Spinger – Verlag, Berlin 1981, vol. 47.

CAPITOLO 3

- [10] Starke, E.A. Jr., Staley, J.T., "Application of Modern Aluminium alloys to Aircraft", Aerospace Technologies", prog. Aerospace Sci., vol 32, 1996.
- [11] "L'Alluminio e le sue leghe" cap5 di Tecnologie e materiali aerospaziali, <http://www.it.srisd.com/doc/94133936>.
- [12] Gabriele Marchesi, "Lezioni di Materiali per L'Ingegneria Elettrica", Libreria Progetto, ottobre 1999, cap 8.
- [13] M.J. Kim, D.W. Skelly and D.M. Brown, "Electromigration of bias sputtered Al and comparison with others", Philips laboratories-Corporate Research and development of General Electric, IEEE International Conference on Nanoelectronics, 1987.
- [14] Appunti e slides del corso di Compatibilità Elettromagnetica Industriale, A.A. 2009/2010, lezioni del prof. D. Desideri (<http://www.die.unipd.it/compatibilita>)

elettromagneticaindustriale-industrial-electromagnetic-compatibility.html), ultima consultazione il 19/08/12.

- [15] Donald M. Mattox, "Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing - Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control", 1998.
- [16] Hsiao-Yen Chu, Ming-Hang Weng, Chih-Cheng Nien, Cheng Lin, Kuan-I Hu, "The influence of Sputtering Power of Aluminium Film in Aluminium Induced Crystallization of Low Temperature Poly-Silicon Film", 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, January 18-21 2006, Zhuhai (China).
- [17] Dongmin Chen, Toshishige Yamada, "Quantum Size effects in Nanoscale Metallic structures", IEEE International Conference on Nanoelectronics, The Rowland Institute at Harvard University, Cambridge 2003.
- [18] Youqi Ke, Ferdows Zahid, V. Timoshevskii, Ke Xia, D. Gall, Hong Guo, "Resistivity of thin Cu films with surface roughness", Physical Review B 79, IEEE International Conference, published 2 April 2009.
- [19] Tik Sun, Bo Yao, Andrew P. Warren, Katayun Barmak, Michael F. Toney, Robert E. Peale, Kevin R. Coffey, "Surface and grain-boundary scattering in nanometric Cu films", Physical Review B 81, IEEE International Conference, published 28 April 2010.
- [20] J. M. E. Harper, C. Cabral, Jr., P. C. Andriacacos, L. Gignac, I. C. Noyak, K. P. Rodbell, C. K. Hu, "Mechanism for Microstructure evolution in electroplated copper thin films near room temperature", Journal of Applied Physics, Volume 86, Number 5, 1 September 1999.
- [21] Lorenzo Malavasi, "Sintesi e Caratterizzazione di film Sottili", Università degli Studi di Pavia - Dipartimento di Chimica Fisica M. Rolla.
- [22] L. B. Freud, S. Suresh, "Thin film materials - Stress defect formation and surface evolution", 2006.
- [23] Hadis Morkoc, "Handbook of Nitride Semiconductors and Devices", Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Vol 1: Materials properties, physics and growth, 2008
- [24] Gabriele Marchesi, "Lezioni di Materiali per L'Ingegneria Elettrica", Libreria Progetto, ottobre 1999, cap 11.
- [25] Donald M. Mattox, "Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing - Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control", 1998.
- [26] Gabriele Marchesi, slide "Materiali piezoelettrici" corso di materiali per l'ingegneria elettrica, Padova, A.A. 2009/2010.

CAPITOLO 4 E 5

- [27] Gabriele Marchesi, "Lezioni di Materiali per L'Ingegneria Elettrica", Libreria Progetto, ottobre 1999, cap 8.

- [28] L. Olivieri, E. Ravelli, “Elettrotecnica per elettrotecnica ed automazione”, editore CEDAM, 1995.
- [29] Tesi di laurea di D. Pinato, "Caratterizzazione di film sottili di rame su vetro e Kapton", relatore prof. D. Desideri, Università degli Studi di Padova, A.A. 2010-2011.
- [30] Manuale sistema di raffreddamento Euro Cold ACW-LP.
- [31] Manuale alimentatore Truplasma DC 3002.
- [32] Donald M. Mattox, "Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing - Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control", 1998.

CAPITOLO 6

- [33] Manuali degli strumenti con caratteristiche dei modelli reperite sui siti web delle rispettive case costruttrici, quali:

Casa Costruttrice	Indirizzo web ufficiale	Data ultima consultazione
Agilent Technologies	http://www.home.agilent.com	24/08/2012
Fluke Corporation	http://www.fluke.com	24/08/2012
HP United States	http://www.Hp.com	26/08/2012

- [34] Manuale KLA-Tencor Alpha-Step IQ Surface Profiler.