

Indice

| | |
|------------------------------------------------------------------|----|
| Sommario | 3 |
| Introduzione | 5 |
| Capitolo 1: <i>Introduzione alla deposizione di film sottili</i> | 7 |
| 1.1 Panoramica sui film sottili e le loro applicazioni | 7 |
| 1.2 PVD - Physical Vapor Deposition | 8 |
| 1.3 CVD - Chemical Vapor Deposition | 11 |
| 1.4 Metodi in fase liquida e in fase solida | 13 |
| Capitolo 2: <i>La tecnica dello sputtering</i> | 15 |
| 2.1 Generalità | 15 |
| 2.1.1 Sputtering DC | 16 |
| 2.1.2 Sputtering AC e sputtering RF | 17 |
| 2.1.3 Magnetron sputtering | 18 |
| 2.1.3.1 Configurazioni magnetron | 19 |
| 2.1.4 Sputtering reattivo | 22 |
| 2.2 Creazione del vuoto | 22 |
| 2.3 Il plasma | 23 |
| 2.3.1 Generazione del plasma | 24 |
| 2.4 Target | 26 |
| 2.5 Substrato | 27 |
| 2.5.1 Substrati in Kapton | 28 |
| 2.5.2 Substrati in vetro | 30 |
| Capitolo 3: <i>Struttura e proprietà dei film sottili</i> | 33 |
| 3.1 Crescita del film sottile | 33 |
| 3.2 I solidi cristallini | 34 |
| 3.3 Difetti nei cristalli | 37 |
| 3.3.1 Difetti puntuali | 38 |
| 3.3.2 Difetti di linea | 39 |
| 3.3.3 Difetti di superficie | 40 |
| 3.3.4 Difetti di volume | 41 |
| 3.4 Modello SZM (Structure Zone Model) | 41 |
| 3.5 Stress interni nei film sottili | 43 |
| 3.6 Resistività elettrica nei film sottili | 43 |
| Capitolo 4: <i>Caratterizzazione dei film sottili</i> | 45 |
| 4.1 Profilometro | 45 |
| 4.2 Diffrazione a raggi X (XRD) | 48 |
| 4.2.1 Diffrattometro a raggi X | 52 |
| 4.3 Microscopio a scansione elettronica (SEM) | 56 |
| 4.4 Microscopio a forza atomica (AFM) | 57 |
| 4.5 Misura della resistività | 60 |

| | |
|----------------------------------------------------|----|
| Capitolo 5: <i>Fase sperimentale</i> | 61 |
| 5.1 Premessa | 61 |
| 5.2 Descrizione del sistema magnetron sputtering | 61 |
| 5.3 Preparazione del substrato | 64 |
| 5.4 Creazione del vuoto | 64 |
| 5.5 Pre-sputtering | 65 |
| 5.6 Realizzazione del film sottile | 65 |
| 5.7 Misura con profilometro | 66 |
| 5.7.1 Misura sul film di rame depositato su Kapton | 70 |
| 5.7.2 Misura sul film di rame depositato su vetro | 73 |
| 5.8 Misura con diffrattometro a raggi X | 82 |
| 5.8.1 XRD sul film di rame depositato su Kapton | 83 |
| 5.8.2 XRD sul film di rame depositato su vetro | 83 |
| 5.8.3 Confronto degli spettri di diffrazione | 84 |
| 5.9 Misura di resistenza | 86 |
| Conclusioni | 87 |
| Ringraziamenti | 89 |
| Bibliografia | 91 |

Sommario

Questo lavoro di tesi ha avuto come oggetto la caratterizzazione di film sottili di rame depositati con la tecnica del magnetron sputtering su substrati in kapton e vetro.

Questa caratterizzazione è consistita prima in una misura del loro spessore, anche al fine di definire il grado di uniformità del deposito ottenibile con il dispositivo magnetron sputtering utilizzato, e successivamente in un'analisi della loro struttura interna.

L'attività sperimentale ha compreso anche la valutazione della resistività elettrica dei film.

Nel primo capitolo, dopo aver introdotto qualche applicazione riguardante i film sottili, sono descritte le principali tecniche che si possono adottare per la loro realizzazione, partendo dai metodi da fase gassosa fino ad arrivare ai metodi da fase liquida e solida.

Nel secondo capitolo descrive la tecnica dello sputtering, e in particolare quella che adotta il sistema magnetron, con i suoi vantaggi e limitazioni. In questo ambito viene analizzato anche qualche aspetto riguardante i tre elementi principali dello sputtering: il plasma, ossia il gas ionizzato necessario per questo tipo di deposizione, i target e i substrati.

Il terzo capitolo riguarda le caratteristiche proprie dei film sottili, dalla loro formazione ai loro stress residui, passando per i difetti rilevabili all'interno della loro struttura cristallina.

Nel quarto capitolo sono riportati alcuni metodi di caratterizzazione dei film, tra cui la misura del loro spessore attraverso l'utilizzo del profilometro e l'analisi della loro struttura interna mediante la diffrazione a raggi X. Oltre a questi metodi saranno descritte anche la tecnica di microscopia a scansione elettronica, la microscopia a forza atomica ed il metodo a quattro punti adottato per la misura della resistività elettrica di un film.

Nel quinto ed ultimo capitolo si riporta l'attività pratica svolta: prima di tutto è presentato il sistema magnetron sputtering utilizzato e la procedura seguita per realizzare i film; quindi vengono descritte le misure effettuate su tali depositi con un profilometro, un diffrattometro a raggi X, ed il metodo a quattro punti, con le relative difficoltà incontrate e l'analisi dei risultati ottenuti.

Introduzione

Lo studio dei film sottili coinvolge molti campi di ricerca, nei quali rientrano, oltre all'ingegneria, anche la fisica, la chimica e le scienze dei materiali.

Negli ultimi anni questo ramo della tecnologia sta conoscendo una rapida crescita, sia nel mercato del fotovoltaico, che nel settore della miniaturizzazione ed integrazione dei dispositivi elettronici.

Altre applicazioni riguardano ambiti semplicemente decorativi, ma anche schermature elettromagnetiche, rivestimenti protettivi e coperture biocompatibili.

Il risultato è che vengono ad essere significative le proprietà superficiali di questi apparati, le quali a loro volta vengono influenzate da diverse condizioni di deposizione dei film, come ad esempio temperatura, pressione e materiale da rivestire.

Tra i metodi di realizzazione dei film sottili, quello dello *sputtering* riveste un ruolo importante in quanto risulta essere versatile, relativamente veloce ed economicamente efficiente.

In questa tesi viene descritta la tecnica del *magnetron sputtering*, adottata per la deposizione di film sottili in rame, e la successiva caratterizzazione, dal punto di vista morfologico - strutturale ed elettrico, dei film realizzati.

Capitolo 1

Introduzione alla deposizione di film sottili

1.1 Panoramica sui film sottili e le loro applicazioni

Per *film sottile* si intende uno strato di materiale avente un spessore che può variare dalle decine di nanometri a qualche micrometro, il quale viene ottenuto, tramite un processo di deposizione, su di una superficie di un opportuno materiale, detto *substrato*.

Il materiale costituente il deposito viene chiamato *materiale sorgente* (o *target*, nel caso di deposizione mediante la tecnica dello sputtering) e può essere di varia natura; è possibile infatti realizzare film sottili in materiale metallico, lega metallica, materiale magnetico, semiconduttore e isolante.

I film sottili vanno spesso a modificare e migliorare le caratteristiche e le prestazioni del materiale costituente il substrato sul quale vengono realizzati. Inoltre presentano proprietà uniche, differenti da quelle dello stesso materiale nella sua forma massiva.

Tra le applicazioni principali dei film sottili si hanno i dispositivi elettronici e la copertura di sistemi ottici, anche se il loro uso e studio è molto importante in vari rami scientifici, come quello medico, biologico e farmacologico; un impiego attualmente molto diffuso è la deposizione di film ferromagnetici per la realizzazione di dischi rigidi presenti all'interno dei personal computer, nonché la deposizione di sottili strati di alluminio sulla superficie dei compact disc.

La prima applicazione più comune è stata nella fabbricazione degli specchi, in cui un film sottile in metallo depositato sul retro di uno strato di vetro va a formare un'interfaccia riflettente.

Un campo in cui recentemente ha trovato applicazione la realizzazione di film sottili è rappresentato dalle nuove tecnologie per la fabbricazione di celle fotovoltaiche: oltre a realizzare celle in silicio amorfo, solfuro di cadmio, arseniuro di gallio, ecc., ottenute con una deposizione in fase vapore del materiale e molto più economiche da produrre rispetto alle controparti in silicio monocristallino e policristallino, è oggi possibile depositare dei film fotosensibili estremamente sottili su substrati in vetro che permettono al vetro stesso di mantenere un certo livello di trasparenza.

Per realizzare i film sottili esistono varie tecniche, le quali sono state sviluppate e migliorate negli anni. Si hanno la deposizione di film da fase liquida (come ad esempio le placcature), la deposizione partendo da un materiale da fase solida (come i metodi di precipitazione) e da fase gassosa.

I principali metodi adottati per le deposizioni *da fase gassosa* sono rappresentati dallo schema in figura 1.1.

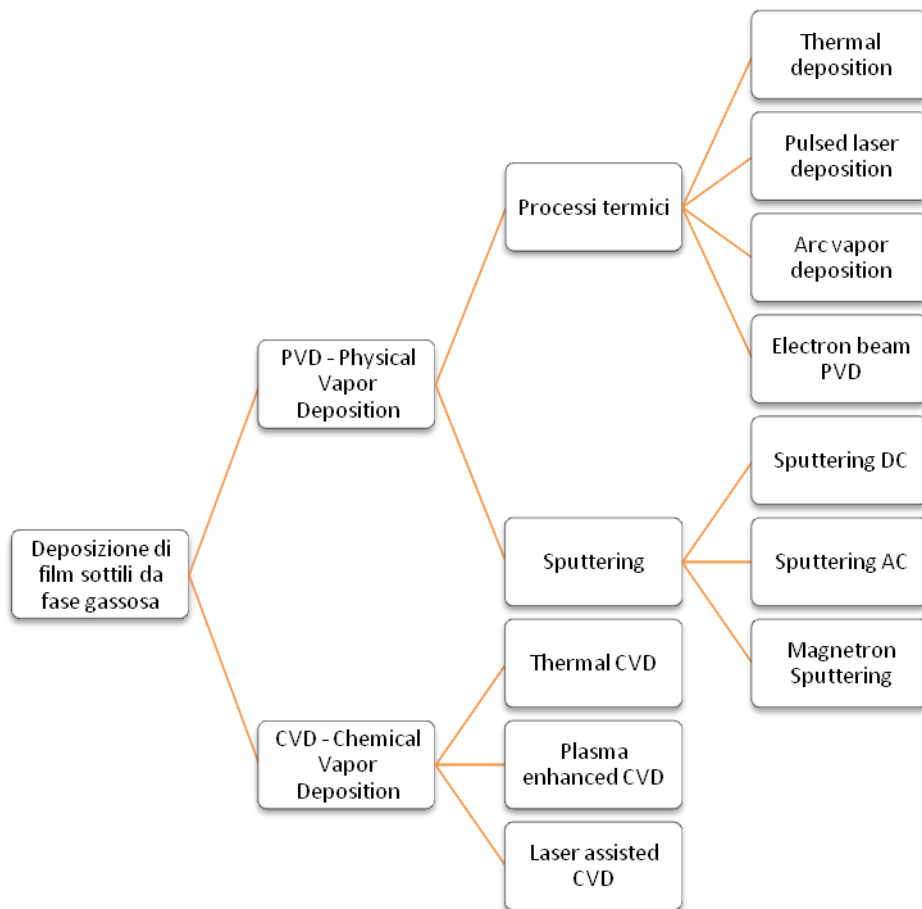


Fig. 1.1 – Classificazione dei metodi di deposizione di film sottili da fase gassosa

Ovviamente la scelta della tecnica di deposizione da utilizzare è influenzata da diversi fattori, come:

- Materiale da depositare e le sue caratteristiche chimiche e fisiche;
- Materiale costituente il substrato e i suoi limiti;
- Caratteristiche del film che si desidera ottenere, come ad esempio spessore, aderenza, purezza, ecc...
- Velocità di deposizione richiesta.

1.2 PVD - Physical Vapor Deposition

La *deposizione fisica da vapore (PVD)* è un metodo piuttosto comune a cui si ricorre per la deposizione di film sottili sottovuoto, ed è una tecnica molto diffusa soprattutto per la fabbricazione di dispositivi elettronici.

I processi di questo tipo sono processi di deposizione atomica, cioè la crescita del film avviene atomo per atomo sul substrato, nei quali il materiale viene “evaporato” da una sorgente sotto forma appunto di atomi e trasportato in forma vapore attraverso un ambiente sottovuoto, o costituito da un *plasma*, fino al substrato, dove condensa.

La deposizione fisica da vapore consente la creazione di film caratterizzata da una buona purezza e struttura cristallina e si può applicare sia a materiali metallici che a materiali dielettrici.

Una delle problematiche principali che si riscontrano con questa tecnica di deposizione consiste nel cosiddetto *step coverage*: esso consiste nella difficoltà di creare film uniformi su superfici caratterizzate da spigoli concavi e/o convessi o comunque da zone non perpendicolari alla direzione di deposizione. Un esempio di step coverage è schematizzato in figura 1.2.

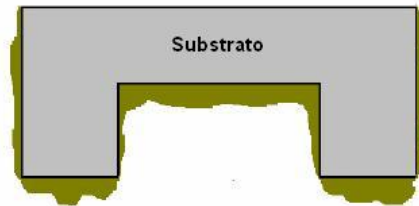


Fig. 1.2 – Problema di step coverage

Nella figura si osserva che lo strato di deposito sulle superfici verticali abbia uno spessore molto inferiore rispetto a quello del deposito realizzato sulle superfici orizzontali del substrato, ortogonali al flusso di particelle del deposito (che in questo caso va dal basso verso l'alto), e che si ha una deposizione praticamente nulla in corrispondenza degli spigoli concavi.

Per risolvere questo problema spesso si ricorre a due accorgimenti:

- Si fa ruotare il substrato per variare l'angolo di incidenza del fascio di particelle;
- Si riscalda il substrato per diminuire l'energia superficiale delle particelle su tutta la superficie.

A seconda del metodo utilizzato per causare l'evaporazione del materiale che andrà a costituire il film, si possono distinguere diversi sistemi.

Processi termici

- Evaporazione termica: sfrutta l'effetto Joule; una crogiolo metallico contenente il materiale da evaporare viene fatto attraversare da una corrente elettrica di notevole intensità. Il materiale sublima grazie al calore prodotto e sotto forma di vapore raggiunge il substrato. Poiché le particelle arrivano al substrato con pochissime collisioni con le molecole di gas residuo presenti, la distanza tra sorgente e substrato può essere notevole, il che permette di avere camere di deposizione relativamente grandi che non risentono molto dell'irraggiamento. Il difetto principale di questo metodo risiede nel fatto che il crogiolo tende ad introdurre contaminazioni nel materiale costituente il deposito.

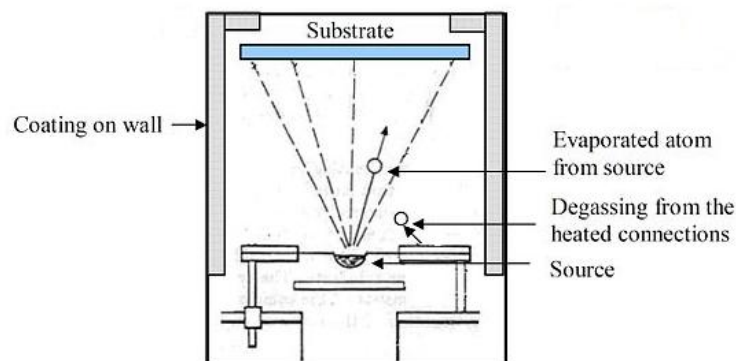


Fig. 1.3 – Schema della deposizione ad evaporazione termica

- Evaporazione ad arco: si tratta di una tecnica simile alla normale evaporazione termica, ma essa si basa sull'esposizione di un elettrodo, costituito dal materiale da depositare, all'effetto di un arco elettrico; in questo modo le particelle emesse risultano molto ionizzate e possono essere attratte facilmente dal substrato nel caso in cui quest'ultimo venga polarizzato.

- Cannone elettronico: un filamento viene riscaldato e genera una corrente elettronica; il fascio di elettroni generato viene accelerato con una tensione elevata e indirizzato con un campo magnetico verso un crogiolo contenente il materiale da evaporare, nel quale l'energia cinetica degli elettroni viene quindi dissipata in calore. Rispetto all'evaporazione termica si hanno meno contaminazioni nel film, in quanto l'evaporazione avviene a livello più locale nel materiale, lasciando il crogiolo ad una temperatura relativamente più bassa.

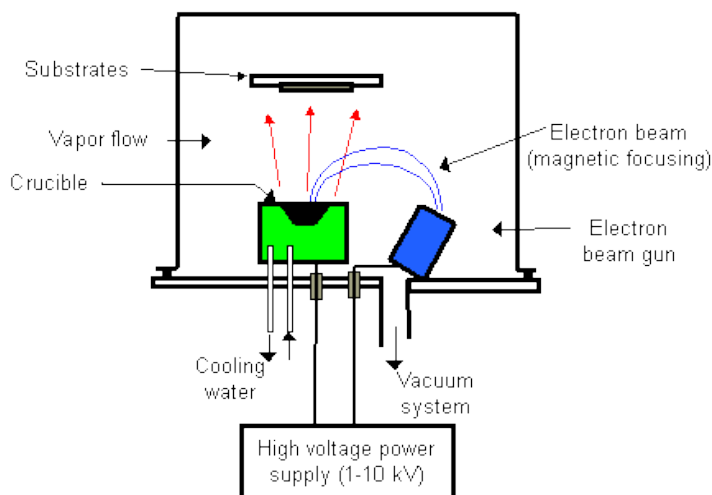


Fig. 1.4 – Schema di deposizione tramite cannone elettronico

- Deposizione ad impulsi laser: la vaporizzazione del materiale è affidata all'azione di un laser ad alta potenza; una volta colpito il target la sua energia viene dapprima convertita in eccitazione elettronica e successivamente in energia termica, meccanica e chimica, dando luogo all'essfoliazione del target e all'emissione di particelle sotto forma di un pennacchio che investe il substrato. Con questa tecnica si possono utilizzare target di qualunque materiale, ottenendo elevate velocità di deposizione con temperature più basse del substrato.

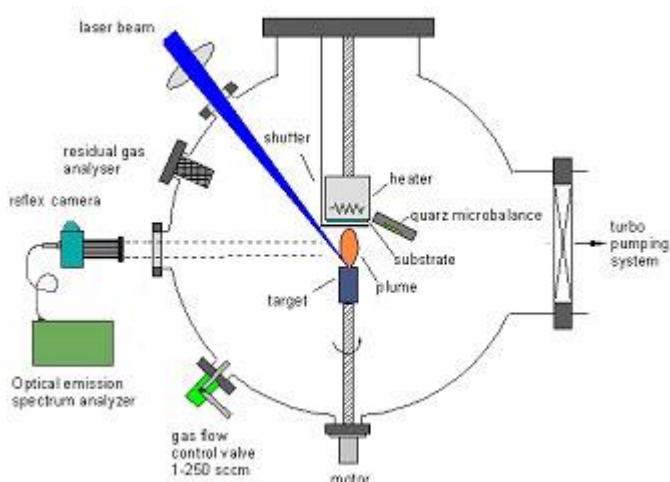


Fig. 1.5 – Esempio di schema per la deposizione ad impulsi laser

Sputtering

Il materiale che costituirà il deposito viene eroso da un plasma. Si tratta della tecnica oggetto di questo lavoro di tesi e verrà analizzata più dettagliatamente in seguito.

1.3 CVD - Chemical Vapor Deposition

La *deposizione chimica da vapore (CVD)* è una tecnica di *sintesi* (ossia l'esecuzione di una o più reazioni chimiche) che permette di ottenere un deposito di un determinato materiale che viene introdotto sotto forma gassosa e che va a decomporsi sulla superficie di un substrato, il quale viene portato ad una temperatura elevata; il trasporto del materiale, detto *precursore*, avviene attraverso un gas, che può essere idrogeno, ossigeno, azoto, argon, ecc..., il quale ha anche la funzione di trascinare via i prodotti della reazione.

Questo tipo di deposizione avviene in un ambiente chiamato *reattore* ed in esso gioca un ruolo fondamentale la temperatura, con la conseguenza che non tutti i rivestimenti possono essere applicati su qualsiasi substrato.

Sulla base del tipo di precursore, delle condizioni di deposizione e delle forme di energia introdotte nel sistema per attivare le reazioni chimiche sono stati sviluppati differenti tipi di reattori.

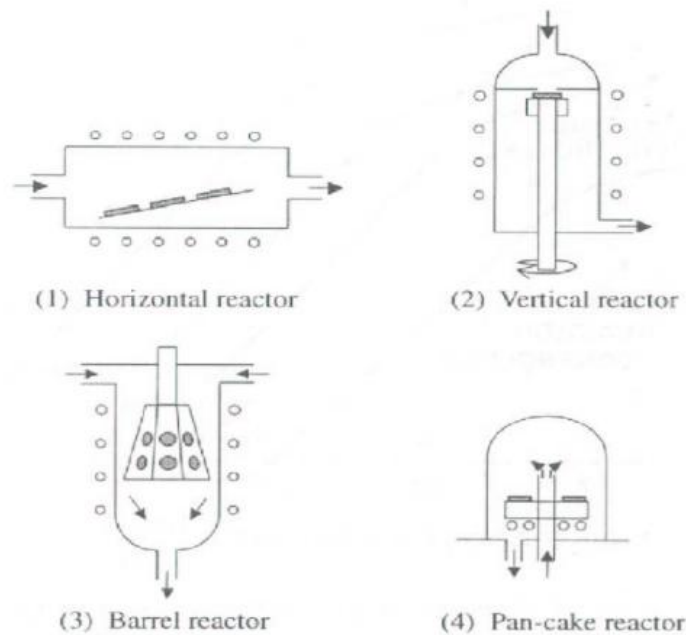


Fig. 1.6 – Principali tipologie di reattore per processi CVD

Con un processo CVD si possono ottenere strati omogenei anche su superfici complesse e caratterizzati da una buona densità ed uniformità, nonché da un elevato grado di purezza. Per contro, questa tecnica necessita di sofisticati apparati di controllo, senza contare la necessità di sviluppare precursori di buona qualità, (aspetto che rappresenta uno dei principali campi di ricerca); un altro limite caratterizzante i metodi CVD è rappresentato dagli elevati tempi richiesti, a causa delle basse velocità di deposizione, e dalle notevoli temperature che si possono raggiungere, le quali tendono ad alterare le proprietà di certi materiali, come ad esempio i metalli, che spesso necessitano di un successivo trattamento termico.

Ciò che differenzia questa tipologia di deposizione da quella di tipo fisico è il fatto che, mentre in quest'ultima il deposito ed il substrato rimangono distinti l'uno dall'altro, nella deposizione chimica il materiale precursore va a diventare parte integrante della nuova molecola che si forma con la reazione; questo aspetto, unito ai fenomeni di diffusione che si verificano all'interno del substrato, fa sì che i depositi realizzati presentino un'ottima aderenza.

Tra le tipologie di Chemical Vapor Deposition distinguiamo:

- *Thermal CVD*: sfrutta il calore, generato generalmente da lampade o avvolgimenti elettrici, per riscaldare la superficie del substrato; riscaldare localmente il substrato piuttosto che tutto l'ambiente di deposizione consente di evitare reazioni indesiderate nel gas di processo.

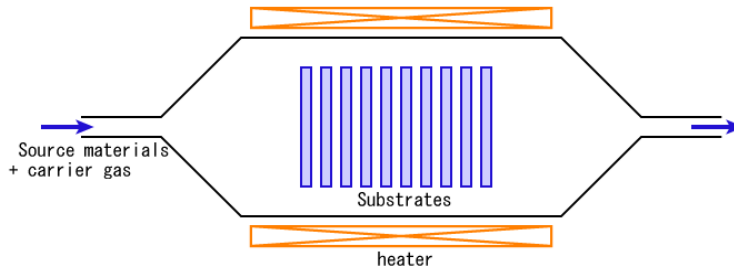


Fig. 1.7 – Schema di un sistema thermal CVD

- *Plasma Enhanced CVD*: alle particelle volatili viene fornita energia attraverso l'applicazione di una differenza di potenziale che porta alla formazione di un plasma; con questo metodo è possibile lavorare a temperature inferiori.

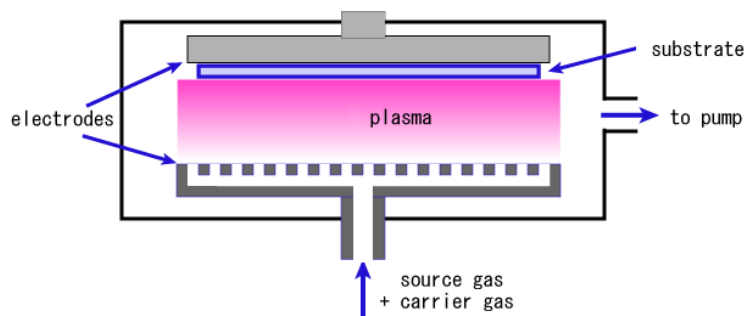


Fig. 1.8 – Schema di un sistema plasma enhanced CVD

- *Laser Assisted CVD (o Photochemical CVD)*: all'interno del reattore un raggio laser viene posizionato perpendicolarmente (fig. 1.9-a) o parallelamente (fig. 1.9-b) alla superficie del substrato, e ciò permette di variare e facilitare le condizioni di deposizione.

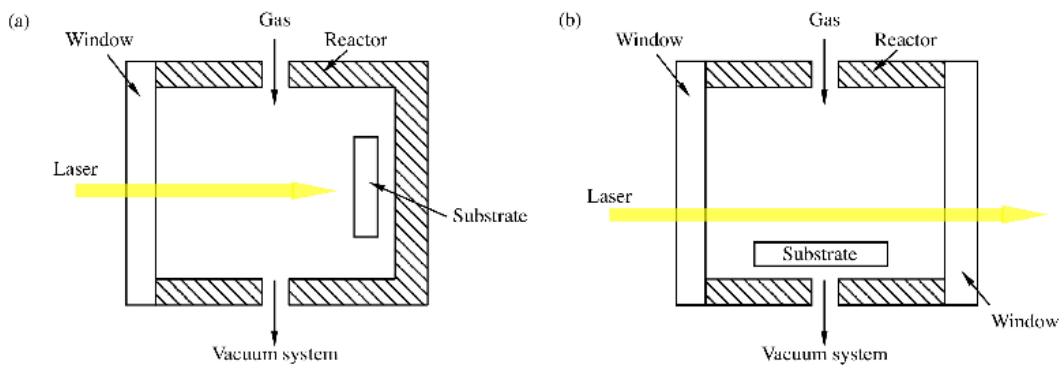


Fig. 1.9 – Schemi di esempio per un sistema laser assisted CVD

1.4 Metodi in fase liquida e in fase solida

Oltre a quelli appena visti esistono anche dei metodi che prevedono la realizzazione dei film partendo da un materiale allo stato liquido o solido; queste tecniche consistono essenzialmente in quattro tipologie diverse:

- Metodo sol-gel: costituisce uno dei principali metodi per la realizzazione di depositi in materiale ceramico. Il processo prevede la sintesi di soluzioni (*sol*) che costituiscono i precursori per la successiva formazione di un *gel*; il sol può ricoprire il substrato mediante tecniche diverse (si veda fig. 1.10) e vengono successivamente impiegati dei trattamenti termici per eliminare la fase liquida dal gel ed incrementare le proprietà meccaniche. Si tratta di un metodo di facile applicazione e possono essere utilizzati substrati di varie forma e dimensioni.



Fig. 1.10 – Metodi diversi per il ricoprimento del substrato nella tecnica sol-gel

- Epitassia da fase liquida: con questa tecnica dei film sottili monocristallini vengono formati immergendo un substrato a cristallo singolo in una soluzione fusa supersatura; si parla di *omoepitassia* quando il materiale costituente il deposito è lo stesso del substrato, mentre si parla di *eteroepitassia* nel caso in cui il materiale da depositare è chimicamente diverso dal substrato. L'epitassia da fase liquida trova una limitata applicazione in quanto bisogna utilizzare cristalli singoli del substrato che non fondano.
- Epitassia da sali fusi: secondo questa tecnica un campione in polvere del materiale che andrà a costituire il deposito viene fuso direttamente sul substrato, dopo di che la sostanza viene raffreddata gradualmente fino a formare il film.

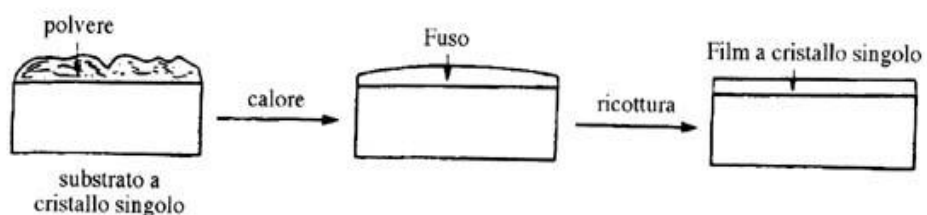


Fig. 1.11 – Epitassia da sali fusi

- Decomposizione termica: questo processo, detto anche *termolisi*, consiste in una reazione di scissione dei legami chimici la quale, per avvenire, necessita di calore; in questo tipo di processo viene coinvolto un composto organometallico disciolto in un solvente organico, con cui viene rivestito il substrato. Film sottili in ossido di zinco, ossido di piombo, superconduttori e ferriti vengono prodotti con questo metodo.

Capitolo 2

La tecnica dello sputtering

2.1 Generalità

Lo *sputtering* è una tecnica di realizzazione di film sottili che permette di depositare sia materiali metallici che materiali isolanti su di un substrato mediante l'emissione di particelle (*adatom*) del suddetto materiale da una sorgente detta *target* per effetto del bombardamento da parte delle particelle energetiche provenienti da un *plasma*, il quale viene prodotto ionizzando un gas (tipicamente argon) ad elevata purezza e a bassa pressione, per mezzo di una scarica elettrica applicata tra due elettrodi (*anodo* e *catodo*).

Gli ioni provenienti dal gas devono possedere un'energia sufficientemente elevata da riuscire a scalzare gli atomi dal target; l'emissione di adatom non deriva da un singolo urto, ma è conseguenza di una cascata di collisioni. Infatti la collisione degli ioni con il target comporta uno scambio di momento con gli atomi della superficie, i quali a loro volta scambiano un momento con gli atomi situati più in profondità secondo un effetto a catena che come risultato porta all'espulsione di uno o più adatom; non è possibile che un singolo urto causi una variazione della direzione del momento tale da far sì che l'atomo del target abbia una componente di velocità opposta a quella dello ione incidente.

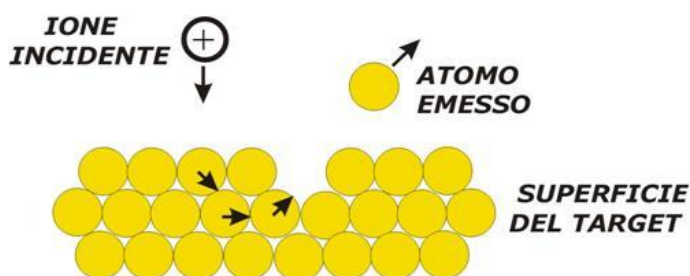


Fig. 2.1 – Rappresentazione del fenomeno dello sputtering

Un parametro significativo è rappresentato dall'*efficienza di sputtering* (o *resa di sputtering*), la quale è definita dal seguente rapporto:

$$SY = \frac{n^{\circ} \text{ particelle emesse dal target}}{\text{ione incidente}} \quad (2.1)$$

L'efficienza di sputtering assume un valore che dipende da fattori diversi come:

- Materiale costituente il target
- Natura del gas di processo
- Traiettoria ed energia degli ioni

Secondo una considerazione geometrica si può intuire che l'incidenza obliqua degli ioni rispetto alla superficie del target va ad aumentare la resa di sputtering: con un'incidenza non perpendicolare è più facile che le collisioni conferiscano agli atomi una componente di velocità diretta verso l'esterno del target.

La resa maggiore si ha inoltre quando gli ioni incidenti sono caratterizzati da una massa paragonabile a quella degli atomi del materiale da depositare poiché in questo caso si avrà un più efficiente scambio di energia.

Esiste anche la possibilità che uno ione venga riflesso dal target senza dare luogo al fenomeno di sputtering; l'energia caratterizzante queste particelle riflesse è fortemente dipendente dalla masse atomiche del gas e del materiale costituente il target. Si ha infatti che:

$$E_R = E_0 \left[\frac{M_t - M_g}{M_t + M_g} \right]^n \quad (2.2)$$

dove

E_R = energia degli ioni riflessi

E_0 = energia degli ioni che bombardano il target

M_t = massa atomica del materiale del target

M_g = massa atomica del gas di processo

n = esponente tipicamente pari a 1.5

I materiali metallici sono caratterizzati da energie di legame tra gli atomi minori rispetto ai materiali isolanti: da ciò deriva che in presenza di target metallici il processo di sputtering richiederà un'energia di ionizzazione del gas inferiore.

Nel processo di sputtering possono essere controllati vari parametri, i quali si ripercuotono sulla qualità del processo stesso e sulle caratteristiche del film che si vuole depositare; questi parametri sono:

- Potenza (tensione e corrente) applicata agli elettrodi per la ionizzazione del gas;
- Temperatura e polarizzazione del substrato;
- Pressione del gas di processo.
- Distanza target-substrato e le loro dimensioni reciproche.

Più in dettaglio un aumento della potenza di alimentazione della scarica comporta un incremento della mobilità degli adatom, come conseguenza del maggiore flusso di ioni e della loro maggiore energia cinetica; il tutto si traduce nei seguenti effetti:

- Aumento dell'efficienza di sputtering;
- Maggiore cristallinità del film realizzato;
- Aumento del tasso di deposizione;
- Maggiore temperatura del target e del substrato;
- Diminuzione della resistività del film.

Per quanto riguarda la pressione del gas ionizzato, anch'essa ha principalmente effetto sulla mobilità degli ioni; pressioni alte fanno sì che il cammino libero delle particelle nel plasma sia ridotto, in quanto si verificano più collisioni nel percorso tra target e substrato. Test sperimentali hanno mostrato che al crescere della pressione si ha:

- Diminuzione del tasso di deposizione;
- Minore grandezza dei grani cristallini e quindi maggiore struttura amorfa del deposito;
- Aumento della resistività del film.

Ovviamente anche distanze piccole tra sorgente e substrato favoriscono un maggiore tasso di deposizione, mentre un'area del substrato minore rispetto a quella del target porta ad avere una migliore uniformità del deposito, poiché il target non viene eroso in maniera uniforme, spostandosi dal centro verso la periferia (si veda il paragrafo 2.4).

Si possono distinguere tipi diversi di sputtering, in base al tipo di alimentazione con la quale viene generata la scarica che ionizza il gas e al tipo di film che si intende realizzare; le differenti tipologie di sputtering vengono descritte nei paragrafi seguenti e possono anche essere combinate tra loro.

2.1.1 Sputtering DC

Questa tecnica è caratterizzata da una alimentazione in continua fra catodo e anodo. Con questa alimentazione il gas presente nella camera si sputtering viene ionizzato permettendo così la formazione di una *scarica a bagliore*.

Il catodo si trova collegato al polo negativo e l'anodo viene collegato a terra, insieme all'involucro della camera di sputtering.

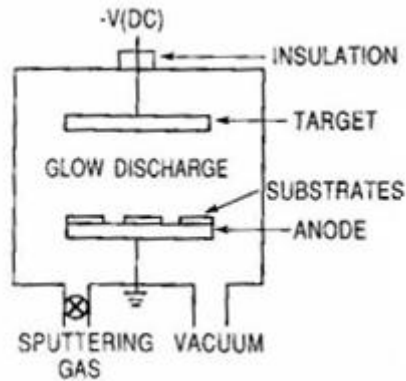


Fig. 2.2 – Schema elementare dello sputtering DC

Il processo di sputtering risulta essere molto influenzato dalla pressione di lavoro: per pressioni troppo basse si ha un'insufficiente tasso di ionizzazione, tale da non permettere l'autosostentamento della scarica, mentre con pressioni troppo elevate si ha un'eccessiva mobilità delle particelle presenti nel plasma, le quali ostacolano il viaggio degli adatomi diretti verso il substrato. È quindi importante saper individuare un giusto intervallo di pressioni intermedie per effettuare la deposizione.

La tecnica dello sputtering DC non trova un vasto impiego a causa dei bassi tassi di deposizione ottenibili; per migliorare l'efficienza di questa tecnica è possibile ricorrere a metodi come la polarizzazione del substrato o l'introduzione di un sistema magnetron.

Si hanno inoltre delle limitazioni dal punto di vista dei materiali che si possono depositare; infatti se per il target si adotta un materiale isolante non è più possibile sostenere la scarica, in quanto viene a crearsi una carica superficiale, costituita da ioni positivi, sulla superficie del target stesso. Per non far estinguere la scarica si rende necessaria l'applicazione in *corrente alternata*.

2.1.2 Sputtering AC e sputtering RF

Lo *sputtering AC* è quindi una tecnica utilizzata per la realizzazione di film partendo da materiali non metallici; essa si differenzia principalmente dalla controparte in corrente continua per il metodo di alimentazione della scarica, che in questo caso è in corrente alternata.

Poiché la scarica rappresenta per il sistema un carico ohmico-capacitivo, si rende necessario affiancare all'alimentazione un'*impedenza di accoppiamento*, in modo da adattare l'impedenza del sistema a quella dell'alimentazione ed avere così il massimo trasferimento di potenza.

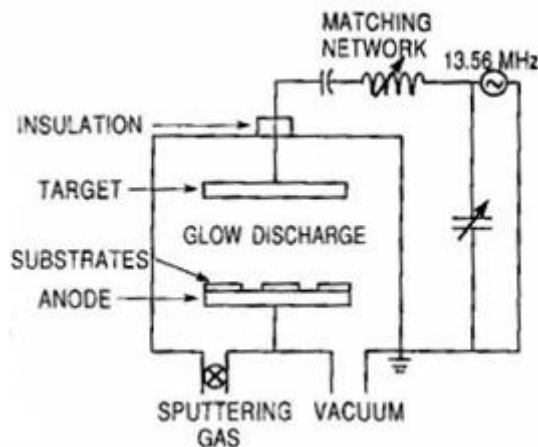


Fig. 2.3 – Schema elementare di un sistema sputtering AC alimentato in radiofrequenza

Applicando una corrente alternata a frequenza industriale, si ha che durante ogni semiciclo un elettrodo si comporta da catodo, venendo bombardato da ioni positivi, e l'altro fa da anodo, attirando elettroni; in queste condizioni si ha una corrente mediamente nulla.

Passando però a frequenze molto più elevate (dell'ordine dei MHz) gli ioni, essendo meno mobili degli elettroni, non fanno in tempo a passare dal plasma agli elettrodi, i quali quindi per la gran parte del ciclo assumono un potenziale negativo, rendendo non nulla la corrente di scarica media. Su questo principio si basa lo *sputtering RF*, in cui si alimenta la scarica con una tensione alternata in radiofrequenza (tipicamente si utilizza un valore di 13.56 MHz).

2.1.3 Magnetron sputtering

Un sistema *magnetron sputtering* consiste essenzialmente in una variante del sistema sputtering DC che, come visto nel paragrafo 2.1.1, presenta delle limitazioni che non lo rendono molto efficiente.

Lo scopo di questa tecnica è quello di aumentare il tasso di ionizzazione; con l'introduzione di un sistema magnetron un campo magnetico viene sovrapposto alla scarica, in prossimità della superficie del catodo: grazie a questo gli elettroni presenti nel plasma risentono della cosiddetta *trappola magnetica*.

La configurazione magnetica determina un maggiore numero di elettroni sopra il target, rispetto al caso di assenza di campo magnetico. Per urto tali elettroni determinano un maggior numero di ioni nel gas di scarica (tipicamente argon) che colpiscono il target e quindi una maggiore erosione del target stesso.

Il campo magnetico viene generato generalmente attraverso dei magneti permanenti posti sotto il catodo, ma si possono utilizzare anche degli elettromagneti; il funzionamento comporta un inevitabile innalzamento della temperatura dei magneti e del catodo che quindi devono essere opportunamente raffreddati, poiché il surriscaldamento dei magneti permanenti a lungo andare determina una degradazione delle loro prestazioni.

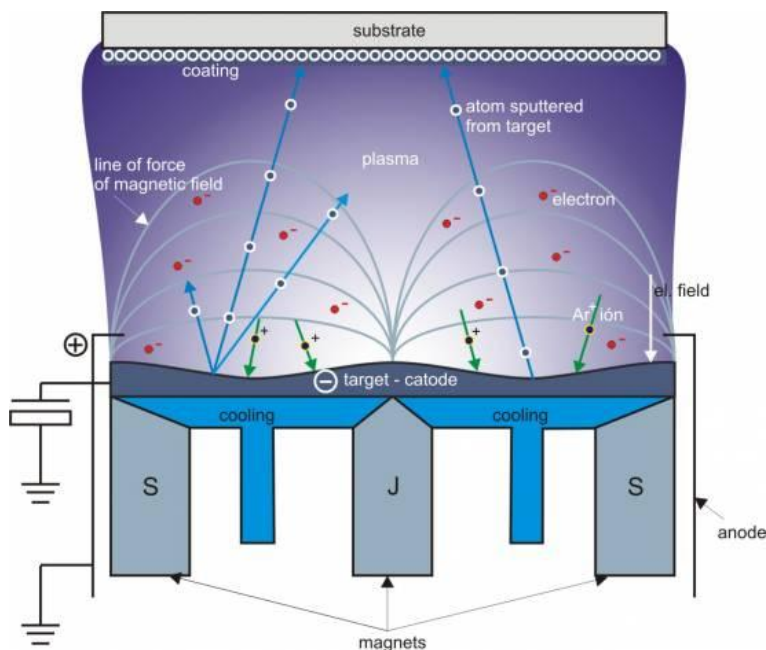


Fig. 2.4 – Modello del sistema magnetron sputtering

La presenza poi del campo elettrico dovuto alla differenza di potenziale applicata fa sì che gli elettroni acquistino anche una velocità di deriva, normale al piano formato dal campo elettrico e dal campo magnetico, la quale si aggiunge ad un moto di tipo elicoidale.

In questa tecnica di sputtering svolgono un ruolo importantissimo gli *elettroni secondari* emessi in seguito al bombardamento del target; essi infatti consentono di incrementare le collisioni con le

molecole del gas, il che a sua volta permette di poter operare a pressioni inferiori e a tensioni di scarica meno intense rispetto ai metodi tradizionali.

La maggiore efficienza raggiunta grazie al sistema magnetron fa quindi sì che questa sia la tecnica di sputtering maggiormente utilizzata a livello produttivo.

2.1.3.1 Configurazioni magnetron

Un catodo provvisto di sistema magnetron generalmente si presenta con una geometria circolare/planare: secondo questo modello sotto al target circolare uno o più magneti con una determinata polarità vengono disposti al centro, mentre all'esterno si realizza una corona circolare con degli altri magneti aventi polarità opposta.

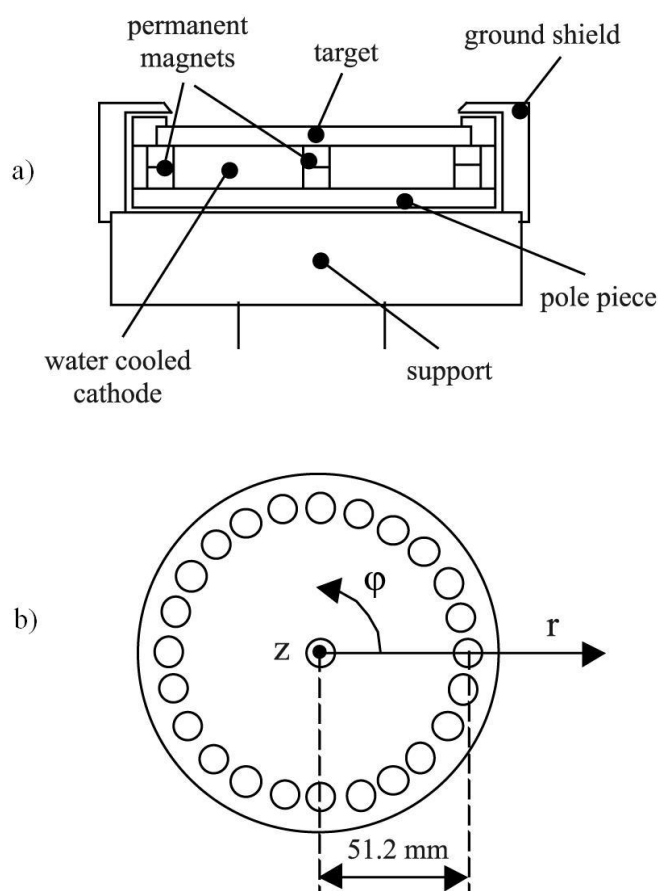


Fig. 2.5 – Esempio di schema di una sistema magnetron circolare/planare visto di lato (a) e dall'alto (b)

Nel magnetron sputtering è possibile realizzare due diverse configurazioni di campo magnetico: configurazione *bilanciata* e configurazione *sbilanciata*.

Una configurazione è bilanciata quando il flusso del campo di induzione magnetica B che passa per i magneti centrali si richiude totalmente sui magneti della corona esterna; si ha invece una configurazione sbilanciata in caso contrario.

Nella normale *configurazione bilanciata* il plasma rimane fortemente confinato nella regione del target. Il substrato posizionato fuori da questa regione si trova quindi in una zona a bassa densità di plasma e di conseguenza la corrente ionica assorbita da esso non è sufficiente a modificare la struttura del film.

L'energia degli ioni può essere aumentata incrementando la polarizzazione negativa del substrato, cosa che però può portare ad avere dei difetti nel film sottile e ad aumentarne gli stress, peggiorando quindi le sue proprietà. Si ha quindi difficoltà nella deposizione di film sottili densi su superfici piuttosto estese ricorrendo a configurazioni magnetron di tipo convenzionale.

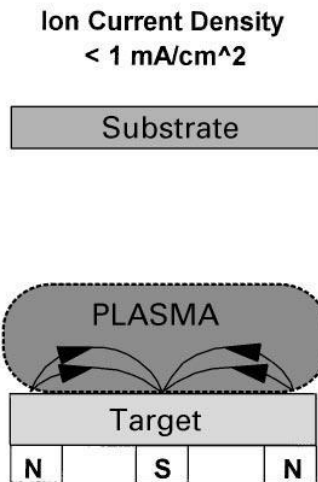


Fig. 2.6 – Configurazione magnetron bilanciata

Con la *configurazione sbilanciata* dei magneti si permette ad alcuni elettroni di sfuggire alla trappola del campo, in modo tale da intensificare la densità di plasma anche lontano dalla zona del catodo, permettendo di fornire ioni per il bombardamento del substrato (il che torna utile nello sputtering reattivo).

A sua volta la configurazione sbilanciata può essere di due tipologie differenti; nella *configurazione sbilanciata di TIPO II* l'azione dei magneti esterni è più intensa rispetto a quella del magnete centrale. Questo fa sì che non tutte le linee di campo si richiudano tra magneti esterni e magnete centrale, ma che alcune si dirigano verso il substrato, trascinando con loro alcuni elettroni secondari; come già detto quindi il plasma non è più confinato solo sul target e non è necessario polarizzare il substrato dall'esterno. La corrente ionica sul substrato è direttamente proporzionale alla corrente sul target, e con essa anche il rate di deposizione; si ottiene un flusso elevato di ioni ($> 2 \text{ mA/cm}^2$) a bassa energia ($< 100 \text{ eV}$).

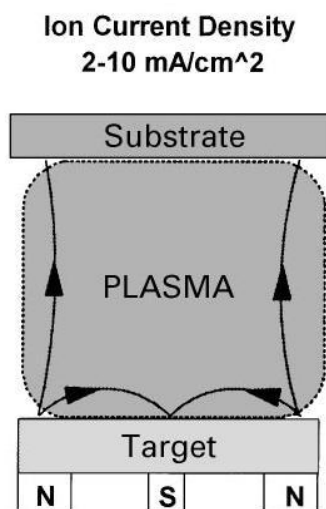


Fig. 2.7 – Configurazione magnetron sbilanciata di tipo II

La *configurazione di campo sbilanciata di TIPO I* si raggiunge invece rendendo il magnete centrale più “forte” dei magneti esterni; le linee che non si richiudono con essi risultano quindi dirette verso le pareti della camera. Questo si traduce in un ulteriore abbassamento della densità del plasma sul substrato, se quest’ultimo si trova affacciato al target, mentre permette di intensificare la densità di plasma su substrati situati in posizioni decentrate.

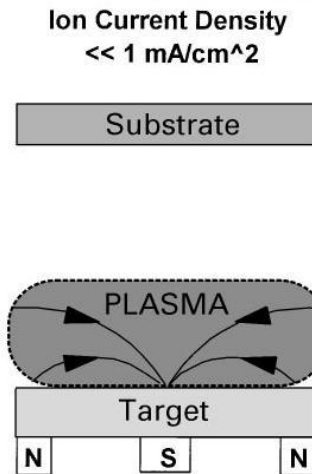


Fig. 2.8 – Configurazione magnetron sbilanciata di tipo I

Esistono anche sistemi che utilizzano magnetron multipli; se in questi sistemi i magneti adiacenti hanno polarità identiche, si ottiene una configurazione *mirrored*, con affetti analoghi a quelli ottenibili con una configurazione sbilanciata di TIPO I. Se i magneti adiacenti risultano avere polarità opposte si ha invece una configurazione *CFUBMS* (*Close Field Unbalanced Magnetron Sputtering*), nella quale la superficie su cui effettuare il deposito viene letteralmente investita dalle linee di campo e l’efficienza aumenta all’aumentare della distanza tra target e substrato.

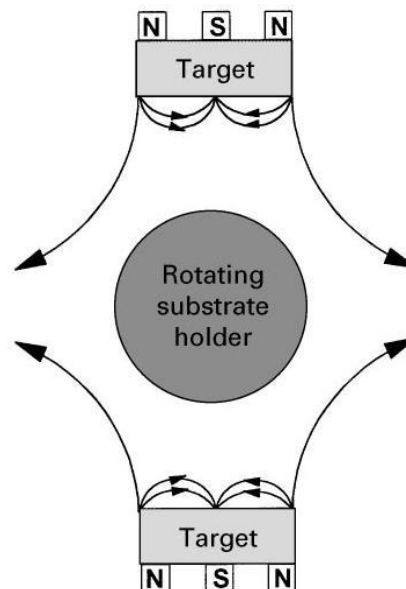


Fig. 2.9 – Rappresentazione di un sistema a magnetron multiplo in configurazione *mirrored* visto dall’alto

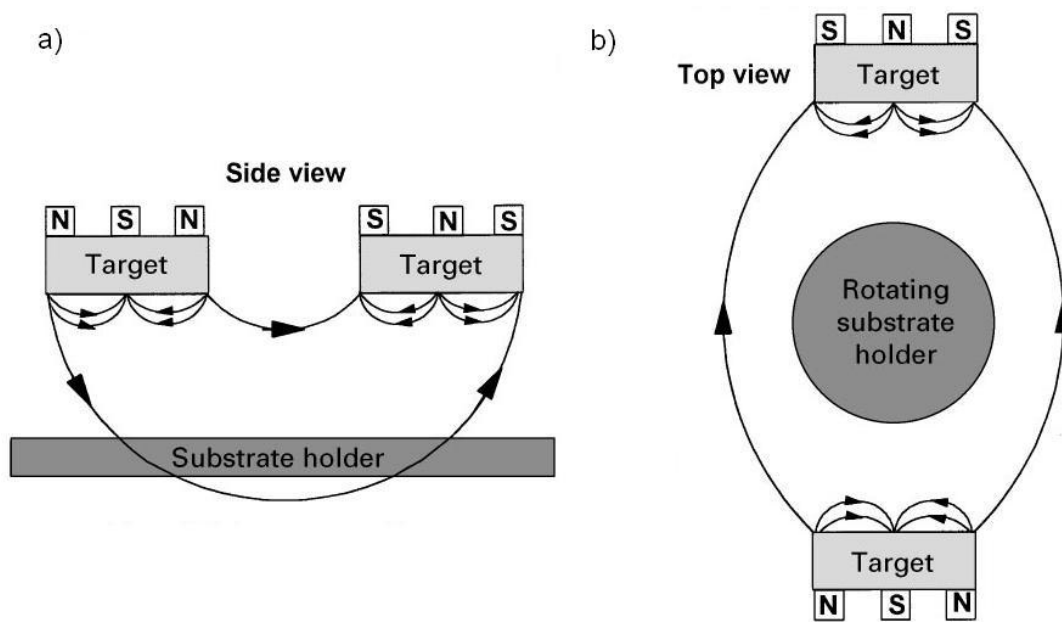


Fig. 2.10 – Rappresentazione di un sistema a magnetron multiplo in configurazione CFUBMS

2.1.4 Sputtering reattivo

La tecnica dello *sputtering reattivo* può basarsi sui tre tipi di processi visti fin'ora e viene adottata per realizzare film in materiale composito; secondo questo metodo si va ad immettere nella camera di deposizione del gas reattivo insieme al normale gas di processo.

Il gas reattivo può essere di varia natura, a seconda del film che si desidera ottenere; si immette ad esempio ossigeno per depositare degli ossidi, azoto per ottenere dei nitruri, zolfo per depositare solfuri, ecc...

Questa tecnica di sputtering è considerata un tipo di deposizione chimico-fisica, in quanto oltre al fenomeno fisico dello sputtering, comprende anche delle reazioni chimiche tra il materiale del target ed il gas reattivo.

2.2 Creazione del vuoto

Prima di introdurre il gas di processo, che dovrà poi essere ionizzato, è necessario arrivare nell'ambiente di deposizione a condizioni di vuoto molto spinto, in modo anche da evitare di contaminare l'ambiente stesso con i gas presenti nell'aria.

Il vuoto nella camera di sputtering va creato mediante la combinazione di almeno 2 pompe. È necessario prima raggiungere un determinato livello di pressione (dell'ordine dei 10^{-3} mbar) nella camera utilizzando una pompa meccanica rotativa, la quale estrae la maggior parte delle molecole d'aria presenti, e soltanto successivamente si farà ricorso ad una pompa in grado di raggiungere condizioni di vuoto più spinto (con pressioni tipicamente intorno ai 10^{-7} mbar); a questo scopo si presta bene una pompa turbomolecolare (questa configurazione è stata adottata per la deposizione oggetto di questa tesi): in questo tipo di pompa la parte rotorica può raggiungere velocità elevatissime (1000 giri/secondo) ed imprime un determinato momento alle particelle di un gas.

Date le elevate velocità in gioco, questo tipo di macchina richiede una precisissima progettazione dal punto di vista meccanico, nella quale bisogna minimizzare al massimo gli attriti (si può fare uso di cuscinetti ad aria o magnetici); inoltre essa non deve lavorare in presenza di particelle abrasive o in condizioni di "non vuoto" (il che giustifica l'azione preventiva di una pompa rotativa), in quanto ciò porterebbe ad un suo danneggiamento.

La parte di pompa che si affaccia all'interno della camera di deposizione deve ovviamente essere protetta da uno schermo affinché non diventi oggetto di deposizione.

2.3 Il plasma

Il *plasma* viene definito come "un ambiente gassoso contenente abbastanza ioni ed elettroni da essere un buon conduttore"; consiste infatti in un *gas ionizzato*, ossia contenente ioni ed elettroni, ma complessivamente neutro. Delle concentrazioni di carica si possono individuare in uno spazio caratterizzato da una dimensione caratteristica detta *lunghezza di Debye*; questo parametro rappresenta per il volume un valore di soglia, al di sotto del quale il plasma non viene più considerato come un sistema neutro.

La lunghezza di Debye (λ_D) è determinata dalla formula seguente:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{e^2 n(0)}} \quad (2.3)$$

dove

ϵ_0 = costante dielettrica del vuoto (~ 8.854 F/m)

k_B = costante di Boltzmann (~ 1.381 J/K)

T = temperatura del plasma

e = carica di un elettrone ($\sim -1.6 \cdot 10^{-19}$ C)

$n(0)$ = densità di carica al centro del plasma

Un altro parametro caratteristico dei plasmi è il loro *grado di ionizzazione*, che varia da 0 a 1 ed è dato da:

$$\alpha = \frac{n}{n + n_0} \quad (2.4)$$

dove

n = densità di particelle cariche

n_0 = densità di particelle neutre

L'equilibrio termodinamico di un plasma inoltre è determinato dalla sua temperatura; essendo costituito da particelle eventi diverso peso e diversa carica l'equilibrio termodinamico viene fortemente condizionato dal grado di interazione tra le particelle stesse, che hanno in genere temperatura molto diversa.

La pressione del plasma e la sua densità di elettroni, i quali si muovono molto più velocemente degli ioni e degli atomi neutri, sono parametri che vanno ad incidere notevolmente sull'interazione tra le particelle. Può avvenire che non vi siano abbastanza elettroni o che la pressione non sia sufficientemente elevata per avere numerose collisioni, non riuscendo così a bilanciare la temperatura tra le particelle; in questo caso si ha un cosiddetto *plasma freddo*.

Le forze tra le cariche presenti all'interno del plasma porta ad avere degli urti, i quali danno origine ad effetti dissipativi, come la nascita di una determinata resistività del plasma; quest'ultima è data dalla formula di Spitzer:

$$\rho = 5 \cdot 10^{-5} \frac{Z \log \Lambda}{T_e^{3/2}} \quad (2.5)$$

dove

Z = numero atomico medio delle specie ioniche presenti nel plasma

$\log \Lambda$ = logaritmo di Coulomb (costante compresa tra 10 e 20)

T_e = temperatura elettronica

Considerando ad esempio un plasma realizzato ionizzando dell'idrogeno, con T_e corrispondente a circa 1000 eV, si ricavano valori di resistività dell'ordine dei 10^{-8} $\Omega \cdot m$, tipico dei migliori materiali conduttori.

2.3.1 Generazione del plasma

Per creare un plasma è necessario ionizzare un gas attraverso una *scarica elettrica*; se sottoposto ad un campo elettrico sufficientemente elevato da superare la sua rigidità dielettrica il gas cessa di essere un mezzo isolante e una corrente elettrica passa attraverso di esso.

Più precisamente, applicando una tensione tra due elettrodi (*anodo e catodo*) nell'ambiente gassoso si fornisce energia agli elettroni e, se questa energia è abbastanza elevata (maggiore dell'energia di ionizzazione propria del gas), questi ultimi si liberano dal legame che hanno con il nucleo, andando a colpire altri atomi, dai quali verranno liberati a loro volta altri elettroni e così via fino al raggiungimento di una situazione di equilibrio, che è regolata dalla pressione del gas e dalla tensione applicata.

La facilità con cui si può ionizzare un gas è inversamente proporzionale alla sua pressione: questo è un altro motivo per cui nella tecnica dello sputtering si porta prima l'ambiente in condizioni di vuoto; inoltre risulta più facile ottenere la ionizzazione se la distanza tra i due elettrodi viene ridotta.

Considerando degli elettrodi piani o cilindrici, per valori di corrente via via crescenti si individuano tipi diversi di scarica:

- Scarica oscura (o scarica di Townsend): è chiamata così in quanto tra i suoi effetti non vi è l'emissione di luce; all'aumentare della tensione aumenta il numero di elettroni emessi dal catodo fino al raggiungimento di una corrente di saturazione. La ionizzazione per urto tra elettroni e atomi neutri tuttavia si ha solo per valori di tensioni maggiori, con le quali si ha una effetto di ionizzazione a catena.
- Scarica a bagliore (glow): in essa gli atomi neutri eccitati emettono delle radiazioni che si traducono in un effetto luminescente. In questa fase il processo di scarica risulta essere indipendente dalla sorgente di ionizzazione esterna, in quanto gli ioni positivi che si muovono verso il catodo danno luogo a collisioni che provocano il rilascio di elettroni secondari; questi ultimi consentono alla scarica di *autosostenersi*. Se gli elettrodi presentano una forma a punta si può avere che in un volume limitato attorno ad essa il campo elettrico superi il valore di innesco dando luogo al famoso *effetto corona*. In una scarica a bagliore la distribuzione del potenziale non è uniforme, ma in corrente continua risulta essere comunque stazionaria, permettendo di individuare diverse zone; in prossimità del catodo si distingue uno strato, detto *spazio oscuro*, in cui si ha la gran parte della caduta di tensione, si tratta di in uno spazio relativamente piccolo rispetto all'intero ambiente di scarica.

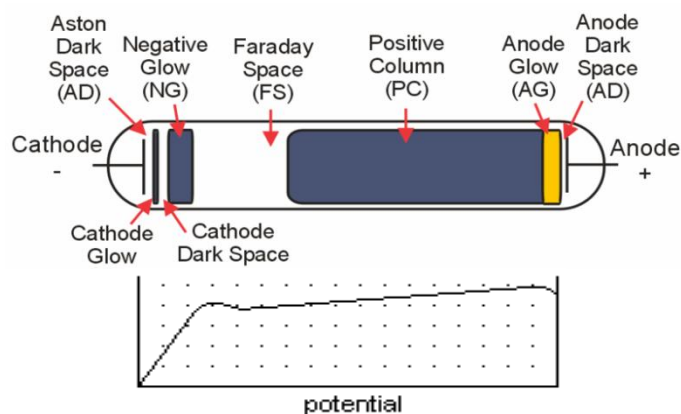


Fig. 2.11 - schema di una scarica a bagliore e andamento del potenziale al suo interno

Finché la tensione si mantiene indipendente dalla corrente si parla di *scarica a bagliore normale*, nella quale il catodo è interessato solo parzialmente dal passaggio di corrente; nel momento in cui su tutta la superficie del catodo avviene l'emissione di elettroni si ha che la tensione è proporzionale alla corrente: in queste condizioni si ha una *scarica a bagliore anormale*.

- Arco elettrico: a causa delle crescenti collisioni con gli ioni e degli effetti dissipativi che hanno luogo nello strato catodico si ha un riscaldamento notevole del catodo, arrivando ad avere un'emissione di tipo termoionico; la tensione tra gli elettrodi diminuisce notevolmente accompagnata da un significativo aumento della corrente.

La *tensione di innesco* (o *tensione di breakdown* V_B) della scarica in un gas è funzione del prodotto tra la pressione (p) e la distanza (d) tra i due elettrodi, come mostrato dalla seguente formula, che descrive la *legge di Paschen*:

$$V_B = \frac{B \cdot pd}{\log(A \cdot pd) - \log\left[\log\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right]} \quad (2.6)$$

dove A e B e γ sono dei coefficienti che dipendono dal tipo di gas considerato (per l'argon $A = 11.5 \text{ cm}^{-1}\text{Torr}^{-1}$, $B = 176 \text{ cm}^{-1}\text{Torr}^{-1}$ e $\gamma = 0.07$).

Dalla formula si può notare che per valori grandi di pd la tensione di innesco aumenta linearmente con tale prodotto, mentre per valori piccoli di pd vi è un valore minimo dello stesso prodotto al di sotto del quale la tensione di innesco cresce molto: infatti se la pressione è troppo bassa non può avvenire la transizione da scarica oscura a scarica a bagliore.

Il tutto si può riportare in un grafico, nel quale vengono mostrate le cosiddette *curve di Paschen* riferite a diversi tipi di gas:

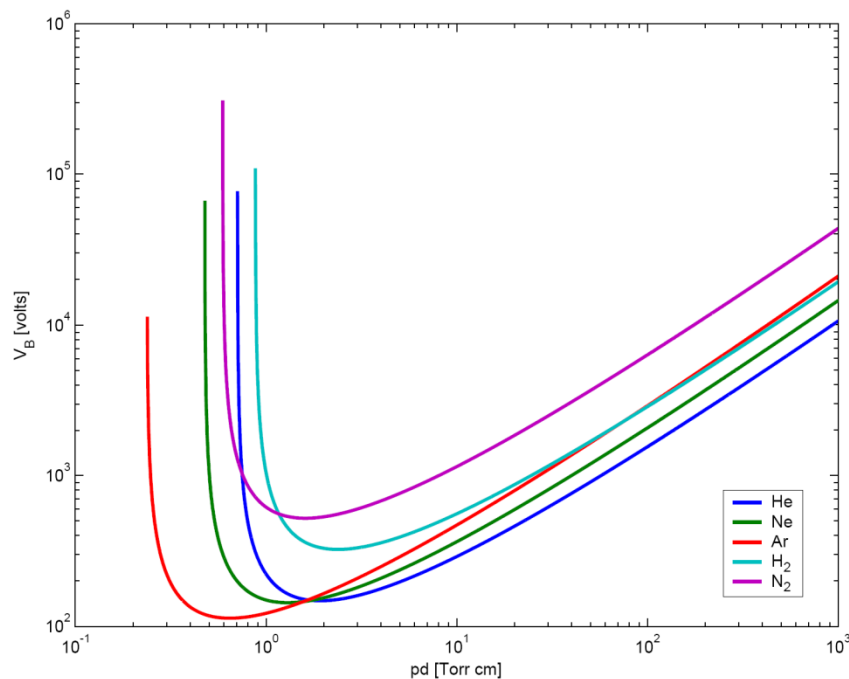


Fig. 2.12 - Curve di Paschen per elio, neon, argon, idrogeno e azoto

Si nota che per valori di pd troppo bassi o troppo alti è necessario applicare una tensione agli elettrodi elevata, poiché nel primo caso non si hanno collisioni sufficienti per permettere l'autosostentamento della scarica e nel secondo caso gli elettroni non riescono ad accumulare abbastanza energia per ionizzare per urto altri atomi, in quanto le collisioni sono troppo frequenti.

Dalle curve risulta anche che l'argon, tipicamente utilizzato nei processi di sputtering, è il gas caratterizzato da una tensione di innesco minore degli altri.

2.4 Target

Nello sputtering il target si presenta come un blocco, generalmente di forma cilindrica, fatto di materiale ad elevata purezza, che andrà a costituire il film sottile.

In commercio esistono target in materiale:

- Metallico
- Semiconduttore
- Ceramico
- Magnetico

nonché in vari materiali compositi.

Durante lo sputtering la maggior parte delle particelle espulse dal target consiste in atomi neutri, che quindi non risentono del campo elettrico applicato nella camera e vanno a depositarsi sul substrato indisturbati.

Conoscendo la durata Δt del processo di sputtering e la corrente di scarica I_M , si può stimare il volume di erosione del target V_{er} , per effetto dell'evaporazione fisica delle sue particelle, attraverso la seguente formula:

$$V_{er} = \Delta t \left(\frac{I_M}{e} \right) SY \left(\frac{M_t}{\rho_t} \right) \quad (2.7)$$

dove

e = unità di carica

SY = efficienza di sputtering

M_t = massa atomica del materiale del target

ρ_t = densità del materiale del target

Il bombardamento della superficie del materiale è accompagnato da un innalzamento della sua temperatura, in quanto le particelle incidenti nell'urto rilasciano all'interno del target energia cinetica, con una potenza di impatto che può essere considerata circa uguale alla potenza fornita con l'alimentazione.

Nel caso del magnetron sputtering l'erosione del target, non è omogenea su tutta la superficie, poiché il plasma rimane confinato in determinate zone.

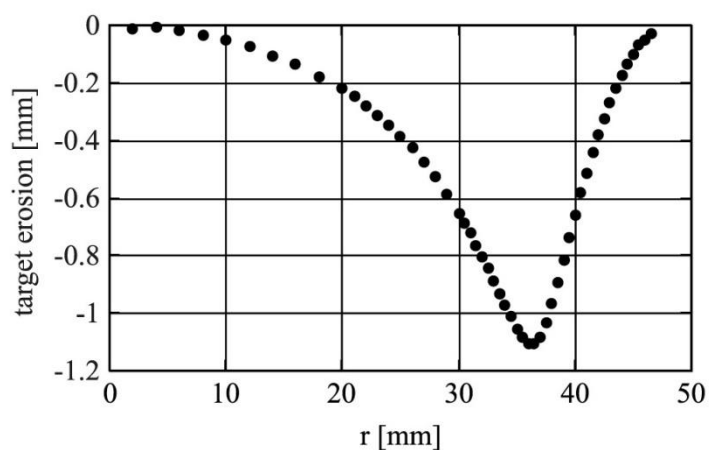


Fig. 2.13 - Profilo di erosione di un target circolare in acciaio inossidabile avente un raggio di 50 mm sottoposto a magnetron sputtering per un tempo pari a 15 ore, con una corrente di scarica pari a 1 A e una tensione di 400 V.

Il problema della non uniformità del consumo del target ha principalmente due effetti:

- Possibilità di rottura del target in corrispondenza delle zone con il più alto grado di erosione;
- Spreco di materiale, in quanto il target viene sostituito anche se parte di esso è ancora pienamente sfruttabile.

Uno schermo collegato a terra e posizionato attorno al target, detto *schermo di terra*, viene utilizzato per controllare l'area del target soggetta al bombardamento ed il campo elettrico in prossimità del catodo (si veda fig. 2.5, *ground shield*). L'uso di questo schermo è maggiormente giustificato nello sputtering in corrente continua non dotato di sistema magnetron, poiché sarebbe più difficile fare in modo che solo il target subisca il fenomeno di sputtering, in quanto vi è l'assenza del confinamento del plasma in prossimità del catodo stesso.

Le parti di schermo che si vengono a trovare più vicine al target possono essere bombardate a loro volta dagli ioni del plasma, introducendo così delle contaminazioni nel deposito; questo può essere prevenuto rivestendo lo schermo con lo stesso materiale di cui è costituito il target.

Con l'uso si possono accumulare dei residui di materiale da depositare, i quali vanno a ridurre la distanza tra target e schermo di terra, introducendo il rischio di avere archi elettrici; per questo motivo va fatta una pulizia periodica dello spazio compreso tra target e schermo. In ogni caso è opportuno che la distanza tra target e schermo di terra sia inferiore allo spessore dello spazio oscuro in prossimità del catodo, caratteristico della scarica a bagliore.

Prima di iniziare la deposizione del film è buona norma sottoporre il target ad un *pre-sputtering*, in modo da asportare un leggero strato di materiale dalla sua superficie, che potrebbe contenere impurità ed essere stato sottoposto ad ossidazione, come nel caso di target metallici non usati per certo periodo di tempo; naturalmente durante questa fase il substrato deve rimanere coperto.

2.5 Substrato

La scelta del substrato su cui effettuare la deposizione del film sottile è vincolata soprattutto alle condizioni limite nelle quali il substrato stesso può trovarsi senza alterare le proprie caratteristiche; con elevate potenze di alimentazione ad esempio si può arrivare ad un surriscaldamento del substrato: se la temperatura raggiunta risulta superiore alla propria temperatura di fusione, il substrato, soprattutto se di natura plastica, può pertanto sciogliersi andando a contaminare l'ambiente di deposizione.

Bisogna inoltre considerare che la natura del substrato influenza anche le caratteristiche del film; un aspetto molto importante riguarda la pulizia e l'eventuale trattamento che viene riservato alla superficie del substrato, in modo da evitare che vengano introdotti materiali estranei che possono interferire con il processo di deposizione. Lo stesso contatto con le mani da parte dell'operatore può introdurre contaminazioni sulla superficie.

I metodi di pulizia variano a seconda del substrato utilizzato, in quanto alcune sostanze possono anche portare ad un danneggiamento della sua superficie: un esempio tipico è l'acetone che ha buone capacità sgrassanti sui metalli, mentre ha un effetto corrosivo sulle plastiche.

I trattamenti possibili comprendono l'uso, anche combinato, di sostanze e tecniche diverse, come:

- Solventi
- Detergenti
- Tessuti in fibra speciale
- Ultrasuoni
- Elettrolisi

Lo sputtering stesso può essere utilizzato per erodere lo strato più esterno della superficie di un substrato, rimuovendo con esso le impurità.

Oltre alla normale pulizia si può ricorrere anche a trattamenti fisici sui substrati, che vanno a modificare la morfologia della loro superficie; nel caso dei materiali polimerici per ridurre le possibilità di problemi come la rottura del film depositato e migliorare la sua aderenza, è possibile aumentare la rugosità dell'interfaccia attraverso un trattamento di *sabbiatura*.

Anche la temperatura del substrato influisce sulle proprietà del film sottili, in particolar modo sulla dimensione dei grani cristallini che si vengono a formare. Con l'aumentare della temperatura del substrato si hanno dimensioni maggiori dei grani secondo la seguente relazione:

$$D^n - D_0^n = K(T) \cdot t \quad (2.8)$$

con

$$K(T) \propto -\frac{\Delta E}{k_B T} \quad (2.9)$$

dove

D = dimensione media dei grani

D_0 = dimensione iniziale dei grani

n = esponente di crescita

t = tempo

$K(T)$ = costante di crescita

ΔE = energia di attivazione

k_B = costante di Boltzmann

T = temperatura del substrato

Questo ha conseguenze quali:

- Incremento dello spessore del film, a parità di durata della deposizione
- Maggiore grado di cristallinità del film
- Riduzione della resistività elettrica, fino a determinati valori di soglia dello spessore e della temperatura, dopo i quali essa rimane praticamente costante.

Come già accennato, applicare una tensione di *polarizzazione* al substrato permette di incrementare la mobilità degli adatomi liberati in seguito allo sputtering, ottenendo un maggiore tasso di deposizione ed altri effetti analoghi a quelli appena elencati.

Durante il processo di deposizione, a causa delle condizioni ambientali che si vengono a stabilire nella camera di sputtering, il substrato può venire interessato da due tipi di fenomeni:

- *Outgassing*: diffusione di specie mobili dall'interno del materiale fino alla sua superficie, dove avviene la loro evaporazione. Questo fenomeno coinvolge generalmente particelle d'acqua e tracce di solvente, per quanto riguarda i materiali plastici, o particelle di idrogeno, nei metalli. È possibile effettuare una misura dell'outgassing monitorando, attraverso sofisticati apparati, la perdita di peso in funzione del tempo da parte del materiale; il processo si considera terminato nel momento in cui il peso rimane costante.
- *Outdiffusion*: si tratta di un fenomeno simile al precedente, ma in esso la specie mobili raggiungono la superficie senza successivamente volatilizzarsi, rimanendo quindi sul substrato e dando luogo a contaminazioni nel deposito. Non è facile quantificare questo tipo di fenomeno, poiché non implica una perdita di peso; è inoltre necessario trattare la superficie per eliminare le impurità formatesi.

2.5.1 Substrati in kapton

Il *kapton* è un polimero poliimmide, ossia una materia plastica ad "alta prestazione"; è in grado infatti di mantenere costanti le sue proprietà fisiche, elettriche e meccaniche per un ampio intervallo di temperature (dai -269 °C ai 400 °C), offrendo inoltre un basso attrito.

Un *polimero* è una grande molecola formata dall'unione di molecole più piccole dette "monomeri"; i legami che si formano sono caratterizzati da una determinata forza e orientamento e determinano ad esempio la capacità di assorbimento da parte del materiale di raggi infrarossi l'emissione di fotoelettroni.

La presenza di acqua sulla superficie influenza le proprietà chimiche del polimero, mentre quelle meccaniche dipendono dalla quantità e dal tipo di reticoli presenti. Spesso la regione prossima alla superficie di un polimero ha caratteristiche meccaniche abbastanza diverse dal resto del materiale.

Il kapton viene prodotto attraverso una reazione di condensazione tra diammina e acido piromellitico, dalla quale viene liberata acqua.



Fig. 2.14 - Rotolo di kapton

Questo materiale viene utilizzato nei circuiti stampati flessibili ed ha trovato un largo impiego anche nel campo dell'aviazione, come isolante per cablaggi elettrici, a causa della sua maggiore leggerezza rispetto ad altri isolanti aventi caratteristiche simili; una sua curiosa applicazione riguarda lo strato esterno delle tute spaziali.

Il kapton è disponibile in numerose versioni e varianti, a seconda del tipo di applicazione in cui esso è destinato:

| Tipo di kapton | Qualità e applicazioni |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| HN | Versione base, utilizzato nell'isolamento di motori elettrici in classe H e superiori e nella produzione di nastri adesivi per uso dielettrico. |
| VN | Dotato di una maggiore stabilità dimensionale ad alte temperature, rispetto al modello HN, trova impiego nella produzione di circuiti stampati flessibili. |
| FN | Consiste nel modello base rivestito su uno o entrambi i lati con teflon-FEP, che ne migliora le caratteristiche di resistenza chimica e ne consente la termosaldatura; viene utilizzato nel rivestimento di cavi e conduttori per alte temperature. |
| XP | È rivestito con teflon-PFA e può quindi operare a temperature di esercizio continuo più elevate. |
| CR | È stato sviluppato appositamente per resistere all'effetto corona. |
| MT | Dotato di una notevole conducibilità termica, esso è indicato per tutte quelle applicazioni dove è necessario un efficace smaltimento del calore. |
| AR | Grazie all'applicazione di lamine di fluoropolimeri su entrambi i lati, questo tipo di kapton presenta un'elevata resistenza al deterioramento causato dagli archi elettrici. |
| WR | È progettato per resistere all'azione idrolitica dell'acqua ed è quindi indicato per applicazioni subacquee. |
| HA e JP | Queste due tipologie sono ideali per la produzione di particolari termoformati. |
| KJ | Si tratta di un tipo di kapton termoplastico idoneo ad operare in condizioni e temperature particolarmente gravose. |
| XC | È un materiale conduttivo che viene prodotto su misura. |

Tabella 2.1 – Panoramica sulle diverse tipologie di kapton

L'analisi della deposizione di film sottili su kapton è un campo importante in quanto rappresenta un punto di svolta nell'ambito delle applicazioni fotovoltaiche: infatti nel processo produttivo di celle solari in silicio amorfo, ma anche in telloruro di cadmio, solfuro di cadmio, arseniuro di gallio o diseleniuro di indio rame gallio, vengono raggiunte temperature di lavorazione elevatissime (fondamentali per ottenere i valori massimi di efficienza e rendimento) e le proprietà meccaniche e la stabilità molecolare del substrato sono portate a delle condizioni critiche.

La stabilità dimensionale del kapton è legata al basso coefficiente di dilatazione termica, all'elevata temperatura di transizione vetrosa e agli stress residui di fabbricazione.

Nella seguente tabella sono riportate le principali caratteristiche fisiche, termiche ed elettriche di alcuni tipi di kapton:

| Tipo (spessore) | HN (75 μm) | VN (50 μm) | FN (30.4 μm) | MT (75 μm) |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Resistenza alla trazione | 231 MPa | 234 MPa | 207 MPa | 186 MPa |
| Allungamento massimo ottenibile | 82% | 82% | 75% | 80% |
| Densità | 1.42 g/cm ³ | 1.42 g/cm ³ | 1.53 g/cm ³ | 1.42 g/cm ³ |
| Resistenza all'urto | 78 N·cm | 78 N·cm | 78 N·cm | 78 N·cm |
| Coefficiente di dilatazione termica lineare | 20 ppm/°C | 20 ppm/°C | - | 20 ppm/°C |
| Conduttività termica | 0.12 W/m·K | 0.12 W/m·K | 0.12 W/m·K | 0.37 W/m·K |
| Calore specifico | 1.09 J/g·K | 1.09 J/g·K | 1.09 J/g·K | 1.09 J/g·K |
| Rigidità dielettrica | 205 kV/mm | 240 kV/mm | 272 kV/mm | 212 kV/mm |
| Costante dielettrica relativa | 3.5 | 3.4 | 3.1 | 4.2 |
| Resistività elettrica | $1.4 \cdot 10^{17}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ | $1.5 \cdot 10^{17}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ | $1.4 \cdot 10^{17}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ | $>10^{14}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ |

Tabella 2.2 – Specifiche di alcuni tipi di kapton; i dati si riferiscono ad una temperatura di 23°C.

Film sottili in materiale composito, come per esempio l'ossido di zinco, depositati su substrati in kapton generalmente presentano un più marcato orientamento dei piani cristallini ed una rugosità elevata, rispetto ad esempio a depositi realizzati su vetro e silicio, considerando una pressione di deposizione pari a $4 \cdot 10^{-3}$ mbar, potenze di 70 W e correnti pari 0.1 A.

La rugosità accentuata di questo tipo di substrato contribuisce anche alla formazione di depositi con strutture cristalline caratterizzate da dimensioni dei grani inferiori.

2.5.2 Substrati in vetro

Il vetro è un materiale amorfo, trasparente, duro, dalla superficie liscia e praticamente inerte dal punto di vista chimico, il che lo rende adatto per l'utilizzo in molti settori; per contro si tratta di un materiale piuttosto fragile.

Il vetro è costituito quasi esclusivamente da diossido di silicio, e spesso ad esso vengono aggiunte altre sostanze come il carbonato di sodio ed il carbonato di potassio, in modo da abbassarne la temperatura di fusione e rendere più facile la sua lavorazione; viene aggiunta anche della calce, altrimenti il vetro sarebbe solubile in acqua.

Su substrati in vetro vengono applicati processi di tipo chimico per ottenere depositi di ossidi caratterizzati da legami molto stabili con il vetro stesso, mentre i processi di tipo fisico si adottano per la realizzazione di film in metallo nobile.

Poiché esistono molte tipologie di vetro, e dal momento che esso non presenta una struttura cristallina, non è facile parametrizzare le sue proprietà in modo preciso; ad esempio la densità è fortemente condizionata dalla composizione chimica (vetri contenenti molto piombo hanno densità più elevate), mentre la resistenza alla tensione risulta condizionata dalla morfologia superficiale e dalla presenza di tensioni interne.

In questo lavoro di tesi come substrati in vetro sono stati utilizzati dei normali vetrini disponibili in commercio, per cui non sono note le loro precise caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche;

tuttavia quest'ultime non si discostano molto da quelle del vetro "standard" in silice, che sono le seguenti:

| | |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Densità | 2.2 ÷ 6.3 g/cm ³ |
| Calore specifico | 795 J/kg·K |
| Coefficiente di dilatazione termica lineare | 30·10 ⁻⁷ ÷ 90·10 ⁻⁷ K ⁻¹ |
| Conducibilità termica | 1.3 W/m·°C |
| Corrosione acida | ~ 0.05 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 ÷ 10 ¹⁴ Ω·m |
| Costante dielettrica relativa | 8 |

Tabella 2.3 – Proprietà fisiche, chimiche ed elettriche del vetro

Recentemente è in fase di sviluppo una nuova tecnologia finalizzata alla fabbricazione di celle solari "incorporate" nei vetri delle finestre, mediante la deposizione di un film fotosensibile estremamente sottile, che non pregiudica la trasparenza del vetro.

L'impiego del vetro in campo fotovoltaico sta comunque lentamente lasciando il posto all'utilizzo del kapton come rivestimento nei pannelli a basso costo, in quanto si è notata una minore efficienza di conversione da parte delle celle contenenti vetro; un altro svantaggio risiede nel fatto che il vetro, oltre a non avere le caratteristiche di flessibilità proprie del kapton, è 100 volte più spesso e 200 volte più pesante della controparte in polimero.

Rispetto ai film depositati su substrati in kapton, quelli realizzati su vetro sono caratterizzati da dimensioni maggiori dei grani cristallini, a parità di condizioni di deposizione; questo è dovuto in buona parte al bassissimo livello di rugosità di questo tipo di substrato.

Capitolo 3

Struttura e proprietà dei film sottili

3.1 Crescita del film sottile

Durante la deposizione il film cresce grazie alla condensazione di atomi che risultano essere mobili sulla superficie del substrato. I fattori che influenzano la crescita e le proprietà del film sono:

- condizione della superficie del substrato (morfologia, composizione chimica, stabilità, imperfezioni, emissioni di gas, zone di nucleazione preferenziale);
- caratteristiche del processo di deposizione (angolo di incidenza, distribuzione del flusso adatomico, temperatura del substrato, tasso di deposizione, contaminazioni gassose);
- reazioni e processi post-deposizione (reazioni della superficie del film con l'ambiente, cicli termici e meccanici, corrosione, deformazioni).

Inoltre una certa omogeneità della superficie da ricoprire consente di avere a sua volta una certa uniformità delle proprietà del film lungo di essa, mentre la sua morfologia ha effetto sull'angolo di incidenza del flusso adatomico in zone specifiche, condizionando ad esempio lo sviluppo di una struttura di tipo colonnare all'interno del deposito.

Come già detto anche la preparazione della superficie per il deposito ha effetto sulle caratteristiche del film che nascerà su di essa; infatti il suo scopo è quello di creare una superficie il più omogenea possibile e bisogna assicurarsi che la superficie stessa non venga modificata in modo indesiderato durante la preparazione.

Generalmente man mano che il film cresce la *rugosità* della sua superficie aumenta, in quanto alcuni piani cristallografici crescono più velocemente di altri.

I film depositati atomicamente in genere presentano una morfologia consistente in tronchi allineati, denominata *morfologia a crescita colonnare*; essa si sviluppa per "effetto geometrico" e si può trovare sia in materiali cristallini, sia in materiali amorfi, in quanto è funzione della geometria della superficie, dell'angolo di incidenza del flusso adatomico e della mobilità superficiale degli adatomii stessi. È da sottolineare che le colonne *non sono* singoli grani cristallini.

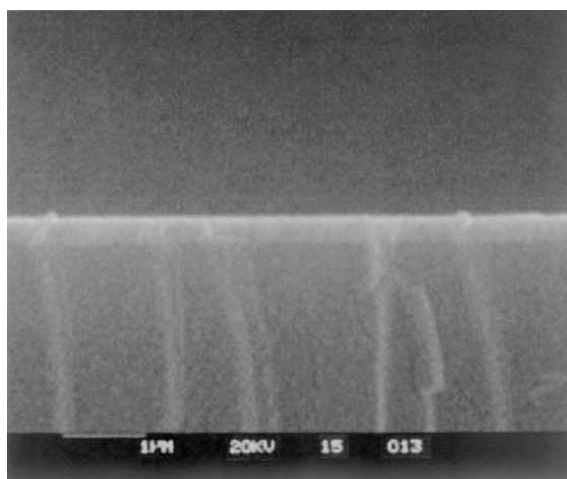


Fig. 3.1 - Struttura colonnare in un film di rame depositato su vetro alla pressione di $15 \cdot 10^{-3}$ mbar, con una tensione di scarica pari 400 V e una corrente di 200 mA

Lo sviluppo colonnare comincia a manifestarsi piuttosto presto nel processo di crescita del film e generalmente diventa prominente dopo circa 100 nm di spessore.

Il processo di crescita del film sul substrato si può suddividere nelle seguenti fasi:

- gli adatoms provenienti dal target impattano sulla superficie del substrato e perdono la loro componente di velocità perpendicolare alla superficie stessa, venendo assorbiti;
- inizialmente gli adatoms non si trovano in equilibrio termico con il substrato e tendono a spostarsi sulla sua superficie; durante questa fase interagiscono tra di loro formando degli ammassi più grandi detti *cluster*;
- i cluster sono termodinamicamente instabili e tendono a desorbire nel tempo: se i parametri di deposizione sono tali da far sì che i cluster vengano in contatto con altri prima di essere desorbiti, essi possono crescere in dimensione; una volta raggiunta una determinata dimensione critica si supera la cosiddetta *barriera di nucleazione* e i cluster diventano termodinamicamente stabili. Questa fase è denominata *nucleazione*;
- i vari nuclei crescono finché non viene raggiunta una certa densità di saturazione; la crescita può avvenire parallela alla superficie del substrato (per diffusione degli adatoms) o perpendicolare alla stessa (per impianto). Generalmente la crescita parallela è più accentuata di quella normale alla superficie. I nuclei cresciuti in questa fase del processo danno luogo a delle *isole*;
- ha quindi inizio la fase di *coalescenza*, nella quale le isole tendono ad unirsi tra di loro per formarne di più grandi; questo fenomeno può essere favorito incrementando la mobilità superficiale delle particelle, ad esempio aumentando la temperatura del substrato.

3.2 I solidi cristallini

Quello "solido" è uno stato della materia in cui le particelle occupano posizioni fisse e la loro libertà di movimento è limitata a moti di tipo vibrazionale, ossia ad oscillazioni intorno alla loro posizione di equilibrio.

I solidi cristallini sono caratterizzati da una geometria ripetitiva che si estende nello spazio tridimensionale, con una disposizione periodica e ordinata di atomi situati ai vertici di una struttura detta *reticolo cristallino*; esiste quindi un motivo nel cristallo che si ripete indefinitamente per traslazione semplice nelle tre dimensioni.

A sua volta un reticolo cristallino è composto da *celle elementari*, ognuna delle quali è formata da una serie di atomi disposti sui vertici, sulle facce o al centro di una "scatola" virtuale; una cella che presenta atomi solamente ai vertici di questa "scatola" viene chiamata *cella primitiva*.

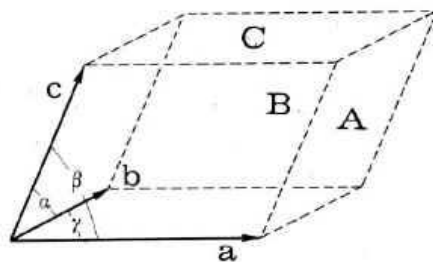


Fig. 3.2 - Cella elementare

In uno spazio tridimensionale una cella elementare risulta definita da tre vettori a , b e c , che individuano tre direzioni (x, y e z) dette *assi cristallografici*, e da degli angoli α , β e γ , scelti in modo che α sia compreso tra b e c , β sia compreso tra a e c , e γ sia compreso tra a e b . L'orientazione dei tre assi è scelta in modo da formare una terna destrorsa e si indicano con A , B e C le facce della cella rispettivamente opposte ad a , b e c .

$$t_m = m_1 a + m_2 b + m_3 c \quad (3.1)$$

Se la cella è primitiva i valori dei coefficienti m sono vincolati ad essere interi, altrimenti sono dei numeri razionali.

Una classificazione dei reticoli cristallini, basata sulla posizione degli atomi, può portare a distinguere tre sistemi diversi:

- *Sistema cubico semplice (CS)*: atomi presenti solo sui vertici del cubo;
- *Sistema cubico a corpo centrato (CCC)*: atomi presenti sia sui vertici, sia al centro del cubo;
- *Sistema cubico a facce centrate (CFC)*: atomi presenti sia sui vertici, sia al centro delle facce del cubo.

Considerando che un atomo al vertice di una cella le appartiene per $1/8$, uno sullo spigolo le appartiene per $1/4$ e uno sulla faccia le appartiene per $1/2$, si può ricavare che in un sistema CS si ha un totale di $(1/8) \cdot 8 = 1$ atomo interno, in un sistema CCC si hanno $(1/8) \cdot 8 + 1 = 2$ atomi interni, mentre per un sistema CFC si individuano $(1/8) \cdot 8 + (1/2) \cdot 6 = 4$ atomi interni.

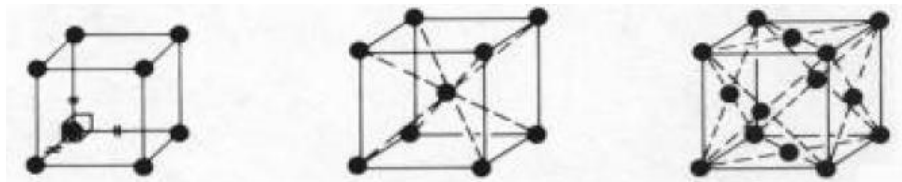


Fig. 3.3 - Rappresentazione dei 3 sistemi cubici; da sinistra a destra: semplice, a corpo centrato e a facce centrate.

Vi sono delle restrizioni di simmetria che devono essere applicate agli assi e agli angoli di una cella elementare; queste restrizioni danno origine a 7 *sistemi cristallini* (triclino, monoclino, ortorombico, trigonale, tetragonale, esagonale e cubico), grazie ai quali si raggruppano delle classi di simmetria che hanno delle somiglianze e si possono descrivere determinati cristalli con uno stesso tipo di cella elementare; se a questi si aggiungono altri 7 tipi di reticoli basati su celle non primitive, che non possono essere ricondotti ai precedenti, si ricavano 14 modelli detti *reticoli di Bravais*.

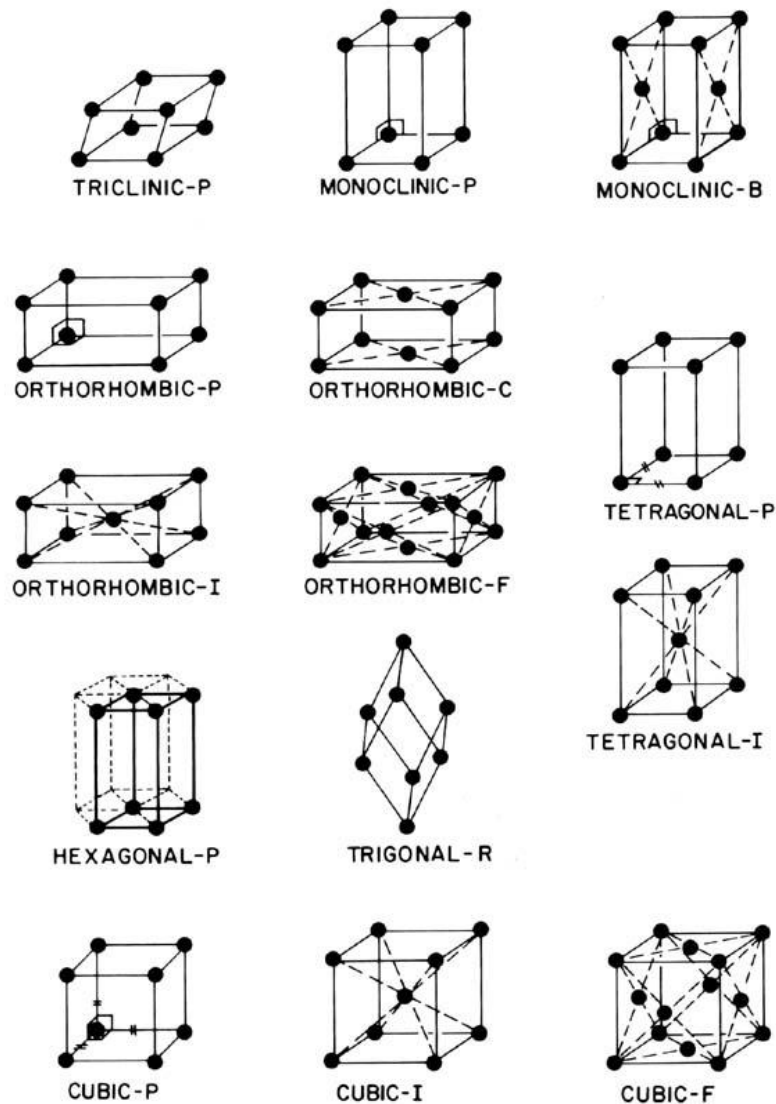


Fig. 3.4 - I 14 reticoli di Bravais

Una descrizione delle disposizione spaziale degli atomi richiede l'uso dei cosiddetti *gruppi spaziali*, i quali illustrano in modo completo la simmetria di ogni arrangiamento di atomi associati ad un qualunque reticolo; sono stati determinati 230 gruppi spaziali, le cui informazioni sono contenute nelle "International Tables for X-Ray Crystallography", un database che viene consultato per risalire alla struttura cristallina di solidi sottoposti alla diffrazione a raggi X (si veda il paragrafo 4.2).

I cristalli sono *anisotropi*, cioè hanno caratteristiche che dipendono dalla direzione lungo la quale vengono considerati. Una direzione cristallografica è determinata dai cosiddetti *filari*, ciascuno definito da due punti nodali; se un filare passa per l'origine la sua direzione sarà definita dai valori di m_i di uno qualunque dei suoi nodi.

Si utilizzano quindi i coefficienti m per definire una direzione cristallografica, la quale verrà indicata con $[m_1 m_2 m_3]$.

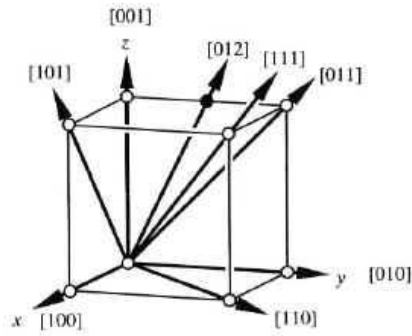


Fig. 3.5 - Direzioni cristallografiche

Un piano cristallografico è invece individuato da tre nodi e viene definito in termini di *indici di Miller* ($h k l$), i quali equivalgono a $(m_1^{-1} m_2^{-1} m_3^{-1})$ e individuano un numero infinito di piani paralleli equidistanti.

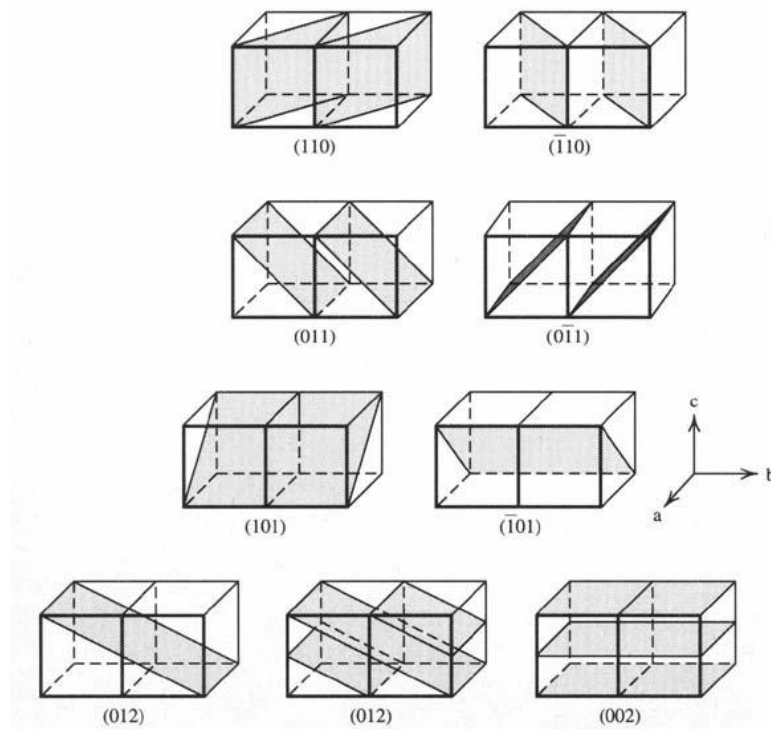


Fig. 3.6 - Rappresentazione di vari piani cristallografici; il simbolo $\bar{}$ sopra un indice di Miller sta ad indicare un valore negativo.

3.3 Difetti nei cristalli

In un cristallo ideale tutti gli atomi occuperebbero le corrette posizioni nel reticolo della struttura cristallina; un tale cristallo perfetto potrebbe esistere solo allo zero assoluto, mentre al di sopra di tale temperatura tutti i cristalli risultano “imperfetti”.

La tendenza spontanea alla formazione di difetti è dovuta alla tendenza propria di tutti i sistemi ad aumentare la propria entropia (la creazione di un difetto origina un sistema ad entropia più elevata) ed a questa tendenza si oppone la necessità di fornire energia per la formazione di difetti. In condizioni di equilibrio il numero di imperfezioni sarà tale da minimizzare l'energia libera del cristallo e ciò quindi significa che l'aumento del numero di difetti viene limitato dall'energia necessaria per la loro formazione.

Per alcuni tipi di cristalli il numero di difetti può essere molto piccolo, mentre altri possono contarne molti; le stesse vibrazioni atomiche attorno alle posizioni di equilibrio possono essere considerate una sorta di imperfezioni.

Esistono vari modi di classificare i difetti dei cristalli; una prima distinzione può essere effettuata individuando due categorie:

- *Difetti intrinseci*: sono associabili alla termodinamica dello stato solido e sono presenti in tutti i cristalli;
- *Difetti estrinseci*: sono specifici di un particolare composto cristallino, come ad esempio le impurezze e quelli relativi ai rapporti quantitativi tra elementi diversi.

Esaminando invece la composizione chimica di un cristallo imperfetto si possono riscontrare:

- *Difetti non stechiometrici*: essi non vanno a variare la natura del cristallo, ma solo la sua struttura reticolare;
- *Difetti stechiometrici*: causano una variazione della composizione del cristallo, a causa della presenza di elementi diversi.

A loro volta i difetti stechiometrici si dividono in due categorie:

- *Difetti interstiziali*: sono caratterizzati dalla presenza di un atomo in una posizione che non dovrebbe essere occupata;
- *Difetti sostituzionali*: consistono nella presenza di un elemento estraneo al posto di un atomo del cristallo.

Un'ulteriore classificazione può essere data in base alla dimensione e alla posizione del difetto stesso; i hanno quindi:

- *Difetti puntuali* (adimensionali);
- *Difetti di linea* (monodimensionali);
- *Difetti di superficie* (bidimensionali);
- *Difetti di volume* (tridimensionali).

Oltre ad avere effetti sulla struttura microscopica del reticolo, la presenza di difetti cristallini ha effetto anche sulle proprietà del solido in oggetto, in particolare sulle sue proprietà chimiche e magnetiche, sul suo comportamento meccanico e sulla sua conducibilità elettrica.

3.3.1 Difetti puntuali

I difetti puntuali riguardano un singolo atomo del reticolo, e si dividono in:

- *Difetto di Frenkel*: deriva dallo spostamento di un atomo del cristallo dal suo sito reticolare verso un sito interstiziale (che normalmente sarebbe vuoto);
- *Vacanza*: consiste nell'assenza dal reticolo cristallino di un atomo, il quale non viene sostituito. Le vacanze possono essere distribuite in modo casuale oppure possono essere associate in coppie, in quanto, portando una carica effettiva, tendono ad attrarsi tra loro, nel caso abbiano carica opposta;
- *Atomo interstiziale*: presenza di un atomo del cristallo in un sito che normalmente dovrebbe essere vuoto;
- *Impurezza interstiziale*: presenza di un atomo di diversa natura da quella del cristallo, posizionato in un sito interstiziale;

- *Impurezza sostituzionale*: consiste sempre nella presenza di un atomo estraneo al cristallo, ma posizionato al posto di un atomo del cristallo stesso.

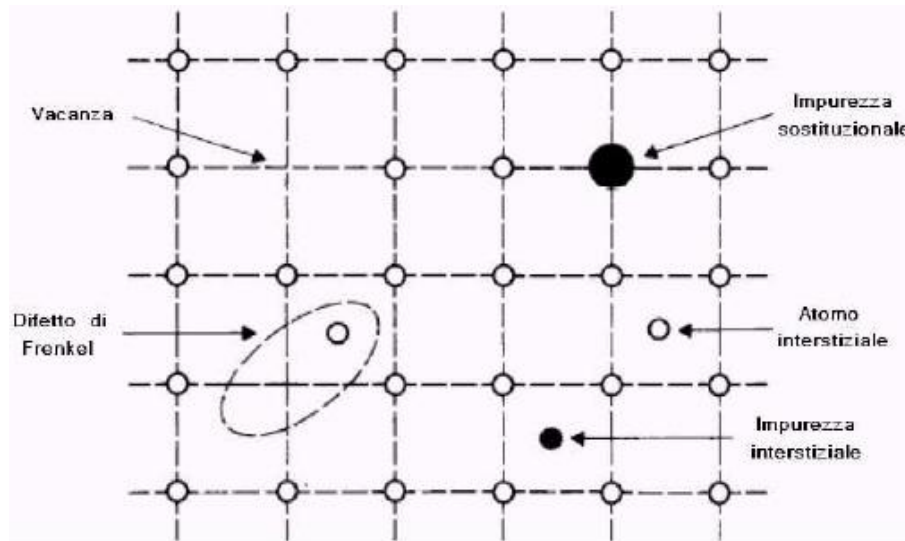


Fig. 3.7 - Difetti puntuali in un reticolo cristallino

3.3.2 Difetti di linea

Questo tipo di difetti, detti anche *dislocazioni*, nasce quando si hanno delle file di atomi che non presentano una corretta coordinazione; si vengono quindi a generare delle sollecitazioni meccaniche, le quali, se viene superato il limite elastico della deformazione, portano allo slittamento reciproco tra due piani cristallini, al termine del quale rimarrà una fila di atomi non legati ad altri.

I difetti di linea possono essere di due tipologie:

- *Dislocazione a spigolo*: ipotizziamo di avere un cristallo cubico, la cui sezione è rappresentata in fig. 3.8-a, che le sue superfici inferiore e superiore siano sottoposte ad una sollecitazione τ e nel quale la linea MN indichi la traccia di un possibile piano di scorrimento; supponiamo poi che come conseguenza dell'applicazione dello sforzo τ i piani cristallografici assumano la posizione di fig. 3.8-b, nella quale la parte superiore destra si è spostata di una distanza interatomica verso sinistra: il reticolo risulta distorto all'intersezione fra il mezzo piano ab ed il piano di scorrimento. Lo stesso fenomeno è rappresentato in termini tridimensionali in fig. 3.8-c: il bordo inferiore del piano ab rappresenta la dislocazione a spigolo. Essa attraversa il cristallo in tutta la sua profondità e delimita, nel piano di scorrimento, la porzione che è stata deformata (zona tratteggiata) da quella che non ha subito la deformazione.

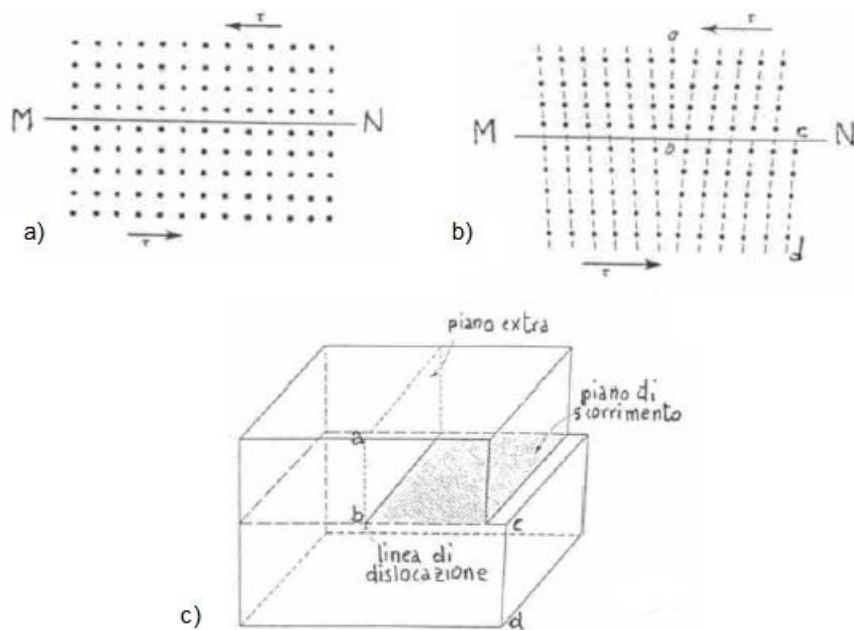


Fig. 3.8 - Dislocazione a spigolo

- *Dislocazione a vite*: osservando la fig. 3.9-a si può notare che la parte superiore anteriore del cristallo è stata spostata di una distanza interatomica verso sinistra rispetto alla parte inferiore anteriore; l'area ABCD rappresenta la zona del piano di scorrimento che è stata spostata, mentre la linea CD rappresenta la linea di dislocazione. Immaginiamo di dividere il cristallo in tanti cubetti aventi lato pari alla distanza interatomica (fig. 3.9-b): se partendo dal punto a ci si muove nel senso indicato dalla freccia, si vede che la prima spirale è compiuta quando si giunge nel punto b e così via fino a completare le spirali nel punto c. Si nota quindi che i piani reticolari avvolgono a spirale la linea di dislocazione, la quale anche in questo caso separa la parte di piano che ha subito lo scorrimento da quella che non lo ha subito.

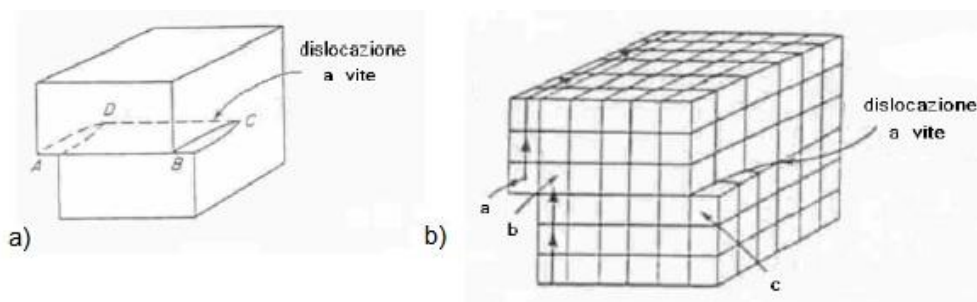


Fig. 3.9 - Dislocazione a vite

La distinzione appena fatta ha una natura prevalentemente formale, in quanto le dislocazioni presenti nei solidi cristallini reali raramente sono puramente a spigolo o puramente a vite, presentando invece aspetti di entrambe.

3.3.3 Difetti di superficie

I difetti di superficie sono costituiti dai bordi di grano esistenti tra cristalli contigui, i quali ad esempio possono formarsi durante i processi di solidificazione.

I due principali tipi di bordi di grano sono quelli da *flessione* e quelli da *torsione*; essi sono rappresentati schematicamente nella figura seguente.

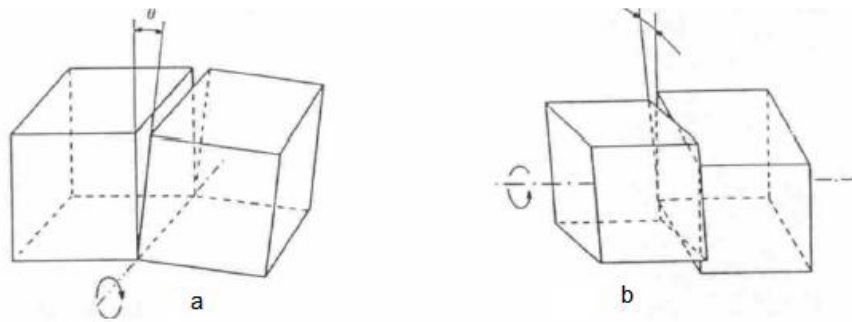


Fig. 3.10 - Bordi di grano da flessione (a) e bordi di grano da torsione (b)

Spesso vengono considerati dei difetti di superficie anche le ripetizioni di alcuni difetti puntuali, come quelli interstiziali o le vacanze, nonché i cosiddetti “difetti di orientazione”.

3.3.4 Difetti di volume

In questa tipologia di difetti si possono distinguere a sua volta due categorie:

- *Difetto di impilamento*: consiste in una serie di piani che pur avendo una struttura corretta si susseguono senza rispettare l'ordine che loro compete.
- *Geminazione*: si tratta di un meccanismo di deformazione plastica in cui gli atomi, a differenza dello scorrimento, nel quale subiscono tutti lo stesso spostamento, si spostano in una misura che dipende dalla loro distanza dal piano di geminazione; inoltre mentre il semplice scorrimento lascia una serie di gradini (fig. 3.11-a), la geminazione lascia delle regioni deformate (fig. 3.11-b).

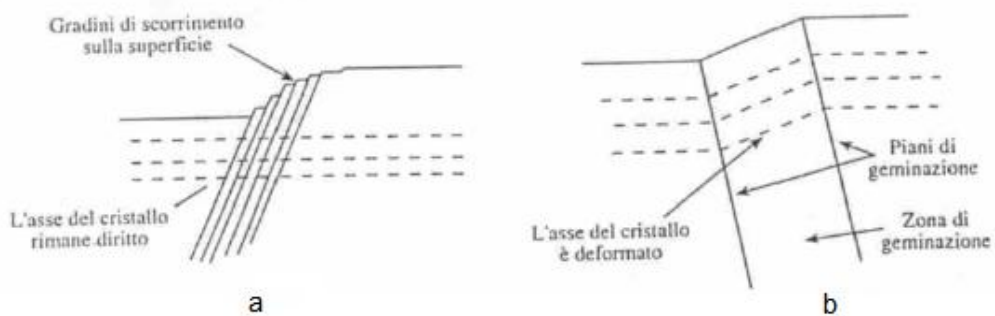


Fig. 3.11 - Differenza tra scorrimento e geminazione

3.4 Modello SZM (Structure Zone Model)

I tentativi fatti per costruire dei modelli generali che descrivano la microstruttura dei film in funzione dei parametri di processo hanno portato allo sviluppo di un modello detto *Structure Zone Model (SZM)*.

Inizialmente la struttura morfologica dei film veniva rappresentata in funzione della *temperatura normalizzata*, espressa con il rapporto T/T_m , dove T era la temperatura del substrato e T_m la sua temperatura di fusione; in questo modo venivano individuate tre zone strutturali differenti:

- *Zona I*: struttura granulare e porosa con un'alta concentrazione di imperfezioni reticolari; si ha una continua nucleazione dei grani durante la deposizione, a causa della bassa mobilità adatomica (in pratica gli atomi incidenti alla superficie rimangono incollati nel punto di impatto).

- *Zona 2*: i grani sono organizzati in colonne uniformi e sono caratterizzati da dimensioni maggiori rispetto alla zona 1; il processo di crescita del film è dominato dalla diffusione superficiale degli adatomici.
- *Zona 3*: si ha un'ulteriore crescita della dimensione dei grani, con poche dislocazioni ed un'elevata cristallinità.

Successivamente il modello è stato arricchito con l'introduzione dell'effetto legato al bombardamento ionico derivante dallo sputtering; per questo è stato aggiunto un altro parametro, ossia la *pressione* del gas di processo.

Questa modifica ha avuto come conseguenza l'inserimento di una *zona T*, la quale rappresenta uno stato intermedio tra le zone 1 e 2. La zona T è costituita da un insieme denso di grani fibrosi e privo di vuoti strutturali; i film in questa zona risultano avere una morfologia superficiale più liscia rispetto alle altre zone del modello.

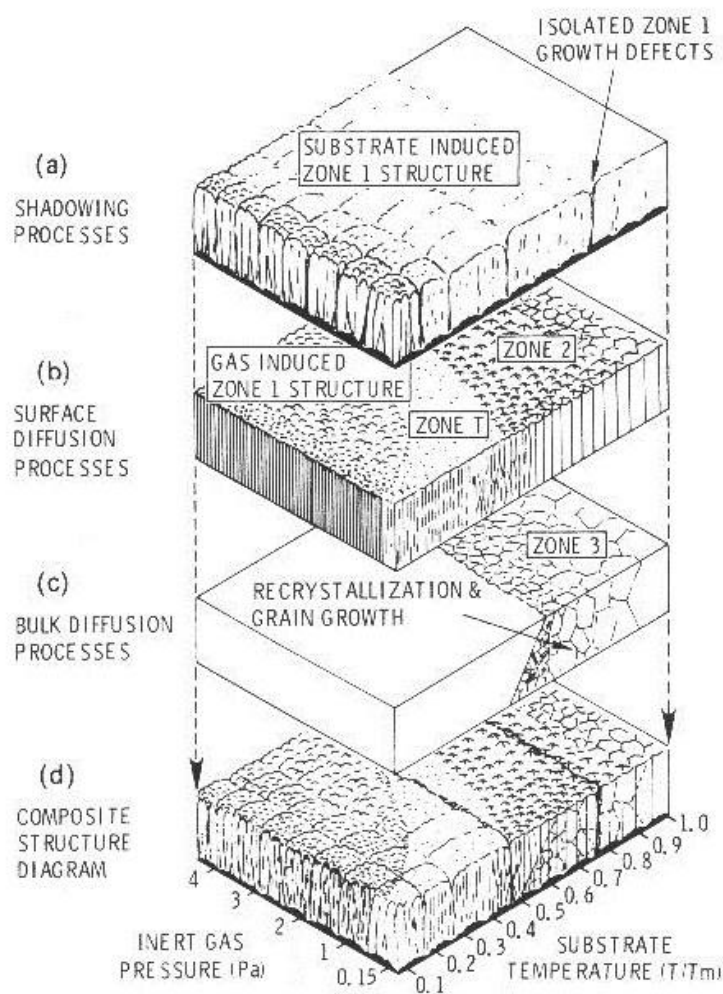


Fig. 3.12 - Structure Zone Model

Aumentando la polarizzazione del substrato il diagramma viene modificato con il restringimento della zona 1 (maggiore mobilità adatomica), a favore di un allargamento della zona T, mentre le altre zone non subiscono variazioni.

3.5 Stress interni nei film sottili

Un parametro importante per i film sottili riguarda il loro stress meccanico interno; questa caratteristica generalmente rappresenta un aspetto indesiderato, in quanto può essere la prima causa di deformazione del sistema film-substrato (a tal proposito giocano un ruolo importante anche i coefficienti di dilatazione termica del film e del substrato)

Gli stress interni possono essere di due tipologie:

- Stress di tipo *compressivo*: sono di solito indotti da un bombardamento del substrato per valori di pressione al di sotto di un valore critico; questo tipo di stress può comportare ad un eccessivo corrugamento, nonché alla perdita di adesione da parte del deposito.
- Stress di tipo *tensile*: possono essere generati da vuoti o pori all'interno del film e spesso vanno ad interessare i bordi dei grani e delle strutture colonnari; gli stress tensili possono comportare fratture sui film sottili.

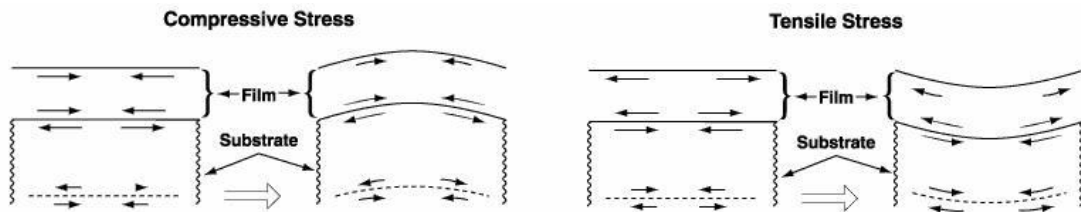


Fig. 3.13 – Effetti degli stress interni

La temperatura del substrato gioca un ruolo duplice: se da un lato un suo aumento determina un incremento della densità nella struttura interna del film, annullando la componente di stress tensile, dall'altro comporta un aumento dello stress termico, che risulta più accentuato, quanto più grande è la differenza fra i coefficienti di dilatazione termica del film e del substrato.

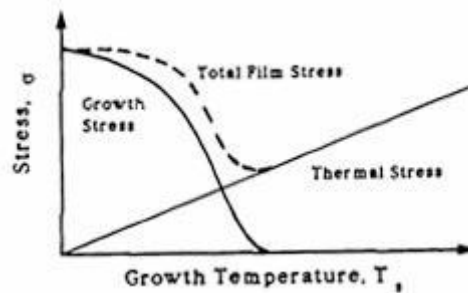


Fig. 3.14 – Contributo della temperatura sugli stress interni

Un trattamento del substrato mirato ad aumentarne la rugosità superficiale può anche aiutare a limitare gli effetti negativi degli stress residui.

3.6 Resistività elettrica nei film sottili

È noto che la resistenza elettrica di un corpo è data da:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (3.2)$$

dove ρ è la *resistività* propria del materiale massivo di cui è costituito il corpo (ad una certa temperatura), mentre l ed S sono rispettivamente la lunghezza e la sezione del corpo conduttore considerato.

Generalmente la resistività elettrica dei film sottili metallici è più elevata di quella dello stesso metallo nella sua forma massiva; sperimentalmente si è notato che il valore di spessore oltre il quale la resistività del film assume valori prossimi a quelli del materiale in forma massiva, non risentendo neanche della variazione di temperatura del substrato, si aggira attorno ai 500 nm.

Il *coefficiente di temperatura* di un materiale indica in che maniera la sua resistività varia con la temperatura; nei materiali metallici esso ha un valore positivo, il che implica che la resistività aumenta all'aumentare della temperatura, mentre nei materiali dielettrici e semiconduttori assume un valore negativo e quindi la resistività diminuisce al crescere della temperatura.

Nei metalli quindi si ha che:

$$\rho = \rho_0[1 + \alpha(T - T_0)] \quad (3.3)$$

dove ρ_0 è la resistività alla temperatura T_0 , T è la temperatura considerata e α è il coefficiente di temperatura proprio del materiale; nei materiali semiconduttori invece:

$$\frac{1}{T} = A + B \ln R + C(\ln R)^3 \quad (3.4)$$

dove A , B e C sono dei coefficienti specifici del materiale, ed R è la sua resistenza.

Nella tabella seguente sono riportati i valori di resistività di alcuni materiali tipici, considerata alla temperatura di 20 °C:

| Materiale | Resistività [$\Omega \cdot m$] |
|-------------|----------------------------------|
| Argento | $1.62 \cdot 10^{-8}$ |
| Rame | $1.69 \cdot 10^{-8}$ |
| Oro | $2.35 \cdot 10^{-8}$ |
| Alluminio | $2.75 \cdot 10^{-8}$ |
| Tungsteno | $5.25 \cdot 10^{-8}$ |
| Ferro | $9.68 \cdot 10^{-8}$ |
| Platino | $10.6 \cdot 10^{-8}$ |
| Silicio | $2.5 \cdot 10^3$ |
| Vetro | $10^{10} \div 10^{14}$ |
| Quarzo fuso | $\sim 10^{16}$ |

Tabella 3.1 – Resistività di alcuni materiali conduttori, semiconduttori ed isolanti, alla temperatura di 20 °C.

La resistività può variare dopo la deposizione del film sottile, tipicamente a causa dell'ossidazione della superficie esposta.

La resistività del materiale è determinata principalmente da tre fattori:

- Vibrazioni degli atomi, dovute alla temperatura diversa dallo zero assoluto;
- Atomi di impurità;
- Imperfezioni del reticolo cristallino.

Capitolo 4

Caratterizzazione dei film sottili

4.1 Profilometro

Il profilometro è uno strumento di misura che viene utilizzato per analizzare lo *spessore* di un film sottile e la *rugosità* di una superficie.

Esistono principalmente due tipi di profilometri:

- Profilometro meccanico
- Profilometro ottico

Nel profilometro di tipo *meccanico* vi è una piccolissima punta, detta *stilo*, in diamante che viene portata in contatto con il campione da analizzare ed esercita su di esso una forza verticale costante, dell'ordine di qualche milligrammo; il campione si trova su di una piattaforma, che muovendosi fa in modo che lo stilo scorra sulla superficie da analizzare.

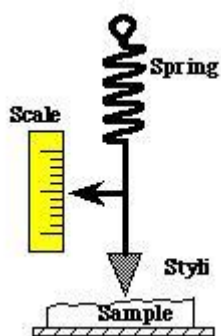


Fig. 4.1 – Schema indicativo del funzionamento di un profilometro meccanico

Durante la scansione la posizione in altezza dello stilo genera un segnale analogico, rilevato tramite dei sensori elettromagnetici, il quale viene convertito in un segnale digitale ed inviato ad un monitor, in cui viene visualizzato un grafico rappresentante la variazione di posizione verticale dello stilo in funzione della distanza percorsa in senso orizzontale.

Lo stilo di un profilometro è caratterizzato da un determinato angolo di conicità e da un determinato raggio di curvatura, che possono variare rispettivamente tra 45° e 60° e tra 0.2 e $25 \mu\text{m}$.

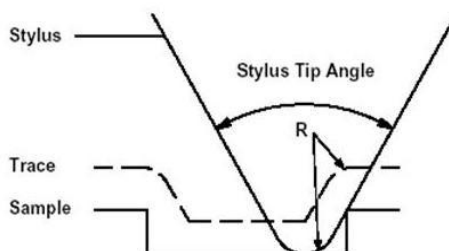


Fig. 4.2 – Angolo di conicità e raggio di curvatura dello stilo

L'utilizzo di un profilometro meccanico implica il contatto dello stilo con il campione da esaminare e questo può portare ad un danneggiamento del film, nel caso esso sia particolarmente delicato, a causa della forza esercitata dallo stilo stesso.

Questo problema può essere evitato grazie all'uso di un profilometro *ottico*, il quale non richiede il contatto tra stilo e campione.

In questo tipo di profilometro al posto dello stilo si utilizza un fascio di luce che viene scomposto in due ulteriori fasci: uno di essi viene indirizzato verso il campione e viene riflesso dalla sua superficie, mentre l'altro va a colpire una superficie di riferimento.

I due fasci successivamente vengono ricombinati e vanno ad una telecamera digitale, in modo da ricostruire la superficie analizzata.

Per ottenere una misura di spessore è sufficiente effettuare una scansione sul campione in corrispondenza del passaggio dalla superficie del substrato a quella ricoperta dal deposito, in modo da apprezzare il gradino più o meno netto che viene visualizzato.

Grazie alla misura effettuata, oltre allo spessore del deposito, si possono ricavare due parametri caratterizzanti la superficie di un film sottile: la *rugosità media* R_a e la *rugosità quadratica media* R_q .

$$R_a = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L |z| dx \quad (4.1)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \cdot \int_0^L z^2 dx} \quad (4.2)$$

dove

L = lunghezza della scansione

z = altezza misurata lungo la lunghezza di scansione, rispetto ad un'altezza di riferimento

La rugosità media non è sufficiente per definire completamente le caratteristiche morfologiche di una superficie, dal momento che possono presentare lo stesso valore di R_a dei profili con andamenti differenti. A tal proposito entra in gioco la rugosità media quadratica, che risulta più sensibile ai bruschi scostamenti del profilo rilevato.

La misura attraverso l'uso del profilometro può essere caratterizzata da diverse problematiche:

- Se le superfici scansionate sono caratterizzate da una rugosità troppo elevata, non è facile riuscire ad identificare l'effettivo spessore del film, in quanto per ricavarlo è necessario fare una differenza tra i valori medi dell'altezza della scansione nelle zone costituite dal deposito e dal substrato.
- Se il substrato sul quale è adagiato il campione presenta una superficie molto corrugata, quest'ultima può alterare la superficie soggetta ad analisi e falsare quindi la misura.
- Il profilometro è uno strumento estremamente sensibile e risente delle vibrazioni presenti nell'ambiente in cui è situato, le quali, se continue, rendono praticamente impossibile effettuare delle scansioni pulite.
- Spesso accade che può essere presente un errore sistematico di pendenza nella misura. Si rende quindi necessario procedere con un *leveling* del profilo ottenuto in modo da portare allo stesso livello zone del grafico che dovrebbero essere considerate orizzontali ed individuare meglio il gradino. Poiché si tratta di una manipolazione del grafico, bisogna fare attenzione a non esagerare con il leveling, in quanto potrebbe restituire un profilo poco fedele a quello reale.

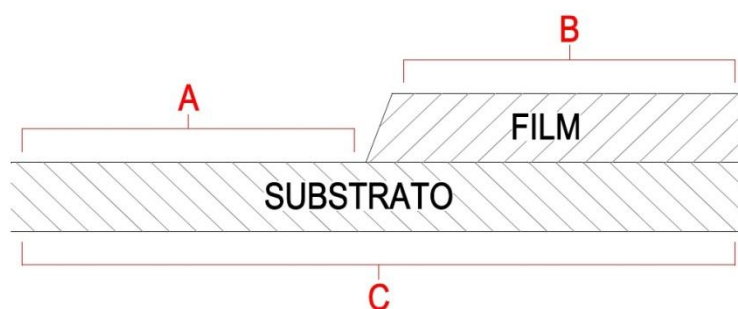


Fig. 4.3 – Sezione schematica di un insieme substrato-film

In figura 4.3 è schematizzato un sistema substrato-film e sono evidenziate le tre possibili zone su cui effettuare il leveling: si agisce sulla *zona A* quando è noto che la parte di substrato non interessata dal deposito abbia un andamento pianeggiante; il leveling può anche essere effettuato sul deposito (*zona B*), ma solo nel caso in cui vi è la certezza che nell'area soggetta al leveling vi sia stata una deposizione uniforme del film; infine si può agire sull'intero profilo (*zona C*) se esso non ha subito deformazioni durante la realizzazione del deposito.

Si ricorre quindi al leveling quando nel grafico frutto della scansione non si riesce ad individuare un piano di riferimento rispetto al quale si sviluppa il deposito.

È possibile effettuare questa operazione ricorrendo a più metodologie, messe a disposizione dal software di cui è dotato il profilometro:

- Least Square Line Method (LSLI): il software trova una linea retta in modo da minimizzare la somma dei quadrati delle deviazioni dei vari punti del profilo dalla linea stessa; poi la linea viene sottratta dal profilo misurato mostrando così il grafico livellato. Questo metodo di livellamento agisce sull'intero grafico e si adotta nel caso in cui non vi siano nel profilo delle zone univocamente piane.
- Minimum Zone Line Method (MZLI): vengono inserite due linee orizzontali parallele che vanno a comprendere l'intero profilo e viene quindi cercata la pendenza che minimizza la distanza tra le suddette linee. Si ricorre a questo tipo di leveling quando è nota una zona di minimo per la definizione dell'altezza del gradino e questa zona è uniforme lungo tutto il profilo; si tratta comunque di una tecnica poco precisa.
- Two Zones Method: costituisce la tipologia di leveling più semplice e più usata; si introduce una linea retta che passa attraverso le intersezioni di due specifiche regioni, scelte dall'utente, con il profilo. È possibile stabilire l'ampiezza delle due regioni, allo scopo di ridurre il contributo del "rumore di fondo", dovuto alla rugosità del campione, presente nel grafico. La media dei valori compresi nelle zone considerate viene impostata come valore di riferimento. Si utilizza il metodo a due zone quando non si è in presenza di deformazioni macroscopiche sul campione in esame ed è noto il piano da livellare, ad esempio la zona di substrato scoperta.
- Polynomial Fit Method: si tratta di un metodo analogo a quello LSLI, in cui però al posto di una linea retta il software introduce una curva rappresentata da un polinomio di grado i -esimo, che viene scelto dall'utente. Si ricorre a questo tipo di leveling quando si ha a che fare con un substrato che ha subito delle deformazioni in seguito alla deposizione del film; lo scopo del metodo polinomiale è infatti quello di correggere la curvatura complessiva del profilo.

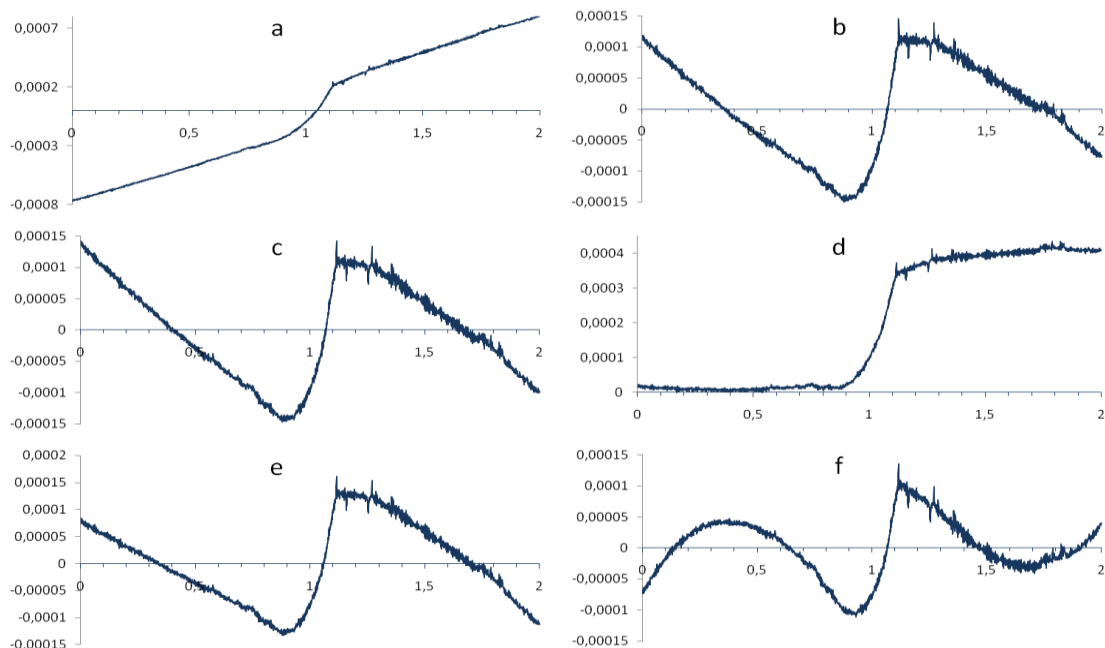


Fig. 4.4 – Esempio del profilo di un deposito di rame su vetro ricavato direttamente dalla scansione (a) e del suo leveling con metodo Least Square Line (b), Minimum Zone Line (c), Two Zones (d), polinomiale di II grado (e) e polinomiale di III grado (f). In questo caso l'unico risultato accettabile è quello ottenuto con il metodo a due zone.

4.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

La *diffrazione a raggi x (XRD – X-Ray Diffraction)* è una tecnica non distruttiva che serve per studiare e misurare gli effetti dell'interazione tra un fascio di raggi X ed un determinato materiale, con lo scopo di analizzarne la struttura cristallina. Nel caso dei film sottili questo metodo di indagine si presta per:

- valutazione degli stress interni
- stima delle dimensioni cristallografiche
- analisi della trama cristallina

Il fenomeno della diffrazione è una caratteristica propria di ogni onda e può essere definito come la modifica del comportamento dell'onda stessa causata dall'interazione con un corpo.

Consideriamo un singolo atomo: se un fascio di raggi X lo colpisce i suoi elettroni oscilleranno attorno alla loro posizione; quando un elettrone decelera, e perde energia, emette a sua volta raggi X.

In un atomo gli elettroni sono organizzati in orbite diverse, caratterizzate da un determinato livello energetico; se un atomo viene sottoposto ad eccitazione gli elettroni possono effettuare un salto di orbita, in seguito al quale avviene l'emissione di raggi X.

La lunghezza d'onda della radiazione emessa viene indicata con $K\alpha$ ed è diversa da materiale a materiale.

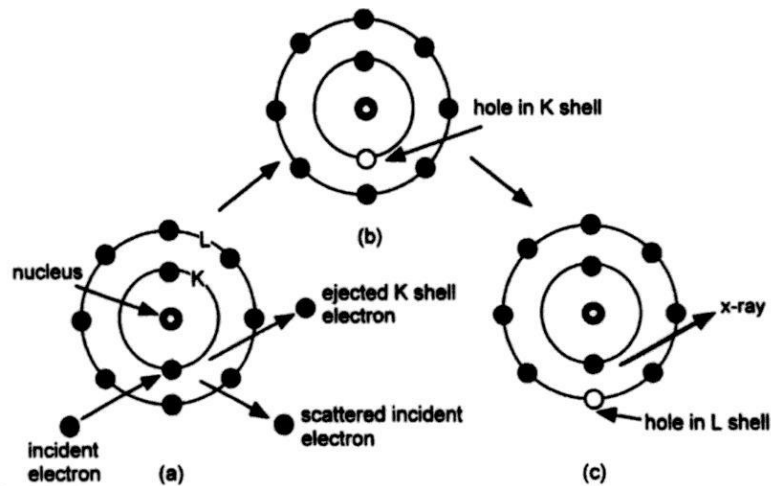


Fig. 4.5 – Emissione di raggi X in seguito al salto di orbita da parte di un elettrone

Complessivamente il processo di assorbimento e riflessione di onde elettromagnetiche è detto *scattering*; se in questo fenomeno non vi è differenza di energia tra onda incidente e onda riflessa, allora si parla di *scattering elastico*, in caso contrario, se si ha perdita di energia, di *scattering anelastico*.

Se ipotizziamo di avere due onde che colpiscono un atomo, si avrà che esse potranno essere deviate, nella stessa direzione, da due elettroni dell'atomo diversi; esse si dicono *in fase*, rispetto ad determinato fronte d'onda, se hanno percorso complessivamente la stessa distanza, prima e dopo lo scattering, o se la differenza tra le distanze coperte dalle due onde è un multiplo intero della lunghezza d'onda della radiazione.

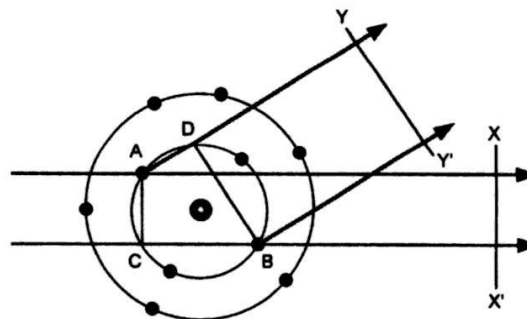


Fig. 4.6 – Scattering di due onde su di un atomo; considerando il fronte d'onda XX' le due onde risultano in fase, avendo coperto la stessa distanza complessiva; considerando invece il fronte YY' le due onde sono in fase solo se la lunghezza pari alla differenza CB-AD contiene un numero finito di lunghezze d'onda proprie dei raggi.

Estendendo questo concetto ad un insieme di atomi si può dire che la diffrazione si basa proprio sul mantenimento della fase tra onde deviate dagli atomi appartenenti a piani reticolari adiacenti (*scattering elastico coerente*), il che permette di avere una cosiddetta *somma costruttiva* tra di esse, che essendo in fase quindi non tendono ad annullarsi a vicenda.

Il fenomeno della diffrazione venne studiato dal fisico inglese W. H. Bragg e da suo figlio agli inizi del '900: i due scienziati spiegarono il motivo per cui i piani cristallini riflettevano i raggi secondo determinati angoli di incidenza. Per questo essi elaborarono un modello che si basa sull'approssimazione del fenomeno di diffrazione come una normale riflessione, a patto che vengano rispettate due condizioni:

- la distanza tra piani reticolari adiacenti deve essere confrontabile con la lunghezza d'onda della radiazione incidente (infatti si fa ricorso ai raggi X in quanto la loro lunghezza d'onda è prossima alle tipiche distanze presenti nei reticoli cristallini di molti materiali);

- i centri diffusori devono essere distribuiti spazialmente in modo regolare.

Data la natura dell'onda e le caratteristiche del reticolo cristallino colpito da essa, la riflessione non è sempre possibile, ma è limitata a determinate relazioni angolari tra direzione di incidenza e piani cristallini.

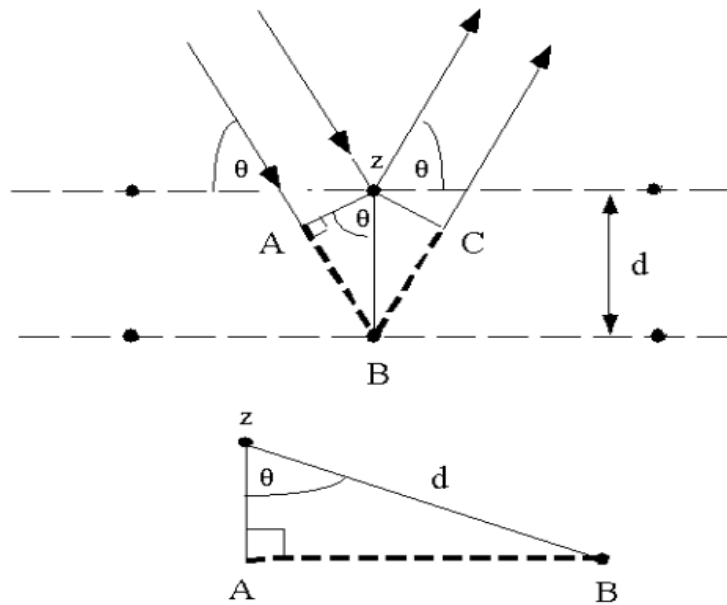


Fig. 4.7 – Modello di Bragg per la diffrazione a raggi X

Osserviamo la figura qui sopra: i raggi del fascio incidente sono sempre in fase tra loro finché il raggio superiore non incontra il primo strato di atomi, venendo deviato dall'atomo z ; il raggio inferiore continua il suo percorso superando il primo strato per essere poi deviato dall'atomo B , appartenente al piano cristallino sottostante.

La condizione che si deve verificare affinché si abbia una somma costruttiva tra i raggi diffratti è che la distanza extra $AB+BC$ percorsa dal raggio inferiore rispetto a quello superiore sia un multiplo intero della lunghezza d'onda dei due raggi (λ):

$$AB + BC = n\lambda \quad (4.3)$$

La distanza tra piani reticolari adiacenti d corrisponde all'ipotenusa dei triangoli ABz e BCz e quindi si ha che:

$$AB = BC = d \sin \theta \quad (4.4)$$

dove θ corrisponde all'angolo di incidenza tra i raggi e i piani del cristallo. Poiché $AB=BC$, da tutto ciò si ricava la *legge di Bragg*:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.5)$$

in cui n è un numero intero.

La diffrazione dei raggi X permette di ricavare uno *spettro di diffrazione*, il quale mostra dei picchi di *intensità relative* in corrispondenza di determinati angoli di diffrazione; ogni piano cristallografico presente nella struttura interna del materiale infatti dà luogo alla diffrazione solo per un determinato angolo di incidenza.

Le intensità mostrate nello spettro risultano corrette mediante due fattori geometrici:

- Fattore di Lorentz: esso tiene conto della non perfezione della radiazione utilizzata; essa infatti può non essere perfettamente monocromatica e può esserci una lieve divergenza tra il fascio incidente ed il fascio diffratto.
- Fattore di polarizzazione: serve per considerare l'effetto dell'interazione tra i raggi X e gli elettroni degli atomi del campione analizzato.

Per risalire alla struttura interna del campione è necessario ricavare la *densità elettronica*, la quale si può ottenere calcolando la trasformata di Fourier di fattori detti *fattori di struttura*, i cui valori dipendono dagli indici di Miller e dalla struttura cristallina del materiale analizzato.

I fattori di struttura hanno un modulo che è pari alla radice quadrata delle intensità dei raggi diffratti; per quanto riguarda invece la loro fase bisogna ricorrere a particolari metodi di calcolo, i quali si suddividono in tre categorie:

- Metodi "trial and error": consistono nell'assegnare all'incognita dei valori di "tentativo" e nel confrontare i corrispondenti valori dei fattori di struttura calcolati con dei valori sperimentali degli stessi fino a quando non si raggiunge un buon accordo tra i due valori.
- Metodi di Patterson: questi metodi considerano i quadrati dei fattori di struttura (in modo da far sparire la loro parte immaginaria) permettendo di ricavare i vettori interatomici, grazie ai quali è possibile risalire alla posizione degli atomi stessi.
- Metodi diretti: fanno uso di relazioni probabilistiche tra i fattori di struttura che consentono di ottenere un risultato diretto, previa la conoscenza di determinate simmetrie nella struttura.

Osservando i picchi si può anche avere un'idea della componente amorfa della struttura cristallina, la quale tende a fare allargare i picchi stessi; una struttura perfettamente cristallina comporterebbe dei picchi di larghezza quasi nulla, mentre una struttura fortemente amorfa porterebbe ad avere un appiattimento dello spettro, senza picchi distinguibili. In pratica lo spettro mostra i conteggi dei raggi diffratti dal cristallo per ogni angolo di incidenza considerato.

A tutto questo si aggiunge spesso del rumore di fondo dovuto al disturbo causato ad esempio dall'interazione tra i raggi X e l'aria.

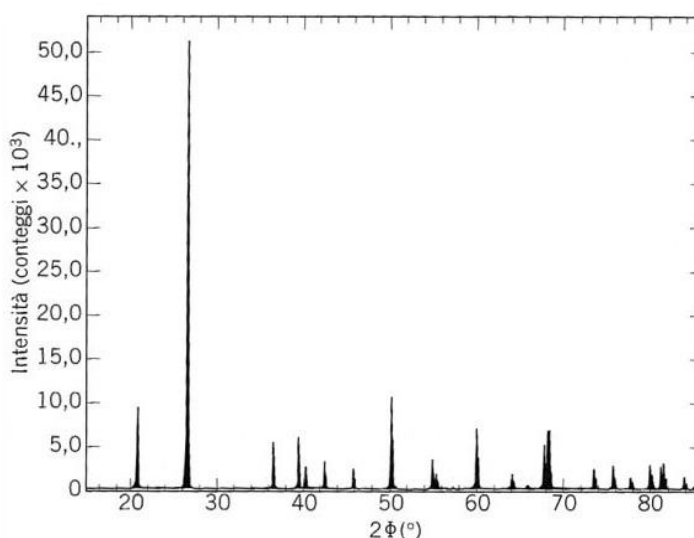


Fig. 4.8 - Esempio di uno spettro di diffrazione

Il numero e la posizione dei picchi dipendono dalla classe del cristallo e dalla lunghezza d'onda utilizzata, mentre la loro intensità dipende dai tipi di atomi e dalle loro posizioni nel reticolo.

Una volta nota la posizione dei picchi in termini di angolo di incidenza θ , applicando la formula inversa della legge di Bragg è possibile risalire alla distanza d tra i piani cristallini nel materiale (*distanza interplanare*).

Si può procedere anche al confronto dello spettro ricavato con quello del materiale “teorico”, la cui struttura è nota, il quale permette di risalire ai piani cristallini interessati dal fenomeno della diffrazione in quel determinato materiale; queste informazioni sono contenute nel già citato database “International Tables for X-Ray Crystallography”.

Se un picco rilevato risulta in corrispondenza di un angolo minore rispetto a quello rappresentato nello spettro di riferimento si ha che, per il rispetto della legge di Bragg, in cui $n\lambda$ è una costante, al diminuire dell'angolo θ deve corrispondere un aumento della distanza interplanare d : significa quindi che quella famiglia di piani è soggetta ad uno stress di *trazione*. Viceversa, un angolo di diffrazione maggiore per una famiglia di piani sta ad indicare uno sforzo di *compressione*.

Grazie all'analisi dello spettro di diffrazione è possibile anche risalire alla dimensione caratteristica dei grani cristallini (o “cristalliti”) che costituiscono la struttura interna del materiale; questa grandezza caratteristica si può calcolare utilizzando la *formula di Scherrer*:

$$\text{dimensione del grano cristallino} = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \sqrt{FWHM^2 - B^2}} \quad (4.6)$$

dove:

K = coefficiente generalmente pari a 0.9 (1 nel caso di cristalli sferici)

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente

θ = angolo di diffrazione

$FWHM$ (*Full Width at Half Maximum*) = ampiezza del picco a metà altezza

B = errore strumentale

Dalla formula si può intuire che materiali con piccole dimensioni dei cristalliti restituiranno uno spettro costituito da picchi più larghi.

4.2.1 Diffratometro a raggi X

Lo strumento impiegato per l'analisi ai raggi X di un solido cristallino è il *diffratometro a raggi X*.

Questo strumento è costituito da numerosi componenti, ma tra essi i principali sono:

- Sorgente di raggi X
- Sistema di modulazione (collimazione)
- Monocromatore
- Supporto porta-campioni
- Rilevatore

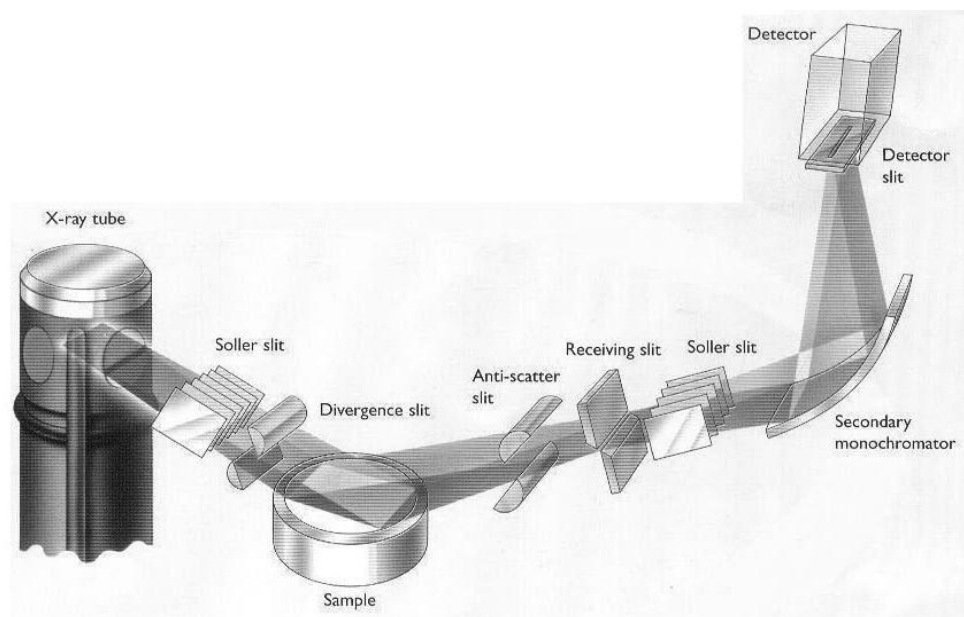


Fig. 4.9 - Schema di un diffrattometro a raggi X

La sorgente nella quale viene prodotta la radiazione incidente a raggi X è generalmente costituita da un *tubo di Coolidge*: un fascio di elettroni viene ottenuto da un filamento percorso da corrente elettrica (generalmente dell'ordine di alcune decine di milliampere) e poi accelerato mediante l'applicazione di un'elevata tensione (qualche decina di kilovolt). Il fascio di elettroni così accelerato colpisce un bersaglio metallico (target, anodo positivo). Con l'interazione l'energia viene principalmente dissipata in calore e la parte restante (> 1%) è destinata all'emissione di raggi X.

Un'alternativa al tubo di Coolidge consiste in una sorgente che sfrutta un sistema ad *anodo rotante*, il quale è più efficiente, in quanto presenta sempre una zona "fredda" agli elettroni provenienti dal filamento.

La radiazione estratta dalla sorgente è caratterizzata da lunghezze d'onda tipiche del materiale dell'anodo.

Successivamente il fascio di raggi X viene *modulato* facendolo passare attraverso delle fenditure dette *slit*: in questo modo il fascio viene suddiviso in più parti, con lo scopo di diminuirne la divergenza ed evitarne la diffusione, facendo quindi in modo che esso sia più intenso quando raggiungerà il campione da analizzare.

Prima di raggiungere il campione il fascio di radiazione passa attraverso il *monocromatore*, ossia un insieme di filtri, il quale ha il compito di eliminare eventuali componenti aggiuntive ed avere raggi X con una lunghezza d'onda ben precisa.

Il supporto su cui viene montato il campione da analizzare può essere di diversi tipi, a seconda della geometria con la quale opera il diffrattometro; tipicamente si utilizzano dei supporti che permettono di variare l'inclinazione del campione effettuando una rotazione solo rispetto ad un asse.

Un sistema più completo può disporre invece di un goniometro a 4 cerchi, che vanta tre gradi di libertà per la rotazione:

- Rotazione sull'asse verticale
- Rotazione sull'asse orizzontale
- Rotazione della testina su cui è fissato il campione

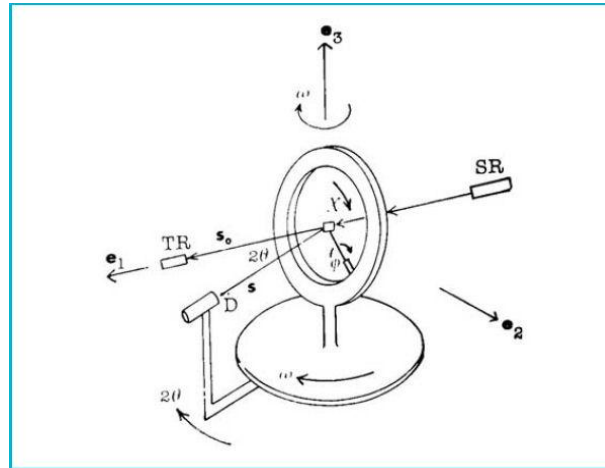


Fig. 4.10 - Goniometro a 4 cerchi

Il fascio riflesso dal campione viene nuovamente modulato per poi essere intercettato dal *rilevatore*, il quale effettua dei conteggi dei raggi che lo colpiscono; si tratta di un componente molto importante, poiché questo tipo di analisi richiede delle misure molto precise.

In generale si dice che i rilevatori consistono in *contatori proporzionali*, poiché restituiscono in uscita un segnale elettrico che è proporzionale all'energia della radiazione che ricevono in ingresso.

Negli anni i rilevatori utilizzati hanno subito un'evoluzione del loro principio di funzionamento e oggi ne possiamo distinguere tre tipologie:

- *Lastra fotografica*: fu il primo tipo di rilevatore utilizzato; poteva vantare un'elevata accuratezza risolutiva e la possibilità di effettuare più misure in parallelo, ma era caratterizzata da una scarsa precisione nella misura dell'intensità.
- *Rilevatore a scintillazione*: si basa sulla misura del potere ionizzante della radiazione per poterne poi ricavare l'intensità, con un'elevata precisione; lo svantaggio di questa tecnica è che le misure vengono effettuate in serie e quindi richiedono più tempo.

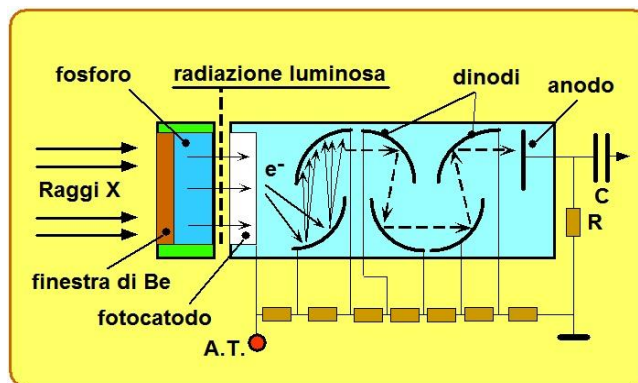


Fig. 4.11 - Schema di un rilevatore a scintillazione

- *Camera a CCD*: la radiazione viene assorbita da uno schermo di fosfori che la converte in luce visibile; si tratta del metodo più recente per la rilevazione e combina la velocità delle vecchie lastre fotografiche con l'accuratezza dei rilevatori a scintillazione.

Nel suo funzionamento il diffrattometro varia continuamente l'inclinazione dei raggi incidenti sul campione; per far questo quasi la totalità di questi strumenti basa la sua struttura sulla geometria *Bragg-Brentano*, la quale si divide in due sottocategorie.

- Geometria Bragg-Brentano θ - θ : il campione rimane sempre immobile, mentre la sorgente di radiazione ed il rivelatore variano la loro posizione angolare rispetto ad esso, muovendosi alla stessa velocità.

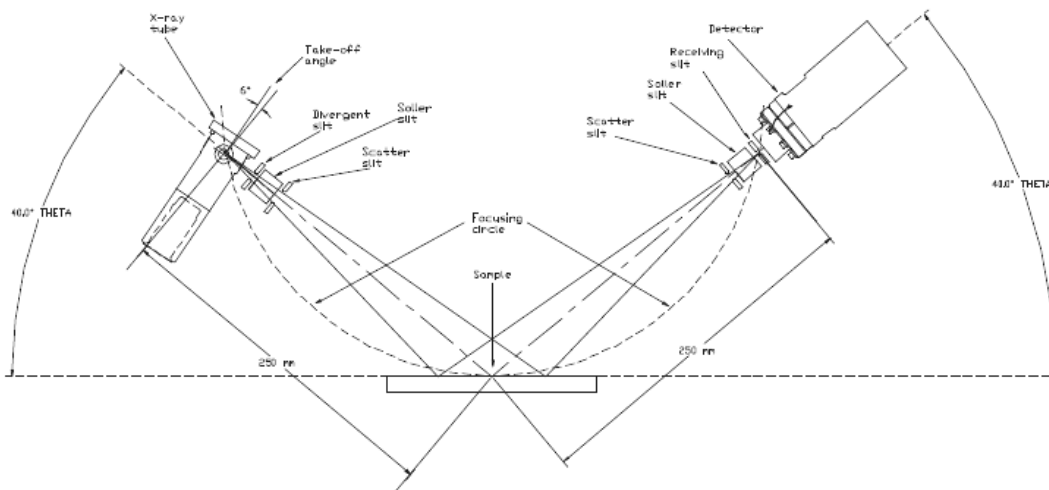


Fig. 4.12 – Geometria Bragg-Brentano in configurazione θ - θ

- Geometria Bragg-brentano θ - 2θ : questa configurazione prevede che a restare ferma sia la sorgente, mentre il campione ruota variando l'angolo di incidenza dei raggi; la posizione angolare del rivelatore forma costantemente un angolo θ con quella del campione ed un angolo pari a 2θ con il raggio incidente; ciò impone quindi che esso si muova ad una velocità doppia rispetto a quella del campione.

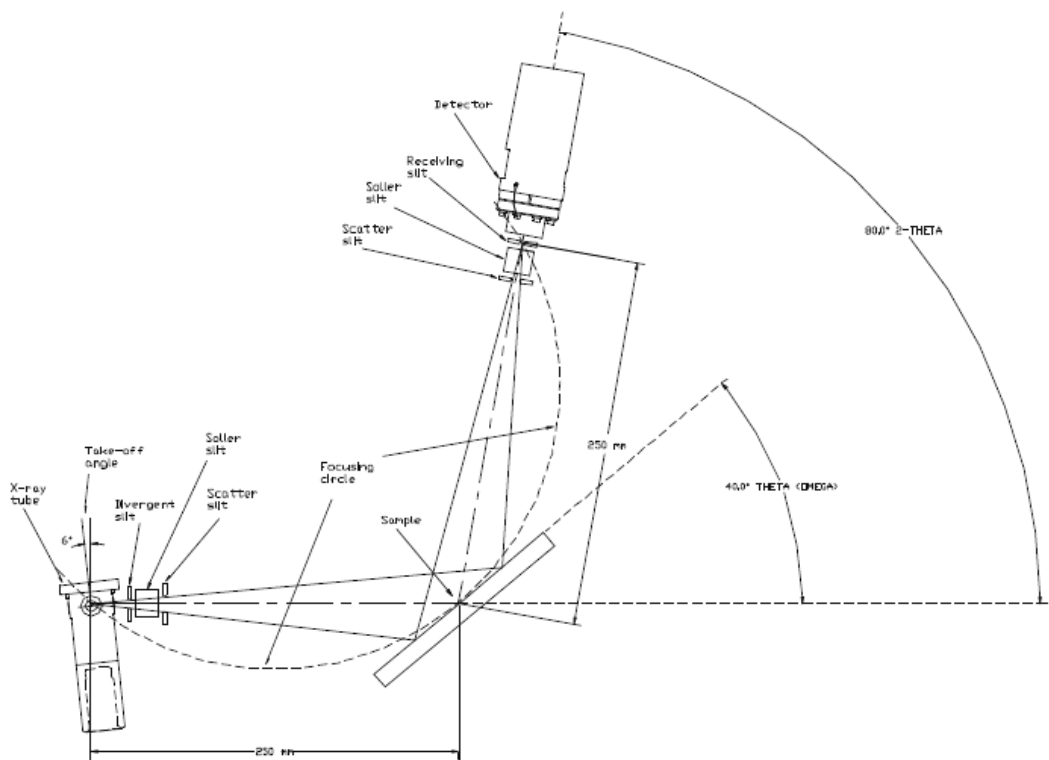


Fig. 4.13 – Geometria Bragg-Brentano in configurazione θ - 2θ

I diffrattometri che adottano una geometria Bragg-Brentano generalmente presentano una disposizione verticale delle apparecchiature, ma è possibile anche operare con una disposizione orizzontale.

Anche se il lento movimento dello strumento appare continuo, in realtà la scansione dei vari angoli di diffrazione viene effettuata a piccoli step, tipicamente pari a 0.01° - 0.02° , in base alla precisione dello strumento stesso, e ad ogni step il tutto rimane immobile per un determinato intervallo di tempo (generalmente pari a 1 s).

4.3 Microscopio a scansione elettronica (SEM)

Il *microscopio a scansione elettronica* (SEM – *Scanning Electron Microscope*) permette l'osservazione di campioni con ingrandimenti di un fattore 100000 e risoluzioni fino a 2 nm, ossia 1000 volte superiori a quelli della microscopia ottica ordinaria.

Grazie all'uso di questo sofisticato strumento è oggi possibile ottenere informazioni riguardo:

- La morfologia della superficie di un solido
- La sua composizione chimico-fisica
- La contaminazione superficiale
- Difettosità elettriche
- Misura dei potenziali superficiali

Questa tecnica sfrutta la generazione di un fascio elettronico ad alta energia nel vuoto ($\sim 10^{-2}$ Pa), in quanto l'aria impedirebbe la sua formazione; tale fascio viene poi focalizzato da un sistema di lenti e deflesso per scandire una certa area del campione da analizzare.

L'interazione tra il fascio di elettroni ed il campione, fa sì che quest'ultimo emetta numerose particelle, tra cui elettroni secondari, dando vita a vari segnali, i quali vengono acquisiti da opportuni rilevatori per poi essere elaborati fino a formare un'immagine a livelli di grigio, caratterizzata da un'alta profondità di campo.

Il campione deve essere in materiale conduttore, altrimenti produce delle cariche elettrostatiche che disturbano la rilevazione degli elettroni secondari.

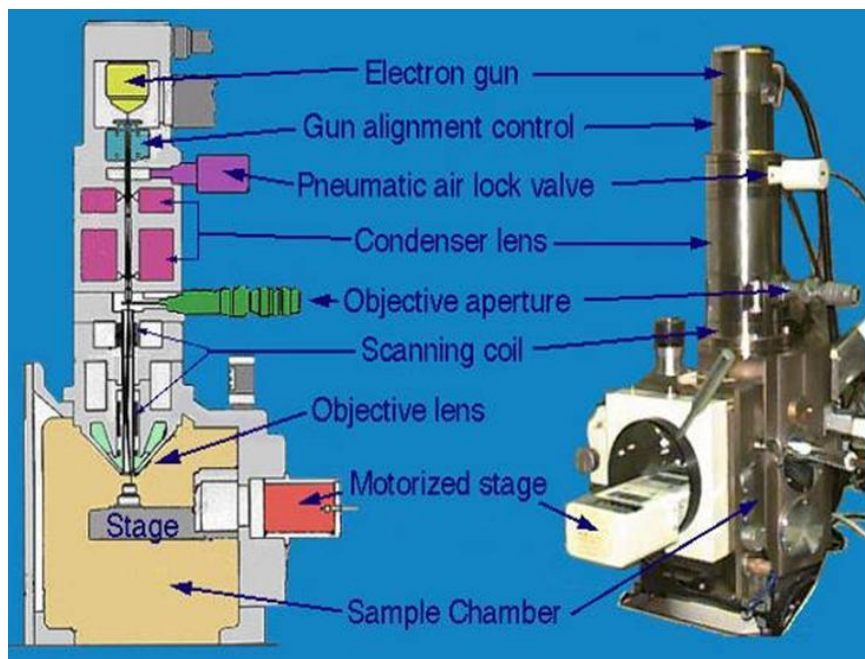


Fig. 4.14 – Schema di un sistema SEM

Le parti principali costituenti un microscopio a scansione elettronica sono pertanto:

- Sorgente del fascio: può essere di due diverse categorie: ad emissione termoionica o ad emissione di campo.
Le sorgenti ad *emissione termoionica* possono a loro volta consistere in un catodo a filamento di tungsteno o in un catodo in esaboruro di lantanio; il filamento viene riscaldato a temperature tali da far guadagnare agli elettroni un'energia sufficiente e farli espellere dal materiale. Gli elettroni vengono poi accelerati ed attratti verso un anodo grazie all'applicazione di un'alta tensione (dell'ordine di qualche chilovolt).
L'*emissione di campo* invece richiede condizioni di vuoto ancora più spinte; in essa un monocristallo di tungsteno viene sottoposto all'azione di un campo elettrico intenso applicato tramite un primo anodo che ne causa l'emissione di elettroni, i quali vengono accelerati verso un secondo anodo.
- Lenti elettromagnetiche: sono formate da un nucleo cilindrico di ferro dolce contenente un avvolgimento, sempre in ferro; nell'avvolgimento viene fatta passare una corrente, generando così un campo elettromagnetico parallelo all'asse della lente. Il campo, agendo sulla carica elettrica del fascio di elettroni, devia il suo moto e ne riduce il diametro.
Generalmente nello strumento sono installate tre lenti di questo tipo: due dette *lenti condensatrici* e una detta *lente obiettivo*.
- Bobine di deflessione: il loro scopo è quello di permettere la scansione riga per riga, in sequenza, del fascio elettronico lungo una determinata area del campione. Sono organizzate in una coppia che deflette il fascio lungo un determinato asse ed un'altra coppia che lo deflette lungo un altro asse. Tutto il sistema risulta sincronizzato con un tubo a raggi catodici che va a fornire l'immagine finale.
- Sistema di rilevazione del segnale: comprende rilevatori diversi, ognuno dei quali raccoglie informazione da un tipo specifico di emissione da parte del campione. Il segnale in uscita dai rilevatori dipende dal numero di particelle emesse localmente e varia in luminosità nei diversi punti dell'immagine finale.

Le particelle emesse dal campione, a causa della sua interazione con il fascio elettronico consistono in:

- Elettroni secondari: la loro emissione viene sfruttata per indagini topografiche e morfologiche sulla superficie analizzata e dà luogo ad immagini con una buona profondità di campo, un'elevata risoluzione e un buon contrasto.
- Elettroni retro diffusi: provengono dagli strati più interni del materiale, poiché possiedono un'energia superiore, e consentono di valutare la composizione del campione e le sue caratteristiche cristallografiche, fornendo però immagini dotate di una risoluzione inferiore.
- Raggi X: dei rilevatori dedicati alla loro "lettura" permettono di risalire alla composizione chimico-fisica del materiale in esame.

4.4 Microscopio a forza atomica (AFM)

Per eseguire un'indagine riguardante la morfologia superficiale di un film sottile oltre al profilometro si può ricorrere all'utilizzo di un *microscopio a forza atomica (AFM – Atomic Force Microscope)*, grazie al quale si ottiene un profilo tridimensionale della superficie esaminata con risoluzioni nettamente superiori.

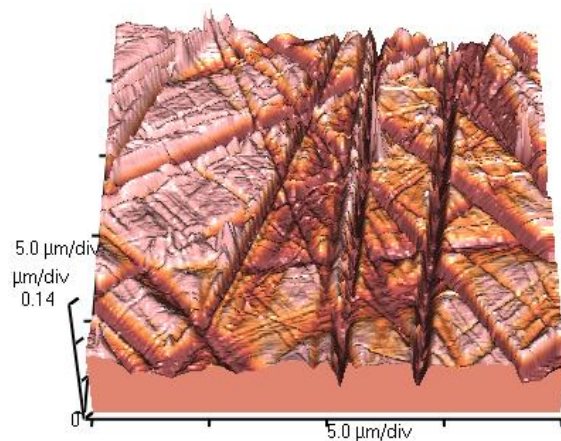


Fig. 4.15 – Scansione di una superficie in vetro effettuata con un sistema AFM

Un ulteriore vantaggio derivante dall'uso di questo strumento è il fatto che non necessita di operare in condizioni di vuoto e ciò lo rende adatto anche per lo studio di macromolecole biologiche.

Il componente principale di un microscopio a forza atomica è una microleva flessibile a sbalzo (*cantilever*) alla cui estremità è montata una piccolissima punta acuminata in nitruro di silicio; questa punta presenta un raggio di curvatura dell'ordine dei nanometri e viene fatta passare sulla superficie del campione.

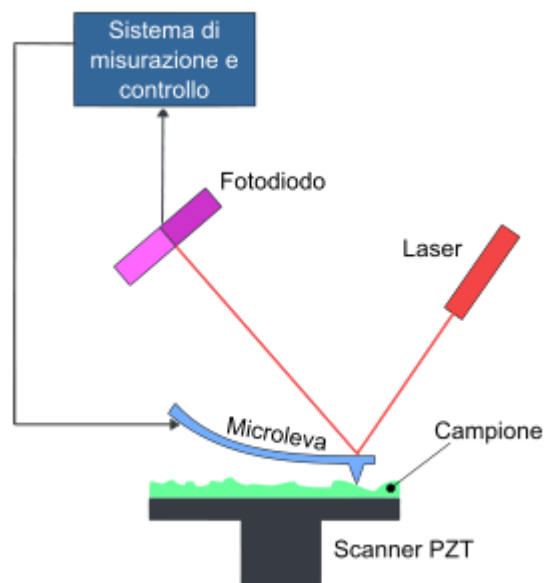


Fig. 4.16 – Schema de funzionamento di un microscopio a forza atomica

Durante il percorso della punta la microleva si flette e i suoi movimenti vengono catturati da un sistema che sfrutta la riflessione di un punto laser dalla sommità della microleva verso una matrice di *fotodiodi*. Metodi alternativi per il rilevamento possono consistere in sensori piezoresistivi che fungono da estensimetri a resistenza, o in un ponte di Wheatstone, ma si tratta di tecniche meno precise.

Il campione di trova posizionato su di un *tubo piezoelettrico* il quale ha il compito di spostarlo per effettuare la scansione.

Le modalità di funzionamento dei microscopi a forza atomica sono di due tipi:

- A contatto
- Senza contatto

Come suggerisce il nome, nella *modalità a contatto* la punta della microleva e la superficie del campione sono in contatto tra di loro: in realtà la loro distanza corrisponde a qualche angstrom, cioè è al di sotto di un valore di soglia per il quale si distingue una condizione di “contatto” da una di “non contatto”.

A questa distanza le forze che si manifestano tra i due elementi sono:

- Forze di van der Waals REPULSIVE: esse si oppongono alla forza esercitata dalla microleva e sono generate dalla sovrapposizione tra le orbite elettroniche degli atomi dei due elementi a “contatto”.
- Forze capillari: sono dovute alla presenza sulla superficie del campione di un microscopico strato liquido; le forze che si generano sono di natura attrattiva e devono essere ridotte al minimo eliminando l'azione dello strato liquido per mezzo di flussi di azoto o immergendo l'intero sistema punta-campione in acqua.
- Forza esercitata dalla microleva: questa forza è dipendente dalla natura della microleva, in particolare dalla sua deflessione e dalla sua costante elastica.

Per quanto riguarda invece la *modalità senza contatto* si ha che la distanza tra la punta ed il campione è dell'ordine di qualche decina di angstrom; la microleva viene fatta oscillare vicino alla superficie del campione, ad una frequenza prossima a quella di risonanza.

In questa modalità di funzionamento giocano un ruolo fondamentale le *forze di van der Waals ATTRATTIVE* tra i due corpi; all'avvicinarsi della punta verso la superficie da esaminare l'azione di queste forze diventa sempre meno trascurabile e causa una variazione della frequenza di oscillazione. Rilevando tale variazione di frequenza è possibile ricostruire la morfologia della superficie.

Il principale vantaggio derivante dalla modalità di scansione senza contatto consiste nel fatto che non vi è una contaminazione ed un'eventuale alterazione del campione (nel caso in cui esso sia particolarmente delicato); da un altro punto di vista questo metodo richiede l'introduzione di un sistema più sensibile per l'elaborazione dei dati che quindi può essere maggiormente influenzato da fattori esterni.

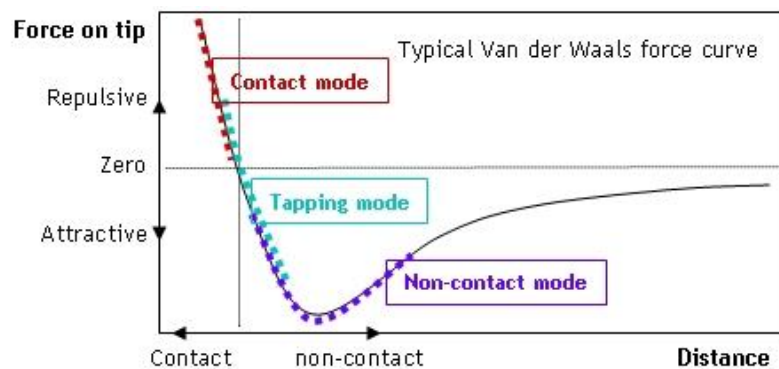


Fig. 4.17 – Variazione delle forze di van der Waals al variare della distanza tra due corpi

Per evitare il rischio di una vera e propria collisione tra punta e superficie del campione si adotta un meccanismo di *retroazione* atto a regolare la distanza tra i due elementi e mantenere così costante la forza che agisce tra di loro; questo sistema va ad agire pertanto sul tubo piezoelettrico su cui poggia il campione il quale si muove in direzione ortogonale al piano di scansione.

Mentre un sistema SEM è in grado di mostrare un'area di circa 1 mm² con una profondità di campo dell'ordine del millimetro, con un sistema AFM è possibile riprodurre solo un'area massima di circa 100 x 100 μm, con una profondità dell'ordine del micrometro.

Inoltre la qualità dell'immagine ricavata è strettamente legata al raggio di curvatura della sonda, la quale di conseguenza deve essere scelta con attenzione per ottenere immagini veritiere; è indispensabile poi annullare qualunque vibrazione meccanica, ma anche correnti d'aria e onde sonore, per consentire un funzionamento corretto dello strumento.

Un'altra limitazione legata a questo strumento riguarda la lentezza della scansione: i lunghi tempi richiesti sono necessari per non introdurre un rumore di fondo nella scansione, ma a loro volta possono anche portare ad un'alterazione dell'immagine.

4.5 Misura della resistività

La resistenza elettrica del film è misurata con il metodo a 4 punti: si fa circolare una corrente continua e si misura la caduta di tensione.

Questo metodo permette di evitare problemi dovuti alle resistenze di contatto; si deve inoltre cercare di evitare di danneggiare la superficie del film con la pressione dei contatti.

Capitolo 5

Fase sperimentale

5.1 Premessa

La parte pratica di questa attività di tesi è stata caratterizzata dalla realizzazione di un deposito di film sottile in rame su di un substrato di kapton e dalla sua successiva caratterizzazione dal punto di vista morfologico, strutturale ed elettrico.

In fase di misura è stata anche analizzata l'uniformità della deposizione realizzabile con il sistema magnetron sputtering utilizzato, mediante la mappatura dello spessore di un deposito di rame su vetro realizzato precedentemente; quest'altro deposito è stato inoltre confrontato dal punto di vista strutturale con quello realizzato sul kapton.

Una parte dell'esperienza ha avuto luogo presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Elettrica dell'università di Padova, mentre un'altra si è svolta all'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici (I.C.I.S.), presso l'area del Consiglio Nazionale delle Ricerche (C.N.R.) di Padova, in cui sono state effettuate le misure con un profilometro e con un diffrattometro a raggi X.

Si riporta la descrizione dei procedimenti adottati per la deposizione mediante la tecnica del magnetron sputtering e dell'attività di misura che ha avuto come oggetto il sistema film-substrato creato.

5.2 Descrizione del sistema magnetron sputtering

Per la realizzazione del film sottile è stato utilizzato un sistema magnetron sputtering in dotazione nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria Elettrica dell'Università di Padova; esso consiste in una camera di deposizione, un sistema di pompaggio, due catodi con magneti permanenti, un sistema di raffreddamento, il blocco di alimentazione e un sistema di interblocchi necessario per la sicurezza.



Fig. 5.1 - Il sistema magnetron sputtering utilizzato

- *Camera di deposizione*

L'ambiente in cui è stato realizzato lo sputtering è un contenitore in acciaio inossidabile a forma di parallelepipedo di dimensioni 457 mm x 457 mm x 612 mm; un lato della camera consiste in una porta rettangolare di dimensioni 527 mm x 680 mm dotata di una guarnizione e di un piccolo oblò che permette all'operatore di guardare dentro la camera.

La porta non è dotata di una sistema di chiusura, in quanto, una volta creato il vuoto all'interno della camera, è la pressione atmosferica dell'ambiente esterno ad impedirne l'apertura.

All'interno della camera vi sono due dischi di diametro pari a 440 mm posizionati al di sopra dei catodi. Il disco inferiore è lo "shutter" ed è dotato di due fori di 155 mm di diametro; ruotando lo shutter, attraverso un meccanismo controllabile dall'esterno, è possibile coprire uno solo, entrambi o nessuno dei due catodi: con il sistema utilizzato è infatti possibile, scoprendo alternativamente i due catodi, realizzare un film multistrato.

Il disco superiore invece serve a sostenere il substrato ed è sostenuto da un asta regolabile in altezza, così da poter modificare la distanza tra i catodi ed il substrato stesso, fino ad un massimo di 150 mm.

Le pareti interne alla camera vengono in diretto contatto con il plasma durante il processo e sono quindi rivestite di pannelli in acciaio inossidabile che possono essere rimossi per permettere la loro pulizia.

- *Sistema di pompaggio*

Il sistema che permette la realizzazione del vuoto nella camera di deposizione consiste nella combinazione di una pompa rotativa e di una pompa turbomolecolare: la prima serve per raggiungere una condizione di vuoto preliminare, momento in cui interviene la seconda, che permette di raggiungere le migliori condizioni di vuoto.

| | |
|-----------------------|------------------------|
| 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 5.1 – Dati tecnici della pompa rotativa

| | |
|------------------------------------------------------|--------------------------|
| 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 5.2 – Dati tecnici della pompa turbo molecolare

È presente inoltre un insieme di valvole preposte all'immissione nella camera del gas di processo (argon puro al 99.9995%) e per l'immissione dell'aria, a fine deposizione, per poter ristabilire nella camera la pressione atmosferica.

- *Catodi*

I 2 catodi sono posti sul fondo della camera, sotto lo shutter, e sono planari di forma circolare; i loro centri sono situati a 130 mm dall'asse della camera, dislocati di 105° l'uno dall'altro.

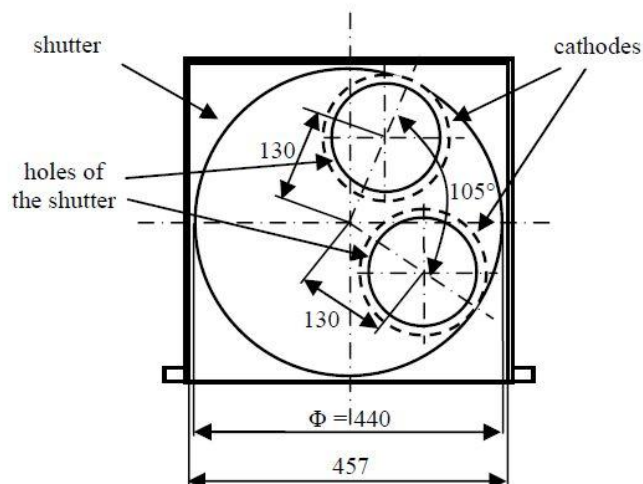


Fig. 5.2 – Schema della posizione dei catodi e dello shutter sul fondo della camera

Ognuno di essi può ospitare un target con un diametro di 6 pollici e sono provvisti di magneti permanenti immersi a loro volta nel liquido di raffreddamento (acqua).

| | |
|-------------------------------------|-------------------------|
| 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 5.3 – Dati tecnici dei catodi

La configurazione magnetron adottata in questo sistema è *sbilanciata di tipo II*.

- *Sistema di raffreddamento*

È necessario provvedere al raffreddamento dei magneti permanenti e della pompa turbomolecolare e per questo si ricorre ad un circuito chiuso in cui fluisce acqua refrigerata, controllato da un sistema Euro Cold ACW-LP 12, da 1500 W, con una portata variabile dagli 8 ai 30 l/min.

- *Alimentazione*

Per ionizzare il gas di processo si applica una tensione agli elettrodi mediante un alimentatore TruPlasma DC 3002, avente le seguenti caratteristiche:

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

Tabella 5.4 – Dati tecnici dell'alimentatore

Con questo alimentatore è possibile impostare dei valori limite di potenza, tensione e corrente raggiungibili.

- *Sistema di sicurezza*

Per proteggere il sistema dagli effetti derivanti da manovre errate, vi è un insieme di interblocchi; una volta chiuso l'interruttore principale è possibile avviare la pompa rotativa, mentre l'alimentazione della pompa turbo molecolare si rende disponibile solamente quando il vuoto in camera scende un opportuno livello prestabilito e solo se vi è flusso d'acqua nel circuito di raffreddamento.

Per finire, il sistema è dotato anche di un interruttore di emergenza con il quale si può togliere l'alimentazione all'intero circuito.

5.3 Preparazione del substrato

Come substrato per il deposito si è scelto di utilizzare un foglio quadrato di kapton di dimensioni 75 mm x 75 mm, il quale è stato fissato ad un supporto in alluminio di dimensioni 110 mm x 80 mm utilizzando del nastro adesivo, sempre in kapton.

Preliminarmente, pur non costituendo il vero e proprio substrato, il supporto in alluminio è stato trattato con acetone ed alcol etilico, in modo da rimuovere dalla sua superficie eventuali impurità, mentre la superficie in kapton è stata pulita solo con dell'alcol etilico; non è stato usato l'acetone in quanto esso ha un effetto corrosivo sui materiali plastici.

Le caratteristiche del materiale costituente il substrato sono riportate nella tabella seguente:

| | |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Tipo | DuPont™ Kapton® HN |
| Spessore | 75 μm |
| Resistenza alla trazione | 231 MPa (23 °C) 139 MPa (200 °C) |
| Allungamento massimo ottenibile | 82% (23 °C) 83% (200 °C) |
| Stress necessario per ottenere un allungamento del 5% | 90 MPa (23°C) 61 MPa (200 °C) |
| Densità | 1.42 g/cm ³ |
| Resistenza all'urto | 78 N·cm (23 °C) |
| Coefficiente di frizione statico | 0.63 |
| Coefficiente di frizione dinamico | 0.48 |
| Coefficiente di dilatazione termica lineare | 20 ppm/°C |
| Conduttività termica | 0.12 W/m·K |
| Calore specifico | 1.09 J/g·K |
| Rigidità dielettrica | 205 kV/mm |
| Costante dielettrica relativa | 3.5 |
| Resistività elettrica | 1.4 · 10 ¹⁷ Ω·cm |

Tabella 5.5 - Specifiche fisiche del substrato in kapton

5.4 Creazione del vuoto

Il supporto ospitante il kapton è stato inserito nella camera di sputtering; sono state poi avviate le pompe (seguendo il procedimento descritto in precedenza), le quali opereranno per tutta la durata del processo di sputtering.

Non si è intervenuti sul sistema per circa 24 ore, al termine delle quali nella camera di deposizione si è raggiunta una pressione dell'ordine dei 10⁻⁷ mbar.

5.5 Pre-sputtering

Una volta raggiunto il vuoto base è stato immesso nella camera di sputtering l'argon, ad una pressione di $4 \cdot 10^{-3}$ mbar; questa pressione viene mantenuta per tutta la durata del processo in modo dinamico, ossia impostando il flusso del gas, dal momento che le pompe continuano a lavorare.

In queste condizioni si è dato inizio alla fase di pre-sputtering, necessaria per asportare le impurezze dal target, nonché il leggero strato di ossido che si è formato sulla sua superficie.

Per far questo lo shutter è stato posizionato in modo da coprire gli elettrodi; così è possibile confinare il plasma tra la superficie del target e lo shutter, senza interessare il substrato.

La fase di pre-sputtering è durata 10 minuti, con i seguenti valori limite dei parametri di alimentazione:

| | |
|----------|--------|
| Tensione | 500 V |
| Corrente | 400 mA |
| Potenza | 100 W |

Tabella 5.6 – Valori limite dell'alimentazione per il pre-sputtering

5.6 Realizzazione del film sottile

Terminato il pre-sputtering il catodo ospitante il target è stato scoperto ruotando lo shutter e a questo punto è iniziata la fase di realizzazione del film sottile. I valori limite di potenza, tensione e corrente impostati per il pre-sputtering sono stati mantenuti, così come la pressione dell'argon.

La durata dello sputtering è stata fissata a 11 minuti e 30 secondi, prevedendo, in base a esperienze precedenti con gli stessi parametri di alimentazione, di realizzare un film di rame dello spessore di circa 500 nm.

Durante il processo si è osservato che la tensione ha raggiunto un valore pari a 402 V, mentre la corrente si è portata a 249 mA, rispettando quindi il vincolo sulla potenza di 100 W; i valori si sono mantenuti stabili per tutta la durata del processo, salvo leggere variazioni.

Una volta trascorso il tempo prestabilito è stata tolta l'alimentazione ed è stato interrotto il flusso del gas, attraverso un'opportuna valvola; si è proceduto quindi con lo spegnimento della pompa turbomolecolare, il cui arresto completo ha richiesto un tempo di circa 40 minuti, data l'elevata velocità in gioco e l'assenza di attriti; una volta fermata la pompa si è potuto spegnere quella rotativa e con essa anche il sistema di raffreddamento.

Per poter accedere all'interno della camera di sputtering, si è dovuta aprire un'apposita valvola per permettere all'aria di entrare, ristabilendo così la pressione atmosferica all'interno; il risultato della deposizione è rappresentato in figura 5.3.



Fig. 5.3 – Deposito di rame realizzato sul substrato in kapton

Ad un'ispezione visiva il film sembra godere di una buona uniformità e non sembrano esserci imperfezioni o danni superficiali.

Una volta rimosso il supporto in alluminio sono stati prelevati 5 pezzi di campione, sui quali sono state effettuate le misure.

5.7 Misura con profilometro

Per la misura dello spessore del film e per l'analisi morfologica della sua superficie è stato utilizzato un profilometro meccanico a contatto KLA-Tencor Alpha-Step IQ, in dotazione presso l'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici, nell'area del C.N.R. di Padova.

Le caratteristiche dello strumento sono elencate nella seguente tabella:

| | |
|----------------------------------|-------------------------------------------|
| Raggio dello stilo | 5 μm |
| Angolo di conicità | 60° |
| Forza media esercitata | 15 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 5.7 – Dati tecnici del profilometro

Con questo strumento è possibile effettuare misure sui campioni impostando, a seconda delle esigenze, vari parametri, come la lunghezza della scansione, il numero di scansioni consecutive, la velocità di scorrimento dello stilo, la frequenza di campionamento, la direzione della misura e la sensibilità ("sensor range") della misura.



Fig. 5.4 – Profilometro KLA-Tencor Alpha-Step IQ

Il profilometro è collegato ad un pc, in cui è installato un software costituito da un'interfaccia grafica nella quale è possibile impostare i vari parametri della scansione; tale interfaccia è mostrata nella figura seguente, seguita da una descrizione dei vari comandi.

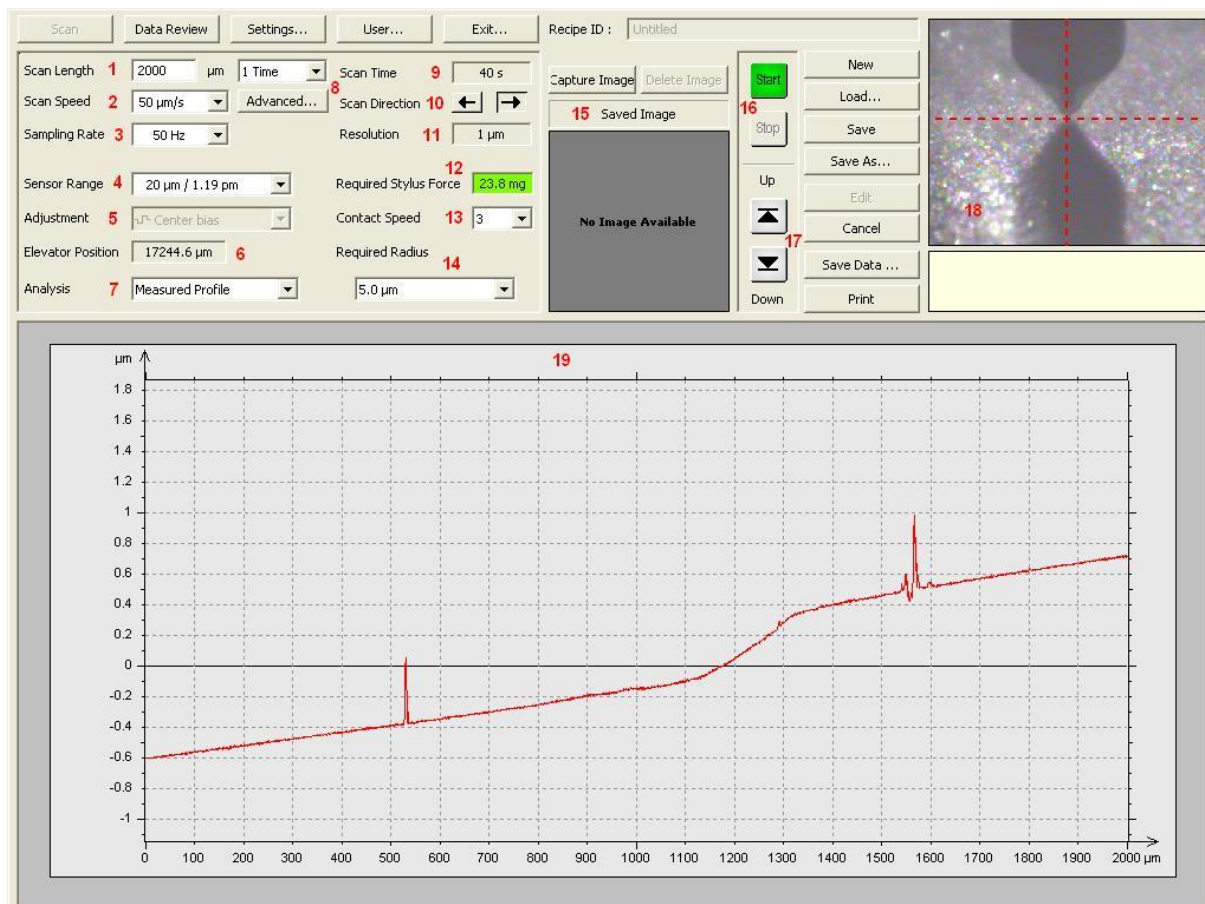


Fig. 5.5 – Schermata di controllo del profilometro

- 1- Impostazione della lunghezza della scansione
- 2- Impostazione della velocità della scansione
- 3- Impostazione della frequenza di campionamento
- 4- Impostazione della massima altezza rilevabile per un picco (*sensor range*); valori rilevati superiori a quello impostato comportano l'arresto della scansione.
 - a. 20 µm con una risoluzione verticale di 1.19 µm;
 - b. 400 µm con una risoluzione verticale di 23.8 µm.
- 5- Posizionamento di partenza dello stilo, rispetto al *sensor range* impostato (disponibile solo con un *sensor range* di 400 µm).
 - a. Valley bias: modalità ottimizzata per la scansione di gradini negativi;
 - b. Center bias: modalità adatta in caso di un andamento misto del profilo;
 - c. Peak bias: modalità ottimizzata per la scansione di gradini positivi.
- 6- Posizione verticale della piattaforma che ospita il campione.
- 7- Selezione del grafico da visualizzare.
 - a. Measured profile: grafico ottenuto direttamente con la scansione;
 - b. Step height analysis: grafico per la misura dello spessore;
 - c. Roughness/Waviness: grafico per il calcolo della rugosità.
- 8- Impostazione del numero di scansioni consecutive.
- 9- Indicatore del tempo necessario per la scansione (lunghezza/velocità).

- 10- Selezione della direzione della scansione.
- 11- Indicazione dell'intervallo spaziale tra due valori acquisiti (velocità/frequenza di campionamento).
- 12- Indicazione della forza esercitata dallo stilo.
- 13- Impostazione della velocità di discesa dello stilo verso il campione.
- 14- Impostazione del raggio di curvatura dello stilo in uso.
- 15- Visualizzazione dell'immagine salvata.
- 16- Comando di avvio e arresto della scansione.
- 17- Comando di discesa e salita dello stilo.
- 18- Visualizzazione del contatto tra stilo e campione.
- 19- Area di visualizzazione del grafico.

Per descrivere la procedura seguita al fine di effettuare la misura dello spessore del film, consideriamo per esempio il profilo "E2" relativo al film di rame realizzato su vetro (si veda il paragrafo 5.7.2). Prima di tutto è stata eseguita la scansione, dopo averne impostato la lunghezza, velocità, direzione, frequenza di campionamento e sensor range. Il grafico ottenuto è stato il seguente:

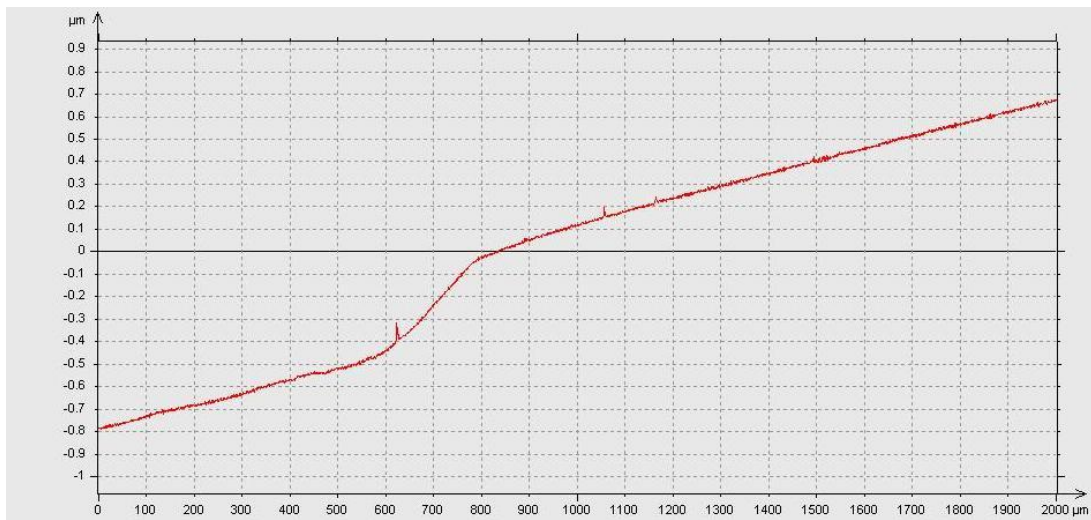


Fig. 5.6 – Esempio di profilo risultante direttamente dalla scansione

Come si nota dalla figura il grafico ha un andamento complessivamente crescente che non permette di apprezzare il gradino caratteristico del passaggio dalla regione costituita dal substrato alla regione costituita dal deposito; si è quindi proceduto con il leveling del grafico, agendo sulla zona di substrato scoperta secondo il metodo a due zone descritto nel paragrafo 4.1:

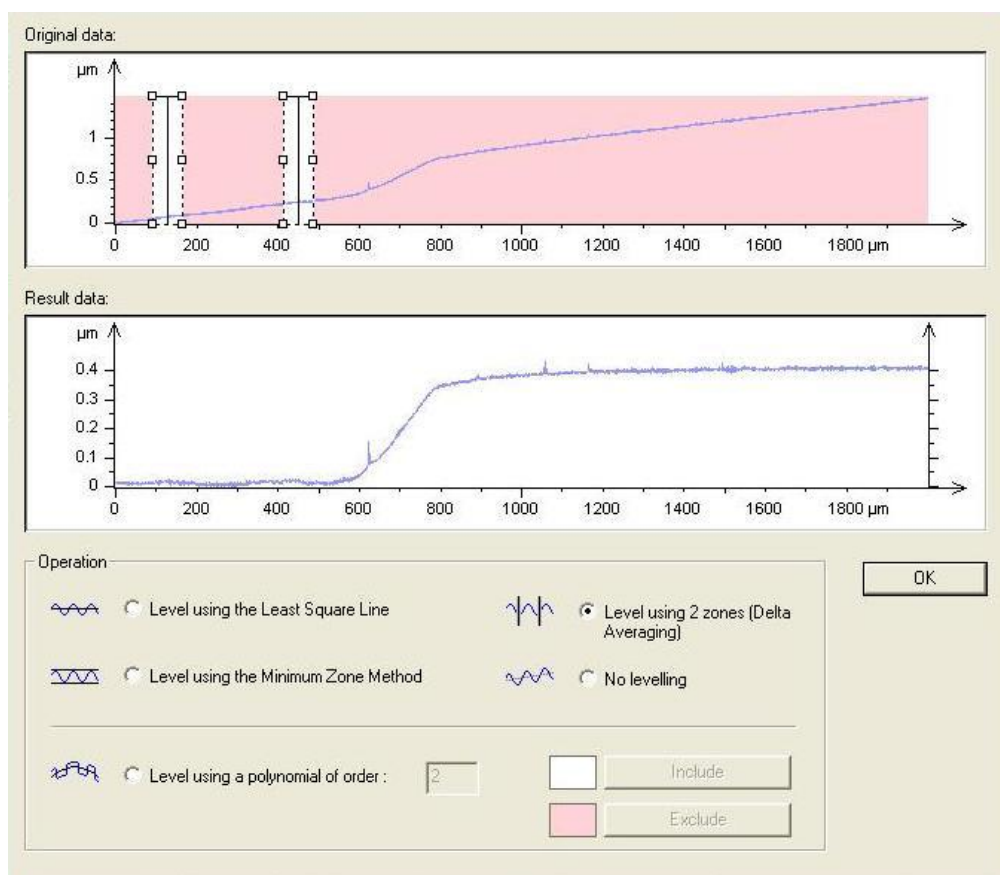


Fig. 5.7 – Leveling del profilo con il metodo a due zone

Sul grafico ottenuto è stata infine effettuata l'analisi dell'ampiezza del gradino, al fine di valutare lo spessore del film sottile:

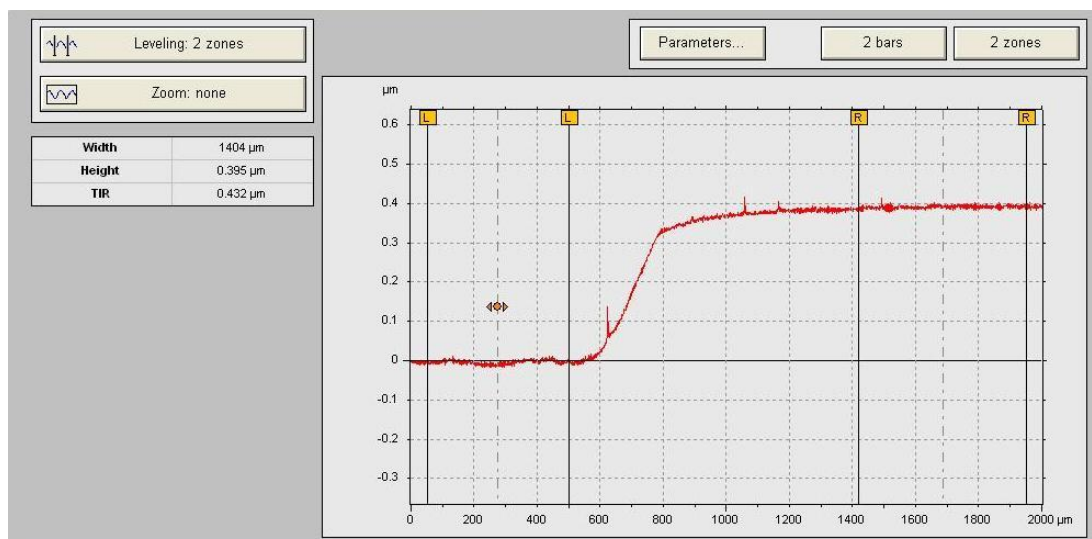


Fig. 5.8 – "Step height analysis" del profilo

Per misurare lo spessore il programma calcola la differenza tra i valori medi assunti dal grafico nella fascia R-R e nella fascia L-L, come mostrato in figura.

5.7.1 Misura sul film di rame depositato su kapton

Prima di essere posizionato sul profilometro, il campione è stato incollato ad un vetrino da laboratorio utilizzando del nastro biadesivo; questa operazione si è resa indispensabile per appiattare il tutto, poiché il substrato in oggetto tende ad assumere un profilo curvo.

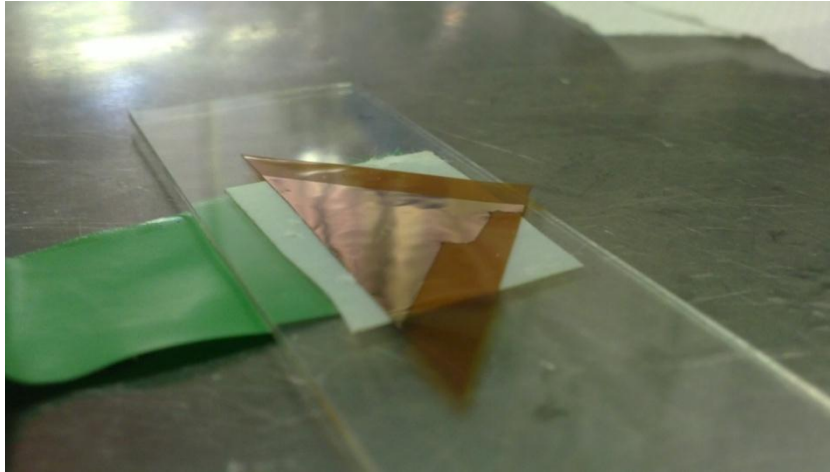


Fig. 5.9 - Campione di deposito incollato al vetrino con nastro biadesivo; da notare le macroscopiche corrugazioni presenti sulla superficie.

Dalla scansione effettuata con il profilometro sul campione è stato ottenuto il seguente grafico:

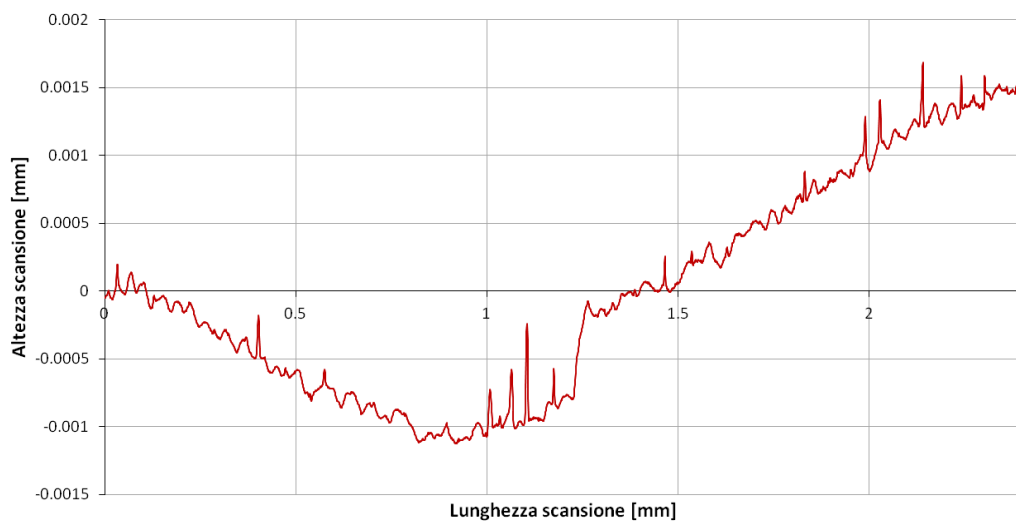


Fig. 5.10 – Profilo ricavato direttamente dalla scansione del campione di deposito fissato con il nastro biadesivo

Osservando il grafico si nota immediatamente l'andamento estremamente irregolare di tutto il tratto sottoposto alla scansione; ciò è senz'altro dovuto alla superficie del nastro biadesivo posto sotto il campione, in particolare a causa delle tracce di collante presenti.

Applicando il leveling a due zone nel tratto di kapton scoperto si ottiene il profilo mostrato in figura 5.11:

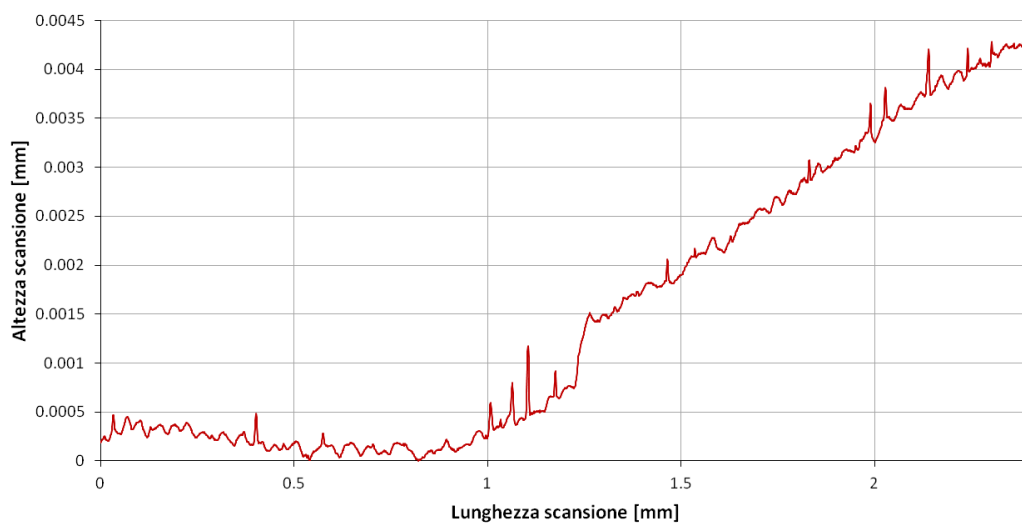


Fig. 5.11 – Profilo del campione fissato con il nastro biadesivo dopo il leveling

Da come si vede, il grafico non permette di effettuare un buon leveling per via dell'assenza di una regione effettivamente piana.

Non è possibile nemmeno stimare l'ampiezza del gradino, poiché esso non risulta ben individuabile; inoltre si nota che lo spessore del deposito ha un andamento crescente ed arriva ad assumere valori ben superiori ai 500 nm previsti.

Quindi il ricorso al nastro biadesivo come metodo di fissaggio si è rivelato un metodo inappropriato, in quanto il substrato in kapton ha assecondato troppo l'andamento corrugato del nastro sottostante, falsando quindi le misure.

Si è pertanto deciso di incollare un altro campione mettendo qualche goccia di alcol etilico tra di esso ed il vetrino; l'alcol, essendo una sostanza molto volatile, evapora velocemente lasciando il campione aderente al vetro, anche se non in modo permanente.

La misura è stata effettuata impostando i seguenti parametri:

- Lunghezza scansione: 2400 μm
- Velocità scansione: 50 $\mu\text{m/s}$
- Frequenza di campionamento: 50 Hz
- Sensor range: 20 μm

Il profilo rilevato è mostrato nella figura seguente:

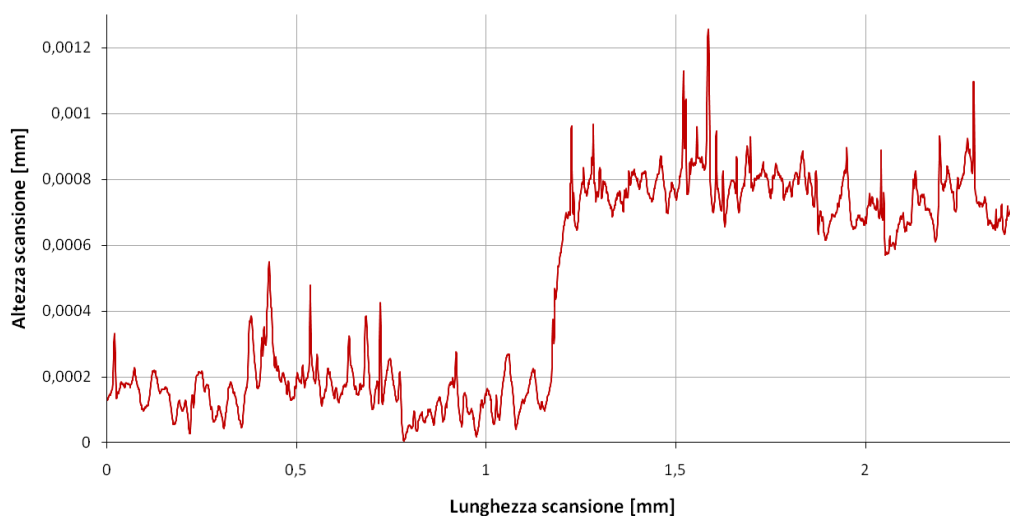


Fig. 5.12 – Misura con profilometro sul film di rame depositato su kapton

Da un'analisi del grafico si nota che il passaggio dalla zona costituita dal kapton alla zona ricoperta dal deposito in rame è caratterizzato da un gradino piuttosto netto.

La superficie del film, così come quella del substrato, presenta inoltre un'elevata rugosità: questo è dovuto principalmente al fatto che lo spessore del deposito non è molto più grande dell'ampiezza delle corrugazioni proprie del substrato, le quali pertanto risultano ben visibili. I picchi più elevati sono imputabili a della sporcizia che si è inevitabilmente accumulata sul campione.

Lo spessore misurato dallo strumento è stato di un valore pari a $0.573 \mu\text{m}$, il che è in accordo con i 500 nm previsti all'atto della deposizione, considerando anche che questa misura è stata sicuramente influenzata dal suddetto andamento irregolare di tutta la superficie.

Considerando inoltre lo spessore misurato ed il tempo di deposizione, si può ricavare il *deposition rate* ottenibile con il sistema adottando i parametri di scarica utilizzati:

$$DR = \frac{\text{spessore misurato}}{\text{tempo di deposizione}} = \frac{573}{11'30''} \cong 50 \text{ nm/min} \quad (5.1)$$

Con il profilometro è stata anche effettuata una misura di rugosità su di un campione di kapton dello stesso tipo di quello utilizzato per il deposito.

Per questo tipo di analisi il software del profilometro sottopone il profilo scansionato ad un filtraggio di tipo gaussiano.

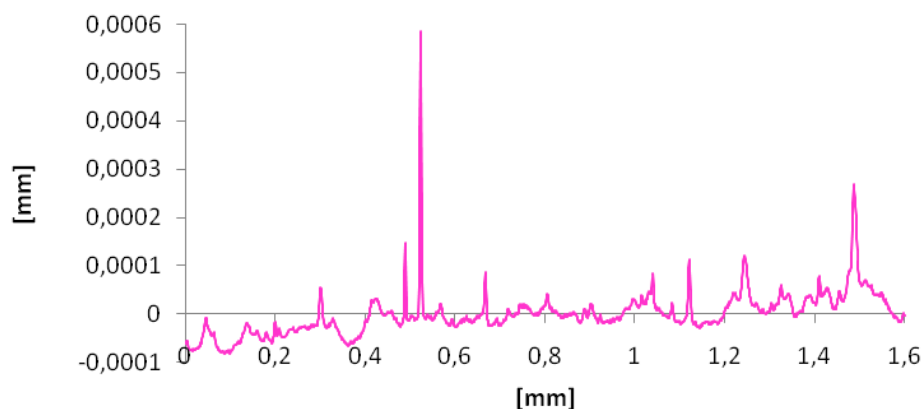


Fig. 5.13 – Grafico della rugosità del kapton utilizzato come substrato

La misura ha restituito i seguenti valori di rugosità media R_a e di rugosità media quadratica R_q :

$$R_a = 0.0227 \mu\text{m} \quad R_q = 0.0385 \mu\text{m}$$

Questi valori sono minori di quelli che si sarebbero potuti prevedere osservando il profilo di figura 5.12, ma bisogna considerare che il campione di kapton su cui è stata misurata la rugosità non era mai stato “manipolato”, mentre quello su cui è stato realizzato il deposito presentava senz’altro maggiori impurità, tra cui piccole tracce di collante proveniente dal nastro adesivo applicato lungo il bordo del film in rame.

5.7.2 Misura sul film di rame depositato su vetro

Con il profilometro sono state effettuate anche delle misure di spessore su di un altro deposito in rame realizzato precedentemente su di un substrato in vetro, in modo da valutare l'uniformità spaziale della deposizione che si può raggiungere con il sistema magnetron sputtering in oggetto. I substrati sono stati posti a circa 9 cm dalla superficie del target.

Il substrato in vetro consiste in tre rettangoli fissati ad un supporto costituito da delle lastre di alluminio, secondo lo schema riportato qui sotto:

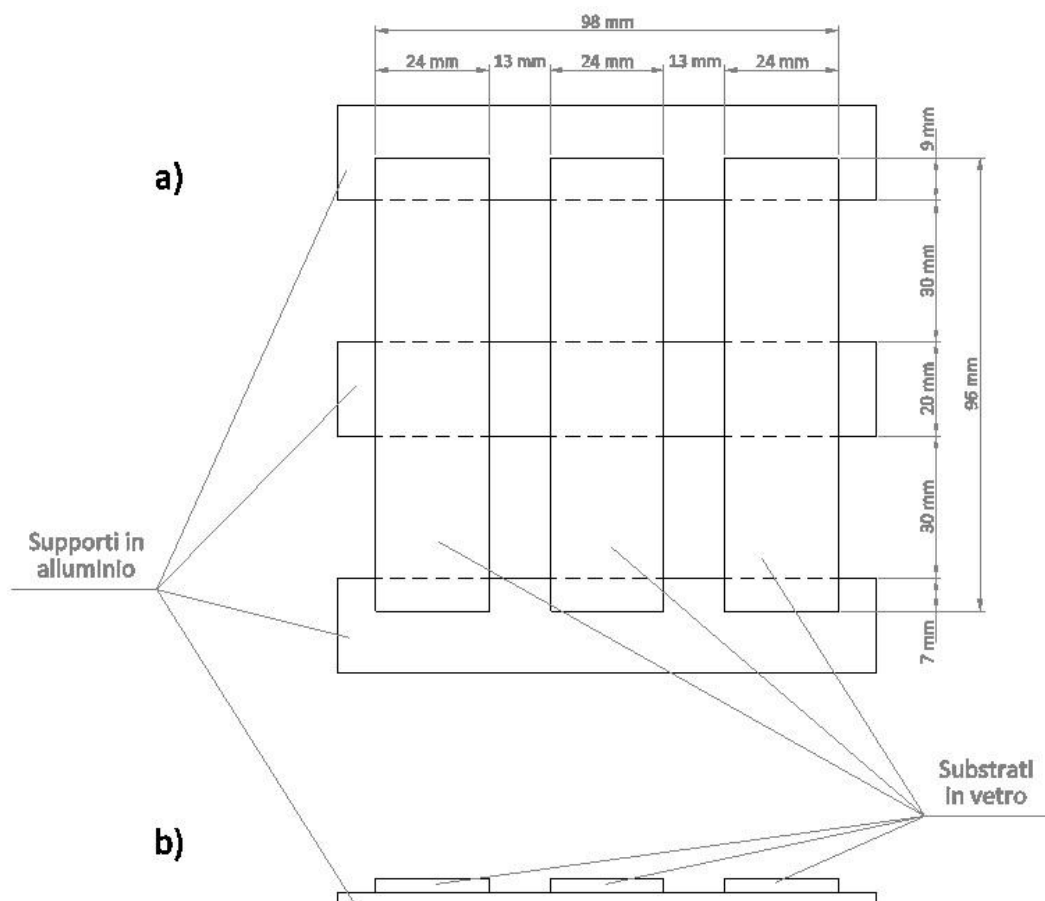


Fig. 5.14 - Posizionamento dei substrati in vetro e dei supporti in alluminio visti dall'alto (a) e dalla porta della camera di sputtering (b)

Il deposito è stato effettuato ad una pressione di $4 \cdot 10^{-3}$ mbar, con i seguenti valori dei parametri di alimentazione:

| | |
|----------|--------|
| Tensione | 400 V |
| Corrente | 250 mA |
| Potenza | 100 W |

Tabella 5.8 – Valori dei parametri di alimentazione per la deposizione di rame su vetro

Il tempo di deposizione è stato di 11 minuti e 30 secondi, come nel caso del deposito di rame su kapton precedentemente indicato.

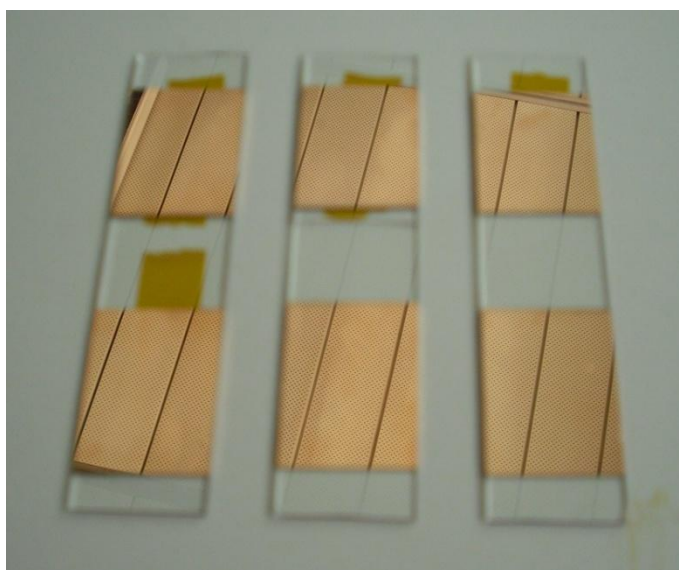


Fig. 5.15 - Deposito di rame su vetro; gli spazi non ricoperti dal film sono dovuti alla presenza dei supporti in alluminio durante la deposizione.

Per la misurazione il profilometro è stato impostato con i parametri seguenti:

- Lunghezza scansione: 2000 μm
- Velocità scansione: 50 $\mu\text{m/s}$
- Frequenza di campionamento: 50 Hz
- Sensor range: 20 μm

Sono state effettuate 36 misure, in punti diversi di ognuna delle tre zone del deposito, in modo da realizzare una vera e propria mappatura dello spessore del film su tutta la superficie del substrato; la distribuzione spaziale delle misure è rappresentata in figura:

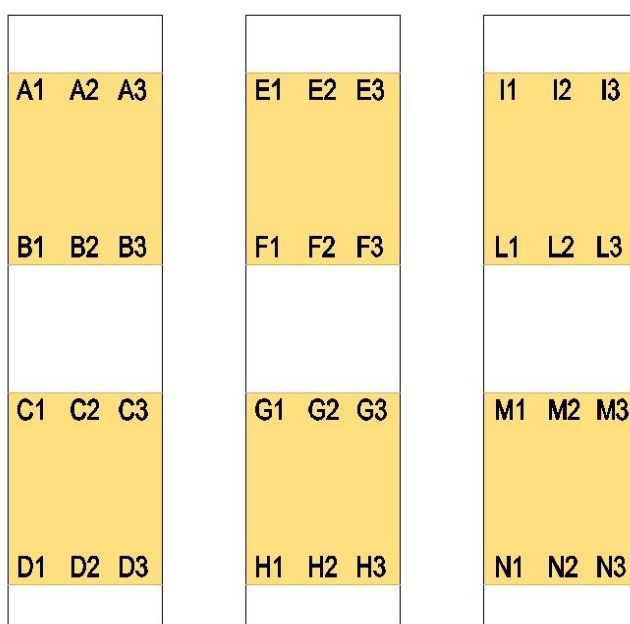


Fig. 5.16 - Mappatura delle misure effettuate sul film di rame depositato su vetro; la visuale si riferisce al retro del substrato.

I risultati sono elencati in seguito:

| | 1 | 2 | 3 | | 1 | 2 | 3 | | 1 | 2 | 3 |
|----------|-----|-----|-----|----------|-----|-----|-----|----------|-----|-----|-----|
| A | 339 | 453 | 426 | E | 394 | 395 | 351 | I | 415 | 386 | 417 |
| B | 281 | 423 | 475 | F | 489 | 467 | 475 | L | 406 | 387 | 241 |
| C | 285 | 471 | 468 | G | 472 | 447 | 457 | M | 458 | 391 | 351 |
| D | 254 | 315 | 341 | H | 348 | 382 | 403 | N | 448 | 374 | 358 |

Tabella 5.9 – Misure di spessore sul film di rame depositato su vetro; i valori sono espressi in nanometri.

Osservando i valori misurati si nota che nella zona centrale (punti F1, F2, F3, G1, G2, G3) il deposito presenta uno spessore più elevato di quello rilevato nelle zone più esterne; inoltre, come prevedibile, lo spessore tende ad aumentare spostandosi gradualmente verso il centro.

La deviazione standard (o “scarto quadratico medio”) nel complesso risulta essere pari a:

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{36} (s_i - s_m)^2}{36}} = 65.1 \text{ nm} \quad (5.2)$$

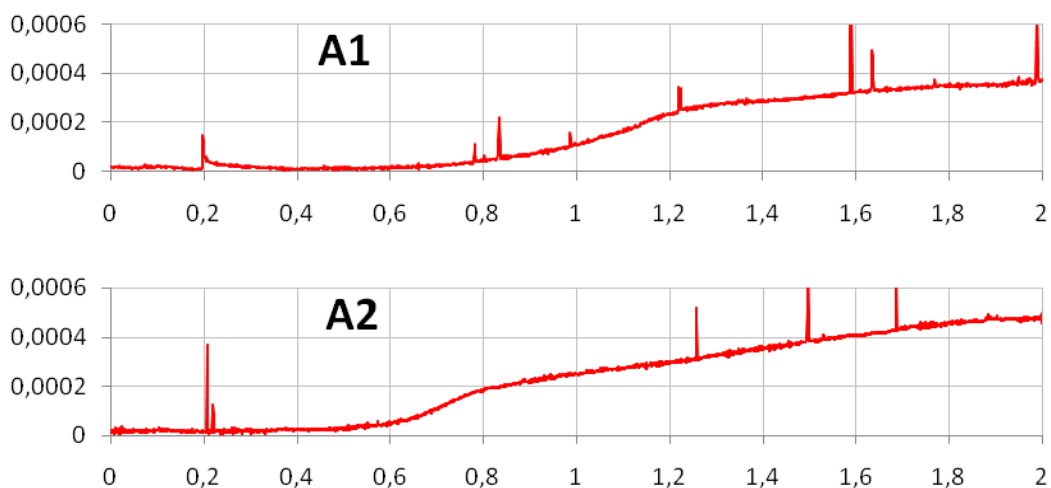
dove s_m è lo spessore medio misurato e vale:

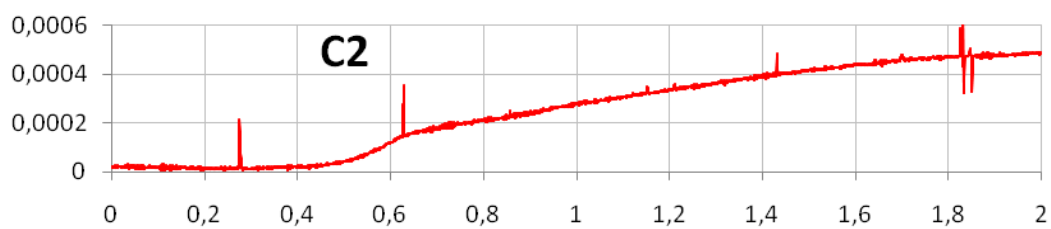
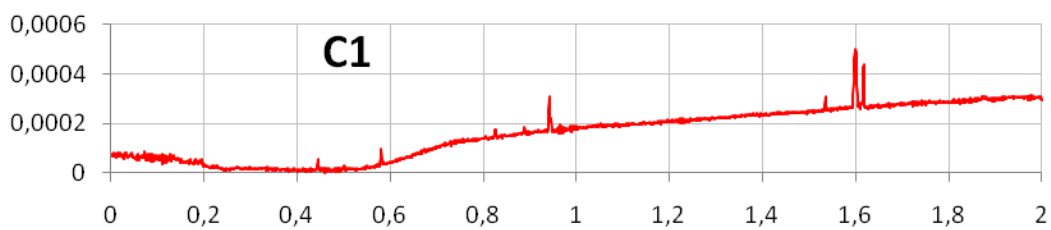
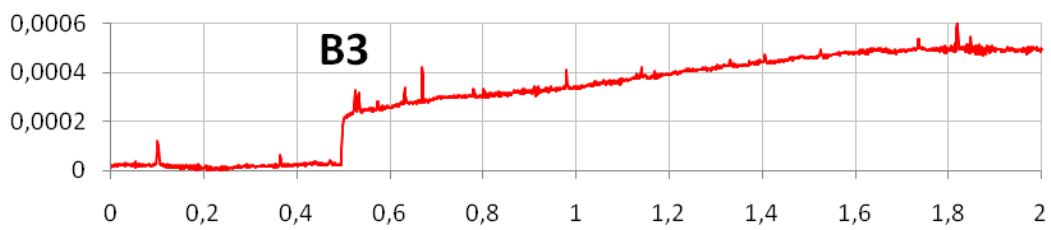
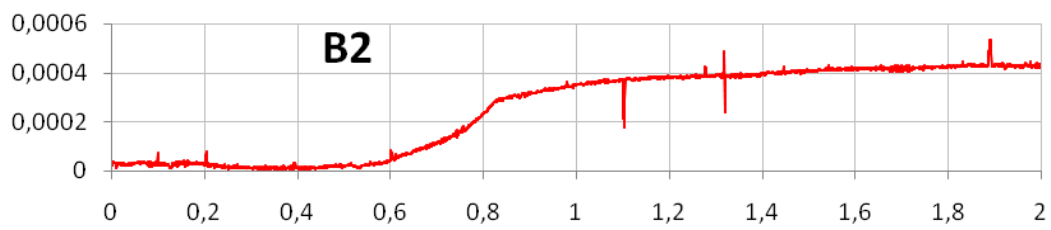
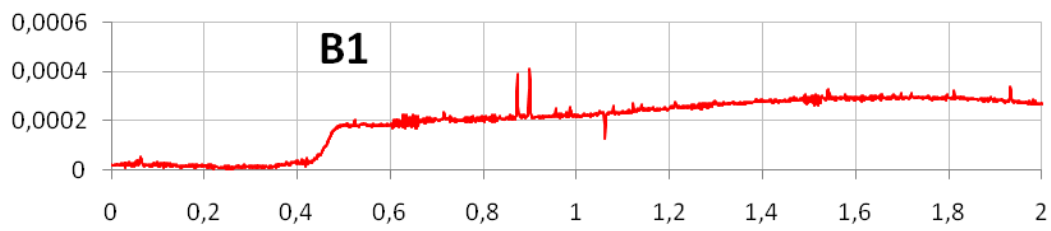
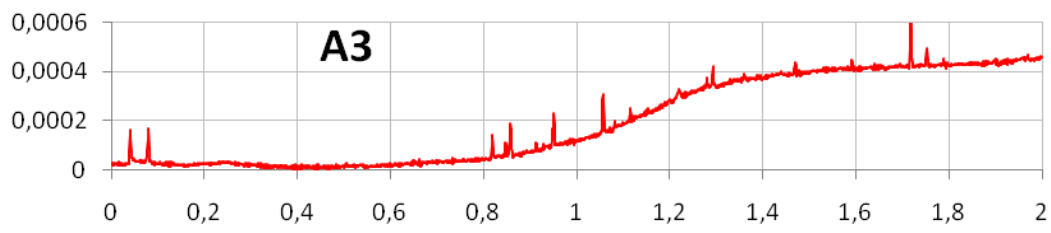
$$s_m = \frac{1}{36} \sum_{i=1}^{36} s_i = 395.8 \text{ nm} \quad (5.3)$$

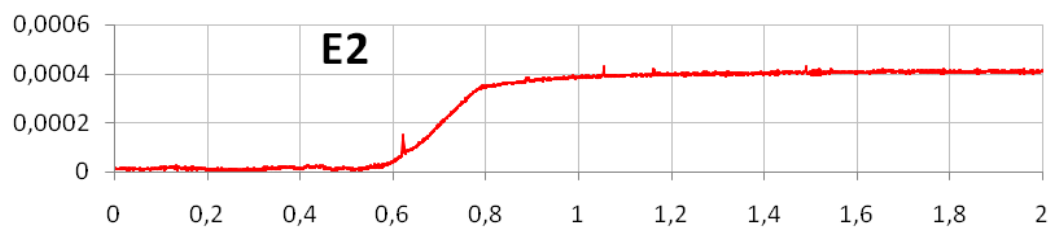
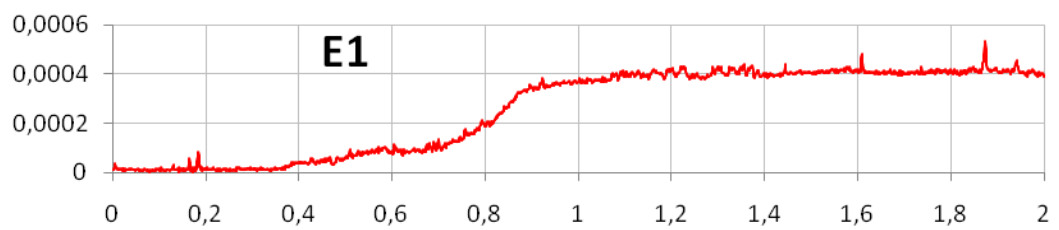
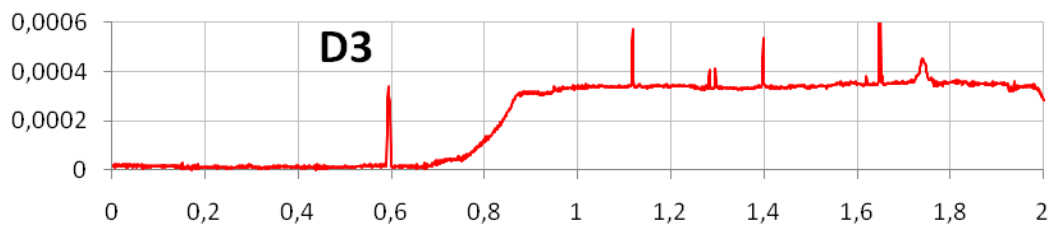
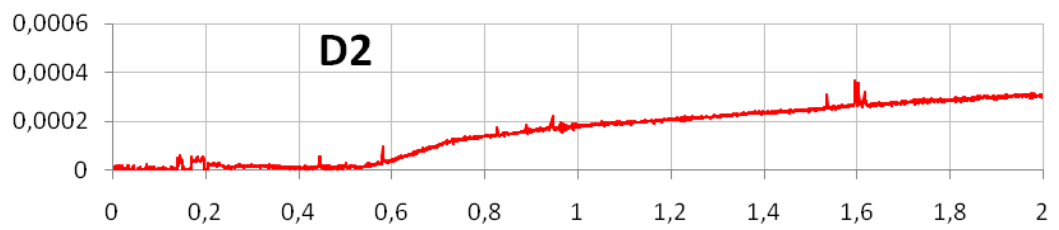
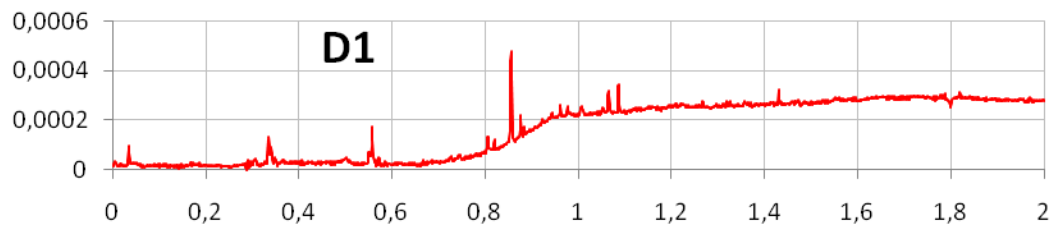
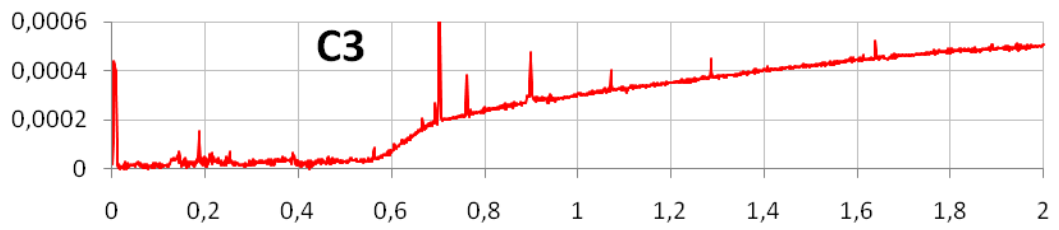
Si ha quindi una deviazione standard percentuale, relativa allo spessore medio misurato, che risulta essere pari a:

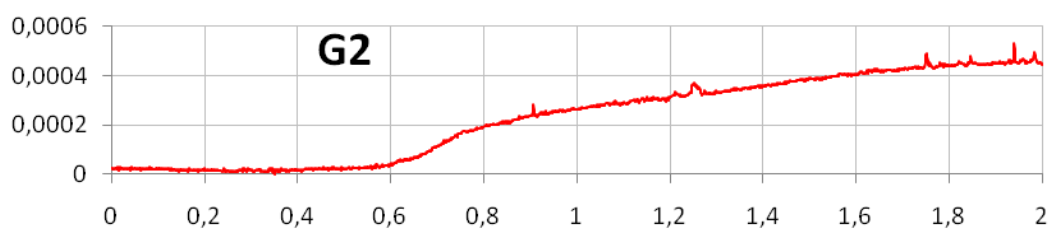
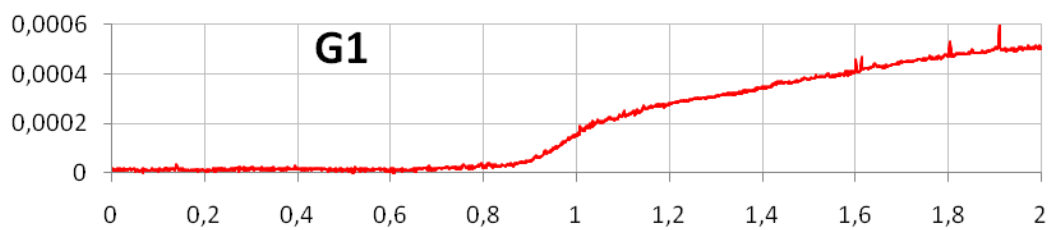
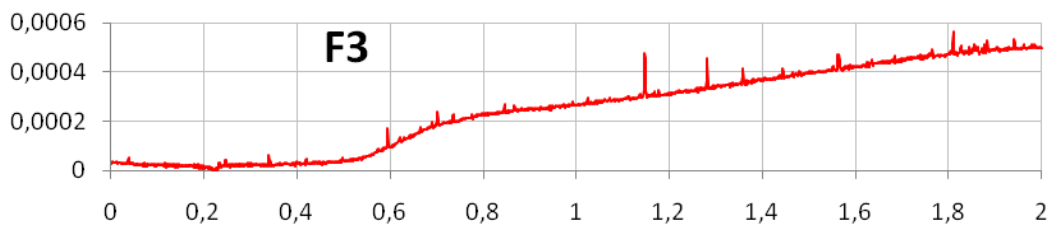
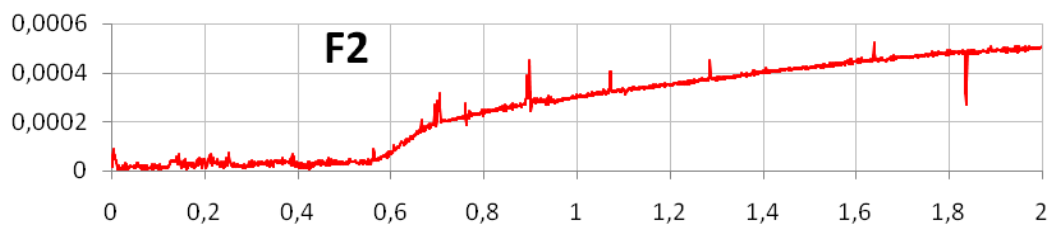
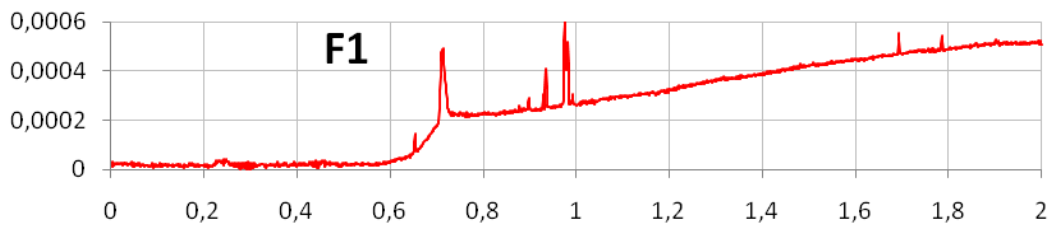
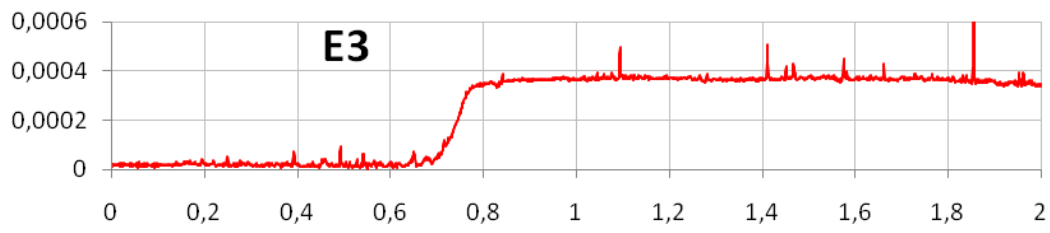
$$\sigma_{\%} = \frac{\sigma_s}{s_m} \cdot 100 = 16.5\% \quad (5.4)$$

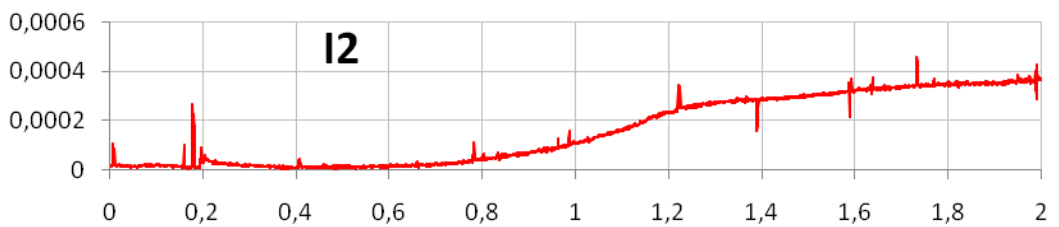
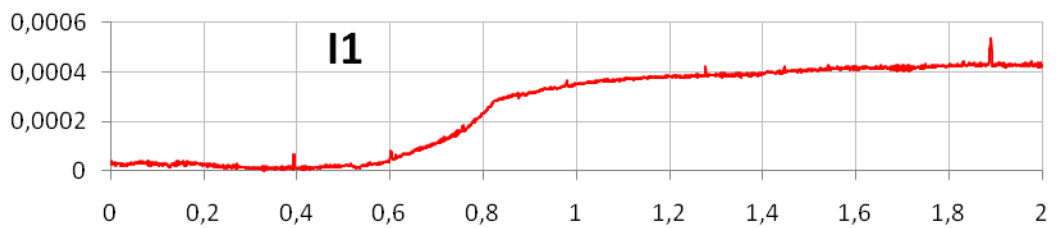
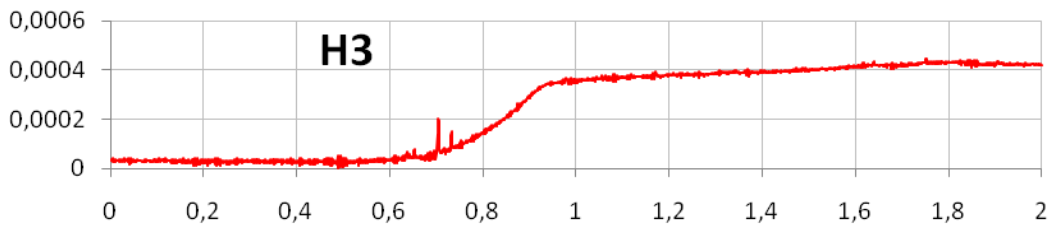
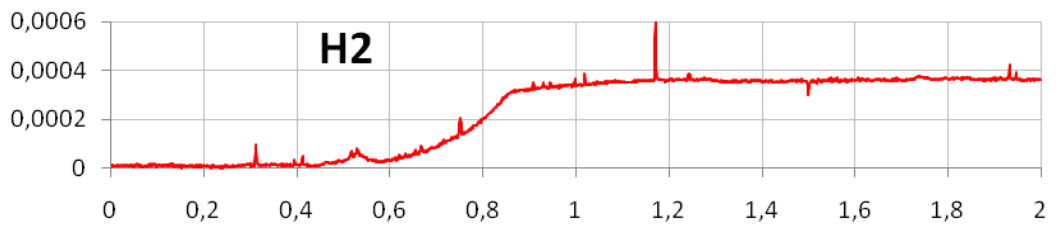
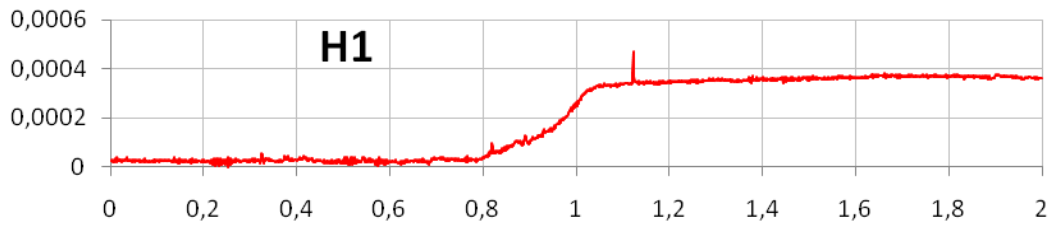
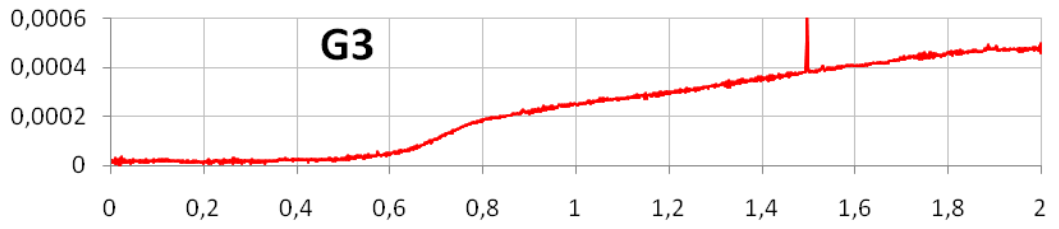
Di seguito sono rappresentati i profili rilevati nei vari punti dell'analisi:

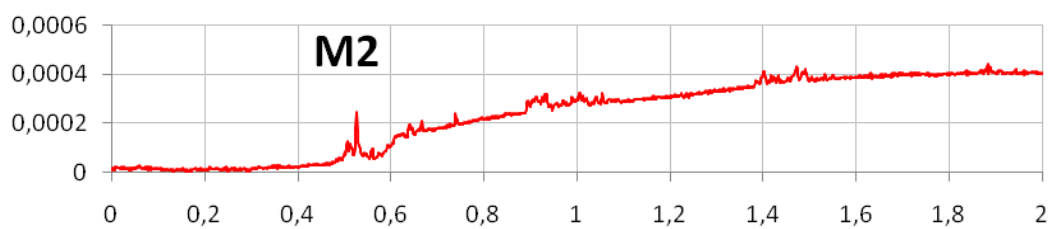
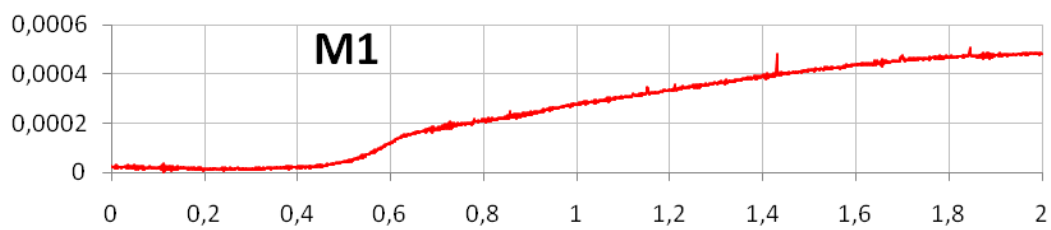
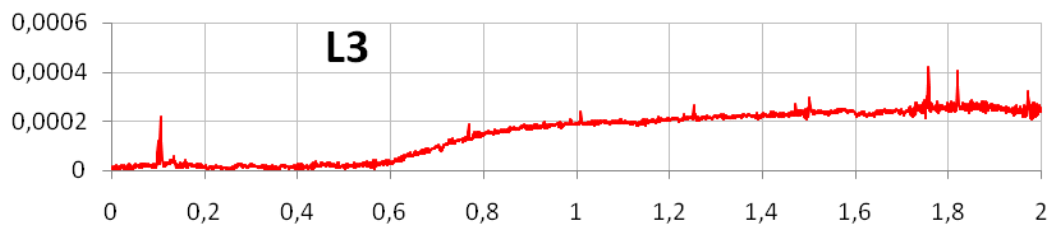
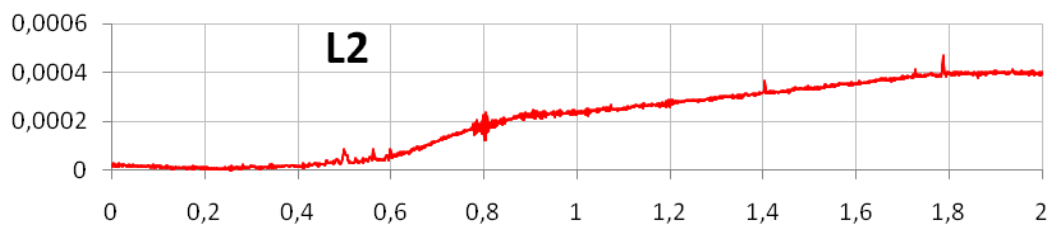
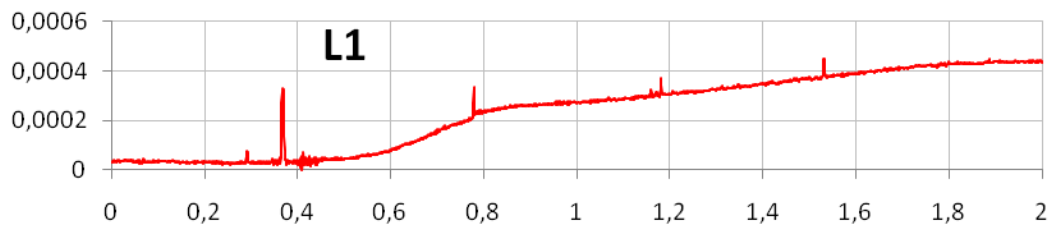
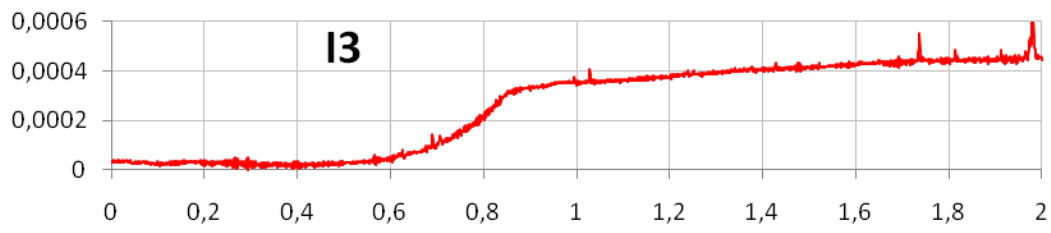












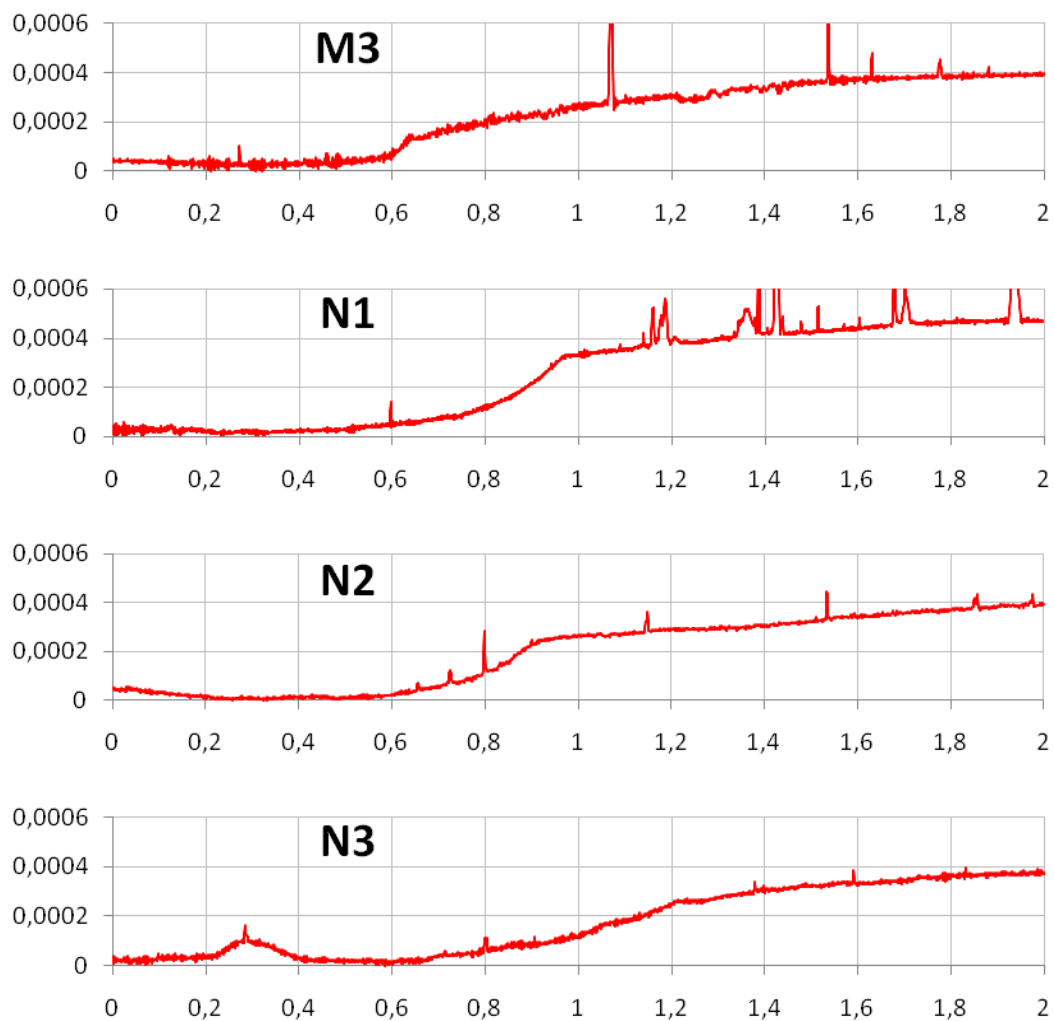


Fig. 5.17 - Profili scansionati nei 36 punti della mappatura

Analizzando i grafici, si osserva come la maggior parte dei profili presenti un gradino meno netto di quello caratterizzante il film realizzato su kapton; ciò può essere imputabile al fatto che le zone non ricoperte dal deposito erano state mascherate mediante il semplice contatto delle lastre in alluminio, invece che con del nastro adesivo, e questo ha fatto sì che si verificassero delle infiltrazioni di deposito al di sotto delle lastre stesse, rendendo il passaggio dalla superficie in vetro a quella in rame più graduale.

Alla luce dei dati, risulta che il sistema magnetron sputtering utilizzato è in grado di realizzare un deposito con uno spessore caratterizzato da variazioni del 16% circa attorno al valore medio, con un'attività di sputtering più intensa nell'area che sovrasta la zona centrale del catodo.

5.8 Misura con diffrattometro a raggi X

L'analisi sui depositi tramite diffrazione a raggi X ha avuto luogo sempre presso l'I.C.I.S. per mezzo di un diffrattometro Philips PW 3710, le cui principali caratteristiche sono elencate nella tabella seguente:

| | |
|-----------------|----------------------------------------------------------------|
| Geometria | Bragg-Brentano θ - 2θ verticale |
| Monocromatore | In grafite |
| Sorgente | Riga di Cu con $K\alpha=1.54056 \text{ \AA}$, a 40 kV e 30 mA |
| Step di analisi | 0.02° (2θ), 1 s per step |
| Rilevatore | Contatore proporzionale allo xenon |

Tabella 5.10 - Caratteristiche del diffrattometro a raggi X



Fig. 5.18 - Diffrattometro Philips PW 3710

Questo strumento è controllato dal software “X’Pert Highscore” con il quale viene eseguito il cosiddetto “fitting”, in modo da ottenere dei dati più raffinati rispetto a quelli ricavabili direttamente dall’analisi; questa operazione viene effettuata dal programma adattando i dati ricavati ad una “funzione di Voigt”, che è il prodotto di convoluzione tra una gaussiana ed una lorentziana, accettando uno scarto massimo pari al 10%.

L’analisi sui film depositati su kapton e su vetro è stata eseguita con un range per l’angolo di diffrazione 2θ che va da 30° a 110° ed ha richiesto un tempo di circa 75 min per ogni campione.

Gli spettri ottenuti sono stati confrontati con quello del rame standard riportato nell’archivio ICDD (International Center of Diffraction Data).

5.8.1 XRD sul film di rame depositato su kapton

Come per la misura con il profilometro, il campione di deposito è stato fissato ad un vetrino, il quale è stato inserito sul supporto porta-campioni dello strumento.

Lo spettro di diffrazione mostrato è stato il seguente:

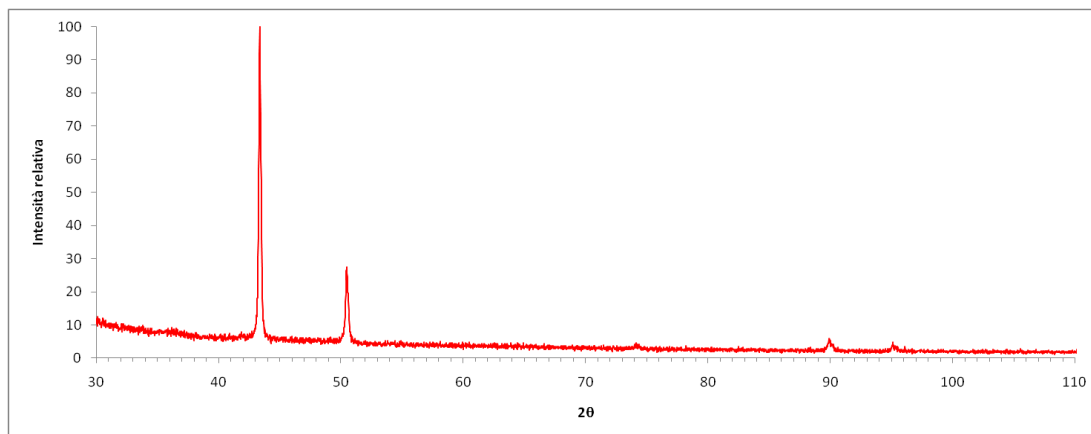


Fig. 5.19 – Spettro di diffrazione del rame depositato su kapton

Si hanno 5 picchi, in corrispondenza di angoli 2θ pari a 43.37° , 50.49° , 74.11° , 89.91° e 95.11° , ai quali si aggiungono intensità relative non trascurabili, seppur basse, fino ad angoli di diffrazione 2θ di circa 60° .

Per poter ricavare la grandezza dei domini cristallini è stata utilizzata la formula di Scherrer (4.6), applicata al picco principale, che identifica i piani (111); dalla formula è stato ricavato il valore seguente:

$$D = \frac{0.9 \cdot 1.54056}{\cos \theta_{(111)} \cdot \sqrt{FWHM^2 - B^2}} = 562 \text{ \AA}$$

5.8.2 XRD sul film di rame depositato su vetro

La diffrazione sul film depositato sul substrato in vetro non ha richiesto il fissaggio del campione ad un vetrino, in quanto il substrato stesso era rappresentato da un vetrino vero e proprio; come campione è stato preso la parte di film sottile costituente la zona centrale del deposito, compresa tra le serie di punti G e H (si veda il paragrafo 5.7.2).

Lo spettro ricavato è rappresentato in figura:

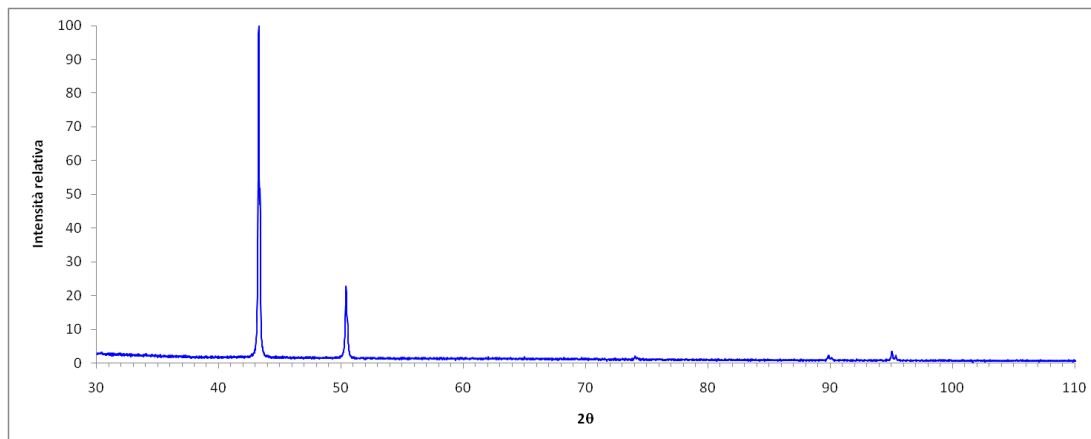


Fig. 5.20 – Spettro di diffrazione del rame depositato su vetro

Osservando il grafico si nota subito che lo spettro di diffrazione è caratterizzato da un minore rumore di fondo rispetto al grafico precedente.

Si hanno ancora 5 picchi, per angoli di diffrazione 2θ pari a 43.29° , 50.41° , 74.07° , 89.89° , 95.07° .

La grandezza dei cristalliti, ricavata sempre applicando la formula di Scherrer al picco principale, risulta pari a:

$$D = \frac{0.9 \cdot 1.54056}{\cos \theta_{(111)} \cdot \sqrt{FWHM^2 - B^2}} = 919 \text{ \AA}$$

Si nota che la grandezza dei cristalliti risulta essere quasi il doppio di quella caratterizzante il deposito di rame su kapton; si può affermare quindi che il film di rame su substrato in vetro presenta una struttura meglio cristallizzata, mentre quello depositato su kapton è caratterizzato da una struttura un po' più amorfa, con cristalliti di dimensioni minori, il che ha come effetto principale la maggiore rugosità superficiale del film stesso.

5.8.3 Confronto degli spettri di diffrazione

I grafici ottenuti sono stati confrontati con lo spettro di diffrazione che identifica il rame ICDD 00-001-1241, il quale è stato preso come riferimento e le cui caratteristiche cristallografiche sono elencate nella seguente tabella:

| | | | | |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------|--------------------|
| Numero del gruppo spaziale | 225 | | | |
| Sistema cristallografico | Cubico | | | |
| Costanti reticolari | a = 3.6077 \AA b = 3.6077 \AA c = 3.6077 \AA $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ | | | |
| Spettro di diffrazione | Piano _{hkl} | dist _{hkl} [\AA] | 2 θ | I _{rel} % |
| | 111 | 2.08 | 43.473° | 100 |
| | 200 | 1.81 | 50.375° | 53 |
| | 220 | 1.28 | 73.997° | 33 |
| | 311 | 1.09 | 89.934° | 33 |
| | 222 | 1.04 | 95.578° | 9 |
| | 400 | 0.91 | 115.662° | 3 |

Tabella 5.11 – Caratteristiche cristallografiche del rame di riferimento

Nella figura 5.20 sono stati sovrapposti i 2 spettri di diffrazione ricavati, ai quali è stata poi aggiunta la posizione dei picchi dello spettro di riferimento; per confrontare anche l'intensità dei picchi i valori sono stati espressi in conteggi invece che in intensità relative:

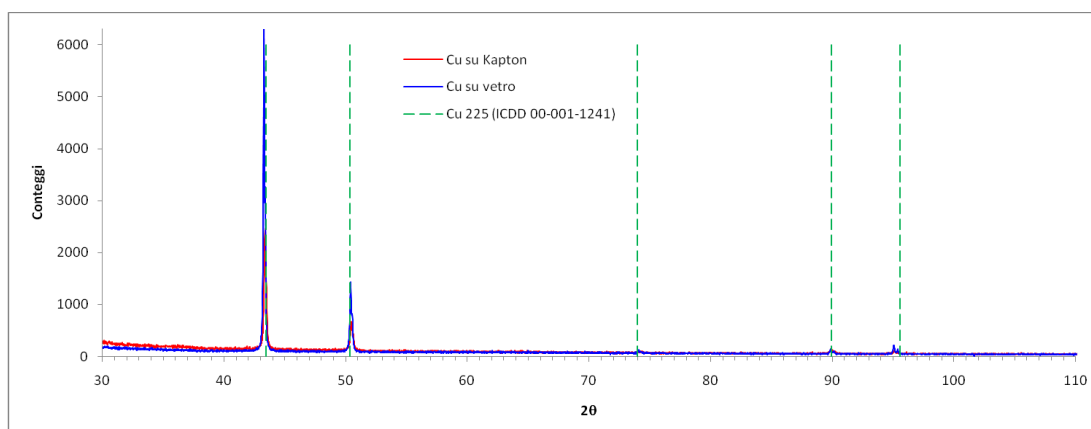


Fig. 5.21 – Confronto tra gli spettri ricavati dalla diffrazione a raggi X e la posizione dei picchi del rame di riferimento

Salvo leggere deviazioni i picchi risultano trovarsi in corrispondenza degli stessi angoli di diffrazione; un confronto numerico più preciso viene mostrato nella seguente tabella:

| | Posizione picchi (2θ) | | | Piano cristallino |
|-----|--------------------------------|--------------|-------------|-------------------|
| | Cu ICDD 00-001-1241 | Cu su kapton | Cu su vetro | |
| I | 43.473° | 43.37° | 43.29° | 111 |
| II | 50.375° | 50.49° | 50.41° | 200 |
| III | 73.997° | 74.11° | 74.07° | 220 |
| IV | 89.934° | 89.91° | 89.89° | 311 |
| V | 95.578° | 95.11° | 95.07° | 222 |

Tabella 5.12 – Posizioni dei picchi nei tre spettri confrontati

Osservando i valori si nota che alcuni picchi si trovano in corrispondenza di angoli leggermente minori o maggiori della loro posizione “teorica” di riferimento.

Per esempio il picco principale risulta essere in anticipo in entrambi i casi e ciò sta ad indicare che i piani (111) potrebbero essere sottoposti a degli stress interni di trazione (fig. 5.22), mentre i piani cristallini (200) potrebbero risentire di uno stress di compressione (fig. 5.23), in quanto il picco che li rappresenta si trova leggermente in ritardo.

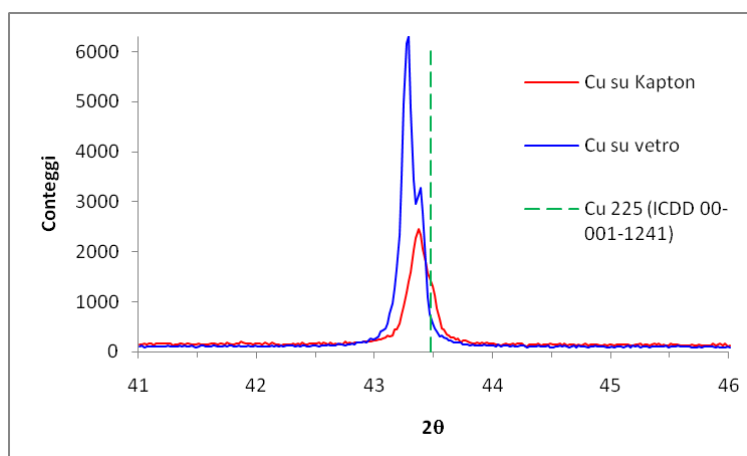


Fig. 5.22 – Confronto tra gli spettri di diffrazione in corrispondenza del picco principale

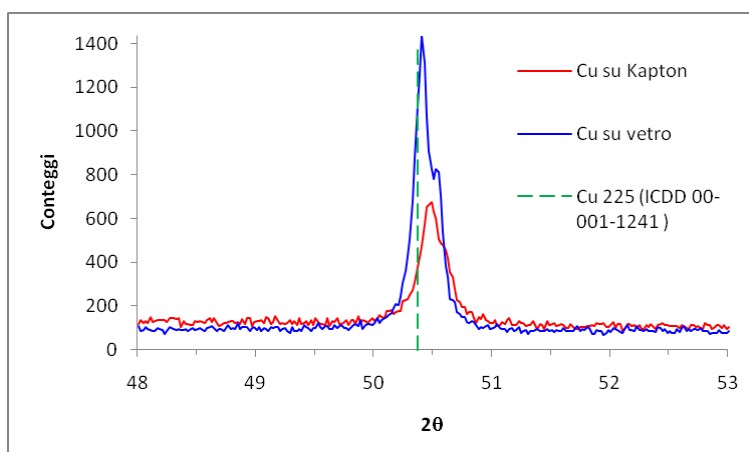


Fig. 5.23 – Confronto tra gli spettri di diffrazione in corrispondenza del picco secondario

5.9 Misura di resistenza

Si è realizzato un deposito di rame su vetro di forma rettangolare (30 mm x 7 mm).

Le condizioni di realizzazione sono analoghe a quelle utilizzate per tutti i depositi precedentemente indicati, tranne la durata, che è stata pari a 6 minuti; lo spessore previsto quindi è di circa 250 nm.

È stato poi realizzato un circuito per la misura di resistenza a quattro morsetti.

Per cercare di avere una distribuzione uniforme di corrente nel deposito durante la misura, si è realizzata un'estesa superficie di contatto utilizzando due calze di rame flessibili, premute sul deposito alle due estremità.

La misura della corrente è stata effettuata mediante un amperometro; quella della tensione mediante due sonde con estremità di forma sferica (1 mm di diametro) tenute alla distanza di 10 mm con due boccole di guida fissate su un supporto in PVC.

Si è utilizzata la relazione:

$$R = \frac{l}{\sigma \cdot S} \quad (5.5)$$

con $l = 10$ mm ed $S =$ larghezza x spessore.

Dalla misura di resistenza si è ottenuto il prodotto σt , con σ conducibilità e t spessore.

Si è misurato un valore di resistenza R pari a $129 \text{ m}\Omega$; assumendo $t = 250$ nm, si è ottenuto il seguente valore di conducibilità elettrica:

$$\sigma = 4.4 \cdot 10^7 \frac{S}{m}$$

Alla quale corrisponde un resistività pari a:

$$\rho = 2.3 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$$

Si è ottenuta una resistività superiore rispetto a quella del rame "massiccio" ($1.69 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$), in accordo con quanto presente in letteratura, dovuto all'effetto dello spessore nanometrico.

Conclusioni

In questa tesi si sono visti degli esempi di caratterizzazione dal punto di vista morfologico, strutturale ed elettrico di film sottili di rame depositati su substrati in kapton e vetro mediante la tecnica del magnetron sputtering.

L'attività di misura ha visto l'utilizzo di tecniche e strumenti come il profilometro, il diffrattometro a raggi X ed il metodo a quattro punti.

Si è potuto constatare quanto delicate possano essere le fasi riguardanti la preparazione dei campioni e l'interpretazione dei dati forniti dalle misure sui film sottili, specialmente quando si ha a che fare con substrati plastici molto duttili come il kapton.

Nel corso dell'attività si sono potuti evidenziare diversi aspetti, che hanno portato alle seguenti conclusioni:

- Si è visto che il ricorso al nastro biadesivo per il fissaggio del kapton durante la misura con il profilometro non permette di ottenere risultati soddisfacenti, poiché impedisce un buon appiattimento del campione stesso, il che si ripercuote sulla fedeltà della misura. Questo problema è stato risolto facendo aderire il campione sul piano di appoggio con qualche goccia di alcol etilico.
- Realizzando la mappatura dello spessore del film depositato su vetro in una regione sopra il target si è potuto affermare che si è in grado di depositare film il cui spessore non ha variazioni superiori a circa il 16% del suo valore medio, con un tasso di deposizione maggiore in corrispondenza della zona centrale del catodo.
- Con la diffrazione a raggi X si è constatata una maggiore crescita dei grani cristallini nel film depositato su vetro rispetto al film realizzato su kapton.
- La misura con il metodo a quattro punti ha permesso di stimare un valore di resistività pari a circa $2.3 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ per un film di rame dello spessore di circa 250 nm, in accordo con i valori presenti in letteratura.

Le possibilità di misura sui film sottili consentono di poter approfondire ulteriormente l'attività di caratterizzazione svolta in questa tesi; a tal proposito alcune proposte potrebbero essere le seguenti:

- Il microscopio a scansione elettronica consente di analizzare la composizione chimica dei materiali: si potrebbe sfruttare questa tecnologia per individuare eventuali contaminazioni nei film che potrebbero essere introdotte all'atto della deposizione.
- Si potrebbe investigare la rugosità del kapton e dei film realizzati su di esso attraverso la microscopia a forza atomica.
- Il film realizzati potrebbero essere provati in una cella TEM coassiale per valutare la loro efficienza di schermatura nei confronti dei campi elettromagnetici.

Ringraziamenti

Un primo ringraziamento va al professor Desideri, per avermi offerto la possibilità di svolgere questa tesi e per la disponibilità e la gentilezza dimostrate.

Un grazie lo rivolgo inoltre al personale dell'I.C.I.S., presso in C.N.R. di Padova, per l'accoglienza e la collaborazione; in particolare ringrazio il dottor Cavallin e il dottor Natali per gli aiuti ed i consigli che mi sono stati dati.

Poi ovviamente vorrei ringraziare i miei genitori, prima di tutto per avermi sostenuto, anche dal punto di vista economico, durante la mia carriera universitaria e per avermi sempre ed incoraggiato ed appoggiato nelle mie scelte.

Ringrazio anche i miei compagni di corso, con i quali ho sempre avuto la possibilità di confrontarmi ed avere un sano scambio di idee. Un pensiero particolare va a Fabio, per aver condiviso con me questi anni di studio, non solo all'università; a tal proposito vorrei ringraziare anche la sua famiglia per l'accoglienza dimostrata in molte occasioni.

Infine vorrei ringraziare Linda per aver dimostrato di essere sempre paziente nei miei confronti e per aver sempre creduto nelle mie capacità.

Bibliografia

- [1] Kiyotaka Wasa, Shiregu Hayakawa, "Handbook of sputter deposition technology - Principles, technology and applications", 1992.
- [2] L. B. Freud, S. Suresh, "Thin film materials - Stress defect formation and surface evolution", 2006.
- [3] Donald M. Mattox, "Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing - Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control", 1998.
- [4] C. Suryanarayana, M. Grant Norton, "X-ray diffraction: a practical approach", 1998.
- [5] Daniele Desideri, Alvisio Maschio, Monica Spolaore, "Design and realization of a magnetron sputtering device for deposition of electromagnetic shields", 2ND International Conference on Modern Power System, Cluj-Napoca Romania, 2008.
- [6] Daniele Desideri, M. Begatin, M. Spolaore, V. Antoni, R. Cavazzana, E. Martines, G. Serianni, M. Zuin, "Characterization of a DC magnetron sputtering device", Compel, Vol. 25 No. 1, 2005.
- [7] R. J. Kelly, R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", Vacuum 56, 159-172, 2000.
- [8] Kah-Yoong Chan, Teck-Yong Tou, Bee-San Teo, "Effects of substrate temperature on electrical and structural properties of copper thin films", Microelectronics Journal 37, 930-937, 2006.
- [9] Kah-Yoong Chan, Teck-Yong Tou, Bee-San Teo, "Thickness dependance of the structural and electrical properties of copper films deposited by DC magnetron sputtering technique", Microelectronics Journal 37, 608-612, 2006.
- [10] Kah-Yoong Chan, Bee-San Teo, "Atomic force microscopy (AFM) and x-ray diffraction (XRD) investigation of copper thin films prepared by DC magnetron sputtering technique", Microelectronics Journal 37, 1064-1071, 2006.
- [11] K. Kishor Kuman, S. Mukherjee, "Physical vapour deposition of copper over lexan", Thin Solid Films 516, 4535-4540, 2008.
- [12] Hang Qiu, Fengping Wang, Ping Wu, Liqing Pan, Yue Tian, "Structural and electrical properties of Cu films deposited on glass by DC magnetron sputtering", Vacuum 66, 447-452, 2002.
- [13] A. Sivasankar Reddy, S. Uthanna, P. Sreedhara Reddy, "Properties of DC magnetron sputtered Cu₂O films prepared at different sputtering pressures", Applied Surface Science 253, 5287-5292, 2007.
- [14] D. J. Benford, T. J. Powers, S. H. Moseley, "Thermal conductivity of kapton tape", Cryogenics 39, 93-95, 1999.
- [15] J. Veldeman, H. Jia, M. Burgelman, "Substrate effects in magnetron sputtering of CoCrTa/Cr films on flexible substrate", Surface Science 454-456, 904-908, 2000.

- [16] Petronela Prepelita, R. Medianu, Beatrice Sbarcea, F. Garoi, Mihaila Filipescu, "The influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films", *Applied Surface Science* 256, 1807-1811, 2010.
- [17] W. Xu, J. S. Yang, T. J. Lu, "Ductility of thin copper films on rough polymer substrate", *Materials & Design* 32, 154-161, 2011.
- [18] Tesi specialistica di Gianluca de Vito in ingegneria elettrotecnica "Realizzazione di film sottili in rame mediante magnetron sputtering", Università degli Studi di Padova, 2009-2010.
- [19] Manuale KLA-Tencor Alpha-Step IQ Surface Profiler.
- [20] Manuale sistema di raffreddamento Euro Cold ACW-LP.
- [21] Manuale alimentatore Truplasma DC 3002.
- [22] Datasheet DuPont kapton.
- [23] Lorenzo Malavasi, "Sintesi e caratterizzazione di film sottili", Università degli Studi di Pavia.
- [24] Giacomo Moriconi, Alida Mazzoli, "Materiali per l'elettronica", Università Politecnica delle Marche.
- [25] F. Corni, "Introduzione alla Rutherford Backscattering Spectrometry", *Fisica didattica: vecchi e nuovi problemi*, 103-113, 1996.
- [26] "PVD Coatings - Your guide to PVD coating technology, applications and theory", www.pvd-coatings.co.uk, 2010.
- [27] Corso Iperrestuale di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica, Università degli Studi di Milano, dcssi.istm.cnr.it, febbraio 2006.
- [28] Cristallografia a raggi X, www.mineraldata.org, luglio 2011.
- [29] G. Steinlesberger, G. Shindler, M. Engelhardt, W. Steinhögl, M. Traving, "Aluminum nano interconnects", *Proceedings of the IEEE 2004 International Interconnects Technology Conference*, 51-53, 2004.