

Indice

SOMMARIO	3
INTRODUZIONE	5
1 INTRODUZIONE ALLE TECNICHE DI MAGNETRON SPUTTERING	7
1.1 Premessa	7
1.2 Definizione di plasma	8
1.3 Parametri caratteristici del plasma	8
1.3.1 Densità e distribuzione di energia	8
1.3.2 Grado di ionizzazione	9
1.3.3 Temperatura ionica ed elettronica	9
1.3.4 Resistività di plasma	10
1.4 Modello di Townsend per la generazione di un plasma	11
1.5 Moto di una particella carica in presenza di un campo magnetico uniforme	13
1.6 Moto di una particella carica in presenza di un campo magnetico uniforme e di un campo elettrico	15
1.7 Metodi di produzione di film sottili	16
1.8 Principi di Sputtering	17
1.8.1 Energia di legame interatomico	18
1.8.2 Classificazione dei processi di Sputtering	19
1.8.2.1 Sputtering DC	19
1.8.2.2 Sputtering AC	20
1.8.2.3 Sputtering reattivo	21
1.8.2.4 Magnetron Sputtering	21
1.9 Creazione del vuoto	22
1.10 Gas di proceso	22
1.11 Configurazione magnetica a specchio	23
1.12 Efficienza di Sputtering	25
1.13 Sistemi Magnetron	26
1.14 Ottimizzazioni della tecnica di Magnetron Sputtering	27
1.15 Erosione del target nella configurazione Magnetron Sputtering	29
2 PARAMETRI DI INFLUENZA ED OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO DI SPUTTERING	
2.1 Reticoli cristallini	31
2.2 Difetti nei film sottili	33
2.2.1 Difetti puntiformi	33
2.2.2 Difetti di linea	34
2.2.3 Difetti di superficie	34
2.3 Parametri di influenza nel processo di formazione dei film sottili	35
2.3.1 Modello SZM: influenza della pressione, temperatura e tensione di polarizzazione del substrato sulle caratteristiche del film sottile	35
2.3.2 Influenza della potenza di alimentazione sul processo di deposizione	39
2.3.3 Influenza dei parametri geometrici del sistema sul processo di deposizione	39
2.4 Struttura del film di tipo colonnare	40
2.5 Modello di crescita dei grani nei film sottili	41
2.6 Fenomeno dell'elettromigrazione nei film sottili	43

2.7	Densità del film	45
2.8	Trattamento dei substrati	46
2.8.1	Premessa	46
2.8.2	Tecniche di pulizia dei substrati	47
2.8.3	Substrati di silicio	48
2.8.4	Substrati metallici	48
2.8.5	Substrati di ossido di alluminio Al ₂ O ₃	50
3	PROPRIETA' MECCANICHE DEI FILM SOTTILI; ANALISI DEGLI STRESS INTERNI E ADESIONE FILM-SUBSTRATO	51
3.1	Generalità	51
3.2	Prove meccaniche sui film sottili	54
3.2.1	Premessa	54
3.2.2	Test di trazione	54
3.2.3	Test di indentazione	55
3.2.4	Test di rigonfiamento	59
3.2.5	Test di deviazione di microraggi	59
3.3	Analisi degli stress interni	60
3.3.1	Premessa	60
3.3.2	Modello di analisi	60
3.3.3	Effetto della temperatura sugli stress residui	64
3.3.4	Effetto delle variabili di Sputtering sugli stress residui	67
3.3.5	Effetti del rilassamento da stress nei film sottili	69
3.4	Adesione film-substrato	71
3.4.1	Interfaccia film-substrato	72
3.4.2	Test di adesione	74
4	TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE DEI FILM SOTTILI	77
4.1	Generalità	77
4.2	Profilometro	78
4.3	Scanning Electron Microscopy (SEM)	81
4.4	X-Ray Diffraction (XRD)	84
4.4.1	Premessa	84
4.4.2	Interazione dei raggi X con il reticolo cristallino	85
4.4.3	Diffrattometro a raggi X	88
4.5	Atomic Force Microscopy (AFM)	92
5	DESCRIZIONE SPERIMENTALE	97
5.1	Descrizione del sistema	97
5.2	Apparecchiature utilizzate	100
5.3	Assemblaggio dei componenti della camera	102
5.4	Operazioni preliminari	102
5.5	Parametri di processo e risultati	104
	CONCLUSIONI	107
	BIBLIOGRAFIA	109

Sommario

Attualmente lo Sputtering è una tra le tecniche PVD (Physical Vapor Deposition) più largamente utilizzate per la realizzazione di film sottili.

Il primo metodo di deposizione PVD, ideato nel 1912, fu applicato su metalli bassofondenti; il metallo, contenuto in un crogiolo riscaldato, venne portato allo stato di vapore e successivamente ricondensato sotto forma di film sottile sul substrato.

Pur essendo stati ideati circa cento anni fa, i primi metodi di deposizione furono impiegati a livello commerciale non prima degli anni 30, quando lo sviluppo della tecnologia, in particolare quella del medio e alto vuoto ($1 \div 10^{-7}$ mbar) fu tale da poterli supportare a livello industriale.

Negli anni 70 furono introdotti i sistemi di confinamento del plasma: tramite opportuni magneti fu possibile ottimizzare il processo di erosione del target, aumentando significativamente il tasso di deposizione; si cominciò quindi a parlare di “*Magnetron Sputtering*”.

Oggetto di questa tesi è la realizzazione di film sottili in rame mediante Magnetron Sputtering su alcune tipologie di substrati.

Nel capitolo 1 si analizza il meccanismo di Sputtering, per mezzo del quale è possibile depositare atomi del materiale sorgente (target) su un opportuno substrato, sotto forma di film sottile.

Si valutano inoltre i parametri caratteristici dei plasmi utilizzati nelle tecniche industriali di deposizione di film sottili e si analizzano gli aspetti fondamentali della configurazione Magnetron, la quale può essere distinta in “Magnetron bilanciata” e Magnetron sbilanciata”.

Nel capitolo 2 si analizza l’influenza dei principali parametri di sputtering (pressione dell’Argon, temperatura e tensione di polarizzazione del substrato, potenza di alimentazione, parametri geometrici del sistema) sul processo di formazione dei film sottili (dimensione dei grani, morfologia della microstruttura, cristallinità, ecc).

Si presentano inoltre alcune possibili tecniche di pulizia dei substrati, volte a minimizzare il grado di contaminazione superficiale, al fine di ottimizzare il processo di deposizione stesso.

Nel capitolo 3 si descrivono le tecniche che tipicamente vengono utilizzate per la determinazione delle proprietà meccaniche dei film sottili; si analizzano inoltre gli effetti delle variabili di Sputtering sugli stress residui, i quali possono indurre a fenomeni di spaccatura, frattura, delaminazione, perdita di adesione film-substrato, ecc.

Nel capitolo 4 si approfondiscono alcune tra le principali tecniche analitiche di caratterizzazione dei film sottili, volte a determinare le proprietà fondamentali dei film stessi: profilometro, microscopia elettronica a scansione (SEM), diffrazione a raggi X (XRD), microscopio a forza atomica (AFM).

Nel capitolo 5 si descrivono: il sistema Magnetron e le apparecchiature utilizzate, le operazioni preliminari alle deposizioni (preparazione del porta campioni e pulizia substrati) ed infine si riportano i risultati sperimentali ottenuti.

Introduzione

Negli ultimi 20 anni alcuni Paesi, in primis Stati Uniti, Giappone ed Europa, hanno intrapreso una serie di attività di ricerca, volte a favorire lo sviluppo delle tecniche di deposizione di film sottili, a garantire un elevato grado di flessibilità dei processi, agendo su più variabili di deposizione, e a comprendere le proprietà chimico-fisiche dei materiali da depositare, dalle quali dipenderanno le caratteristiche del film sottile ottenuto.

Gli sforzi sperimentali sono supportati da approcci computazionali, i quali consentono di descrivere l'evoluzione della microstruttura dei film sottili, in funzione dei parametri di processo.

Questi problemi complessi richiedono uno studio interdisciplinare che comprende aspetti di fisica, chimica, ingegneria dei materiali e biologia; sono indicati ad esempio come *combinatorial materials science, technology of thin films e surface engineering*.

La microelettronica costituisce un settore in cui i film sottili trovano applicazione; altri campi di applicazione sono:

- rivestimenti metallici di substrati plastici per la schermatura nei confronti delle interferenze elettromagnetiche. Spesso si usa la combinazione di uno strato magnetico per la riflessione delle onde elettromagnetiche alle basse frequenze e di uno strato conduttivo per la riflessione alle alte frequenze (una possibile combinazione schermante ad elevata efficienza di schermatura è ad esempio: substrato/Cu/Al/Ni);
- creazione di strati di materiali pregiati, quali ad esempio titanio ed argento, in grado di conferire migliori proprietà elettriche e meccaniche agli oggetti ricoperti;
- rivestimenti per la protezione dei materiali contro gli effetti termici ed atmosferici;
- rivestimenti anti ossidazione;
- nell'ambito del fotovoltaico;
- realizzazione di dispositivi ottici, optoelettronici e magnetici;
- realizzazione delle armature di condensatori;
- settore automobilistico (rivestimenti di cerchi, maniglie, ecc);
- deposizione di metalli preziosi a fini estetici (oro, argento);
- decorazione su vetri.

In questa attività di tesi si sono effettuate deposizioni di film sottili in rame mediante Magnetron Sputtering su alcune tipologie di substrati.

Capitolo 1

Introduzione alla tecnica Magnetron Sputtering

1.1 Premessa

Molte applicazioni industriali attuali adottano il “*plasma processing*”, termine con cui si indica un’ampia classe di tecnologie che ricorrono all’impiego di plasmi a basso grado di ionizzazione; si hanno applicazioni nel settore energetico, della microelettronica, della catalisi, della sensoristica, dei ricoprimenti di utensili da taglio ecc.

In Fig. 1.1 viene riportata una classificazione dei numerosi tipi di plasma esistenti in natura o utilizzati in applicazioni tecnologiche. Quelli utilizzati nell’ambito del plasma processing possono essere all’incirca collocati nella zona centrale della figura.

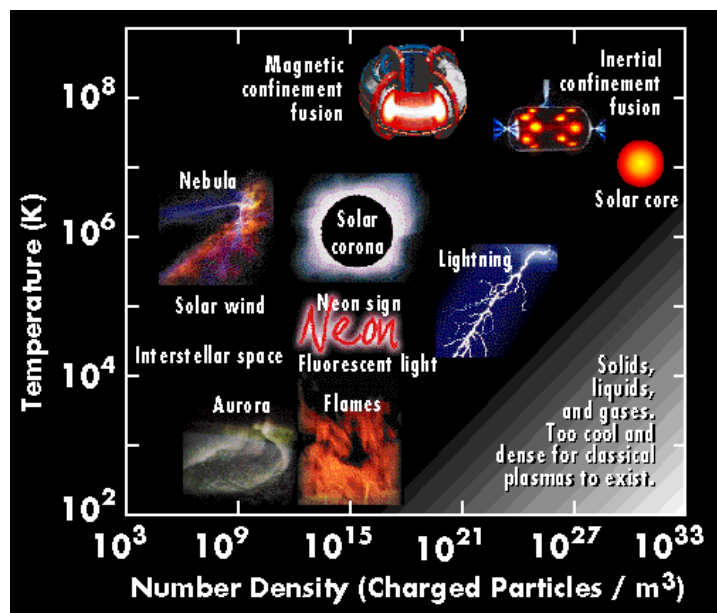


Fig. 1.1 - Caratteristica temperatura - densità elettronica, per i principali tipi di plasma

Dalla *teoria cinetica dei gas* è noto che un gas è caratterizzato da interazioni intermolecolari di debole entità tra particelle; esse si muoveranno secondo un *moto di tipo “Browniano”* (Fig. 1.2-a).

All’interno di un plasma, invece, le particelle cariche si influenzano reciprocamente anche a lunga distanza, conferendo al sistema un “*comportamento collettivo*” (Fig. 1.2-b).

Da un punto di vista macroscopico, il plasma può essere considerato come un sistema elettricamente neutro, costituito da particelle cariche (elettroni e ioni) e particelle neutre che interagiscono fortemente tra loro.

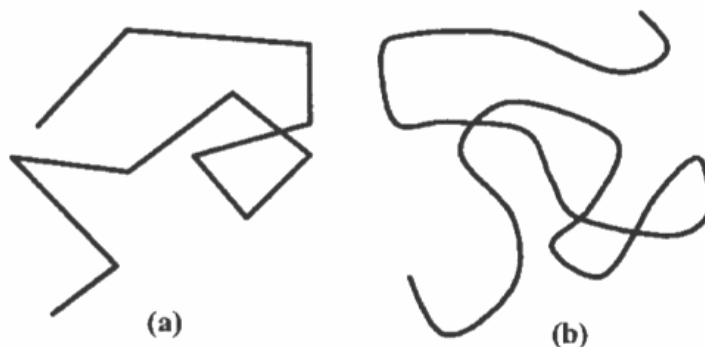


Fig. 1.2 - Traiettoria delle particelle all’interno di un gas (moto Browniano) (a) e di un plasma (comportamento collettivo) (b)

All'interno di un plasma si generano concentrazioni locali di carica che solitamente sono confinate a porzioni di spazio estremamente piccole, caratterizzate da un parametro dimensionale noto come *lunghezza di Debye*.

Al di fuori di queste porzioni di volume, la densità di carica ionica sarà approssimativamente uguale a quella elettronica, tanto da poter comunque considerare il plasma come un sistema macroscopicamente neutro.

1.2 Definizione di plasma

Il plasma è definito come il “*quarto stato della materia*” e gode delle seguenti proprietà:

1. L'energia potenziale media presente tra una generica particella campione e le altre particelle del sistema è molto inferiore rispetto all'energia cinetica media che caratterizza la particella campione
2. Il gas ionizzato è contenuto in un volume, la cui dimensione caratteristica L soddisfa la condizione:

$$L \gg \lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 K T}{n e^2}} \quad (1.1)$$

dove:

λ_D = lunghezza di Debye

K = costante di Boltzmann

T = temperatura del plasma

n = densità del plasma

e = carica dell'elettrone ($1.6 \cdot 10^{-19} C$)

La lunghezza di Debye rappresenta quella grandezza caratteristica al di sotto della quale il plasma non può più essere considerato neutro, ossia al di sotto della quale non è più possibile studiarlo da un punto di vista macroscopico.

Temporanee perdite di neutralità del plasma a livello macroscopico sono destinate ad esaurirsi entro tempi caratteristici dell'ordine del *tempo di rilassamento*, definito come:

$$\tau_d = \frac{\epsilon_0}{\sigma} \quad (1.2)$$

dove σ è la conducibilità del plasma, valore tipicamente elevato; si consideri a titolo di esempio che un plasma termonucleare ha una conducibilità circa 100 volte più elevata di quella del rame.

1.3 Parametri caratteristici del plasma

1.3.1 Densità e distribuzione di energia:

Tra i parametri di interesse di un plasma si hanno la densità ionica n_i , elettronica n_e e quella dei neutri n_N ; si parlerà quindi di *popolazione ionica*, *elettronica* e di *atomi neutri*.

Dalla teoria cinetica dei gas è noto che ogni popolazione può essere caratterizzata da una *funzione di distribuzione* del tipo:

$$f_{pop} = f(x, y, z, t, v_x, v_y, v_z) \quad (1.3)$$

da cui si denota una dipendenza dalle coordinate spaziali, dalle componenti della velocità e dal tempo.

La funzione di distribuzione di una certa popolazione, per un gas nelle condizioni di equilibrio termico, è detta Maxwelliana ed assume la forma:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{n}{\sqrt{\left(\frac{2\pi KT}{m}\right)^3}} \cdot e^{-\frac{m}{2KT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \quad (1.4)$$

dove m rappresenta la massa della popolazione considerata.

Le corrispondenti distribuzioni di energia si indicano con $f_i(W)$, $f_e(W)$, $f_N(W)$.

Nella tecnica del Magnetron Sputtering si ha un plasma dove la distribuzione di elettroni si può considerare costituita da due termini: una popolazione di elettroni lenti aventi una minore energia ed una popolazione di elettroni veloci caratterizzati da energie più elevate.

In un plasma quasi neutro la *densità ionica* è praticamente uguale alla *densità elettronica*, pertanto possiamo scrivere con buona approssimazione che:

$$n_i \approx n_e \quad (1.5)$$

1.3.2 Grado di ionizzazione

Il *grado di ionizzazione* rappresenta la densità delle specie cariche all'interno del plasma.

Indicando con n la densità di particelle cariche contenute nel plasma e con n_0 la densità di particelle neutre (non ionizzate), il grado di ionizzazione può essere espresso come:

$$\alpha = \frac{n}{n + n_0} \quad (1.6)$$

Si nota che:

- Se $n = 0 \Rightarrow \alpha = 0 \Rightarrow$ non si hanno atomi ionizzati
- Se $n_0 = 0 \Rightarrow \alpha = 1 \Rightarrow$ non si hanno particelle neutre (gas completamente ionizzato)

Di conseguenza:

$$0 \leq \alpha \leq 1 \quad (1.7)$$

Esprimendo il grado di ionizzazione in percentuale, si parla di percentuale di ionizzazione.

1.3.3 Temperatura ionica ed elettronica

Uno dei parametri da cui dipende lo stato di equilibrio termodinamico di un gas è la sua temperatura.

Un plasma è costituito da una miscela di particelle aventi massa e carica diversa; può pertanto considerarsi costituito da due sistemi distinti: il primo comprende i soli elettroni, il secondo costituito da neutri e ioni (specie pesanti).

Va precisato che il plasma può non essere in condizioni di equilibrio termodinamico ed essere quindi caratterizzato da una temperatura elettronica sensibilmente diversa da quella delle specie pesanti.

La condizione di *equilibrio termico* può essere raggiunta se l'interazione tra i due sistemi è sufficientemente elevata, cosa che generalmente avviene al crescere della pressione o della densità elettronica.

In presenza di un campo elettrico, gli elettroni possono raggiungere energie cinetiche estremamente elevate a causa del basso valore di massa che li caratterizza.

Nelle tecniche di Sputtering utilizzate, la temperatura elettronica T_e (dell'ordine di 10^4K) è significativamente più elevata rispetto alla temperatura delle specie pesanti.

Tuttavia ciò non implica che il plasma sia caldo; a causa della bassa densità elettronica ($\cong 10^{10} \text{ cm}^{-3}$), la quantità di calore trasferita dagli elettroni alle specie neutre e ioniche ed alle pareti della camera è modesta.

Per questo motivo si parla dei cosiddetti "*plasma freddi*".

A titolo indicativo, nella Tabella 1.1 sono riportati i potenziali di ionizzazione di alcuni gas:

Gas di processo	Vi [V]
Argon	15,7
Neon	21,5
Elio	24,5
Idrogeno	13,5
Azoto	14,5
Ossigeno	13,5

Tabella 1.1 - Potenziale di ionizzazione per differenti gas di processo

Considerando un certo gas di processo, l'energia di ionizzazione si ottiene dall'espressione:

$$E_i = e \cdot V_i \quad (1.8)$$

L'energia cinetica posseduta da una particella può essere calcolata come:

$$E_c = \frac{3}{2} KT \quad (1.9)$$

Dove K rappresenta la costante di Boltzmann che vale $1.38 \cdot 10^{-23}$ [J mol⁻¹K⁻¹], mentre T è la temperatura assoluta [K]. Uguagliando le due espressioni è possibile risalire al valore della temperatura delle particelle del plasma.

1.3.4 Resistività di plasma

L'interazione tra ioni ed elettroni presenti all'interno del plasma porta ad urti e a conseguenti fenomeni dissipativi; ciò equivale a dire che il plasma è caratterizzato da un proprio valore di *resistività* esprimibile come:

$$\rho = 5 \cdot 10^{-5} \frac{Z \ln \Lambda}{\sqrt{T_e^3}} [\Omega m] \quad (1.10)$$

Dove $\ln \Lambda$ è detto logaritmo di Coulomb (per i plasmi da laboratorio è costante ed assume valori compresi tra $10 \div 20$), mentre Z è il numero atomico che dipende dal gas di processo utilizzato.

Dai valori bassi di resistività ottenuti, ne deriva che i plasmi possano essere considerati ottimi conduttori elettrici.

E' inoltre possibile osservare che un aumento della temperatura, prodotto ad esempio da un incremento della potenza di alimentazione, porta ad una riduzione della resistività del plasma.

In Tabella 1.2 si riassumono i parametri caratteristici dei plasmi usati in ambito industriale, nelle tecniche di deposizione di film sottili.

Concentrazione delle specie Presenti	n_i, n_e n_N	$n_i \approx n_e = 10^8 \div 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ $n_N = 10^{13} \div 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Distribuzione di energia delle specie	$f_i(W), f_e(W), f_N(W)$	$W_i = 0.03 \div 0.06 \text{ eV}$ $W_e = 2 \div 10 \text{ eV}$ $W_N = 0.02 \div 0.03 \text{ eV}$
Grado di ionizzazione	α	$10^{-8} \div 10^{-3}$
Temperatura ionica, elettronica e delle particelle neutre	T_i, T_e, T_N	$T_i \approx 500 \text{ K}$ $T_e \approx 20000 \text{ K}$ $T_N \approx 300 \text{ K}$

Tabella 1.2 - Parametri caratteristici del plasma. I pedici “i”, “e”, “N” indicano rispettivamente le specie ioniche, elettroniche e neutre

1.4 Modello di Townsend per la generazione di un plasma

Un plasma viene generato fornendo ad un gas una energia sufficiente da indurire la dissociazione in ioni ed elettroni. Ciò è possibile per mezzo di una scarica che si manifesta tra due elettrodi, ricorrendo a tensioni continue o alternate (tipicamente nel campo delle radiofrequenze o delle microonde).

Il fenomeno della scarica può essere spiegato facendo riferimento al *modello di Townsend*.

Si parta col considerare due elettrodi piani e paralleli tra i quali sia presente il gas di processo e ai quali venga applicata dall'esterno una certa tensione, che provocherà la circolazione di una corrente.

Il numero di cariche prodotte e quindi l'intensità della corrente aumenteranno proporzionalmente con la tensione, fino ad arrivare ad un valore di saturazione; ciò è dovuto al fatto che una progressiva intensificazione del campo elettrico tra gli elettrodi fornirà agli elettroni energie via via più elevate, sufficienti a ionizzare per urto atomi e molecole neutri del gas.

Il processo comincia quando un elettrone, rappresentativo della corrente iniziale i_0 , viene accelerato verso l'anodo dal campo elettrico applicato (E).

Tale elettrone darà luogo ad un evento di collisione con un atomo di gas neutro (A), producendo uno ione positivo (A^+) e rilasciando una coppia di elettroni; tale processo di *ionizzazione per urto* è del tipo:



Gli elettroni prodotti vengono a loro volta accelerati dal campo elettrico, collidendo con altri atomi di gas e liberando ulteriori ioni ed elettroni; ne deriva un processo di *ionizzazione a cascata*.

Gli ioni A^+ vengono invece accelerati verso il catodo, rilasciando per collisione i cosiddetti *elettroni secondari* che partecipano attivamente ai processi di ionizzazione.

Oltre agli urti ionizzanti descritti che coinvolgono atomi di gas ed elettroni, possono verificarsi altre tipologie di urti promotori del processo di ionizzazione:

- Urti atomo-fotone; i fotoni vengono emessi per equilibrare i bilanci energetici in virtù del principio di conservazione dell'energia
- Termoionizzazione: per agitazione termica una particella può acquisire energia sufficiente a indurre fenomeni di ionizzazione
- Urti atomo-atomo

Ai fenomeni di ionizzazione si contrappongono quelli di deionizzazione, detti anche *fenomeni di ricombinazione*, che consistono nella perdita di particelle cariche dal plasma e sono del tipo:



La corrente complessivamente prodotta può essere valutata ricorrendo all'equazione di Townsend:

$$i = i_0 \frac{e^{\alpha d}}{[1 - \gamma_e (e^{\alpha d} - 1)]} \quad (1.13)$$

Dove d costituisce la distanza tra gli elettrodi.

E' evidente che la corrente di scarica i cresce in modo significativo a partire dal valore iniziale, sia per effetto dei fenomeni di ionizzazione per urto che interessano gli atomi di gas, che per la generazione di elettroni secondari.

Questi due processi sono rispettivamente descritti dal *coefficiente di ionizzazione* α e dal *coefficiente di emissione di elettroni secondari* γ_e ; nella letteratura sono anche detti "primo" e "secondo" coefficiente di Townsend.

- α rappresenta la probabilità di ionizzazione, per unità di lunghezza, dovuta a fenomeni di collisione tra elettroni e atomi di gas neutri
- γ_e rappresenta il numero di elettroni secondari emessi dal catodo, per ione incidente

Il coefficiente di ionizzazione può essere calcolato dall'espressione:

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{V_i}{qE\lambda}} \quad (1.14)$$

dove V_i è il potenziale di ionizzazione, q è la carica dell'elettrone, E è il campo elettrico applicato e λ rappresenta il cammino libero medio, ovvero la distanza percorsa mediamente da una particella tra due urti successivi.

Il numero delle cariche liberate è dato dall'equazione:

$$n = n_0 \cdot e^{\alpha d} \quad (1.15)$$

dove n_0 rappresenta la concentrazione iniziale di cariche e d la distanza tra gli elettrodi.

E' possibile esprimere il criterio della scarica di Townsend tramite l'espressione:

$$\gamma_e \cdot e^{\alpha d} = 1 \quad (1.16)$$

Che descrive l'instaurarsi di un effetto di retroazione, quando un elettrone primario porta alla produzione di un elettrone secondario, consentendo al processo di autosostenersi senza l'ausilio di sorgenti di ionizzazione esterne; ciò porterà alla formazione di un plasma.

L'innesco della scarica è ottenuto applicando agli elettrodi una tensione superiore ad un valore di soglia, dipendente dalla pressione del gas di processo p e dalla distanza tra gli elettrodi d :

$$V_{innesco} = \frac{B \cdot pd}{\log(A \cdot pd) - \log\left[\log\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right]} \quad (1.17)$$

dove A e B sono dei coefficienti che dipendono dal gas di processo utilizzato.

L'equazione (1.17) costituisce la *legge di Paschen* e consente di tracciare le curve di Fig. 1.3:

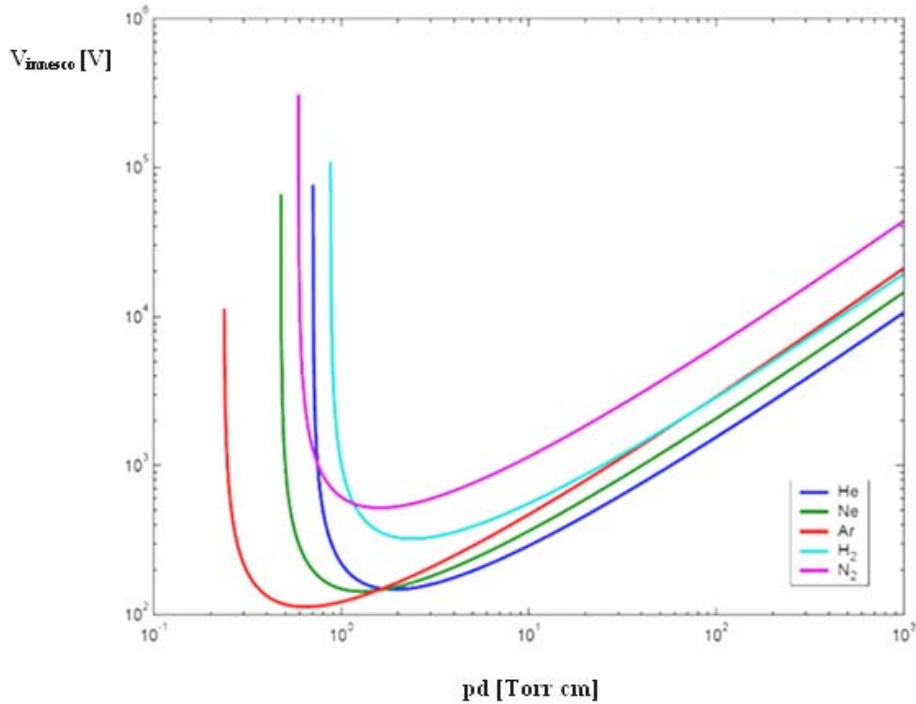


Fig. 1.3 - Andamento della tensione di innesco, in funzione del prodotto pd, per diversi gas di processo

Si può quindi osservare che:

- Per bassi valori del prodotto pd si hanno pochi fenomeni di collisione, quindi il rendimento di produzione di elettroni sarà troppo basso per sostenere autonomamente il processo di ionizzazione
- Per elevati valori del prodotto pd le collisioni sono molto frequenti, tanto da non consentire ai singoli elettroni di acquisire un'energia sufficiente a ionizzare gli atomi di gas. Ne consegue che il processo di scarica tende a smorzarsi e ad estinguersi
- Per lavorare in queste zone estreme sono quindi necessari elevati valori di tensione in modo tale da consentire alla scarica di autosostenersi; nella zona intermedia è invece sufficiente una tensione più bassa, dell'ordine delle centinaia-migliaia di volt

1.5 Moto di una particella carica in presenza di un campo magnetico uniforme

Se una particella carica è in moto in un campo magnetico, tale moto subisce un'alterazione; la particella non subirà tuttavia alcuna variazione di energia cinetica.

Si consideri una particella di carica e , avente massa m , che si muove in una regione di spazio in cui sia presente un campo di induzione magnetica uniforme e costante nel tempo.

L'equazione del moto può essere scritta come:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = e \cdot (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (1.18)$$

La velocità della particella può essere scomposta nelle componenti $v_{//}$ e v_{\perp} , che costituiscono rispettivamente la componente parallela e ortogonale al campo di induzione magnetica:

$$\vec{v} = \vec{v}_{//} + \vec{v}_{\perp} \quad (1.19)$$

Per scomposizione vettoriale, le equazioni del moto possono essere scritte come:

$$\left\{ \begin{array}{l} m \frac{d\vec{v}_{\parallel}}{dt} = 0 \\ m \frac{d\vec{v}_{\perp}}{dt} = e \cdot (\vec{v}_{\perp} \times \vec{B}) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (1.20-a) \\ (1.20-b) \end{array}$$

Possiamo quindi osservare che:

- Nella direzione parallela a \vec{B} il moto non subisce alcuna modifica ($\vec{v}_{\parallel} = \text{costante}$); pertanto la particella si muove di *moto rettilineo uniforme*
- Nella direzione ortogonale a \vec{B} , il moto è descritto dall'espressione:

$$\frac{d\vec{v}_{\perp}}{dt} = \frac{e}{m} \cdot (\vec{v}_{\perp} \times \vec{B}) \quad (1.21)$$

Che costituisce l'equazione caratteristica di un *moto circolare uniforme*.

La particella si muoverà di moto circolare uniforme su un piano ortogonale a \mathbf{B} , con un raggio di curvatura pari al *raggio di Larmor*, definito come:

$$R = \frac{mv_{\perp}}{eB} \quad (1.22)$$

La *pulsazione di ciclotrone* corrispondente è definita come:

$$\omega_C = \frac{v_{\perp}}{R} = \frac{eB}{m} \quad (1.23)$$

Essa è direttamente proporzionale al modulo del campo di induzione magnetica e inversamente proporzionale alla massa della particella.

Considerando la sovrapposizione dei due contributi nelle direzioni parallela ed ortogonale al campo di induzione magnetica, ne deriva che la particella carica si muoverà di *moto elicoidale*, con asse dell'elica parallelo ad una linea di forza di campo magnetico e con *passo costante*.

Qualora la particella fosse dotata della sola componente v_{\parallel} , con $v_{\perp} = 0$, non si avrebbe alcun moto circolare su piani ortogonali a \mathbf{B} ; in questo caso il campo di induzione magnetica applicato non sarebbe in grado di interferire sul moto della particella carica.

Dalle espressioni precedenti possiamo osservare che un'intensificazione di B porta ai seguenti effetti:

- Restringimento del raggio di curvatura della traiettoria elicoidale
- Aumento della pulsazione ciclotronica

Inoltre, essendo la massa dello ione più elevata rispetto a quella dell'elettrone, la pulsazione ciclotronica ionica sarà minore rispetto a quella elettronica.

1.6 Moto di una particella carica in presenza di un campo magnetico uniforme e di un campo elettrico

Si consideri una particella di carica e , avente massa m , che si muove in una regione di spazio in cui sia presente un campo di induzione magnetica \vec{B} uniforme e costante nel tempo; si ipotizzi inoltre che su di essa agisca una forza \vec{F} applicata dall'esterno.

L'equazione del moto può essere scritta come:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F} + e \cdot (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (1.24)$$

Scomponendo la velocità della particella e la forza ad essa applicata nelle componenti parallela ed ortogonale al campo di induzione magnetica, vale che:

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{v} = \vec{v}_{//} + \vec{v}_{\perp} \\ \vec{F} = \vec{F}_{//} + \vec{F}_{\perp} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (1.25-a) \\ (1.25-b) \end{array}$$

Per scomposizione vettoriale, le equazioni del moto possono essere scritte come:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\vec{v}_{//}}{dt} = \frac{\vec{F}_{//}}{m} \\ \frac{d\vec{v}_{\perp}}{dt} = \frac{\vec{F}_{\perp}}{m} + \frac{e}{m} \cdot (\vec{v}_{\perp} \times \vec{B}) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (1.26-a) \\ (1.26-b) \end{array}$$

Mentre in assenza di forza applicata si aveva che:

$$\frac{d\vec{v}_{//}}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Moto rettilineo uniforme}$$

In presenza di forza applicata costante vale che:

$$\frac{d\vec{v}_{//}}{dt} = \frac{\vec{F}_{//}}{m} \quad \Rightarrow \quad \text{Moto uniformemente accelerato}$$

Dove $\vec{F}_{//} / m$ rappresenta l'accelerazione della particella considerata, nella direzione parallela al campo d'induzione.

Dall'equazione (1.26-b) si può osservare che per $\vec{F}_{\perp} = 0$, la particella si muoverebbe su un piano ortogonale a \vec{B} di moto circolare uniforme, attorno ad un punto.

L'effetto dell'applicazione della componente \vec{F}_{\perp} costante consiste in una *deriva* della particella che avviene a velocità costante, in direzione ortogonale sia a \vec{B} , che alla stessa \vec{F}_{\perp} .

E' interessante osservare come la forza \vec{F}_{\perp} dia luogo ad un moto ortogonale alla direzione della forza stessa.

La *velocità di deriva* può essere calcolata con la seguente espressione:

$$\vec{w}_D = \frac{\vec{F}_\perp \times \vec{B}}{eB^2} \quad (1.27)$$

Si consideri il caso particolare in cui la forza che agisce sulla particella sia di natura elettrica; dalla definizione del campo elettrico si ricava che:

$$\vec{F} = e \cdot \vec{E} \quad (1.28)$$

dove:

e = carica dell'elettrone

\vec{E} = campo elettrico [V/m]

Dall'equazione (1.28) si ricavano le componenti della forza applicata:

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{F}_\parallel = e \cdot \vec{E}_\parallel \\ \vec{F}_\perp = e \cdot \vec{E}_\perp \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (1.29-a) \\ (1.29-b) \end{array}$$

Sostituendo l'equazione (1.29-b) nella (1.27) si può ricavare l'espressione della *deriva elettrica*, ovvero la deriva dovuta ad una forza di natura elettrica:

$$w_E = \frac{(e \cdot \vec{E}_\perp) \times \vec{B}}{eB^2} = \frac{\vec{E}_\perp \times \vec{B}}{B^2} \quad (1.30)$$

Si osservi che la deriva elettrica non dipende dal segno della carica della particella.

Nei successivi paragrafi si introdurranno le principali tecniche di produzione di film sottili.

1.7 Metodi di produzione di film sottili

I film sottili rivestono grande importanza nel settore dell'industria, a causa della progressiva richiesta di miniaturizzazione ed integrazione dei dispositivi elettrici ed elettronici.

Essi costituiscono strutture con spessori che vanno dalla frazione di nanometri a pochi micrometri.

Esistono molti metodi di produzione di film sottili di diversi materiali; ogni metodo porterà a risultati differenti, sia a seconda delle condizioni di processo, che in funzione del metodo di preparazione utilizzato.

Il diagramma rappresentato in Fig. 1.4 mostra quelli che sono i principali metodi di produzione di film sottili.

In questa attività di tesi si approfondirà la tecnica del "*Magnetron Sputtering*", la quale rientra nella categoria delle tecniche di *Sputtering*.

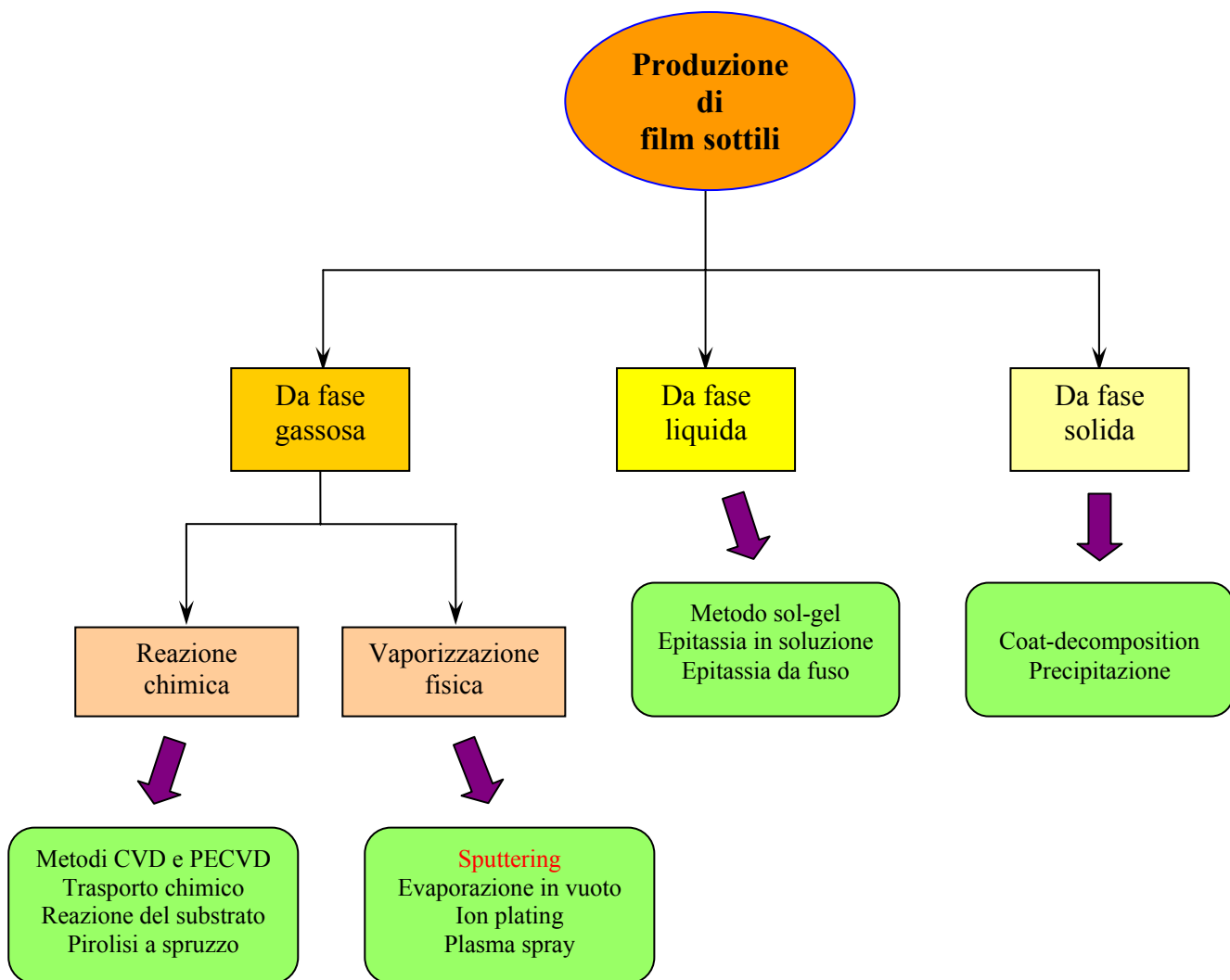


Fig. 1.4 - Classificazione delle tecniche di deposizione di film sottili

1.8 Principi di Sputtering

Lo Sputtering è un processo in cui atomi di un materiale sono emessi dalla superficie di un solido per effetto del bombardamento di particelle energetiche, tipicamente ioni positivi di un gas inerte.

Sarà pertanto necessario innescare e sostenere la scarica, secondo le modalità già descritte, ottenendo un plasma con particelle cariche.

Questi fenomeni dipendono fortemente dall'energia cinetica delle particelle incidenti; quando essa supera l'energia di legame degli atomi del solido, si manifestano fenomeni di cambiamento della struttura reticolare del materiale bersagliato, denominato *target*.

Se la massa dello ione incidente è inferiore rispetto a quella dell'atomo del target, lo ione potrà essere riflesso; se invece la massa dello ione è maggiore di quella dell'atomo del target, entrambi abbandoneranno il punto di collisione dirigendosi verso la parte interna del target.

L'emissione di un atomo del target è il risultato di una cascata di collisioni: una singola collisione non sarebbe in grado di produrre una componente di velocità uscente alla superficie del target ed opposta alla direzione originaria dello ione incidente.

Un parametro importante relativo alla resa di Sputtering è l'angolo di incidenza dello ione rispetto alla normale alla superficie del target.

Gli atomi liberati dal bombardamento ionico sono principalmente *atomi neutri*, i quali non risentiranno del campo elettrico applicato e andranno a depositarsi su un supporto denominato *substrato*.

La particolarità che distingue la tecnica di Sputtering dalle altre tecniche di deposizione, sta nel fatto che il materiale con cui è realizzato il target passa alla fase gassosa attraverso un processo fisico, anziché termico o chimico; per tale motivo si parla di PVD (*Physical Vapour Deposition*).

In Fig. 1.5 è illustrato il meccanismo di Sputtering.

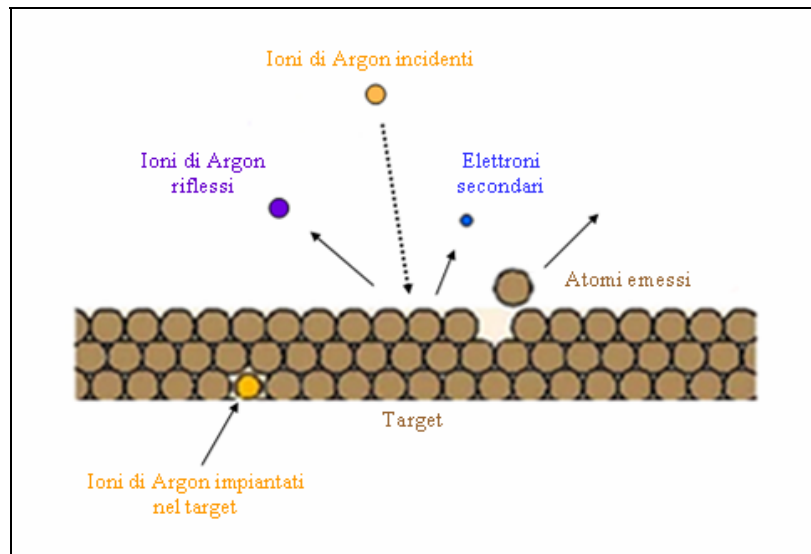


Fig. 1.5 - Meccanismo di Sputtering: gli ioni positivi di Argon che vengono accelerati verso la superficie del target possono provocare emissione di atomi e di elettroni secondari, ma possono anche impiantarsi o essere riflessi

1.8.1 Energia di legame interatomico

I processi di Sputtering sono fortemente influenzati dall'*energia di coesione interatomica* e quindi dal tipo di legame tra gli atomi del reticolo del materiale costituente il target.

E' ovviamente più probabile che vi sia emissione di atomi debolmente legati tra loro, ad opera di ioni incidenti dotati di relativamente elevata energia.

Il legame tra atomi del reticolo può essere di tipo ionico, covalente o metallico.

- *Legame ionico*: si stabilisce a seguito dell'interazione elettrostatica tra ioni positivi e negativi, venutisi a formare a seguito rispettivamente della perdita e dell'acquisto di elettroni. Questo particolare legame si crea tipicamente nei metalli alcalini (elettropositivi) e negli alogeni (elettronegativi)
- *Legame covalente*: si stabilisce quando gli orbitali più esterni di due atomi si sovrappongono, per effetto di un avvicinamento degli atomi stessi; l'energia di legame è tanto più bassa, quanto più gli orbitali tendono a sovrapporsi tra loro. Il legame covalente tende a disporsi lungo la direzione di massima densità di orbitali ed è quindi fortemente direzionale
- *Legame metallico*: può essere visto come un caso limite del legame covalente, dove gli elettroni sono condivisi fra tutti gli ioni del cristallo. Un solido metallico può essere visto come un reticolo di noccioli ionici positivi immerso in una nube di elettroni che sono liberi di muoversi, ai quali è affidato il compito di tenere legati gli atomi

Si può quindi osservare che il legame metallico è più semplice da spezzare rispetto alle altre tipologie di legami che caratterizzano ad esempio materiali ceramici ed isolanti; in presenza di target metallici saranno quindi necessarie energie dello ione incidente significativamente più basse per dar luogo al processo di Sputtering.

1.8.2 Classificazione dei processi di Sputtering

I processi di Sputtering si possono suddividere in quattro principali categorie:

1. *Sputtering DC*
2. *Sputtering AC (RF)*
3. *Sputtering reattivo*
4. *Magnetron Sputtering*

Potranno comunque essere previste varianti o soluzioni ibride tra le varie categorie. In ogni caso, la soluzione del Magnetron Sputtering risulta essere quella più largamente utilizzata nell'ambito della Physical Vapour Deposition (PVD). Queste tecniche verranno approfondite nei paragrafi successivi.

1.8.2.1 Sputtering DC

Questa tecnica, detta anche *Sputtering catodico* o *Sputtering a diodo*, è rappresentata schematicamente in Fig. 1.6-a, dove compare una coppia di elettrodi metallici paralleli.

Il target metallico è ubicato sulla sommità del catodo, il quale è connesso al terminale negativo dell'alimentatore, mentre il substrato è ad esso affacciato per favorire la deposizione del film sottile; l'anodo è collegato elettricamente a terra, unitamente alle pareti della camera di Sputtering.

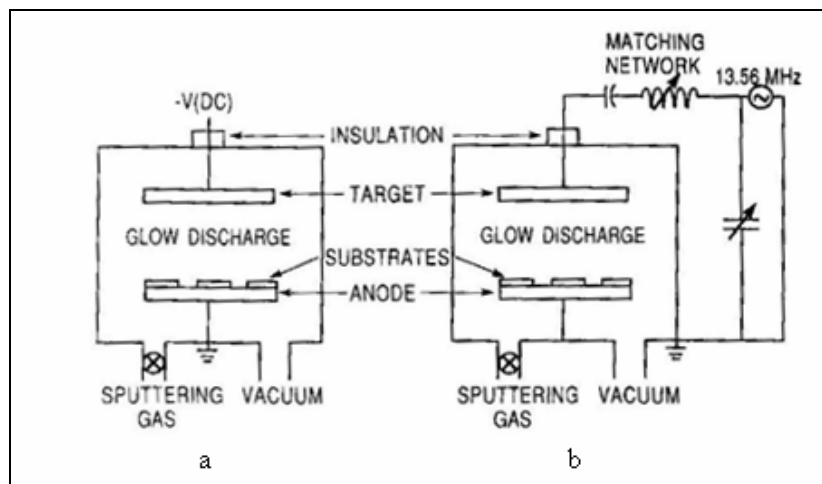


Fig. 1.6 - Rappresentazione schematica delle tecniche di Sputtering DC (a) ed AC (b)

Una volta raggiunti i livelli di vuoto desiderati, viene introdotto il gas di processo (ad esempio Argon) nella camera di Sputtering; tale gas costituisce il mezzo attraverso il quale la scarica viene innescata e sostenuta.

Gli ioni positivi di Argon, ottenuti per ionizzazione, bombardano il catodo e rilasceranno atomi neutri del target, i quali attraverseranno la regione di scarica e si depositeranno sulla superficie del substrato.

Dal target saranno anche rilasciati elettroni secondari, ioni negativi, raggi X e fotoni.

Per la tecnica di Sputtering AC, illustrata in Fig. 1.6-b, il processo è innescato e mantenuto mediante alimentazione AC (in radiofrequenza); si utilizza per target di materiali isolanti.

Il *tasso di deposizione* nei processi di Sputtering è strettamente legato alla pressione di esercizio:

- Alle basse pressioni (<10 mTorr) il cammino libero medio degli elettroni tra due collisioni successive è elevato, l'efficienza di ionizzazione è bassa e la scarica tende ad estinguersi; si hanno pertanto bassi valori del rate di deposizione

- Alle alte pressioni il cammino libero medio degli elettroni è basso, aumentano gli eventi di ionizzazione e cresce il valore della corrente di scarica. Gli atomi rilasciati dal target risentono di frequenti collisioni, portando ad una riduzione del tasso di deposizione

Le condizioni operative ottimali si hanno per pressioni intermedie, nell'intorno dei 100 mTorr (10 Pa); quanto detto è illustrato in Fig. 1.7:

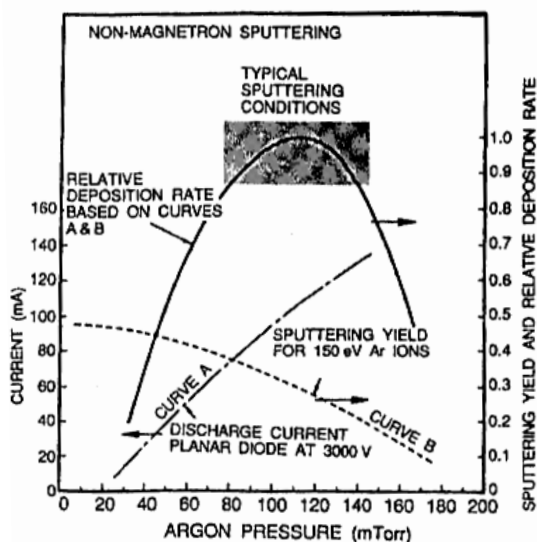


Fig. 1.7 - Influenza della pressione e della corrente di scarica sul rate di deposizione, per tecniche di Sputtering (non Magnetron)

Si può osservare sperimentalmente che fissate la pressione e la tensione di alimentazione, il tasso di deposizione è direttamente proporzionale alla potenza applicata e inversamente proporzionale alla distanza tra gli elettrodi.

Tuttavia i processi di Sputtering DC costituiscono una soluzione non utilizzata in ambito produttivo, a causa dei bassi tassi di deposizione (dell'ordine di qualche centinaio di Å/min per molti metalli).

Le attività di ricerca hanno portato all'affermazione di tecniche a più elevato valore del rendimento di Sputtering; tra le soluzioni proposte si ricorda la tecnica di Sputtering in presenza di polarizzazione del substrato.

Questa variante prevede l'applicazione di una tensione negativa (DC o AC) al substrato, dell'ordine del centinaio di volt, per modificare il flusso e l'energia degli atomi incidenti.

Tipicamente questa variante viene utilizzata in tutti i processi di Sputtering e consente di modificare le proprietà intrinseche del film sottile depositato; alcuni benefici ottenuti sono:

- aumento dell'adesione film-substrato;
- aumento della densità del film;
- riduzione della resistività dei film metallici;
- riduzione degli stress residui.

1.8.2.2 Sputtering AC

Questo metodo consente di utilizzare *target dielettrici*, cosa che non sarebbe possibile ricorrendo alla tecnica di Sputtering DC, poiché la scarica tenderebbe ad estinguersi.

Questo è il motivo per cui lo Sputtering DC viene tipicamente utilizzato per le sole deposizioni di film sottili a partire da target metallici.

Un plasma con alimentazione del sistema ad elevata frequenza favorisce il passaggio di corrente attraverso il target dielettrico, in modo analogo ad un plasma DC nei confronti di un target metallico.

Si ipotizzi di applicare agli elettrodi una tensione AC e, seguendo l'*approccio di Smith*, si studi il comportamento del plasma in funzione della frequenza di esercizio.

Alle basse frequenze (≈ 50 Hz) gli ioni sono dotati di una mobilità sufficiente a stabilire una scarica completa tra gli elettrodi ogni mezzo periodo.

Alle alte frequenze (≈ 1 MHz) si manifestano i seguenti fenomeni:

- Gli elettroni che si trovano nella regione di scarica acquisiscono una elevata energia, dando luogo ad una molteplicità di fenomeni di ionizzazione per urto. Per questo motivo non sarà necessario fare affidamento sugli elettroni secondari emessi dal catodo per sostenere la scarica.
- Alle radiofrequenze viene meno la necessità di avere elettrodi conduttori; ciò consente di effettuare deposizioni indipendentemente dalla resistività del target.
- Per frequenze inferiori a 1 MHz, il bombardamento ionico produce uno stress residuo di compressione sulla superficie del film con possibili deformazioni.
- Per frequenze superiori a 1 MHz, il bombardamento ionico risulta essere praticamente assente, riducendo il contributo di stress residuo sul film.

La tecnica di Sputtering AC è rappresentata schematicamente in Fig. 1.6–b. Manifestando la scarica di plasma un comportamento ohmico-capacitivo, sarà necessaria un'impedenza di accoppiamento costituita da una combinazione di capacità e induttanze variabili, al fine di massimizzare il trasferimento di potenza.

Le frequenze di alimentazione che vengono utilizzate sono comprese tra $5 \div 30$ MHz (valore tipico 13.56 MHz).

La tensione applicata è dell'ordine del migliaio di volt, la densità di corrente di 1 mA/cm^2 e la pressione di scarica è tipicamente compresa tra $0.5 \div 10$ mTorr.

1.8.2.3 Sputtering reattivo

La tecnica di Sputtering reattivo consente la deposizione di materiali composti, a partire da target metallici e in presenza di un gas reattivo miscelato con il gas inerte di processo (Argon). Sono riportati di seguito alcuni esempi di *composti* ottenuti e *gas reattivi* utilizzati:

- Ossidi (Ossigeno) $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3; \text{In}_2\text{O}_3; \text{SnO}_2; \text{SiO}_2; \text{Ta}_2\text{O}_5$
- Nitruri (Azoto, Ammoniaca) $\rightarrow \text{TaN}; \text{TiN}; \text{AlN}; \text{Si}_3\text{N}_4$
- Carburi (Metano, Acetilene, Propano) $\rightarrow \text{TiC}; \text{WC}; \text{SiC}$
- Solfuri (H_2S) $\rightarrow \text{CdS}; \text{CuS}; \text{ZnS}$
- Ossicarburi e Ossinitruri di Ti, Ta, Al, Si

1.8.2.4 Magnetron Sputtering

Lo Sputtering a diodo non è molto efficiente, poiché gli elettroni effettuano un numero limitato di fenomeni di ionizzazione per urto prima di essere assorbiti dall'anodo.

La tecnica del Magnetron Sputtering costituisce la variante al processo di Sputtering DC più largamente utilizzata e prevede la possibilità di allungare, per mezzo di un campo magnetico, il tragitto percorso dall'elettrone prima che esso collida con l'anodo o con le pareti della camera.

Si tratterà pertanto di creare un'opportuna *configurazione di campo magnetico* che agisca in prossimità del catodo, in modo tale da aumentare l'efficienza di ionizzazione degli elettroni.

Se il campo magnetico è applicato parallelamente alla superficie del target, gli elettroni subiscono una deflessione ad opera della forza di Lorenz e sono costretti a descrivere traiettorie a spirale attorno alle linee di campo.

Gli elettroni rimarranno perciò intrappolati all'interno di una zona prossima alla superficie del target per effetto della cosiddetta *trappola magnetica*:

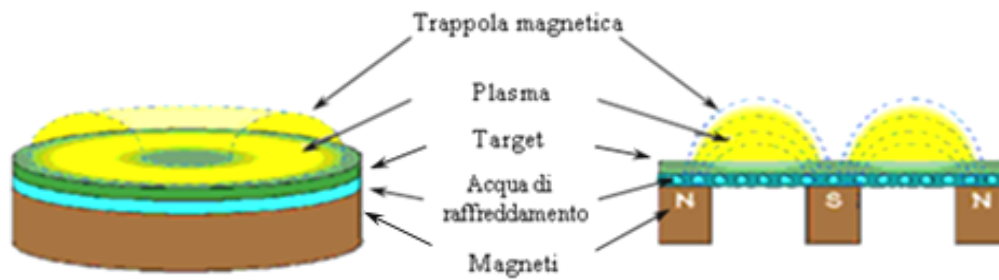


Fig. 1.8 - Rappresentazione del sistema Magnetron Sputtering

Prima di approfondire gli aspetti legati al confinamento elettronico si fa riferimento alla *creazione del vuoto* all'interno della camera di Sputtering.

1.9 Creazione del vuoto

Per preservare un elevato grado di pulizia ed evitare contaminazione da parte dei gas contenuti nell'aria, quali ad esempio azoto ed ossigeno, è necessario garantire un vuoto molto spinto all'interno della camera di Sputtering.

I valori di pressione a cui si riesce ad arrivare sono dell'ordine di 10^{-7} mbar; ciò costituisce il risultato dell'utilizzo combinato di una coppia di *pompe da vuoto*, quali ad esempio:

- *Pompa volumetrica rotativa* ad uno o due stadi; consente di raggiungere pressioni dell'ordine di 10^{-3} mbar se a singolo stadio e dell'ordine di 10^{-5} mbar se a due stadi
- *Pompa turbomolecolare*; consente di raggiungere i vuoti spinti desiderati dell'ordine di 10^{-7} mbar

La *velocità di pompaggio*, detta anche velocità di elaborazione, rappresenta la velocità di rimozione di molecole di gas dal sistema; essa è definita come il volume di gas estratto nell'unità di tempo, in presenza di una certa pressione ad ingresso pompa.

La pompa rotativa è in grado di elaborare un maggior numero di molecole, poiché opera a partire dalle condizioni di pressione ambiente; viceversa la pompa turbomolecolare estrae dalla camera una quantità esigua di molecole, le quali, alle basse pressioni, sono estremamente rarefatte.

1.10 Gas di processo

Una volta raggiunto il livello di vuoto desiderato, viene iniettato nella camera di Sputtering il *gas di processo*. Al riguardo si osservano le seguenti esigenze:

- garantire le condizioni di sicurezza per il personale addetto alle prove, con conseguente esclusione di gas tossici, pericolosi o potenzialmente esplosivi;
- assicurare un elevato grado di erosione del target per mezzo di un gas ad elevato peso atomico;
- utilizzare un gas chimicamente neutro, preferibilmente un gas nobile, onde evitare di compromettere la crescita del film sottile.

Queste necessità sono ben soddisfatte dall'Argon, gas nobile incolore ed inodore, le cui principali caratteristiche vengono presentate in Tabella 1.3:

PROPRIETA' CHIMICHE DELL'ARGON

Simbolo	Ar
Numero atomico	18
Massa atomica	39,948 g/mol
Densità (a 0 °C)	$1,78 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
Punto di fusione	-189 °C
Punto di ebollizione	-185,7 °C

Tabella 1.3 - Proprietà chimiche dell'Argon

Nel caso in cui si volessero depositare film non metallici, quali ad esempio ossidi o nitruri, la velocità di accrescimento aumenterebbe qualora nella camera venisse iniettato rispettivamente O_2 per gli ossidi ed N_2 per i nitruri.

1.11 Configurazione magnetica a specchio

La particolarità della tecnica di Magnetron Sputtering consiste nella capacità produrre una *configurazione a specchio* (*Mirror*), grazie alla quale aumenterà la probabilità di ionizzazione per urto da parte degli elettroni, per effetto del loro confinamento.

La configurazione magnetica prodotta dai magneti permanenti è tale per cui si ha sulla sommità del target una distribuzione delle linee di campo magnetico secondo quanto proposto in Fig. 1.9:

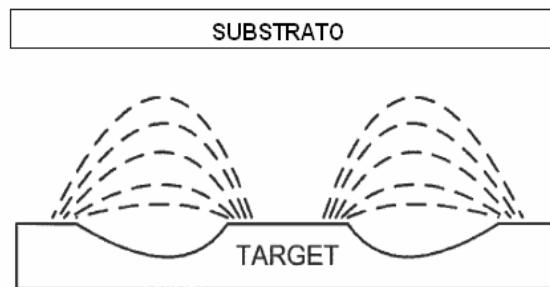


Fig. 1.9 - Distribuzione delle linee di campo magnetico in prossimità del target

Si consideri il centro guida di un elettrone e si ipotizzi che esso si stia muovendo seguendo una linea di campo magnetico, descrivendo la traiettoria $P_N P P_S$, a partire dal punto P_N (Fig. 1.10):

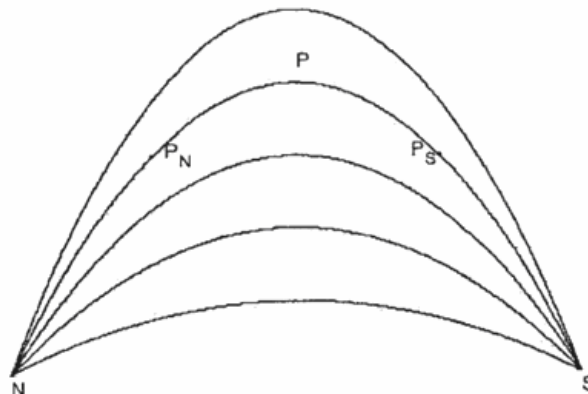


Fig. 1.10 - Traiettoria del centro guida di un elettrone che segue una linea di campo magnetico

L'elettrone potrà rimanere confinato all'interno della configurazione magnetica se il proprio centro guida sarà in grado di descrivere periodicamente l'arco $P_N P_S$, arrestandosi in P_S , ripercorrendo al contrario l'arco descritto nel percorso di andata, per poi ricominciare il ciclo.

Poiché il campo magnetico non compie lavoro sulla particella, l'energia cinetica posseduta dovrà rimanere costante, cosicché:

$$v_{\perp}^2(P_N) + v_{\parallel}^2(P_N) = v_{\perp}^2(P_S) + v_{\parallel}^2(P_S) = v^2 \quad (1.31)$$

Si esprime il *momento magnetico di una particella*, o di una corrente elettrica che percorre una spira, come:

$$\mu_m = I \cdot S \quad (1.32)$$

dove I è la corrente che percorre la spira ed S è la sezione della spira.

Il vettore momento magnetico ha modulo pari al valore ottenuto dall'equazione (1.32), direzione ortogonale alla spira e verso legato a quello della corrente circolante (si veda Fig. 1.11).

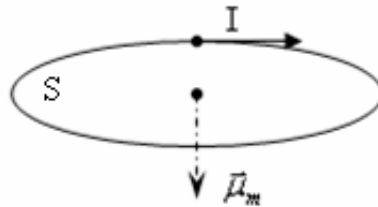


Fig. 1.11 - Momento magnetico di una particella

Indicando con R il raggio della spira, la sezione S può essere calcolata come:

$$S = \pi R^2 \quad (1.33)$$

La corrente rappresenta il numero di cariche transistanti nell'unità di tempo, perciò può essere calcolata come:

$$I = e \cdot f \quad (1.34)$$

In cui la frequenza vale:

$$f = \frac{\omega_c}{2\pi} \quad (1.35)$$

Sostituendo la (1.35) nella (1.34) si ottiene che:

$$I = e \cdot \left(\frac{\omega_c}{2\pi} \right) \quad (1.36)$$

Sostituendo la (1.36) nella (1.32) e utilizzando le equazioni (1.22) e (1.23), si ottiene l'espressione del momento magnetico della particella (o della spira), in funzione del campo d'induzione, della massa della particella e della componente di velocità v_{\perp} :

$$\mu_m = \frac{m \cdot v_{\perp}^2}{2B} \quad (1.37)$$

Se il campo \vec{B} è lentamente variabile nello spazio e nel tempo, si può dimostrare che il momento magnetico della particella è pressoché costante.

$$\mu_m \cong \cos t \quad (1.38)$$

Con riferimento alla Fig. 1.10, ipotizzando che un elettrone si stia dirigendo verso la polarità Nord dei magneti, esso risente di un campo di induzione magnetica gradatamente più intenso.

Affinchè il momento magnetico della particella possa mantenersi costante, l'aumento di B dovrà essere accompagnato da un aumento di v_{\perp}^2 e quindi da un aumento della componente v_{\perp} .

Dato che l'energia cinetica della particella dovrà rimanere costante, ad un aumento della v_{\perp} dovrà corrispondere una diminuzione della componente v_{\parallel} , in modo tale che:

$$\frac{1}{2}mv_{\parallel}^2 + \frac{1}{2}mv_{\perp}^2 = \frac{1}{2}mv^2 = \text{cost} \quad (1.39)$$

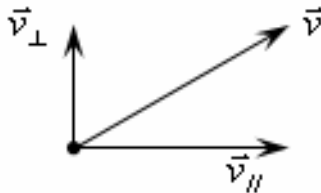


Fig. 1.12 - Componenti di velocità della particella

Se la particella rallentasse a sufficienza, si arriverebbe ad una situazione per la quale $v_{\parallel} = 0$; ciò avviene quando B è tale per cui :

$$v^2 = v_{\perp}^2 \quad (1.40)$$

1.12 Efficienza di Sputtering

A parità di tensione applicata agli elettrodi, la corrente transitante nel sistema Magnetron è più elevata di 1-2 ordini di grandezza rispetto a quella che caratterizza il sistema tradizionale di Sputtering a diodo; si hanno perciò un più elevato tasso di deposizione e una minore tensione necessaria a stabilire la scarica.

E' possibile effettuare deposizioni a pressioni inferiori rispetto al sistema di Sputtering a diodo.

La velocità di erosione del target è determinata principalmente dall'*efficienza di Sputtering*, definita dal seguente rapporto:

$$Y = \frac{\text{Numero atomi emessi dal target}}{\text{Particella incidente}} \quad (1.41)$$

Il suo valore dipenderà dai seguenti parametri:

- ✓ Energia degli ioni incidenti
- ✓ Angolo di incidenza degli ioni bombardanti
- ✓ Massa degli ioni incidenti
- ✓ Corrente ionica per unità di superficie
- ✓ Natura della matrice del materiale del target

I processi di Sputtering di uso più comune sono caratterizzati da un numero di atomi emessi per particella incidente, compreso nell'intervallo tra $10^{-1} \div 10$.

In Tabella 1.4 compaiono alcuni valori di efficienza di Sputtering, al variare del materiale costituente il target e per diversi gas di processo.

Gas di processo	He	Ne	Kr	Xe	Ar	Ar
Energia (KeV)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
Ag	0.20	1.77	3.27	3.32	3.12	3.8
Al	0.16	0.73	0.96	0.82	1.05	1.0
Au	0.07	1.08	3.06	3.01	2.40	3.6
C	0.07		0.13	0.17	0.12	
Co	0.13	0.90	1.08	1.08	1.22	
Cu	0.24	1.80	2.35	2.05	2.35	2.85
Fe	0.15	0.88	1.07	1.0	1.10	1.3
Ge	0.08	0.68	1.12	1.04	1.1	
Mo	0.03	0.48	0.87	0.87	0.80	1.13
Ni	0.16	1.10	1.30	1.22	1.45	2.2
Pt	0.03	0.63	1.82	1.93	1.40	
Si	0.13	0.48	0.50	0.42	0.50	0.6
Ta	0.01	0.28	0.87	0.88	0.57	
Ti	0.07	0.43	0.48	0.43	0.51	
W	0.01	0.28	0.91	1.01	0.57	
GaAs		0.10			0.83	1.52
InP					1.00	1.4
GaP					0.87	
SiC		0.13			0.40	
InSb					0.50	

Tabella 1.4 - Efficienza di Sputtering per metalli e semiconduttori, al variare del gas di processo

1.13 Sistemi Magnetron

Diverse configurazioni Magnetron sono state studiate ed utilizzate. La configurazione a Magnetron planare è la soluzione più diffusa e sarà di seguito approfondita.

La configurazione Magnetron planare con superfici di target e anodo parallele costituisce la soluzione più diffusa.

Questa geometria prevede un'opportuna disposizione di magneti permanenti alla base del target, tipicamente realizzati in NdFeB, i quali ad esempio individuano una corona circolare o ellittica, all'interno della quale vengono disposti uno o più magneti, detti magneti centrali.

In Fig. 1.13-a e in Fig. 1.13-b sono rappresentate rispettivamente la vista frontale in sezione e la vista dall'alto di una configurazione Magnetron Sputtering planare.

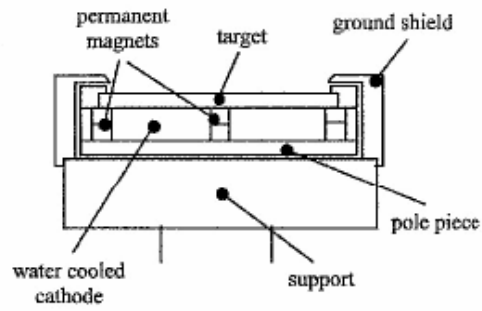


Fig. 1.13-a - Vista frontale in sezione di un sistema Magnetron Sputtering planare

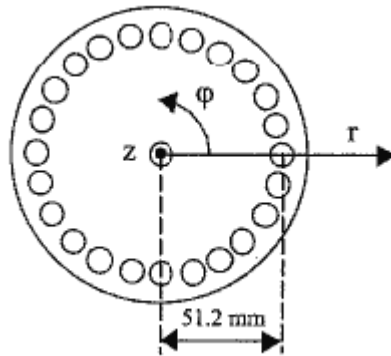


Fig. 1.13-b - Vista dall'alto di un sistema Magnetron Sputtering planare

Quando le linee di B del magnete centrale (o dei magneti centrali) si richiudono sui magneti esterni, si ha una configurazione detta “*Magnetron bilanciata*” (un esempio è riportato in Fig. 1.14); altrimenti si parla di configurazioni “*Magnetron sbilanciate*”.

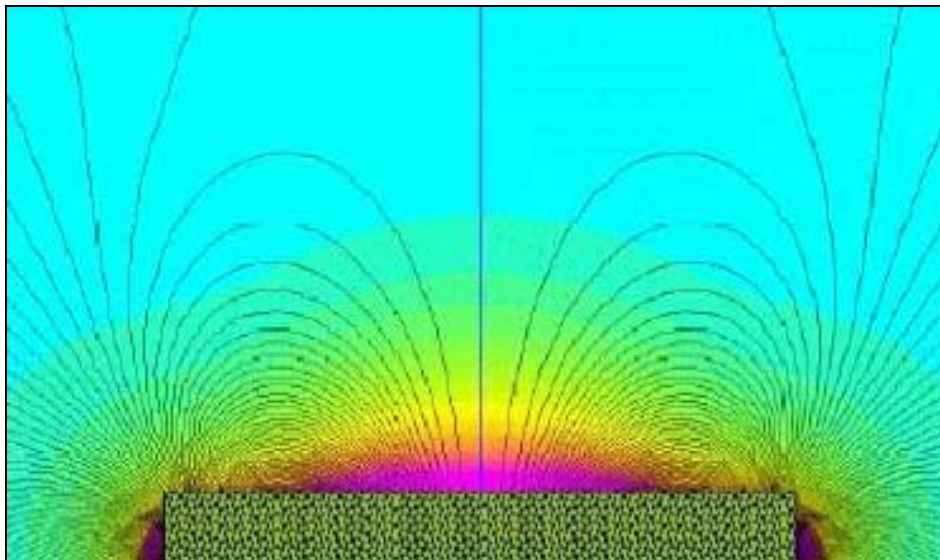


Fig. 1.14 - Distribuzione delle linee di campo di induzione per un sistema Magnetron bilanciato

1.14 Ottimizzazioni della tecnica di Magnetron Sputtering

Si è indicato precedentemente che la tecnica “Magnetron Sputtering” è quella di Sputtering più utilizzata, visti i benefici prodotti dal confinamento elettronico.

Tuttavia un confinamento eccessivo del plasma in corrispondenza della superficie catodica può essere controproducente qualora la concentrazione di plasma nella zona anodica sia particolarmente bassa.

Tale problema può essere risolto per mezzo di un potenziamento localizzato del campo magnetico alle estremità del target, agendo sui magneti costituenti la corona circolare e facendo in modo che un maggior numero di elettroni secondari possa sfuggire dalla trappola magnetica.

Questa particolare configurazione è detta *Magnetron Sputtering planare sbilanciata di tipo II* ed è illustrata in Fig. 1.15:

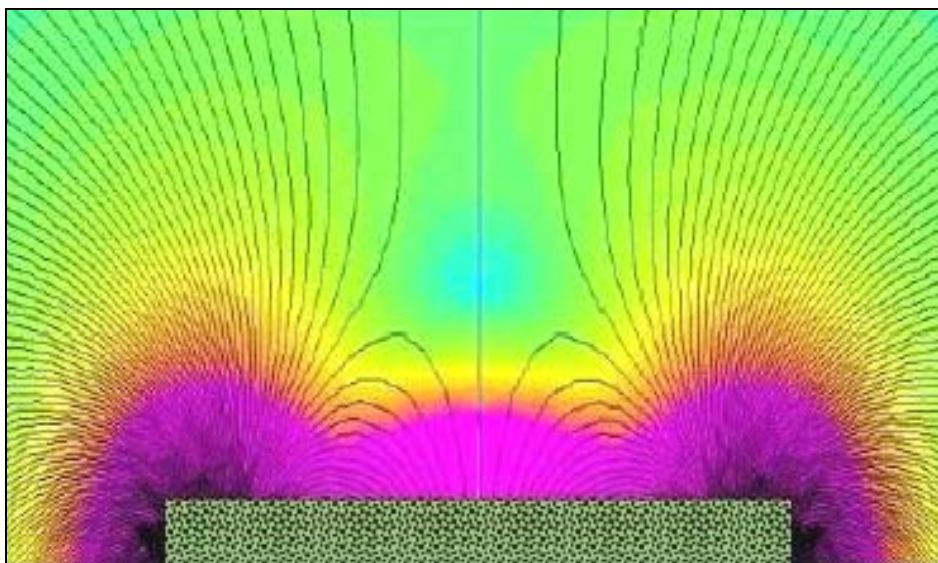


Fig. 1.15 - Distribuzione delle linee di campo di induzione per un sistema Magnetron sbilanciato di tipo II

In sostanza, questa tecnica di potenziamento è caratterizzata da una densità di corrente al substrato dell'ordine dei 10 mA/cm^2 , un ordine di grandezza più elevato rispetto ai valori relativi alla configurazione Magnetron bilanciata; inoltre i valori della densità di plasma al substrato cresceranno da $10^6 \div 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (configurazione bilanciata) a $10^8 \div 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

In alternativa è possibile provvedere al potenziamento del magnete centrale, ottenendo di conseguenza una minore circolazione di corrente ionica ed elettronica; la configurazione che si ottiene è detta *Magnetron Sputtering planare sbilanciata di tipo I*, illustrata in Fig. 1.16:

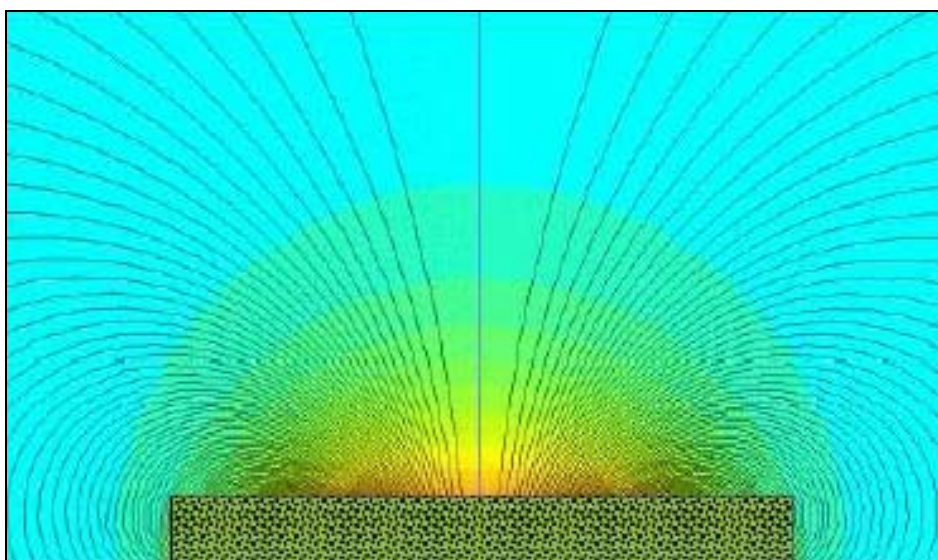


Fig. 1.16 - Distribuzione delle linee di campo di induzione per un sistema Magnetron sbilanciato di tipo I

Questa configurazione ha il pregio di ridurre il bombardamento del substrato, favorendo la deposizione su materiali delicati come quelli polimerici.

La configurazione magnetica utilizzata in questa tesi è sbilanciata, di tipo II.

1.15 Erosione del Target nella configurazione Magnetron Sputtering

Al giorno d'oggi sono disponibili target di tutti i tipi di materiali:

- metalli;
- semiconduttori;
- ossidi;
- fluoruri;
- boruri;
- carburi;
- nitruri;
- siliciuri;
- solfuri.

Con una molteplicità di forme e dimensioni:

- rettangolari;
- triangolari;
- circolari.

Mentre i target metallici sono caratterizzati da un grado di purezza particolarmente elevato (99,99%), quelli non metallici arrivano a valori leggermente inferiori (99,9%).

Qualora i substrati su cui si effettuano le deposizioni contenessero gradini, infossamenti o altre complessità strutturali, aumenterebbero le difficoltà nell'ottenere un film sottile di spessore uniforme; questo è ad esempio il caso della metallizzazione dei circuiti integrati.

Nelle configurazioni Magnetron planari si manifestano fenomeni di erosione localizzata del target, dovuti al confinamento del plasma in zone circoscritte; questo porta alla formazione di una traccia di erosione preferenziale, detta *racetrack*.

Alcune conseguenze possono essere:

1. le zone del target caratterizzate da più marcata erosione avranno una minore efficienza di Sputtering rispetto a zone più integre;
2. riduzione della durata di vita del target e possibili fenomeni di frattura al crescere del grado di erosione;
3. sfruttamento non ottimale del materiale del target e conseguente aumento dei costi.

Capitolo 2

Parametri di influenza ed ottimizzazione del processo di Sputtering

2.1 Reticoli cristallini

A livello locale la disposizione spaziale degli atomi di un materiale allo stato solido è regolare, mentre l'apparenza esterna può avere una struttura regolare (*struttura cristallina*) o disordinata (*struttura amorfa o vetrosa*).

La regolarità dello stato cristallino consiste nel fatto che gli atomi si localizzano nei nodi di un reticolo tridimensionale, costituito dal ripetersi periodico di una porzione unitaria detta *cella elementare*.

L'analisi cristallografica ha portato a riconoscere che la disposizione periodica degli atomi nello spazio avviene secondo 14 modalità differenti; i corrispondenti reticoli spaziali prendono il nome di *reticoli di Bravais*.

Tali reticoli sono rappresentati in Fig. 2.1, nella quale le linee di collegamento demarcano la simmetria del reticolo.

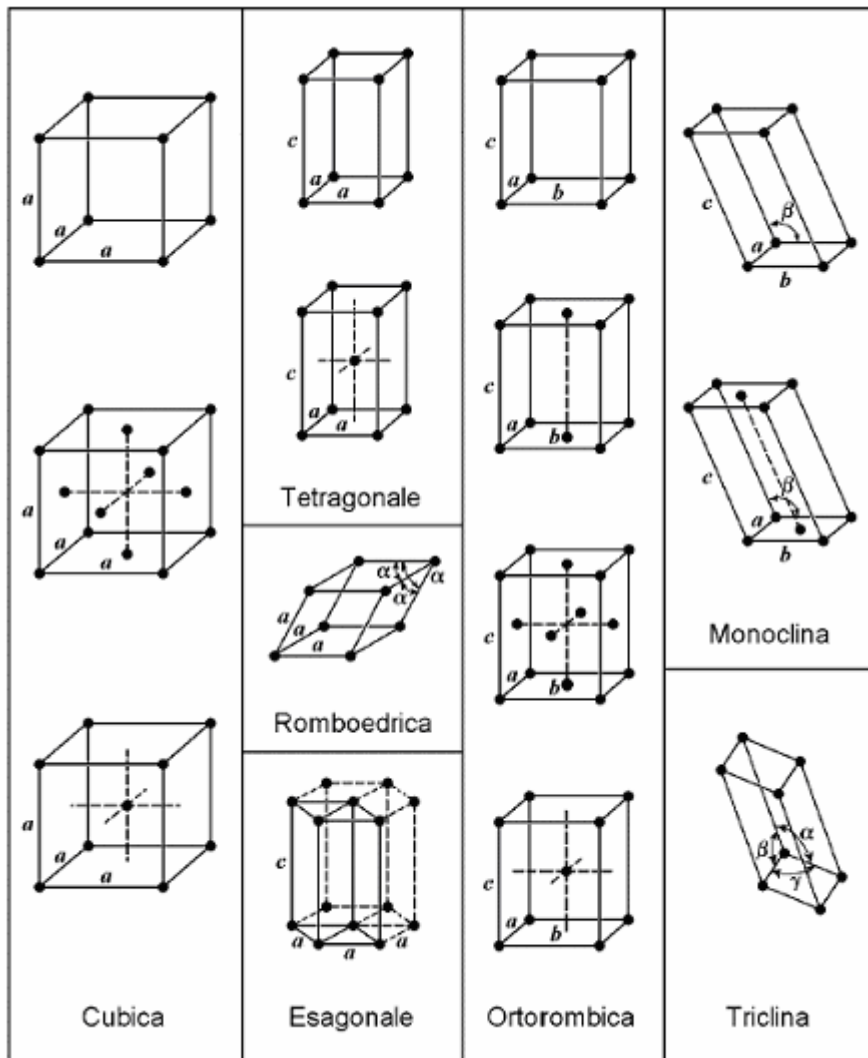


Fig. 2.1 - Rappresentazione dei 14 reticoli di Bravais, suddivisi nei 7 sistemi cristallini: cubico, tetragonale, romboedrico, esagonale, ortorombico, monoclino e triclino

Le celle elementari rappresentate costituiscono il più piccolo prisma individuabile all'interno del reticolo cristallino e gli atomi sono disposti in modo ordinato ai vertici della cella stessa.

Gli atomi di rame sono disposti ai vertici di un *reticolo cubico a facce centrate* (FCC), come mostrato in Fig. 2.2. Valgono considerazioni analoghe per gli altri tipi di atomi e corrispondenti reticoli.

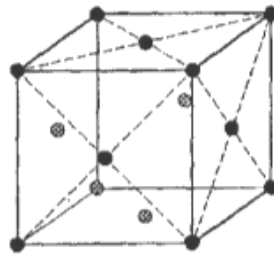


Fig. 2.2 - Reticolo cubico a facce centrate

E' importantemene poter identificare in modo preciso la posizione degli atomi e quella dei piani reticolari, oltre alla necessità di poter individuare la direzione dei cristalli e valutare l'angolo tra due direzioni considerate.

Infatti i processi di crescita dei film sottili sono spesso caratterizzati da *direzioni e piani cristallini preferenziali*.

Per fare ciò si introducono dei concetti di coordinate geometriche, individuando un sistema di assi ortogonali arbitrariamente orientato, tale che ogni punto possa essere identificato dalle coordinate x, y, z .

L'intersezione dei 3 assi individuerà la posizione $x = 0, y = 0, z = 0$, ossia $(0, 0, 0)$; analogamente, il generico atomo del reticolo corrisponderà alla terna di coordinate $x = u, y = v, z = w$ (Fig. 2.3-a).

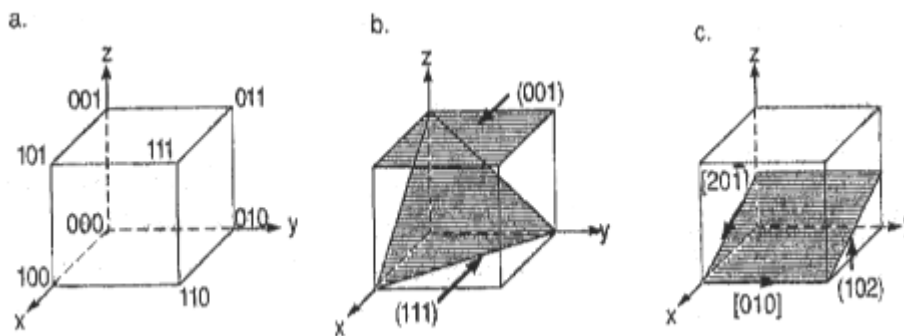


Fig. 2.3 – Identificazione di atomi reticolari (a), di piani reticolari (b,c) e di direzioni cristallografiche (e)

Un metodo semplice per identificare un determinato *piano* in un sistema cubico prevede i seguenti passi:

1. Determinare l'intercetta del piano con i tre assi considerati
2. Calcolare il reciproco dei valori ottenuti
3. Moltiplicarli per un fattore comune in modo da ridurli ai più piccoli valori interi (cioè con massimo comune divisore pari a uno).

Ne deriva una triade di numeri conosciuti come *indici di Miller*, i quali individuano il piano in questione (hkl) . Alcuni esempi di identificazione di piani reticolari sono rappresentati in Fig. 2.3-b e un esempio è riportato in Fig. 2.3-c.

Le *direzioni cristallografiche* vengono invece determinate a partire dalle coordinate dei due punti che individuano la direzione stessa (u_1, v_1, w_1) e (u_2, v_2, w_2) ; le componenti del vettore direzione saranno $(u_1-u_2, v_1-v_2, w_1-w_2)$.

Moltiplicati per un fattore comune, in modo da avere numeri interi con massimo comune divisore pari a uno, si ha una terna di indici di Miller che, posta tra parentesi quadre, individua univocamente la direzione considerata, come illustrato in Fig. 2.3-c. ($\bar{1}$ è pari a -1).

L'angolo α individuato tra due generiche direzioni $[h_1, k_1, l_1]$ e $[h_2, k_2, l_2]$ può essere calcolato a partire dalla seguente espressione:

$$\cos \alpha = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (2.1)$$

Diversamente dai solidi caratterizzati da un proprio ordine reticolare, i solidi amorfi hanno una struttura cristallina disordinata; si parla infatti di solidi amorfi non cristallini o vetrosi, quali ad esempio vetro di silice, ossidi inorganici e polimeri.

In Fig. 2.4-a, Fig. 2.4-b, Fig. 2.4-c, sono rispettivamente rappresentati esempi di reticolo perfettamente cristallino, reticolo amorfo e reticolo caratterizzato sia da regioni cristalline, che amorfe.

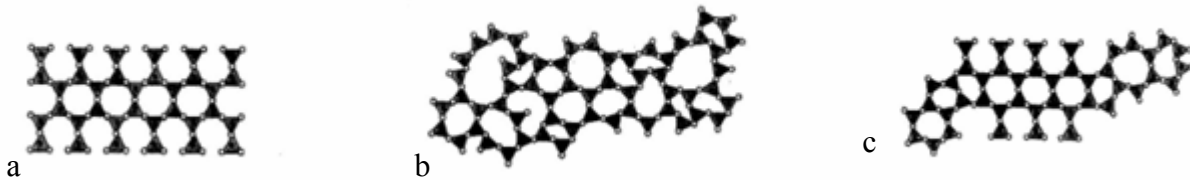


Fig. 2.4 – Esempi di reticoli cristallini (a), amorfi (b) ed ibridi (c)

2.2 Difetti nei film sottili

Una struttura cristallina perfetta, completamente esente da difetti, costituisce un modello di studio puramente ideale.

La presenza di *difetti nei film sottili* non solo compromette la regolarità geometrica e la periodicità del reticolo a livello microscopico, ma influenza anche in modo significativo molte proprietà del film stesso quali ad esempio:

- Reattività chimica
- Conducibilità elettrica
- Comportamento meccanico
- Proprietà magnetiche

I difetti reticolari possono essere distinti in:

- *Difetti puntiformi* (adimensionali)
- *Difetti di linea* (monodimensionali)
- *Difetti di superficie* (bidimensionali)

Bisogna inoltre considerare gli effetti prodotti dall'energia termica, i quali inducono fenomeni di movimento oscillatorio di atomi e spostamento di elettroni all'interno del solido; questi fenomeni alterano istante per istante la regolarità del reticolo cristallino, pertanto si parla di *difetti tridimensionali*.

2.2.1 Difetti puntiformi

I difetti puntiformi si presentano come irregolarità del reticolo localizzate in un punto; tipicamente determinano una distorsione del reticolo cristallino.

Con riferimento alla Fig. 2.5, si possono distinguere le seguenti forme di difetti:

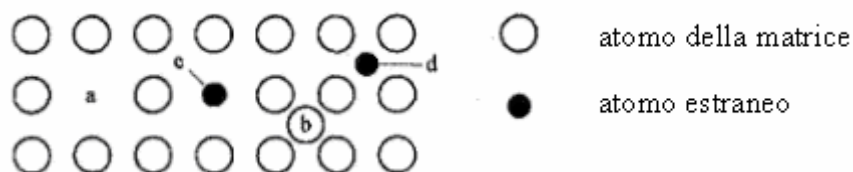


Fig. 2.5 - Tipici difetti puntiformi

- *Vacanza* (a): assenza di un atomo da un sito che dovrebbe essere occupato
- *Autointerstiziale* (b): un atomo della matrice occupa un sito che normalmente non dovrebbe essere occupato
- *Impurezza costituzionale* (c): un atomo estraneo prende il posto di un atomo della matrice
- *Impurezza interstiziale* (d): un atomo estraneo viene a collocarsi in uno spazio che normalmente non dovrebbe essere occupato neppure dagli atomi della matrice

2.2.2 Difetti di linea

Facciamo riferimento ad un reticolo cristallino a cui viene applicato uno *sforzo tangenziale* τ .

Dapprima il reticolo si deformerà in modo elastico, ovvero reversibilmente, ma all'aumentare dell'intensità di τ esso subirà una deformazione permanente con la traslazione degli atomi appartenenti ad un determinato piano, detto *piano di scorrimento*.

Lo slittamento di tale piano farà nascere sulle due superfici opposte del solido un gradino di ampiezza pari al *passo reticolare* (distanza tra due atomi), mentre all'interno del cristallo la disposizione degli atomi ritorna ad essere regolare.

Il processo descritto è rappresentato in Fig. 2.6:

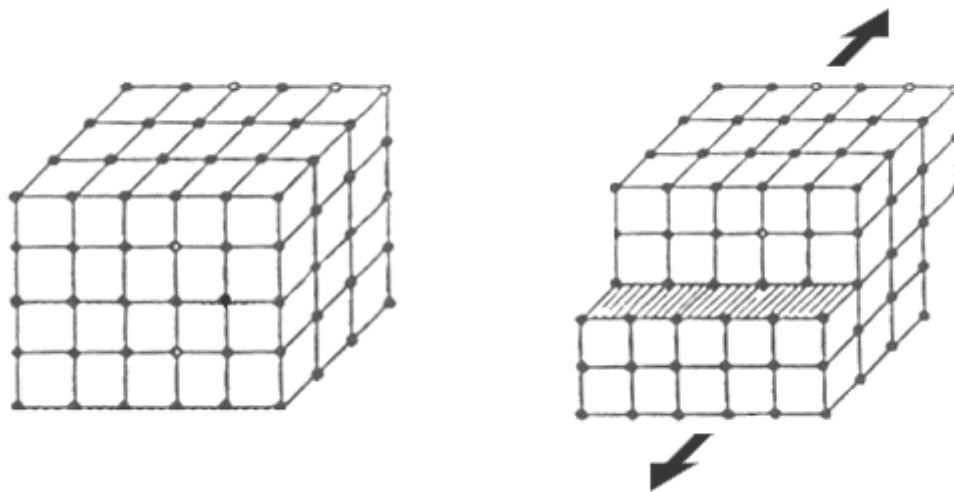


Fig. 2.6 - Deformazione reticolo cristallino con sforzo tangenziale applicato

Il processo di deformazione del reticolo cristallino non avverrà in modo brusco, bensì attraverso l'evoluzione di stadi intermedi; pertanto gli atomi appartenenti al piano di scorrimento non si muoveranno tutti assieme, ma una fila alla volta.

Ne deriva che quando alcune file di atomi avranno già raggiunto la posizione finale, altre saranno ancora nella condizione di partenza; ci sarà quindi una fila di atomi che non troverà una fila corrispondente a cui legarsi.

Questi atomi non legati costituiscono un difetto lineare e la linea che li unisce prende il nome di *dislocazione*.

Possiamo distinguere due forme di dislocazioni:

- *Dislocazione lineare*: ha direzione ortogonale a quella dello sforzo applicato e trasla nella stessa direzione dello sforzo
- *Dislocazione elicoidale*: ha direzione parallela allo sforzo applicato e trasla in direzione ortogonale a quella dello sforzo

2.2.3 Difetti di superficie

La struttura cristallina dei materiali è composta da uno o più cristalli che vengono detti *grani*; si parlerà rispettivamente di *reticoli monocristallini* e *policristallini*.

Poiché durante il processo di crescita del film sottile le orientazioni di accrescimento dei singoli grani possono essere diverse, tra di essi si sviluppano superfici di separazione dette *giunti di grano*, che costituiscono i difetti di superficie di maggior rilievo.

Le linee di intersezione tra un piano e i giunti sono dette *bordi di grano*.

I difetti di superficie, oltre ad influire sulle caratteristiche proprie del film, sono responsabili di ulteriori effetti quali ad esempio

- Nucleazione, ossia la comparsa di nuclei all'interno di un aggregato cristallino
- Frattura per scorrimento tra superfici di separazione dei grani
- Addensamento di dislocazioni nel reticolo

2.3 Parametri di influenza nel processo di formazione dei film sottili

Le proprietà macroscopiche di un materiale dipendono strettamente dalla propria struttura microscopica, pertanto uno studio approfondito delle proprietà fisiche e meccaniche coinvolge necessariamente l'analisi della struttura atomica (fasi, grani e difetti interni).

La *dimensione dei grani*, la *morfologia della microstruttura* e la *cristallinità* sono alcuni tra i principali parametri di interesse relativi alla formazione del film sottile.

Questi aspetti che caratterizzano i processi di deposizione di metalli, semiconduttori e polimeri, possono essere studiati in prima approssimazione con gli stessi principi.

La letteratura propone dei modelli per ciascuna tipologia di tecnica di deposizione, attraverso i quali è possibile comprendere le modalità di crescita del film sottile, in funzione dei principali parametri di processo.

Stabilire quali siano i parametri ottimali per ciascun processo di deposizione non è facile.

Il principale parametro di interesse è la mobilità (energia) delle specie che andranno a formare il film, dette *adatom* (atomi adsorbiti).

Durante il processo di diffusione superficiale, l'incontro tra adatom darà luogo a fenomeni di nucleazione, portando alla formazione di isole e quindi alla formazione del deposito del film sottile.

Come si vedrà in seguito, i film ottenuti nelle condizioni di bassa mobilità adatomica sono caratterizzati da una struttura fisica fortemente anisotropa, con un elevato contenuto di *vuoti strutturali* associati ad una morfologia superficiale di tipo colonnare.

2.3.1 Modello SZM: influenza della pressione, temperatura e tensione di polarizzazione del substrato sulle caratteristiche del film sottile

Il *modello SZM (Structure-Zone Models)* viene utilizzato per lo studio della morfologia di film sottili ottenuti tramite tecnica di Sputtering, aventi spessore compreso tra 20 ÷ 250 μm .

I diagrammi che esprimono la dipendenza delle caratteristiche strutturali dai parametri di deposizione sono detti *SZD (Structure-Zone Diagrams)*.

Lo studio è stato affrontato per deposizioni di Ti, Cr, Fe, Cu, Mo ed Al, caratterizzate da tassi di deposizione compresi nell'intervallo tra 50 ÷ 20000 $\text{\AA}/\text{min}$.

Questo modello propone una rappresentazione grafica dei processi fisici che avvengono a livello atomico, al variare dei seguenti *parametri di Sputtering*:

- *Pressione del gas di processo*
- Rapporto T/T_m , indicando con T la *temperatura del substrato* e con T_m la corrispondente temperatura di fusione, caratteristica del materiale di supporto utilizzato
- *Polarizzazione del substrato* mediante applicazione della tensione V_S

Dalla teoria cinetica dei gas è noto che il *cammino libero medio* di una particella, ovvero la distanza mediamente percorsa tra due collisioni successive, è strettamente legato alla pressione del gas stesso.

Per effetto delle frequenti collisioni, le particelle non saranno quindi dotate di moto lineare, bensì percorreranno traiettorie a zig-zag.

Il cammino libero medio è inversamente proporzionale al numero di collisioni tra molecole del gas e quindi alla pressione del gas stesso.

Una riduzione della pressione del gas di processo sarà dunque associata ai seguenti fenomeni:

- Riduzione degli eventi di collisione tra molecole
- Aumento del cammino libero medio delle particelle
- Elevata energia delle specie adatomiche incidenti
- Incremento del rate di Sputtering
- Addensamento del film in fase di deposizione
- Accrescimento del grado di cristallinità
- Formazione di una componente obliqua del flusso di deposizione, associata ad un incremento dello spessore del film
- Aumento della conducibilità elettrica del film sottile

Viceversa, un aumento della pressione del gas di processo porterà alla riduzione dell'energia adatomica; quindi, fissato un certo tempo di deposizione, avremo una riduzione dello spessore del film ottenuto.

In Fig. 2.7 si riporta l'evoluzione dello spessore e della resistività del film sottile, in funzione della pressione del gas di processo, per deposito di rame su silicio tipo P.

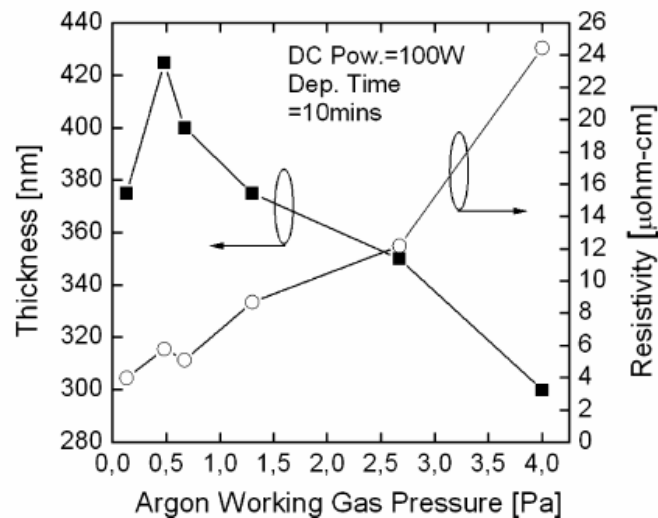


Fig. 2.7 - Influenza della pressione del gas di processo sullo spessore e sulla resistività del film sottile, per deposito di rame su silicio tipo P

Si può osservare che l'andamento dello spessore del film, ad eccezione del tratto iniziale, diminuisce pressoché linearmente all'aumentare della pressione del gas di processo, mentre la resistività aumenta.

Un incremento della temperatura del substrato e quindi del rapporto T/T_m , sarà associato ai seguenti fenomeni:

- Incremento della mobilità adatomica
- Incremento delle dimensioni dei grani costituenti il deposito
- Accrescimento del processo di diffusione dei giunti di grano e dei bordi di grano
- Aumento del grado di cristallizzazione superficiale
- Aumento dello spessore del film

Inoltre la temperatura influenzerà sensibilmente le proprietà elettriche del film depositato; un aumento della temperatura porterà ad una riduzione della resistività del materiale stesso.

Il modello SZM utilizzato identifica differenti zone strutturali, ciascuna delle quali sarà associata ad un certo intervallo di temperature (Tabella 2.1).

Zona	T/T _m
1	< 0.1 a 0.15 Pa < 0.5 a 4 Pa
T	0.1 ÷ 0.4 a 0.15 Pa 0.4 ÷ 0.5 a 4 Pa
2	0.4 ÷ 0.7
3	0.6 ÷ 1

Tabella 2.1 - Classificazione delle zone individuate nel modello SZM e corrispondenti valori del rapporto T/T_m

Le zone individuate dal modello sono rappresentate in Fig. 2.8:

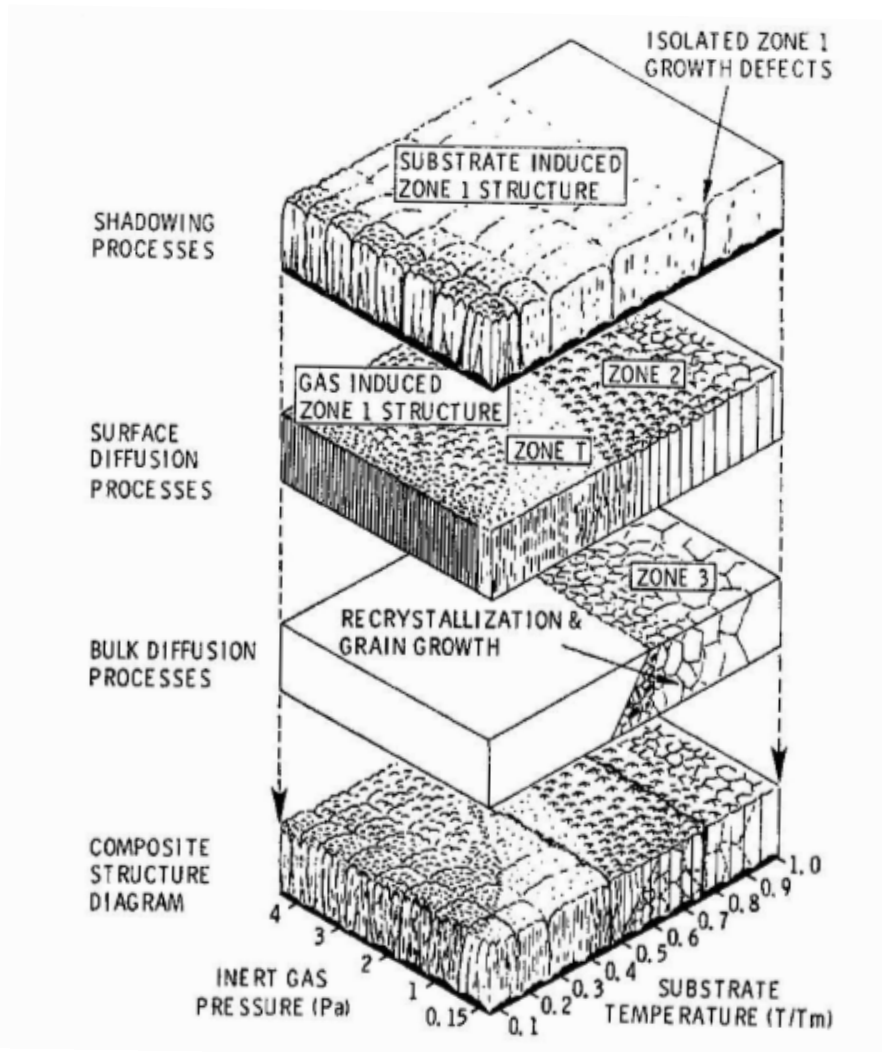


Fig. 2.8 - Rappresentazione del modello SZM

Esse presentano le seguenti caratteristiche:

- **Zona 1:** si ha una contigua nucleazione dei grani durante la deposizione, tuttavia la struttura granulare risulta essere porosa, con elevata concentrazione di imperfezioni reticolari. Infatti, a causa della bassa mobilità adatomica, gli atomi incidenti rimangono “incollati” nel punto di impatto, dando luogo ad elevato contenuto di vuoti strutturali e dislocazioni. Questa zona è caratterizzata dalla presenza di un pronunciato “*effetto shadowing*”
- **Zona T:** costituisce una zona di transizione tra le zone 1 e 2 ed è caratterizzata da una elevata densità di grani fibrosi e bassa concentrazione di vuoti strutturali. Il film, in questa zona, presenta una morfologia superficiale più liscia rispetto alle due zone circostanti
- **Zona 2:** i grani sono strutturati in colonne uniformi. Si ha un aumento delle dimensioni dei grani rispetto alla zona 1 ed inizia ad aver luogo il processo di *diffusione superficiale*
- **Zona 3:** caratterizzata dalla crescita ulteriore dei grani attraverso processi di diffusione e di *ricristallizzazione*. Il film è caratterizzato da un basso contenuto di dislocazioni e da un elevato grado di cristallinità

Si osservi come il contributo combinato dei processi descritti porti al diagramma strutturale complessivo (Fig. 2.8 in basso).

Misurare la temperatura del substrato non è compito facile; tipicamente essa viene valutata per mezzo di una *termocoppia* posta a diretto contatto con il substrato o connessa al sostegno del substrato.

Alcune tecniche particolari prevedono la misura della temperatura del substrato mediante *interferometria laser*; si tratta di apparecchiature particolarmente sofisticate e costose.

La mobilità adatomica dipende inoltre dalla *tensione di polarizzazione del substrato* V_S , qualora essa sia prevista.

Tensioni di polarizzazione crescenti porteranno ad un effetto analogo a quello di riduzione della pressione del gas di processo, ovvero si otterranno valori crescenti della mobilità adatomica e migliori caratteristiche fisico-strutturali del film ottenuto (Fig. 2.9).

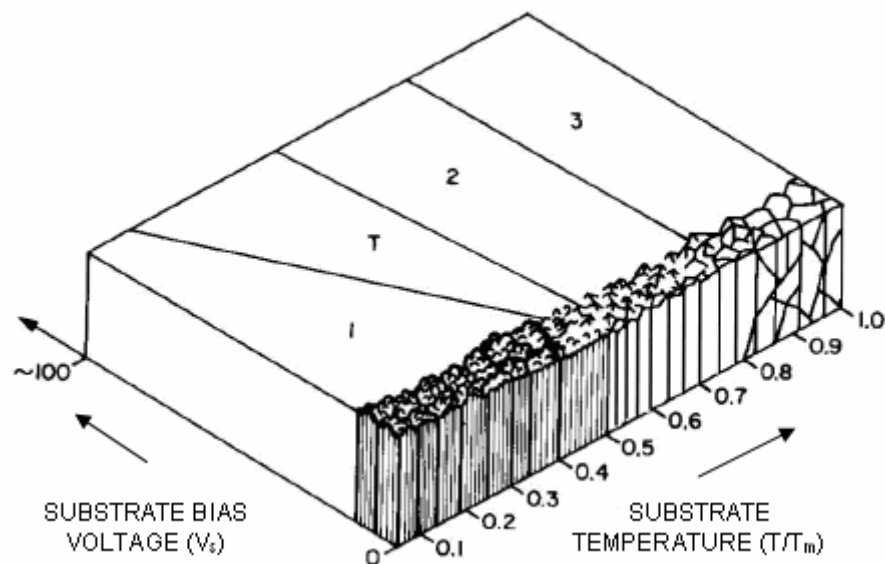


Fig. 2.9 - Modello SZM: influenza della tensione di polarizzazione e della temperatura del substrato, sulle caratteristiche del film ottenuto

Si osservi come il confine tra le zone 1 e T sia funzione della tensione di polarizzazione.

Valori crescenti della tensione V_S porteranno ad un allargamento della zona T, a scapito di un restringimento della zona 1, migliorando appunto le caratteristiche strutturali del film; la zona 2 e la zona 3 resteranno invece praticamente invariate.

2.3.2 Influenza della potenza di alimentazione sul processo di deposizione

Un aumento della *potenza di alimentazione* porterà ad un incremento della mobilità atomica, con i seguenti effetti:

- Aumento del rate di Sputtering
- Elevato accrescimento micro strutturale ed incremento del grado di cristallinità del film sottile
- Aumento dello spessore del film, a parità di tempo di deposizione
- Diminuzione della resistività
- Aumento della rugosità superficiale
- Aumento della temperatura del target e sovrariscaldamento del substrato

Sarà quindi necessario limitare la potenza di alimentazione in funzione del materiale del substrato, il quale, per temperature superiori alla propria temperatura di fusione, può sciogliersi e inquinare le pareti della camera di Sputtering (questo fenomeno riguarda soprattutto i substrati polimerici).

In Fig. 2.10 si riporta l'evoluzione dello spessore e della resistività del film sottile, in funzione della potenza di Sputtering, per deposito di rame su silicio tipo P (pressione del gas: 3.6 mTorr).

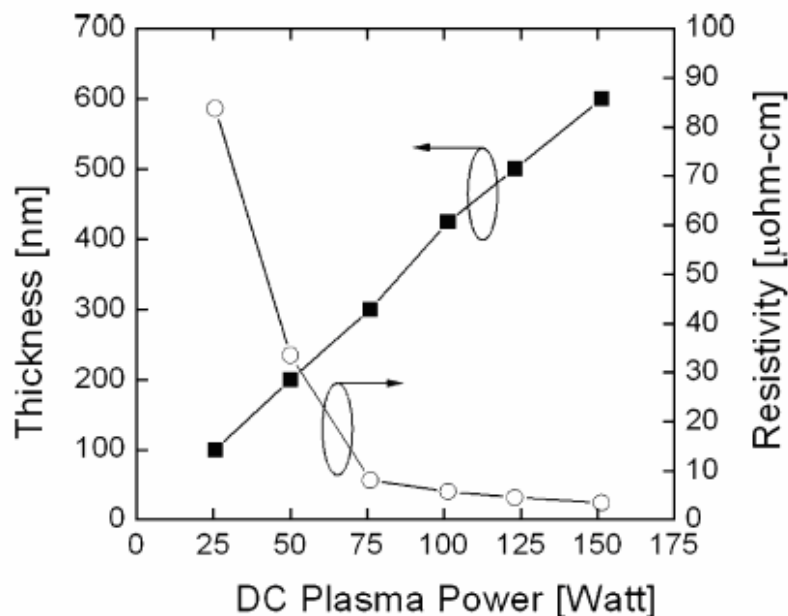


Fig. 2.10 - Influenza della potenza di Sputtering sullo spessore e sulla resistività del film sottile, per deposito di rame su silicio tipo P (pressione del gas 3.6 mTorr)

Si può osservare che lo spessore aumenta in modo pressoché lineare con la potenza di alimentazione, mentre la resistività del film decresce in modo esponenziale.

2.3.3 Influenza dei parametri geometrici del sistema sul processo di deposizione

Le caratteristiche del film sottile ottenuto sono fortemente influenzate dai parametri geometrici del sistema quali:

- *Distanza tra target e substrato*
- *Rapporto tra le dimensioni caratteristiche di target e substrato*

In Tabella 2.2 sono riportati i risultati ottenuti in termini di disuniformità del film depositato, al variare dei parametri geometrici del sistema:

Distanza target-substrato	$D_{\text{sub}}/D_{\text{tar}} = 0.5$	$D_{\text{sub}}/D_{\text{tar}} = 0.75$	$D_{\text{sub}}/D_{\text{tar}} = 1$
50 mm	2.5%	4.3%	8.3%
75 mm	1.9%	2.9%	7.3%
100 mm	1.7%	2.0%	4.1%

Tabella 2.2 - Grado di disuniformità del film depositato; i risultati sono stati ottenuti utilizzando target di rame aventi spessore di 6.4 mm, in presenza delle seguenti condizioni di Sputtering: pressione del gas di processo 4mTorr, tensione DC 850V, corrente 450 mA. D_{tar} e D_{sub} rappresentano rispettivamente il diametro di target e substrato, per geometrie circolari

A parità di distanza target-substrato, all'aumentare del rapporto $D_{\text{sub}}/D_{\text{tar}}$ si ha un calo dell'uniformità del film depositato; ciò è dovuto al fatto che più sono ridotte le dimensioni del substrato, maggiore è l'uniformità del flusso di ioni incidente.

Il tasso di crescita e l'uniformità del film sottile depositato dipendono fortemente dalla distanza target-substrato e dalla distanza radiale dal centro del target.

2.4 Struttura del film di tipo colonnare

Nei precedenti paragrafi si è visto come bassi valori di mobilità adatomica portino ad una *struttura del film di tipo colonnare*.

Una crescita di tipo colonnare influenzerà fortemente gli aspetti caratteristici del film ottenuto, ovvero le proprietà:

- elettriche
- magnetiche
- meccaniche
- ottiche

Una morfologia di questo tipo può inoltre portare a fenomeni di fessurazioni in corrispondenza delle regioni più deboli della struttura, caratterizzate da una minore densità atomica.

Per studiare il processo di crescita colonnare si fa riferimento alla cosiddetta “*regola della tangente*”, ricavata sperimentalmente variando l'angolo di incidenza del flusso di deposizione.

Per mezzo di sofisticate misure si è osservato come le colonne strutturali siano orientate in funzione della direzione preferenziale del flusso di deposizione degli atomi sputterati dal target, secondo la relazione:

$$\tan \alpha = 2 \tan \beta \quad (2.2)$$

Dove:

α = angolo compreso tra la normale al substrato e la direzione delle particelle incidenti ($0 < \alpha < 90$)

β = angolo compreso tra la normale al substrato e l'asse della colonna

In Fig. 2.11 si può osservare come β sia significativamente minore rispetto ad α :

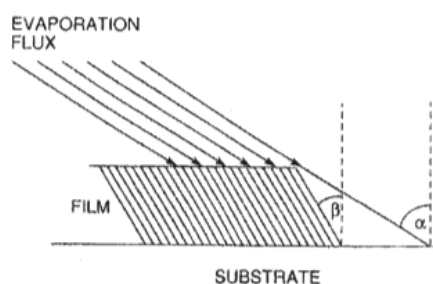


Fig. 2.11 - Crescita colonnare del film sottile

Una morfologia colonnare implica che gli assi delle colonne strutturali tenderanno ad inclinarsi verso la direzione normale al substrato, piuttosto che seguire fedelmente la direzione preferenziale del flusso di deposizione. Il processo di diffusione superficiale è inoltre influenzato dalla eventuale presenza di elementi contaminanti (ad esempio H₂O, O₂, ecc), i quali contribuiscono ad alterare l'inclinazione colonnare e la temperatura di transizione tra zone strutturali.

2.5 Modello di crescita dei grani nei film sottili

Indicando con GB il bordo dei grani e con R il corrispondente raggio di curvatura, la *velocità di crescita dei grani* è esprimibile come la variazione di R nel tempo t , ovvero dal rapporto dR/dt .

La forza associata a tale processo di crescita e quindi il potenziale chimico sono proporzionali al rapporto γ_{GB}/R , cosicché $dR/dt \approx \gamma_{GB}/R$, dove il termine γ_{GB} rappresenta l'energia posseduta dai grani, per unità di superficie.

Per integrazione si giustifica in prima approssimazione la seguente espressione, valida per lo studio della *crescita dei grani nei solidi grossi*:

$$R^2 - R_0^2 \cong kt^{1/2} \quad (2.3)$$

Dove:

R_0 = raggio di curvatura iniziale dei grani

k = costante di attivazione termica

Si ottiene perciò una crescita dei grani di tipo di tipo parabolica, la quale risente del solo contributo energetico associato ai bordi dei grani.

Diversamente dal processo di formazione dei solidi grossi, la *crescita dei grani nei film sottili* è sensibilmente più complessa.

Per semplicità si ipotizzi che la struttura del film sottile sia caratterizzata da grani poligonali, come illustrato in Fig. 2.12:

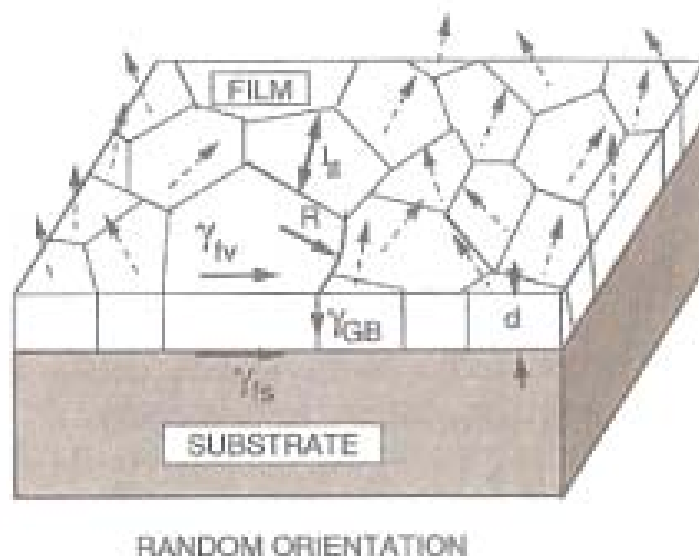


Fig. 2.12 - Modello di film sottile policristallino caratterizzato da orientazione casuale dei grani

Il processo di crescita dei grani può essere descritto dall'equazione:

$$dR/dt = M \left\{ (\gamma_{fs}^* - \gamma_{fs}) / d + (\gamma_{fv}^* - \gamma_{fv}) / d + \gamma_{GB} (1/R^* - 1/R) \right\} \quad (2.4)$$

Dove:

d = spessore del film

M = mobilità associata al grado di migrazione dei bordi di grano

γ_{fs} = energia libera associata all'interfaccia film-substrato

γ_{fv} = energia libera associata alla superficie del film

Le grandezze contraddistinte da un asterisco rappresentano i valori medi delle variabili precedentemente definite.

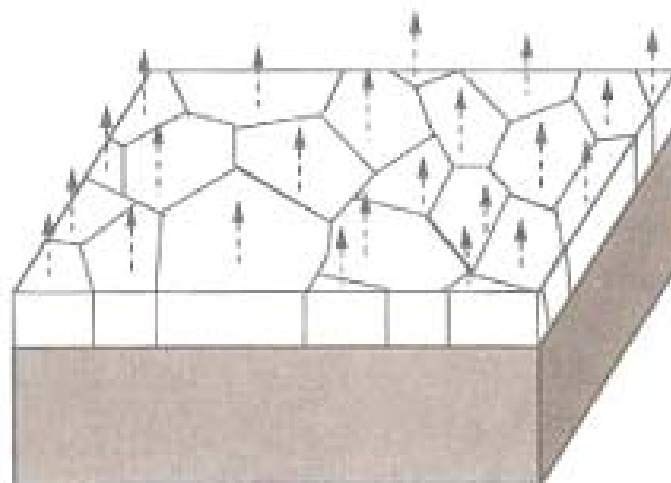
I contributi di energia γ_{fs} e γ_{fv} dipendono sensibilmente dal grado di orientazione cristallografica dei grani costituenti il deposito.

Questi modelli che studiano la crescita e la distribuzione dei grani hanno portato alle seguenti osservazioni:

- ciascun grano presente nella struttura cristallina ha una propria orientazione cristallografica, rispetto ad una direzione di riferimento fissata, e tale orientazione varia da grano a grano (Fig. 2.12);
- la crescita dei grani nei film sottili generalmente non è omogenea; grani adiacenti potranno essere caratterizzati da dimensioni caratteristiche che differiscono di un fattore 10^2 ;
- una crescita non omogenea è associata ad un'evoluzione dell'orientazione cristallografica media dei grani; questo effetto è tanto più marcato, quanto più sottile è lo spessore del film.

Spesso la distribuzione dell'orientazione dei grani non è casuale; in questo caso si parla di *orientazione preferenziale dei grani*, quindi di elevato *grado di consistenza* del film sottile, il quale aumenterà all'aumentare della temperatura di deposizione.

In Fig. 2.13 è rappresentata la struttura di un film sottile, caratterizzata da orientazione preferenziale dei grani:



PREFERRED ORIENTATION (TEXTURE)

Fig. 2.13 - Modello di film sottile policristallino caratterizzato da orientazione preferenziale dei grani

I film metallici sono ad esempio caratterizzati da un piano di orientazione cristallografica preferenziale dei grani (100) e da una direzione cristallografica preferenziale [100].

Tali orientazioni preferenziali possono essere incrementate ricorrendo a processi di ricottura o di ricristallizzazione, al fine di modificare una serie di parametri fisici e meccanici, quali ad esempio:

- Modulo di elasticità
- Carico di snervamento
- Rugosità superficiale
- Durezza

Da un punto di vista macroscopico, la misura del grado di cristallizzazione del film sottile avviene per mezzo della tecnica di *diffrazione a raggi X*, la quale consente di determinare il grado di orientazione collettiva di un elevato numero di grani, contemporaneamente.

Fenomeni di riflessione pronunciati, provenienti da un determinato piano di diffrazione (hkl), si traducono in una consistenza preferenziale secondo il medesimo piano.

Le deposizioni di rame sono caratterizzate da tre componenti cristallografiche preferenziali, secondo i piani (111), (200) ed un ulteriore piano casuale ad esempio (220) o (511).

I film metallici ottenuti ad una bassa temperatura di processo ($T/T_m < 0.15$) sono caratterizzati da un grado di consistenza più difficilmente distinguibile; ciò è dovuto ad una minore mobilità atomica, ovvero ad un minor tasso di crescita dei bordi di grano.

Per temperature di processo più elevate, sarà più facilmente distinguibile il grado di orientazione preferenziale dei grani del film.

Diversamente dalla tecnica di diffrazione a raggi X, la *tecnica EBSD (Electron BackScatter Diffraction)* consente di valutare il grado di cristallizzazione da un punto di vista microscopico, ovvero un grano alla volta; nei due casi si parla rispettivamente di misura della *macroconsistenza* e della *microconsistenza* del film sottile.

La tecnica EBDS sfrutta le potenzialità di un SEM (Scanning Electron Microscope), in cui un fascio di elettroni incidente agisce da sonda ed è in grado di valutare la consistenza su micro-regioni ($0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$).

Quando tale fascio di elettroni penetra all'interno del singolo grano, viene prodotta una complessa diffrazione elettronica, la quale viene analizzata a computer; ciò consentirà di determinare l'orientazione cristallografica del singolo grano.

Al termine di queste operazioni, il fascio elettronico si sposterà sul grano successivo, ripetendo una procedura analoga a quella descritta.

2.6 Fenomeno dell'elettromigrazione nei film sottili

L'*elettromigrazione* è un fenomeno fisico per il quale, durante la migrazione di un elettrone in un conduttore, tale carica non viene ripristinata da altra identica, pregiudicando così la struttura atomica del conduttore stesso.

E' noto che alla temperatura dello zero assoluto gli atomi sono fissi nelle loro posizioni, mentre all'aumentare della temperatura questi si muovono intorno alla loro posizione di equilibrio, interagendo con gli elettroni in fase di migrazione.

Dapprima questo processo è stato studiato per i materiali massivi, in seguito gran parte degli studi si sono orientati alla comprensione dell'elettromigrazione nei film sottili.

Questo fenomeno avviene normalmente anche a basse temperature, ma l'innalzamento termico velocizza esponenzialmente l'insorgere degli effetti conseguenti.

L'elettromigrazione avviene quando una parte del momento di un elettrone in movimento viene trasferita ad uno ione ad esso vicino.

Quando la densità di corrente elettronica è particolarmente elevata, gli elettroni di conduzione possono strappare, durante il loro moto, alcuni atomi dalle loro posizioni originarie, modificando in tal modo la struttura atomica del materiale e, di conseguenza, le proprietà chimiche, fisiche ed elettriche.

Col passare del tempo, questa forza sposterà un significativo numero di atomi lontano dalle rispettive posizioni iniziali.

Il fenomeno dell'elettromigrazione è rappresentato schematicamente in Fig. 2.14:

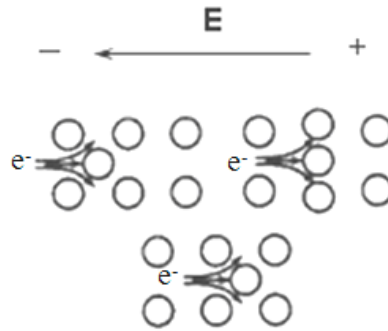


Fig. 2.14 - Rappresentazione del fenomeno dell'elettromigrazione

In tal modo potranno verificarsi due distinti fenomeni:

- formazione di interruzioni o fessure che si oppongono al passaggio di corrente (*vuoti strutturali*);
- accumulo di atomi sulla superficie del film e crescita di tipo collinare (*hillock*). In fase di esercizio, irregolarità di questo tipo possono portare ad avvicinamenti indesiderati con altri materiali conduttori, dando luogo ad una connessione elettrica e a possibili cortocircuiti.

In Fig. 2.15 sono rappresentati gli effetti del fenomeno dell'elettromigrazione:

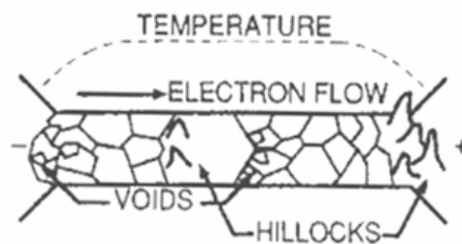


Fig. 2.15 - Effetti dell'elettromigrazione

Si può osservare che su ciascun atomo agirà una coppia di forze:

- Forza elettrostatica diretta verso il catodo ed avente la stessa direzione del campo elettrico applicato (F_e)
- Forza relativa al trasferimento della quantità di moto degli elettroni, detta *electron "wind" force*, diretta verso l'anodo (F_w)

La forza risultante F_R è data dall'espressione:

$$F_R = F_e - F_w = ZqE = Z^* q\rho J \quad (2.5)$$

Dove:

Z^* = valenza efficace degli ioni del metallo

q = carica dell'elettrone

E = campo elettrico applicato [V/cm]

ρ = resistività elettrica [$\Omega \cdot cm$]

J = densità di corrente [A/cm^2]

Indicando con M il flusso del trasporto di massa, per un elemento di concentrazione C vale che:

$$M = Cv = \frac{CDZ * q\rho J}{RT} \quad (2.6)$$

L'equazione (2.6) è ottenuta a partire dalla (2.5) e dalla relazione di *Nernst-Einstein*, secondo la quale la velocità atomica può essere espressa come:

$$v = \frac{DF}{RT} \quad (2.7)$$

Dove i termini D , F , R e T rappresentano rispettivamente la diffusività, la forza risultante agente sugli atomi, la costante universale dei gas e la temperatura assoluta.

Si è osservato come il flusso del trasporto di massa segua abbastanza fedelmente il meccanismo di diffusione dei bordi di grano.

Il danneggiamento del film sottile sarà prodotto dall'esaurimento o dall'accumulo di atomi sulla superficie, quindi dipenderà dal rapporto dC/dt .

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Se } \frac{dC}{dt} < 0 \Rightarrow \text{Formazione di vuoti strutturali} \\ \text{Se } \frac{dC}{dt} > 0 \Rightarrow \text{Formazione di zone collinari} \end{array} \right.$$

2.7 Densità del film

Un ulteriore parametro da cui dipendono le caratteristiche del film è la *densità microstrutturale*.

Bassi valori di densità porteranno ai seguenti problemi:

- Peggioramento delle caratteristiche elettriche, magnetiche, meccaniche ed ottiche del film
- Perdita di adesione film-substrato
- Alterazione della stabilità chimico-fisica del deposito

I risultati sperimentali hanno portato alle seguenti osservazioni:

- ✓ La densità del film ottenuto aumenta all'aumentare dello spessore
- ✓ Eventuali gradienti di densità del film sono dovuti a diverse cause, tra le quali l'elevato disordine cristallino, la possibile formazione di ossidi, porosità superficiale, modi di crescita preferenziali, predominanti alle battute iniziali del processo di crescita, ecc.
- ✓ I film metallici sono caratterizzati da una maggiore densità rispetto ai film dielettrici; ciò è dovuto ad un minor contenuto di vuoti strutturali

L'effetto dei vuoti sulla densità può essere espresso per mezzo del cosiddetto "*packing factor*", definito come:

$$P = \frac{V_E}{V_T} \quad (2.8)$$

Dove:

V_E = Volume effettivo del film, vuoti esclusi

V_T = Volume totale del film, vuoti compresi

I film metallici sono quelli caratterizzati da un più elevato valore di P, tipicamente superiore al 95%.

Diversamente dai film metallici, le deposizioni di fluoruri (ad esempio MgF_2 , CaF_2) sono caratterizzate da valori di P dell'ordine del 70%.

Una soluzione per incrementare il packing factor può consistere nell'incrementare la temperatura del substrato per mezzo di un riscaldatore ad irraggiamento; questo intervento può portare a valori di P prossimi all'unità.

2.8 Trattamento dei substrati

2.8.1 Premessa

Nella deposizione di film sottili, la *scelta del substrato* riveste una particolare importanza, poiché da esso dipendono la microstruttura, la morfologia e quindi le proprietà del rivestimento ottenuto.

La *preparazione del substrato* è parte integrante di ciascun processo di deposizione.

Al fine di minimizzare il contributo di contaminazione presente sulla superficie, prima delle deposizioni i substrati devono essere sottoposti ad una opportuna *procedura di pulizia*, che dipenderà dal tipo di substrato che si desidera utilizzare.

Il processo di pulizia prevede diversi stadi, ciascuno dei quali è atto a rimuovere un contaminante residuo, o a predisporre la superficie alla nucleazione del film sottile.

Il trattamento a cui viene sottoposto il substrato condiziona le proprietà del film che andrà a formarsi, quali adesione, porosità, rugosità, ecc.

Introdurre un substrato "non pulito" o "materiali estranei" all'interno della camera di Sputtering, significa introdurre componenti che, portati ad elevate temperature, possono interferire in modo non prevedibile con il processo di deposizione.

A seconda del materiale del substrato sul quale viene effettuata la deposizione (metalli, semiconduttori, vetri, polimeri) si eseguiranno procedure di pulizia differenti.

In ogni caso non esiste una tecnica standard di pulizia dei substrati, ma è possibile scegliere tra molteplici tecniche comunque efficaci.

Di seguito si riportano alcune tra le più note tecniche di pulizia:

- Pulizia e lucidatura con abrasivi
- Burattatura
- Micropallinatura
- Pulizia con solventi: clorofluorocarboni e anidride carbonica liquida
- Pulizia con agenti semi-acquosi: terpeni, alcoli, chetoni, esteri, ammine
- Pulizia con ultrasuoni
- Saponi e detersivi
- Pulizia con panni
- Fluidi supercritici
- Erosione chimica
- Erosione elettrochimica
- Erosione elettrochimica electronless
- Sbavatura per vaporizzazione laser e impulsi termici
- Ricoprimenti removibili
- Degasaggio
- Pulizia reattiva per ossidazione anodica e successiva rimozione di ossido
- Pulizia con ozono
- Pulizia con idrogeno
- Pulizia e etching reattivo con plasma

- Erosione con plasma
- Erosione per Sputtering
- Pulizia a fascio ionico

Nei successivi paragrafi saranno presentate alcune tecniche di pulizia dei substrati, differenziandole a seconda del materiale del substrato su cui si desidera effettuare la deposizione.

2.8.2 Tecniche di pulizia dei substrati

Per la pulizia dei seguenti substrati:

- *Metalli*
- *Semiconduttori*
- *Vetri*
- *Polimeri inorganici*

una procedura prevede la ripetizione iterativa, per una decina di volte, delle seguenti operazioni sperimentali:

- 1) Immersione del substrato in una emulsione di acqua deionizzata e detergente solfonico, eventualmente facendo passare sulla superficie del substrato una spugna dalla parte non abrasiva, onde evitare di strisciarlo e di danneggiarlo
- 2) Risciacquo in acqua deionizzata con spruzzetta
- 3) Immersione in acetone, aspettando che finisca di gocciolare una volta estratto dall'immersione
- 4) Immersione in alcol isopropilico (isopropanolo), il quale, essendo più volatile dell'acetone, porterà via le impurezze che quest'ultimo non è riuscito ad eliminare

Al termine di ciascun ciclo delle quattro operazioni descritte, i substrati vengono asciugati con aria compressa.

Eventualmente ci si può limitare ad eseguire la fase di asciugatura con aria compressa solamente al termine delle iterazioni finali.

Durante le operazioni bisognerà tenere presente una serie di *procedure operative*:

- Non toccare mai i substrati con le mani, ma maneggiarli sempre tramite opportuna pinzetta
- Il substrato deve essere impugnato lateralmente per evitare di alterare le caratteristiche della superficie su cui verrà effettuato il deposito
- Qualora non si riuscisse ad impugnare lateralmente il substrato, avere l'accortezza di spostare la pinzetta sulla superficie di presa, in modo tale da consentire la pulizia di tutte le zone
- Fare attenzione a non lasciarsi sfuggire di mano il substrato, in particolar modo nella fase di asciugatura con aria compressa; per tale motivo risulta preferibile un'impugnatura laterale
- Per garantire una pulizia ottimale del substrato si raccomanda di non invertire tra loro le quattro fasi di pulizia, in modo da rispettare l'ordine di polarità decrescente

Per la pulizia di *polimeri organici* non è indicato l'utilizzo di acetone ed isopropanolo, poiché i solventi organici compromettono le superfici organiche.

Sarà pertanto necessario limitarsi ad una decina di iterazioni dei soli punti 1 e 2, seguiti dall'asciugatura con aria compressa.

2.8.3 Substrati di silicio

Le superfici di *silicio* sono sempre ricoperte da uno *strato di ossido* nativo, che spesso cresce in modo disordinato e può contenere contaminanti derivanti dall'esposizione all'aria.

Perciò, prima di effettuare le deposizioni su tali substrati, si ritiene opportuno rimuovere lo strato di SiO₂ venutosi a creare; questo sarà possibile ricorrendo al cosiddetto *etching chimico* in un'opportuna soluzione acida, tecnica che provocherà l'espulsione degli atomi indesiderati dalla superficie del substrato.

L'attacco chimico può tuttavia portare all'adsorbimento di atomi della soluzione acida, i quali possono impiantarsi all'interno della matrice di silicio, con conseguente alterazione delle caratteristiche e delle proprietà del substrato.

Una procedura di pulizia del substrato, atta a minimizzare la presenza di contaminanti indesiderati, prevede i seguenti stadi:

- 1) Lavaggio del substrato con diclorometano per 15 minuti in un bagno ad ultrasuoni
- 2) Trattamento del substrato con 2-propanolo per 15 minuti in un bagno ad ultrasuoni
- 3) Etching chimico per 3 minuti in una soluzione acquosa di HF, al 2% in volume, per rimuovere lo strato di ossido presente
- 4) Risciacquo in 2-propanolo
- 5) Asciugatura con aria compressa

Si osservi come l'etching venga effettuato in una soluzione poco concentrata di HF, onde evitare fenomeni di danneggiamento del silicio sottostante allo strato di ossido.

Una volta eseguite tali procedure, sarà necessario inserire rapidamente il substrato all'interno della camera di sputtering, in modo tale da evitare la riformazione dello strato di SiO₂ per interazione della superficie del substrato con l'ossigeno contenuto nell'aria.

2.8.4 Substrati metallici

E' noto che le lavorazioni meccaniche lasciano la superficie del *substrato metallico* ben lontana dagli standard di finitura e pulizia richiesti per ottenere deposizioni soddisfacenti.

In particolare le lavorazioni all'utensile lasciano bave attaccate agli spigoli di taglio, la rugosità è spesso troppo elevata, può essere presente una forte contaminazione dovuta a residui di olio, impronte di mani, polvere, ecc.

Tecniche di pulizia di substrati metallici prevedono le seguenti operazioni:

- 1) *finitura meccanica;*
- 2) *pulizia con solventi;*
- 3) *sgrassaggio ad ultrasuoni;*
- 4) *trattamenti chimici.*

Prima di procedere con i trattamenti di *finitura meccanica*, i residui di lavorazione più grossolani (bave e trucioli) devono essere rimossi manualmente.

Un primo trattamento di finitura meccanica che viene spesso utilizzato è la *burattatura*, processo in cui il substrato viene inserito in un contenitore assieme a dei mezzi abrasivi di forma, dimensione e materiale variabile, eventualmente anche in presenza di acqua e opportuni prodotti chimici.

Il contenitore viene fatto ruotare su uno o più assi per un tempo variabile da una alle decine di ore, in modo tale che l'azione di sfregamento degli abrasivi contro il pezzo ne permetta la sgrossatura e la lucidatura.

Talvolta si ricorre alla finitura meccanica per mezzo della *micropallinatura*, tecnica che consiste nello sparare sulla superficie del substrato, con un getto di aria compressa, delle sferette di vetro aventi diametro di 90 µm.

Le sferette, urtando ad alta velocità contro la superficie, hanno un forte effetto abrasivo che consente di rimuovere trucioli e bave dal metallo, lasciando la superficie con un caratteristico aspetto satinato.

Tale trattamento si è rivelato deleterio per taluni materiali, in quanto la rimozione delle bave è accompagnata da un danneggiamento della superficie del metallo e da un conseguente aumento della rugosità superficiale.

Bisogna inoltre considerare il tasso di contaminazione introdotto dalle sferette stesse, le quali trascinano con sé polvere e gocce di olio del compressore per l'aria compressa, oltre alla possibilità che alcune microsferiche si impiantino nel metallo, dando luogo a zone di accumulo di sporcizia e contaminazione.

Per tali ragioni la tecnica della micropallinatura spesso non è indicata, in particolar modo per i substrati metallici caratterizzati da un minor grado di durezza.

Una volta ultimati i trattamenti di finitura meccanici, i substrati metallici necessitano di ulteriori trattamenti di pulizia, atti a rimuovere i residui del lubrificante usato per le lavorazioni meccaniche e i resti dell'abrasivo lasciati dalla pulizia meccanica; a tale scopo è necessario sottoporre il substrato a *tecniche di pulizia con solventi*.

Il substrato viene quindi sottoposto a prolungati lavaggi con tetracloroetilene, acetone ed etanolo, solventi che consentono di solubilizzare e rimuovere gli idrocarburi.

Successivamente si procede con la tecnica di *sgrassaggio ad ultrasuoni*; tale trattamento prevede due fasi:

- Lavaggio del substrato metallico in un bagno ad ultrasuoni con acqua e detergente
- Risciacquo in un bagno ad ultrasuoni con acqua deionizzata a 18 MΩcm

I trattamenti in bagno di ultrasuoni consistono nell'immergere il substrato in una vasca dotata di un trasduttore, il quale trasmette vibrazioni meccaniche al liquido nella vasca, con frequenza $20 \div 10000$ kHz, in modo tale da creare onde di compressione e decompressione all'interno del liquido stesso.

Se l'intensità delle vibrazioni prodotte è sufficientemente elevata si verifica il fenomeno della *cavitazione*, ovvero nel liquido viene generata una grande quantità di bollicine dovute alla decompressione che implodono violentemente nella successiva fase di compressione, creando pressioni locali particolarmente elevate.

Le implosioni prodotte danno luogo ad un'azione meccanica di rimozione dello sporco dalla superficie del substrato, anche all'interno delle zone difficilmente raggiungibili, quali porosità e fori stretti.

L'ultima fase di pulizia consiste nel sottoporre la superficie del substrato metallico a *trattamenti chimici*.

Tipicamente si ricorre ad un attacco chimico tramite tecnica di *etching*, per mezzo di soluzioni acide che agiscono in modo preferenziale sulle asperità, riducendo il grado di rugosità superficiale; i reagenti normalmente utilizzati sono acido fluoridrico, acido nitrico e acido fosforico.

I substrati metallici possono essere inoltre lucidati mediante la tecnica dell'*elettrolucidatura*, anche conosciuta come *lucidatura elettrolitica* o *lucidatura elettrochimica*.

L'eliminazione delle asperità superficiali consente anche di migliorare la conduzione termica, che sarebbe altrimenti ridotta in presenza di zone non uniformi.

Tra le varie tecniche abrasive conosciute, l'elettrolucidatura è l'unica che permette di erodere notevoli quantità di materiale dal substrato.

Tale tecnica è illustrata in Fig. 2.16:

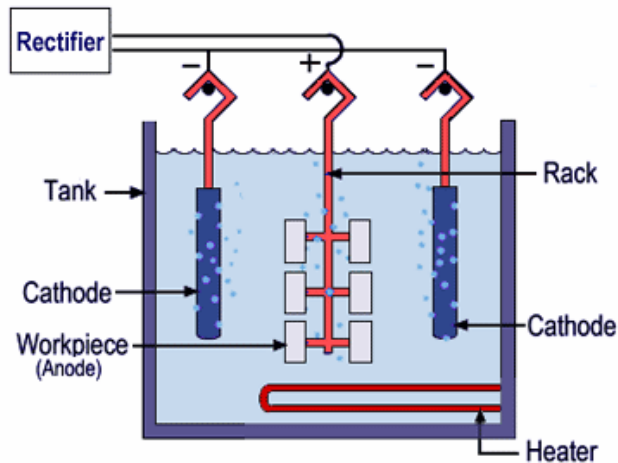


Fig. 2.16 - Rappresentazione della tecnica di elettrolucidatura

Il substrato metallico, connesso all'anodo di un alimentatore in corrente continua, viene immerso in un bagno a temperatura controllata di acido ad elevata viscosità, tipicamente acido solforico o acido fosforico.

Altri elettroliti riportati in letteratura sono miscele di perclorati con anidride acetica o soluzioni metanoliche di acido solforico.

Un elettrodo ausiliario, anch'esso immerso nell'elettrolita, è connesso al catodo; come risultato si avrà la circolazione di una corrente continua, con conseguente lucidatura della superficie del substrato.

Alcune tecniche particolari utilizzate per la pulizia di substrati metallici prevedono l'eliminazione di ossidi e residui di lavorazione per mezzo di:

- Lavaggio del substrato in un bagno ad ultrasuoni
- Trattamento con acido citrico e pulizia con etanolo o acetone in un flusso di azoto

2.8.5 Substrati di ossido di alluminio Al_2O_3

Per la pulizia di substrati di ossido di alluminio si può utilizzare la seguente procedura:

- 1) lavaggio per 15 minuti con trielina in bagno ad ultrasuoni;
- 2) risciacquo con isopropanolo per 15 minuti in bagno ad ultrasuoni;
- 3) asciugatura con pistola termica a 300°C per alcuni secondi.

Capitolo 3

Proprietà meccaniche dei film sottili; analisi degli stress interni e adesione film-substrato

3.1 Generalità

Nei precedenti capitoli si è visto come le caratteristiche strutturali influenzino sensibilmente le proprietà fisiche e meccaniche dei film sottili, contribuendo a modificare il comportamento meccanico dei film stessi, in termini di:

- Formazione di stress interni
- Problemi di adesione con il substrato
- Generazione di difetti cristallini
- Alterazione delle caratteristiche del film in fase di esercizio

I diversi materiali, una volta in esercizio, saranno sottoposti a sforzi.

Tali sforzi potranno essere applicati in modo continuo o variabile nel tempo (ad esempio fenomeni di vibrazione); sarà pertanto necessario valutare la capacità di un materiale a sopportare tali sforzi e a resistere ai fenomeni di deformazione ad essi associati.

Si possono distinguere due fasi di deformazione:

- processo di *deformazione elastica*: la deformazione cresce proporzionalmente all'aumentare del carico applicato e sparisce quando il carico viene tolto;
- processo di *deformazione plastica*: all'aumentare del carico non si rileva più alcuna proporzionalità tra sollecitazione e deformazione e quest'ultima non scompare togliendo il carico. Per tale ragione si parla di deformazioni plastiche o permanenti, ovvero la struttura del materiale subisce una modificazione irreversibile. La deformazione permanente è quella che prelude alla rottura.

E' noto che quando sulla superficie di un corpo vengono applicate delle forze, esse agiscono direttamente sugli atomi delle superfici stesse, ma anche indirettamente sugli atomi più interni; questo porterà alla formazione di *stress interni*.

Si consideri la lastra di Fig. 3.1 deformata da una coppia di forze di trazione di pari intensità F e di verso opposto:

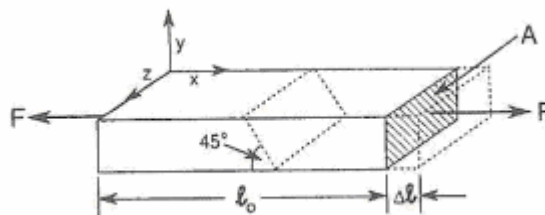


Fig. 3.1 - Deformazione di una lastra prodotta da una coppia di forze di trazione

L'effetto derivante dall'applicazione della coppia di forze consiste nella cosiddetta *deformazione normale* ϵ_x , definita dal rapporto:

$$\epsilon_x = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.1)$$

Dove:

l_0 = lunghezza originaria della lastra

Δl = incremento di lunghezza della lastra

Lo *sforzo normale di trazione* σ_x è definito dal seguente rapporto:

$$\sigma_x = \frac{F}{A} \quad (3.2)$$

Dove:

F = forza applicata

A = superficie sulla quale è applicata la forza

Considerazioni analoghe valgono per gli sforzi normali σ_y e σ_z che si avrebbero nel caso di condizioni di carico più complesse; ε_y ed ε_z rappresentano le corrispondenti deformazioni normali prodotte.

Se la lastra viene sezionata (Fig. 3.2), indipendentemente da dove avviene il taglio e in modo invariante rispetto alla propria orientazione, per sostenere l'equilibrio sono necessarie delle forze di bilanciamento; queste forze si distribuiscono internamente alla lastra, andando a costituire uno stato di stress interno.



Fig. 3.2 - Equilibrio delle forze, in presenza di lastra sezionata

Come è mostrato in Fig. 3.2, la forza F applicata può essere scomposta nelle due componenti:

- *sforzo di trazione* (σ) normale alla superficie
- *sforzo di taglio* (τ) tangente alla superficie (anche detto *sforzo tangenziale*)

Tali contributi saranno responsabili delle deformazioni del materiale cristallino.

Qualora le forze applicate puntassero verso le superfici della lastra, essa sarebbe soggetta ad uno stress di compressione. Convenzionalmente si fanno le seguenti assunzioni:

- Gli *stress di trazione* sono caratterizzati da segno positivo
- Gli *stress di compressione* sono caratterizzati da segno negativo

Nel regime elastico (piccole deformazioni prodotte) i fenomeni in esame possono essere descritti dalla *legge di Hooke*:

$$\sigma = Y\varepsilon \quad (3.3)$$

Il parametro Y rappresenta il modulo di elasticità, anche detto modulo di Young.

In presenza di uno sforzo tangenziale applicato, la legge di Hooke assume la forma:

$$\tau = \mu\gamma \quad (3.4)$$

Dove:

μ = modulo di taglio

γ = deformazione di taglio, anche detta deformazione di scorrimento, la quale può essere espressa dall'equazione:

$$\gamma = \tan \alpha \quad (3.5)$$

α rappresenta l'angolo di deformazione, definito a seguito dell'applicazione di sforzi tangenziali:

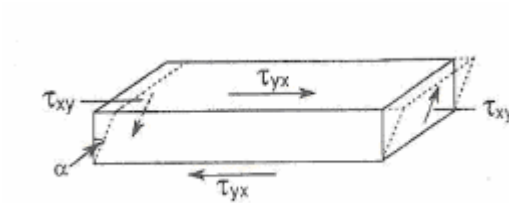


Fig. 3.3 - Deformazione prodotta da sforzi tangenziali

Spesso si fa riferimento *all'energia di deformazione* per unità di volume, la quale è calcolata mediante l'espressione:

$$E_s = \frac{1}{2} \sigma \varepsilon \quad (3.6)$$

Sostituendo l'equazione (3.3) nella (3.6) si ottiene che:

$$E_s = \frac{1}{2} Y \varepsilon^2 = \frac{\sigma^2}{2Y} \quad (3.7)$$

Qualora gli sforzi applicati superassero la soglia definita dal limite di elasticità del materiale, si manifesterebbero deformazioni irreversibili, ovvero, una volta cessata la condizione di carico, l'oggetto non tornerebbe ad acquisire la propria forma originaria.

Il comportamento plastico è valutato in funzione dei parametri meccanici del materiale, quali ad esempio:

- Limite di elasticità
- Carico di rottura
- Durezza

Alcuni esempi pratici di deformazioni plastiche consistono in:

- Cedimenti
- Fratture
- Sfaldamenti
- Crepature

Il comportamento plastico è difficile da modellare matematicamente, poiché la risposta del materiale non è lineare; inoltre essa dipende fortemente dalle vicissitudini termomeccaniche a cui il materiale è stato sottoposto durante la propria vita.

Le deformazioni elastiche e plastiche coinvolgono sia corpi solidi di dimensioni rilevanti, che film sottili.

Bisogna tuttavia prendere in considerazione una serie di aspetti che distinguono il comportamento meccanico dei film sottili, da quello dei solidi massivi:

- In assenza di forze applicate dall'esterno, i film sottili sono comunque caratterizzati dalla presenza di stress interni, i quali possono dar luogo a deformazioni del complesso film-substrato
- Il comportamento meccanico del film non può essere considerato separatamente da quello del substrato a cui è adeso, tanto che la formazione di stress interni è strettamente legata alla discordanza tra parametri reticolari e a quella tra coefficienti lineari di espansione termica dei materiali costituenti film e substrato

- Gli stress interni al film agiscono a livello microscopico

3.2 Prove meccaniche sui film sottili

3.2.1 Premessa

Per determinare le proprietà meccaniche dei film sottili, si ricorre ad una serie di prove meccaniche che consentono di valutare la resistenza alle sollecitazioni applicate al complesso film-substrato, o al solo film sottile; in quest'ultimo caso l'interpretazione delle proprietà meccaniche è certamente meno ambigua.

Le prove meccaniche sui film sottili possono essere classificate nelle seguenti categorie:

- ✓ *Test di trazione*
- ✓ *Test di indentazione*
- ✓ *Test di rigonfiamento*
- ✓ *Test di deviazione di microraggi*

che saranno approfondite nei seguenti paragrafi.

3.2.2 Test di trazione

Queste prove meccaniche sono utilizzate per valutare la risposta elastica e plastica dei materiali, a fronte dell'applicazione di uno sforzo di trazione.

Il film sottile che viene depositato sul substrato viene per prima cosa tenuto alle estremità e successivamente caricato.

Una rappresentazione schematica della prova è illustrata in Fig. 3.4:

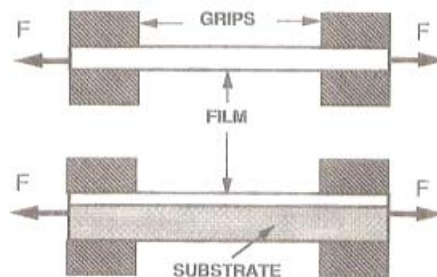


Fig. 3.4 - Test di trazione del solo film (sopra) e del complesso film-substrato (sotto)

Il grado di carico del film è valutato per mezzo di trasduttori, i quali garantiscono un elevato grado di precisione della misura.

In Fig. 3.5 è possibile osservare come l'aumento dello sforzo di trazione sia accompagnato dall'allungamento percentuale del film stesso.

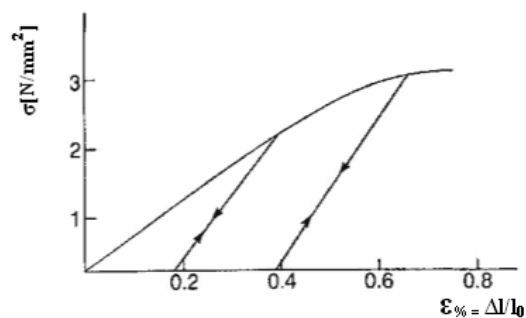


Fig. 3.5 - Diagrammi tipici sforzo-allungamento a trazione

Nel primo tratto il carico varia pressoché linearmente con la deformazione e , fino al *limite di deformazione permanente* (σ_p), si hanno deformazioni elastiche; oltre tale soglia subentrano le deformazioni plastiche che portano alla rottura del film, evento che avviene in corrispondenza del cosiddetto *carico di rottura* (σ_R).

Il carico di rottura che caratterizza i film sottili è circa un ordine di grandezza più piccolo rispetto al carico di rottura proprio dei solidi massivi.

In ogni caso, i valori assunti da σ_R sono significativamente più elevati rispetto ai valori di stress residui che caratterizzano i vari materiali.

In Tabella 3.1 sono riportati i valori dei carichi di rottura di alcuni materiali:

Materiale	Carico di rottura [N/mm²]
Alluminio crudo	150 ÷ 250
Alluminio ricotto	68 ÷ 98
Ferro (C<0.1%)	295 ÷ 440
Nichel	520
Piombo	13 ÷ 19
Rame elettrolitico crudo	≥ 285
Rame elettrolitico ricotto	≥ 195
Tungsteno	500 ÷ 4050
Policarbonato	60 ÷ 65
Polietilene	7 ÷ 14
Polivinilcloruro	40 ÷ 65

Tabella 3.1 - Valori dei carichi di rottura di alcuni materiali

E' possibile rafforzare il materiale costituente il film sottile, cioè innalzarne il limite elastico, a scapito di un peggioramento di altre caratteristiche meccaniche, quali ad esempio la perdita di duttilità e l'aumento di fragilità.

Il rafforzamento può essere ottenuto aumentando la densità di difetti presenti nel materiale.

I difetti puntiformi, ad esempio le vacanze reticolari, possono essere aumentati per mezzo di un trattamento di *tempra*.

Esso consiste nell'innalzamento della temperatura del metallo, innalzando così la densità di vacanze, e successivamente nel raffreddamento molto rapido.

In questo modo la densità di difetti puntiformi viene "congelata", restando elevata anche a temperatura ambiente.

Per quanto riguarda i difetti di linea, la densità di dislocazioni può essere aumentata mediante *incrudimento*, processo per cui un materiale metallico risulta rafforzato a seguito di una deformazione plastica a freddo.

3.2.3 Test di indentazione

Per la valutazione della *durezza* dei film sottili si ricorre a tecniche di *micro/nano indentazione*, comunemente dette *tecniche di penetrazione*.

La *durezza* è definita come la resistenza di un materiale alle deformazioni plastiche, in condizioni di carico statico applicato.

Il metro di giudizio sul quale si fonda la prova di durezza, consiste nel valutare quanto un penetratore entri nel materiale in esame, ritenendo più tenero un materiale in cui il penetratore entra maggiormente.

Il penetratore, premuto sulla superficie del film sottile, produrrà una deformazione permanente; la durezza viene misurata dal rapporto tra la forza applicata e l'area della superficie dell'impronta.

Per garantire massima precisione della misura, i nanoindentatori devono essere realizzati seguendo le definizioni ISO 14577-2 e devono essere ispezionati e misurati con attrezzature standard, riconducibili al National Institute of Standards and Technology (NIST).

Il diamante è il materiale più comunemente utilizzato nelle tecniche di nanoindentazione, in virtù di quelle che sono le proprie caratteristiche di durezza e conduttività termica.

Inoltre esso è chimicamente inerte, pertanto non andrà ad alterare le caratteristiche del materiale costituente il film sottile.

Nella maggior parte dei casi, i nanoindentatori sono fissati al supporto tramite un metallo rigido, come illustrato in Fig. 3.6:

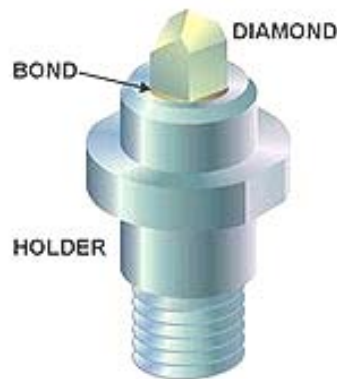


Fig. 3.6 - Nanoindentatore con punta di diamante fissata al supporto tramite metallo rigido

Le tecniche di penetrazione più largamente utilizzate per la valutazione della durezza dei film sottili sono le seguenti:

- Metodo Vickers
- Metodo Knoop
- Metodo Berkovich

La forza di indentazione, anche detta carico di prova, deve essere tale da non produrre penetrazioni eccessive, onde evitare di misurare la durezza del substrato, anziché quella del film.

Le forze applicate sono dell'ordine dei mN e la profondità di penetrazione dell'indentatore non deve superare il 10% dello spessore del film.

Il metodo Vickers, anche conosciuto come diamond pyramid hardness test (DPH), utilizza un indentatore che consiste in una piramide di diamante a base quadrata, caratterizzata da un angolo al vertice di 136° .

In Fig. 3.7 compare un nanoindentatore Vickers e l'impronta da esso definita sul film sottile:

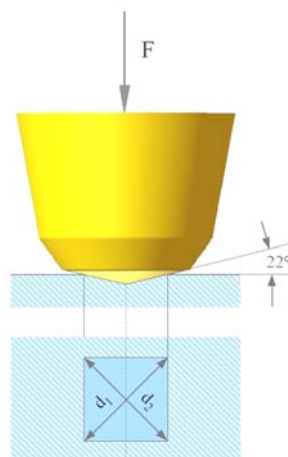


Fig. 3.7 - Test di nanoindentazione Vickers

La durezza *Vickers* H_v è ottenuta dalla seguente espressione:

$$H_v = \frac{2 \cos 22^\circ F}{d_v^2} = \frac{1.854F}{d_v^2} \text{ [kg/mm}^2\text{]} \quad (3.8)$$

Dove:

F = forza applicata al penetratore Vickers

$d_1 = d_2 = d_v$ = diagonale dell'impronta ottenuta

Il *metodo Knoop* utilizza come penetratore una piramide a base romboidale; il rapporto tra la diagonale maggiore e la diagonale minore dell'impronta è pari a 7.11.

In Fig. 3.8 compare un nanoindentatore Knoop e l'impronta da esso definita sul film sottile:

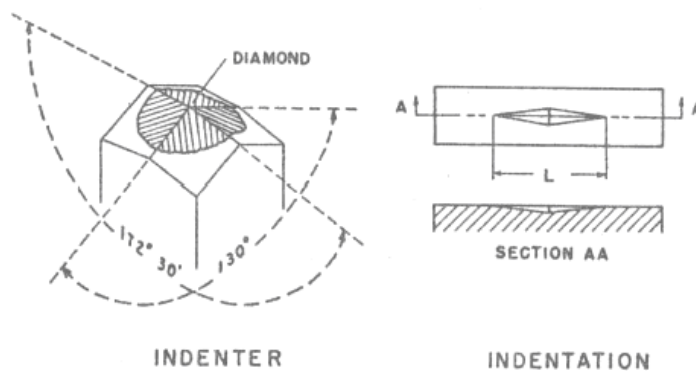


Fig. 3.8 - Test di nanoindentazione Knoop

La durezza *Knoop* H_K è ottenuta dalla seguente espressione:

$$H_k = \frac{14.22F}{l_k^2} \text{ [kg/mm}^2\text{]} \quad (3.9)$$

Dove:

F = forza applicata al penetratore Knoop

l_k = lunghezza della diagonale maggiore dell'impronta

Il *metodo Berkovich* utilizza un penetratore di diamante, caratterizzato da una geometria piramidale a tre facce analoga a quella illustrata in Fig. 3.9:

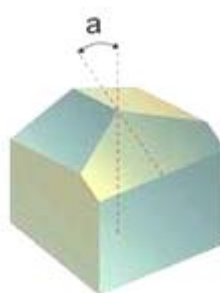


Fig. 3.9 - Test di nanoindentazione Berkovich

Un problema frequente che si manifesta durante le tecniche di nanoindentazione consiste nell'influenza del substrato sulla misura.

Qualora l'indentatore penetrasse il substrato per il 10% ÷ 25% dello spessore del film sottile, gli effetti di influenza del substrato dovranno essere considerati ricorrendo a specifiche *espressioni correttive* che sono state ricavate sperimentalmente.

Tali espressioni consentono di determinare la durezza intrinseca del film sottile, a meno del contributo di durezza del substrato:

$$H/H(s) = 1 + \{H(f)/H(s) - 1\} \exp[-\xi] \quad (3.10)$$

Dove:

H = durezza apparente

$H(f)$ = durezza del film

$H(s)$ = durezza del substrato

Il termine ξ viene calcolato diversamente, a seconda delle caratteristiche del substrato:

- Per film sottili aderenti a substrati ad elevata durezza:

$$\xi = [\sigma_0(f)Y(s)/\sigma_0(s)Y(f)](h/d)^2 \quad (3.11)$$

- Per film sottili aderenti a substrati a bassa durezza:

$$\xi = H(f)/H(s) [\sigma_0(s)Y(s)^{1/2} / \sigma_0(f)Y(f)^{1/2}] (h/d) \quad (3.12)$$

Dove:

d = spessore del film

h = profondità di penetrazione del nanoindentatore

$\sigma_0(f)$ = limite di elasticità del film

$\sigma_0(s)$ = limite di elasticità del substrato

$Y(f)$ = modulo di Young del film

$Y(s)$ = modulo di Young del substrato

Una peculiarità dei film sottili è la piccola dimensione dei grani microstrutturali, rispetto a quelli costituenti il reticolo del corrispondente materiale massivo.

E' noto che la durezza ha una forte dipendenza dalle dimensioni dei grani, in accordo con la relazione di *Hall-Petch*:

$$H = H_0 + kd^{1/2} \quad (3.13)$$

Dove:

H = durezza del film

H_0 = durezza del materiale massivo

k = costante dipendente dal materiale

d = dimensione dei grani

Si può quindi osservare che la durezza dei film sottili supera quella dei corrispondenti materiali massivi.

3.2.4 Test di rigonfiamento

Questa prova consiste nel fissare il complesso film-substrato alle estremità di un tubo cilindrico cavo, all'interno del quale viene iniettato gas ad alta pressione.

Una rappresentazione schematica della prova è illustrata in Fig. 3.10:

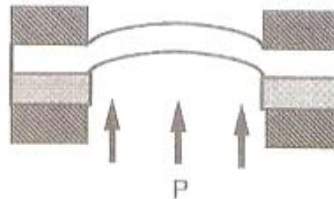


Fig. 3.10 - Test di rigonfiamento

L'altezza massima del rigonfiamento del film, derivante dall'azione del gas ad alta pressione, è misurata in modo ottico mediante microscopio o interferometro.

La relazione tra l'altezza del rigonfiamento h e la pressione del gas P è la seguente:

$$P = 4dh / r^2 [\sigma_i + 2Yh^2 / 3(1-\nu)r^2] \quad (3.14)$$

Dove:

d = spessore del film

r = raggio del tubo cilindrico

σ_i = stress residuo che caratterizza il film sottile, per $P = 0$

ν = rapporto di Poisson caratteristico del materiale costituente il film

Indicando con P_f il valore di pressione per cui avviene la rottura del film e con h_f l'altezza da esso raggiunta, lo sforzo σ_f che da luogo a frattura è dato dall'espressione:

$$\sigma_f = \frac{P_f r^2}{4dh_f} \quad (3.15)$$

3.2.5 Test di deviazione di microraggi

La tecnica di deviazione di microraggi costituisce una variante della tecnica di nanoindentazione.

In fig. 3.11 è rappresentata schematicamente la procedura utilizzata, che consiste nel fissare il film ad una sola estremità, con l'altra lasciata libera; le caratteristiche meccaniche del film sottile sono valutate in funzione della deviazione dei microraggi inviati su di esso.

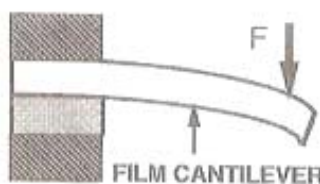


Fig. 3.11 - Test di deviazione di microraggi

I microraggi vengono generati per mezzo di tecniche che utilizzano i principi tradizionali di fotolitografia. I raggi prodotti sono caratterizzati dalle seguenti dimensioni caratteristiche: circa 1 μm di spessore, 20 μm di larghezza e 100 μm di lunghezza.

La deflessione δ prodotta è calcolabile mediante l'equazione:

$$\delta = \frac{4F(1-\nu^2)L^3}{wd^3Y} \quad (3.16)$$

Dove:

L = lunghezza del fascio di raggi

w = larghezza del fascio di raggi

d = spessore del fascio di raggi

ν = rapporto di Poisson

Y = modulo di elasticità

F = forza esercitata dai microraggi sul film

Il limite di elasticità σ_0 è ottenuto come:

$$\sigma_0 = \frac{6LF_0}{wd^2} \quad (3.17)$$

Dove F_0 rappresenta il carico oltre il quale subentrano le deformazioni plastiche del film sottile

La pulsazione del fascio di raggi è esprimibile mediante l'equazione:

$$w = \frac{0.162d}{L^2(Y/\rho)^{1/2}} \quad (3.18)$$

Dove ρ rappresenta la densità di massa del raggio prodotto.

3.3 Analisi degli stress interni

3.3.1 Premessa

Nei precedenti paragrafi si è visto come i film sottili siano caratterizzati dalla presenza di *stress residui*, anche in assenza di forze applicate dall'esterno; tali stress possono dar luogo a *deformazioni* del complesso film-substrato.

La presenza di stress residui nei materiali è tipicamente indesiderata, salvo particolari eccezioni; questo è ad esempio il caso dei vetri temperati o di quelle superfici metalliche che vengono sottoposte a martellamento, al fine di conferire loro un determinato grado di compressione, tale da contrastare le sollecitazioni di trazione prodotte in fase di esercizio.

I fenomeni di dilatazione termica dei materiali possono creare seri inconvenienti in molte applicazioni tecnologiche.

Si prenderà in considerazione un modello per lo studio degli stress residui che si sviluppano durante il processo di deposizione.

3.3.2 Modello di analisi

Indipendentemente dalla distribuzione degli stress interni al film, dovrà comunque essere garantita la condizione di equilibrio meccanico.

Questa condizione richiede l'equilibrio delle forze e quello dei momenti agenti su una generica sezione trasversale del complesso film-substrato.

Indicando con F la forza complessiva, dovrà valere che:

$$F = \int \sigma \, dA = 0 \quad (3.19)$$

Analogamente per il momento flettente M , dovrà valere che:

$$M = \int \sigma y \, dA = 0 \quad (3.20)$$

Dove y rappresenta il braccio rispetto al quale viene calcolato ciascun contributo di momento.

Si parta col considerare la situazione di Fig. 3.12-a, in cui il film sottile, adeso al substrato, tende a restringersi.

Essendo il film vincolato al substrato, la forza di adesione agisce.

Nel film si vengono a creare delle forze di compensazione di natura tensile, le quali sono bilanciate da forze di compressione agenti nel substrato.

La configurazione non è ancora in equilibrio meccanico, poiché non sussiste la condizione di equilibrio dei momenti.

La compensazione dei momenti avviene per effetto dell'incurvamento del complesso film-substrato, secondo le modalità descritte in Fig. 3.12-a.

Si può quindi osservare che i film caratterizzati da *stress residuo di trazione*, portano ad un incurvamento del substrato di tipo convesso.

Si consideri ora la situazione di Fig. 3.12-b, in cui il film sottile tende ad allungarsi.

In modo analogo a quanto visto in precedenza, per effetto della forza di adesione che lega film e substrato, nel film si hanno forze di compressione e nel substrato forze di trazione.

La compensazione dei momenti avviene per effetto dell'incurvamento del complesso film-substrato in modo opposto rispetto al caso precedente.

Si può quindi osservare che i film caratterizzati da *stress residuo di compressione*, portano ad un incurvamento del substrato di tipo concavo.

Questi risultati sono stati ottenuti in linea del tutto generale, a prescindere da quella che sia la specifica causa di restringimento o allungamento del film sottile.

Valori elevati di stress residui del film possono portare ad effetti indesiderati, in particolare:

- Stress residui di tensione possono dar luogo a fenomeni di frattura del film sottile
- Stress residui di compressione possono dar luogo a fenomeni di corrugamento e perdita di adesione con il substrato

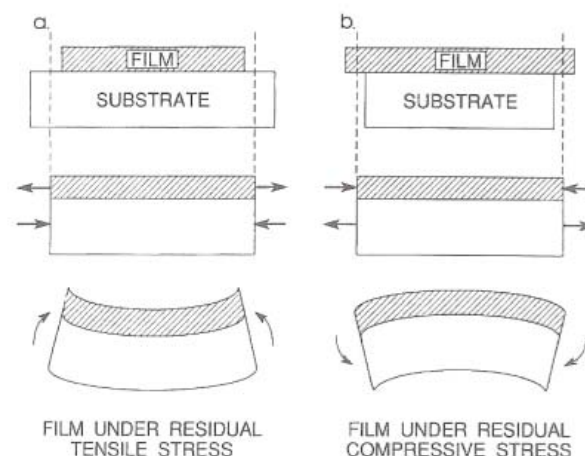


Fig. 3.12 - Sequenza di eventi che porta il film in uno stato di stress residuo di tensione (a) e di compressione (b)

Si consideri la configurazione film-substrato rappresentata in Fig. 3.13.

Si indichi con w la larghezza di film e substrato, con d_f e d_s lo spessore del film e quello del substrato e con Y_f ed Y_s il modulo di elasticità del film e del substrato.

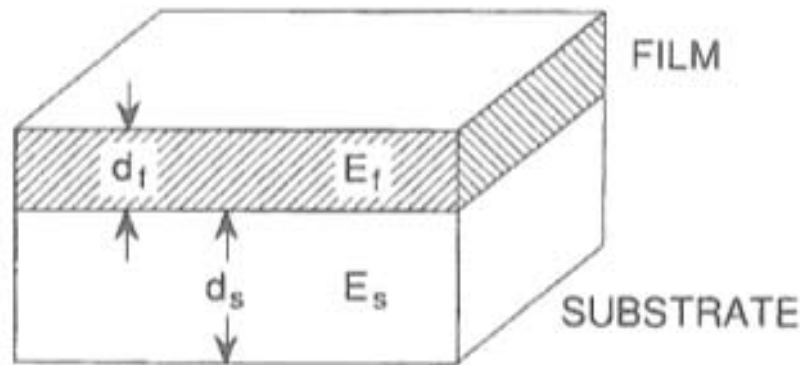


Fig. 3.13 - Configurazione film-substrato

A causa della diversità dei coefficienti di dilatazione termica dei materiali costituenti film e substrato, si vengono a creare delle forze in corrispondenza dell'interfaccia di separazione.

In Fig. 3.14 è rappresentato il *diagramma del corpo libero*, in cui il complesso delle forze agenti all'interfaccia può essere considerato come la combinazione di forze e momenti equivalenti.

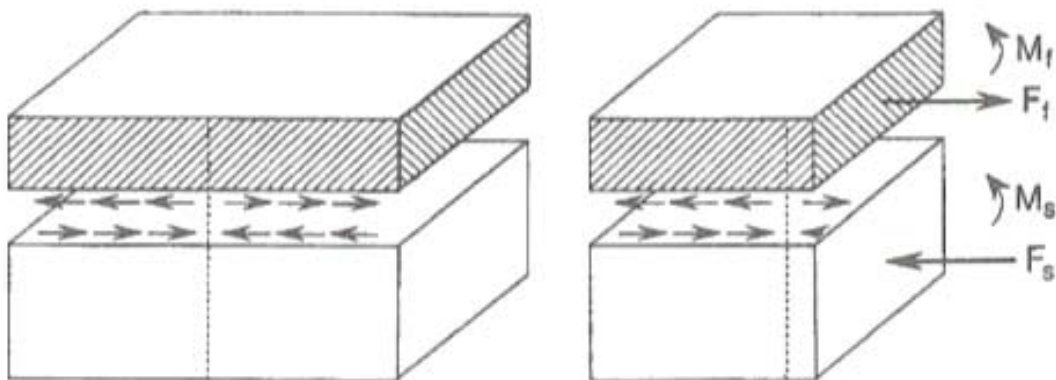


Fig. 3.14 - Diagramma del corpo libero

Le forze equivalenti F_f ed F_s agiscono uniformemente sulla superficie trasversale di film e substrato, di area pari rispettivamente a $(w \cdot d_f)$ e $(w \cdot d_s)$, in modo tale che $F_f = F_s$.

M_f ed M_s sono i momenti che agiscono rispettivamente su film e substrato; il momento complessivo, responsabile dell'inarcamento della configurazione, può essere calcolato come la somma dei singoli contributi dei momenti:

$$M_{tot} = M_f + M_s = \frac{(d_f + d_s)F_f}{2} \quad (3.21)$$

L'incurvamento prodotto dipenderà dalla natura dello stress a cui è sottoposta la configurazione, portando alla contrazione o all'estensione delle fibre longitudinali, secondo le modalità precedentemente descritte.

In Fig. 3.15 è rappresentato un esempio di inarcamento del complesso film-substrato; si osservi come in corrispondenza dell'asse centrale, anche detto asse neutro, non si abbiano sollecitazioni prodotte.

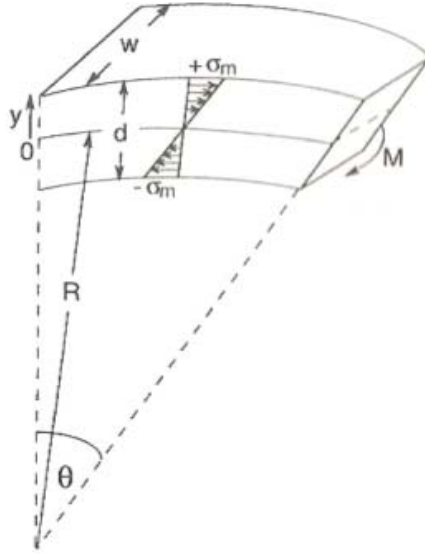


Fig. 3.15 - Inarcamento della configurazione e distribuzione degli stress residui

La distribuzione degli stress che caratterizzano film e substrato varia linearmente nella sezione, a partire da un valore massimo di trazione ($+\sigma_m$), fino ad un massimo di compressione ($-\sigma_m$), corrispondenti alle fibre più esterne di film e substrato.

Indicando con R il raggio di curvatura dell'inarcamento e con θ l'angolo sotteso, lo sforzo massimo può essere calcolato mediante l'espressione:

$$\sigma_m = \frac{Y\{(R + d/2)\theta - R\theta\}}{R\theta} = \pm \frac{Yd}{2R} \quad (3.22)$$

In corrispondenza ad una tale distribuzione di stress residui, il momento flettente agente sulla sezione considerata vale:

$$M = 2 \int_0^{d/2} \sigma_m w \left(\frac{y}{d/2} \right) y dy = \sigma_m d^2 w / 6 = Yd^3 w / 12R \quad (3.23)$$

Particolarizzando i risultati ottenuti al caso di film e substrato, si ottiene che:

$$\left\{ \begin{array}{l} M_f = \frac{Y_f d_f^3 w}{12R} \\ M_s = \frac{Y_s d_s^3 w}{12R} \end{array} \right. \quad (3.24-a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} M_f = \frac{Y_f d_f^3 w}{12R} \\ M_s = \frac{Y_s d_s^3 w}{12R} \end{array} \right. \quad (3.24-b)$$

Per $d_s \gg d_f$ e con $M \approx M_s$, si perviene alla cosiddetta *formula di Stoney*:

$$\sigma_f = \frac{F_f}{d_f w} = \frac{Y_s d_s^2}{6R(1 - \nu_s) d_f} \quad (3.25)$$

Tale espressione consente di determinare lo stress residuo del film, a partire dalla misura del raggio di curvatura R , una volta noti i parametri caratteristici di film e substrato.

Il termine $(1 - \nu_s)$ tiene conto di uno stress biassiale e non solo uniassiale, come analizzato per semplicità nel modello; ν è il coefficiente di Poisson (valore tipico ≈ 0.3).

3.3.3 Effetto della temperatura sugli stress residui

Dalla fisica è noto che tutti i corpi, sottoposti ad una variazione di temperatura, subiscono deformazioni più o meno evidenti, con conseguente alterazione delle proprietà del materiale.

Questo fenomeno è dovuto al fatto che ogni variazione di temperatura è accompagnata da una variazione della velocità di vibrazione delle proprie molecole e, conseguentemente, da una variazione del numero di urti che queste subiscono.

Questi fenomeni determinano una variazione della distanza media tra le molecole; il risultato finale si traduce nella variazione del volume del corpo con la temperatura.

Si può quindi riscontrare che:

- L'aumento della temperatura di un corpo produce un aumento del volume del corpo stesso
- La diminuzione della temperatura di un corpo produce una diminuzione del volume del corpo stesso

Inoltre le variazioni di temperatura possono rendere il materiale più fragile o più duttile, provocando la formazione di lesioni e rotture.

Questo è ad esempio il caso dei materiali polimerici, i quali sono soggetti a significative alterazioni delle caratteristiche meccaniche al variare della temperatura.

Questi materiali, al di sopra della cosiddetta *temperatura di transizione vetrosa*, manifestano un comportamento gommoso, mentre al di sotto di tale temperatura hanno un comportamento vetroso.

Quando la temperatura di esercizio è superiore alla temperatura di transizione vetrosa, il polimero è facilmente deformabile.

Nel caso in cui la temperatura di esercizio sia inferiore alla temperatura di transizione vetrosa, il materiale risulta rigido e fragile.

Oltre a modificare le caratteristiche meccaniche dei materiali, la variazione di temperatura produrrà una serie di ulteriori effetti indesiderati, quali ad esempio l'alterazione della conducibilità del materiale, della permeabilità ai gas, ecc.

Nei materiali caratterizzati da bassi valori di conducibilità termica, le variazioni di temperatura si ripercuotono soprattutto sulla parte superficiale del materiale che si dilata o si contrae maggiormente rispetto alle parti più interne.

Questo porta alla formazione di uno stato di stress interno al materiale e quindi alla rottura o alla formazione di fessurazioni.

Le escursioni termiche sono particolarmente insidiose nel caso di accoppiamento tra materiali diversi, perché possono provocare perdita di adesione e distacchi.

Esistono molti corpi in cui una o due dimensioni prevalgono sulle rimanenti, tanto da rendere trascurabili, su queste ultime, gli effetti delle deformazioni conseguenti a variazioni di temperatura.

Si consideri un campione di un certo materiale, la cui lunghezza l_0 prevalga sulle altre due dimensioni, sottoposto ad una variazione di temperatura ΔT , a partire dalla temperatura iniziale T_0 .

In questo caso si parla di *dilatazione termica lineare*, intendendo che l'effetto prodotto è apprezzabile unicamente nella direzione della lunghezza del campione, mentre può essere trascurato nelle altre due dimensioni.

La variazione di lunghezza Δl è ottenuta dall'equazione:

$$\Delta l = \alpha(T - T_0)l_0 \quad (3.26)$$

Si può quindi osservare che la variazione di lunghezza è proporzionale al salto di temperatura $\Delta T = T - T_0$, alla lunghezza iniziale del campione e ad un coefficiente di proporzionalità α , detto *coefficiente di dilatazione termica lineare*, il quale dipende unicamente dalle proprietà fisiche del materiale stesso.

Tale coefficiente esprime la variazione di lunghezza subita da un campione di un metro, a seguito di una variazione di temperatura di un Kelvin:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta T} [K^{-1}] \quad (3.27)$$

La lunghezza finale del campione sarà data dall'espressione:

$$l = l_0 + \Delta l \quad (3.28)$$

Sostituendo l'equazione (3.26) nella (3.28) si ottiene la cosiddetta *legge della dilatazione termica lineare*:

$$l = l_0 + \alpha(T - T_0)l_0 = l_0(1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad (3.29)$$

La deformazione associata alla variazione di temperatura si ricava sostituendo l'equazione (3.26) nella (3.1):

$$\varepsilon = \alpha(T - T_0)l_0/l_0 = \alpha(T - T_0) \quad (3.30)$$

La legge di Hooke consente di determinare lo stress termico associato alla variazione di temperatura:

$$\sigma = Y\alpha(T - T_0) \quad (3.31)$$

Dove Y costituisce il modulo di Young del materiale del campione.

Si può quindi osservare che:

- Per $\Delta T > 0 \Rightarrow \sigma > 0 \Rightarrow$ il campione è caratterizzato da uno *stress residuo di trazione*
- Per $\Delta T < 0 \Rightarrow \sigma < 0 \Rightarrow$ il campione è caratterizzato da uno *stress residuo di compressione*

Quando il corpo che subisce la deformazione ha due dimensioni dello stesso ordine di grandezza che prevalgono sulla terza, l'effetto della variazione di temperatura consiste in una variazione di superficie.

Si può osservare che la natura dello stress che caratterizza il film dipende, oltre che dal modulo di elasticità e dal coefficiente di Poisson, dalla differenza tra i coefficienti di dilatazione termica di film e substrato e dal salto di temperatura risentito.

Per fare in modo che il film sottile risenta di stress residui pressoché nulli, sarà quindi necessario che:

- Il salto di temperatura ΔT sia prossimo a zero, ovvero la temperatura di deposizione sia la più prossima possibile alla temperatura a cui si troverà ad operare il film in esercizio
- I coefficienti di dilatazione termica di film e substrato siano il più possibile uguali tra loro

In Tabella 3.2 sono riportati i coefficienti di dilatazione termica di alcuni materiali.

Si osservi che il rame ha un coefficiente di dilatazione termica prossimo a $17 \times 10^{-6} K^{-1}$.

Dai dati di tabella, in generale, si vede che dal punto di vista degli stress residui e delle deformazioni prodotte, l'accoppiamento rame-substrato metallico risulta essere meno problematico rispetto all'accoppiamento rame-substrato plastico.

Materiale	Coefficiente di dilatazione termica [K⁻¹]
Silicio	3×10^{-6}
Vetro pyrex	4×10^{-6}
Tungsteno	4.5×10^{-6}
Germanio	6.1×10^{-6}
Platino	9×10^{-6}
Vetro	9×10^{-6}
Acciaio	11×10^{-6}
Ferro	12×10^{-6}
Oro	14.3×10^{-6}
Rame	17×10^{-6}
Acciaio inox austenitico 304	17.3×10^{-6}
Costantina	18.8×10^{-6}
Argento	19×10^{-6}
Bronzo	19×10^{-6}
Ottone	19×10^{-6}
Policarbonato con fibre di vetro	21.5×10^{-6}
Alluminio	24×10^{-6}
Poliestere con fibre di vetro	25×10^{-6}
Piombo	29×10^{-6}
Polipropilene con fibre di vetro	32×10^{-6}
Polifenilene con fibre di vetro	35.8×10^{-6}
Cloruro di polivinile (PVC)	50.4×10^{-6}
Poliuretano (PUR)	57.6×10^{-6}
Polietilene tereftalato (PET)	59.4×10^{-6}
Polistirolo (PS)	70×10^{-6}
Policarbonato (PC)	70.2×10^{-6}
Nylon	72×10^{-6}
Gomma	77×10^{-6}
Polipropilene (PP)	90.5×10^{-6}
Poliammide (PA)	110×10^{-6}
Poliestere	123.5×10^{-6}
Polietilene (PE)	200×10^{-6}

Tabella 3.2 - Coefficienti di dilatazione termica per alcuni materiali

Le tecniche che vengono tipicamente utilizzate per la misura degli stress interni al film si basano sui seguenti criteri:

- Determinazione della *curvatura del substrato*
- *Diffrazione di raggi X*
- *Scansione laser*

Negli ultimi anni si sono sviluppate alcune varianti delle tecniche accennate, che prevedono l'utilizzo di apparecchiature e strumentazioni innovative.

3.3.4 Effetto delle variabili di Sputtering sugli stress residui

Il modello di studio adottato per l'analisi degli stress residui nei film sottili, dovrà anche prendere in considerazione l'effetto delle variabili di Sputtering, in particolare:

- *Temperatura del substrato*
- *Pressione del gas di processo*
- *Tensione di polarizzazione del substrato*
- *Potenza di Sputtering*

Dalla misura degli stress residui venutisi a formare nei film sottili, al variare delle condizioni di processo si può osservare che:

- per temperature del substrato basse, il film sottile è tipicamente caratterizzato da stress residuo di compressione;
- per temperature del substrato crescenti, si può osservare una graduale riduzione del valore dello stress residuo di compressione;
- i film sottili ottenuti per basse pressioni del gas di processo, in presenza di gas di Sputtering caratterizzato da un basso valore di massa atomica e target ad elevata massa atomica, sono caratterizzati da stress residuo di compressione;
- i film sottili ottenuti per elevate pressioni del gas di processo, in presenza di gas di Sputtering caratterizzato da un elevato valore di massa atomica e target a bassa massa atomica, sono caratterizzati da stress residuo di trazione;
- tensioni di polarizzazione del substrato negative sviluppano stress residui di compressione nel film sottile e viceversa tensioni di polarizzazione positive sviluppano stress di trazione;
- potenze di Sputtering elevate portano alla formazione di stress residui di compressione e viceversa potenze di Sputtering ridotte portano alla formazione di stress di trazione.

In Fig. 3.16 è rappresentata l'evoluzione degli stress interni al film sottile, in funzione della pressione del gas di processo.

Alle basse pressioni si avrà un basso numero di eventi di collisione, cosicché le molecole potranno penetrare la superficie del film, dando luogo ad uno stato di compressione.

Per valori di pressione più elevati si avrà un maggior numero di eventi di collisione, cosicché il bombardamento atomico risulterà ostacolato e il film sottile si verrà a trovare in uno stato di stress residuo di trazione.

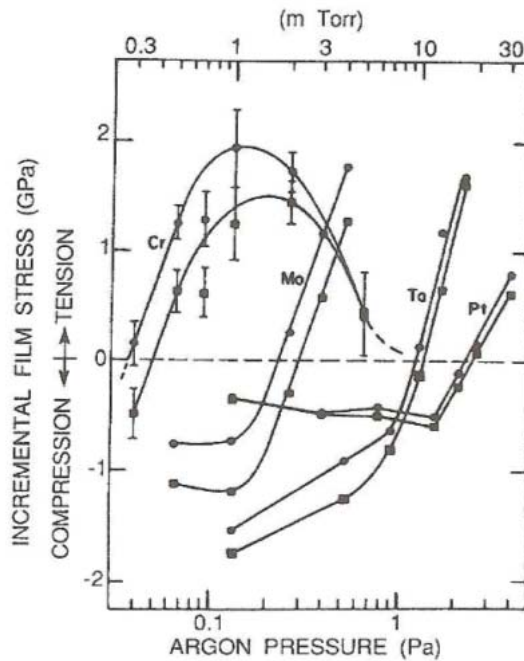


Fig. 3.16 - Stress residuo in funzione della pressione dell'Argon per diversi metalli depositati su vetro (Cr, Mo, Ta, Pt)

In generale si ha un valore di pressione del gas di processo per cui si annulla lo stress interno al film.

Nel caso di deposizioni di film sottili in rame tramite tecnica di Magnetron Sputtering, tale valore di pressione è dell'ordine di qualche Pascal:

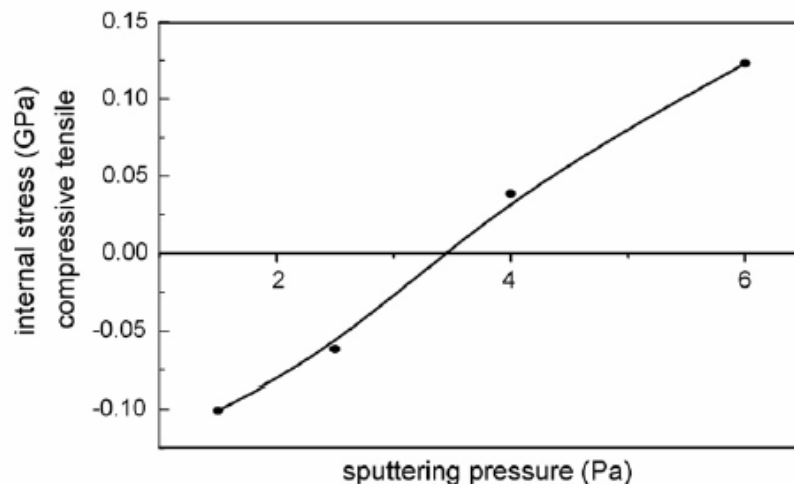


Fig. 3.17 - Stress residuo in funzione della pressione dell'Argon per deposizioni di rame

Si è inoltre osservato che la natura dello stress che caratterizza il film sottile dipende da una serie di ulteriori *variabili di processo*, quali:

- Angolo di deposizione
- Angolo di emissione dal target
- Forma del target
- Differenza tra i coefficienti di dilatazione termica di film e substrato
- Sviluppo di processi di ricristallizzazione
- Formazione di vuoti e dislocazioni durante il processo di crescita del film
- Trasformazioni di fase

La Tabella 3.3 riassume le principali variabili nel processo di Sputtering che influiscono sullo stress residuo dei film sottili.

Variabili di Sputtering	Stress di compressione	Stress di trazione
Pressione del gas di processo	Bassa	Alta
Polarizzazione del substrato	Negativa	Positiva
Massa atomica del gas di processo	Bassa	Alta
Massa atomica del target	Alta	Bassa
Angolo di deposizione	Normale	Obliquo
Angolo di emissione dal target	Obliquo	Normale
Forma del target	Cilindrica	Planare
Potenza di Sputtering	Alta	Bassa

Tabella 3.3 - Influenza delle variabili di Sputtering sullo stress residuo dei film sottili

Agendo sulle variabili di Sputtering sarà quindi possibile controllare lo stress residuo del film, facendo in modo che esso si mantenga a valori pressoché nulli, onde evitare problemi di deformazioni, perdita di adesione, rotture, fessurazioni, ecc.

3.3.5 Effetti del rilassamento da stress nei film sottili

Nel paragrafo (3.3.4) è stata valutata l'influenza delle variabili di Sputtering sugli stress che si sviluppano durante il processo di formazione dei film sottili.

Bisognerà tuttavia considerare che in fase di esercizio gli stress interni al film sottile potranno modificarsi; ciò tipicamente avviene quando essi sono soggetti a *cicli termici*, i quali possono dar luogo a *fenomeni di rilassamento da stress*, con conseguenti processi di deformazione prodotti dal moto di atomi e difetti.

Difatti i film sottili vengono prodotti ad una certa temperatura, per poi essere raffreddati alla temperatura ambiente; in fase di esercizio potranno essere sottoposti ad ulteriori cicli termici, portando alle conseguenze associate ai fenomeni di rilassamento meccanico.

I cicli termici producono cambiamenti nanostrutturali, precipitazioni, densificazioni e fenomeni di rilassamento meccanico, i quali possono dar luogo a deformazioni elastiche e plastiche.

A seconda della natura e dell'intensità dello stress interno al film, potranno verificarsi una serie di fenomeni indesiderati che coinvolgono film, substrato e interfaccia di separazione:

- ✓ *Spaccature ellittiche*
- ✓ *Fratture*
- ✓ *Fenomeni di delaminazione*

I fenomeni di spaccatura ellittica e di frattura si sviluppano nelle condizioni di film sottoposto a stress residuo di trazione.

In Fig. 3.18 è illustrato schematicamente il fenomeno di spaccatura ellittica.

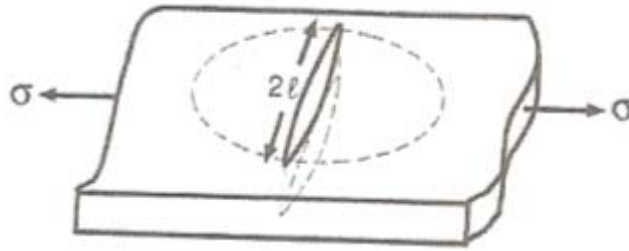


Fig. 3.18 - Fenomeno di spaccatura ellittica

Si osservi come lo stress interno al film agisca in direzione ortogonale all'asse maggiore della spaccatura, di lunghezza $2l$.

Lo *stress critico* σ^* rappresenta il valore di stress interno al film, oltre il quale si manifestano i fenomeni descritti; esso può essere calcolato mediante l'equazione:

$$\sigma^* = \left(\frac{4Y\gamma}{l\pi} \right)^{1/2} \quad (3.32)$$

Dove γ rappresenta l'energia superficiale, per unità di area.

Pertanto il fenomeno di spaccatura avviene quando è verificata la condizione:

$$\sigma > \left(\frac{4Y\gamma}{l\pi} \right)^{1/2} \quad (3.33)$$

Assumendo che $K = (4Y\gamma)^{1/2}$, l'equazione (3.32) può essere scritta nel seguente modo:

$$\sigma^* = \frac{K}{(l\pi)^{1/2}} \quad (3.34)$$

Si può osservare che lo stress critico è direttamente proporzionale al fattore K , il quale dipende unicamente dalle proprietà del materiale costituente il film sottile.

- ✓ Data la loro elevata durezza, i metalli sono caratterizzati da valori di K compresi nell'intervallo tra 30 e 200 $[MPa \cdot m^{1/2}]$
- ✓ I materiali più fragili, ad esempio ossidi e materiali ceramici, sono caratterizzati da valori di K tipicamente inferiori a 3 $[MPa \cdot m^{1/2}]$

Ne consegue che i metalli sono in grado di sopportare stress residui più elevati di 2 ÷ 3 ordini di grandezza.

In Fig. 3.19 è illustrato schematicamente il fenomeno di frattura di un film sottile:

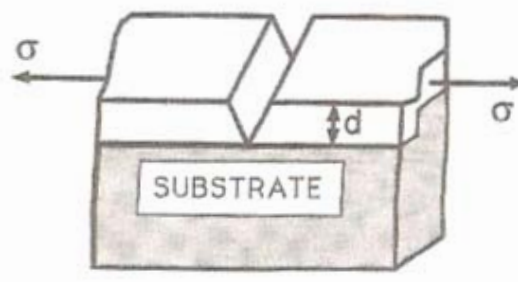


Fig. 3.19 - Fenomeno di frattura

Analogamente al caso precedente, tale fenomeno si manifesta in presenza di stress di trazione tali per cui:

$$\sigma > \frac{K_f}{(d\pi)^{1/2}} \quad (3.35)$$

Dove K_f rappresenta il fattore di resistenza a frattura del film sottile.

Stress residui di compressione possono invece portare al fenomeno della delaminazione, il quale è illustrato schematicamente in Fig. 3.20:

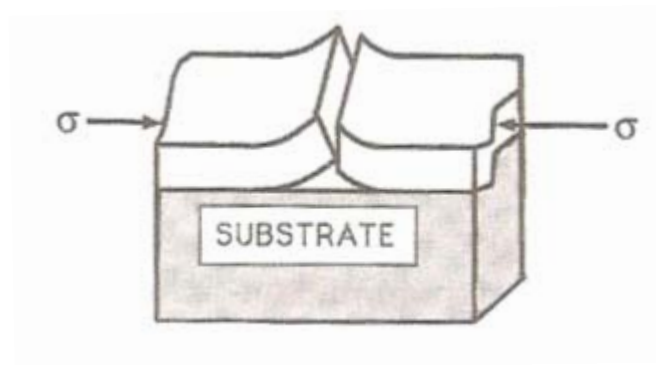


Fig. 3.20 - Fenomeno di delaminazione

Questo fenomeno si manifesta per valori di stress di compressione tali per cui:

$$\sigma > \frac{K_i}{(d\pi)^{1/2}} \quad (3.36)$$

Dove $K_i = (4Y\gamma_i)^{1/2}$; γ_i rappresenta l'energia di legame tra film e substrato per unità di superficie, in corrispondenza dell'interfaccia di separazione.

3.4 Adesione film-substrato

Il termine *adesione* si riferisce all'interazione tra le superfici di film e substrato, per effetto delle forze di valenza che agiscono a livello strutturale.

L'adesione al substrato è certamente una delle caratteristiche fondamentali del film sottile; essa dipende da una serie di fattori, quali ad esempio:

- Qualità del film depositato
- Variabili del processo di deposizione
- Scelta di materiali adeguati per film e substrato
- Condizioni ambientali

L'energia di adesione tra film e substrato può essere determinata dall'equazione:

$$W_A = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_{fs} \quad (3.37)$$

Dove:

γ_f = energia specifica per unità di superficie del film sottile

γ_s = energia specifica per unità di superficie del substrato

γ_{fs} = energia specifica in corrispondenza dell'interfaccia di separazione film-substrato

In generale per i metalli vale che:

$$\gamma_{fs} \cong \frac{1}{3} \gamma_s \quad (3.38)$$

Se $W_A > 0$ la forza di adesione è attrattiva; viceversa, se $W_A < 0$, la forza di adesione è repulsiva.

Valori più elevati della forza di adesione si hanno accoppiando materiali caratterizzati da un elevato valore di energia superficiale, quali ad esempio metalli ad alto punto di fusione.

Viceversa, valori più bassi della forza di adesione si hanno accoppiando materiali a più bassa energia specifica superficiale, quali ad esempio i polimeri.

La qualità dell'interazione tra film e substrato determinerà la durata del rivestimento.

3.4.1 Interfaccia film-substrato

L'adesione dipende dalle proprietà meccaniche, chimiche e fisiche della *regione d'interfaccia* tra substrato e rivestimento.

Le caratteristiche della regione di interfaccia che si forma durante il processo di deposizione dipenderanno, oltre che dall'energia W_A , dalla morfologia del substrato, dal tasso di diffusione, dal processo di nucleazione, ecc.

Si tratta quindi di trovare i parametri ottimali di processo che consentano di ottenere una buona adesione del film al substrato.

Nel caso di deposizioni di film metallici su substrati metallici, l'adesione è favorita dal meccanismo della compenetrazione.

Viceversa le deposizioni di film metallici su substrati polimerici sono caratterizzate da una minore adesione; ciò è dovuto al fatto che le catene polimeriche tendono ad orientarsi in modo spontaneo parallelamente alla superficie, rendendola topograficamente liscia.

Per migliorare l'adesione tra metalli e polimeri è inoltre possibile sottoporre il polimero a opportuni trattamenti, evitando che esso risenta di una eccessiva degradazione superficiale.

Esiste un'ampia gamma di trattamenti possibili: trattamenti chimici, come soluzioni fortemente ossidanti (acido cromatico o permanganato) per i polimeri idrocarbonici o soluzioni reattive (sodio in ammoniaca) per i fluorocarburi.

Inoltre sono previsti trattamenti termici, trattamenti meccanici, trattamenti elettrici in plasma a pressione atmosferica (corona discharge) o in plasma a bassa pressione (glow discharge), ion-beam irradiation e molte altre.

A seconda delle caratteristiche della regione di separazione film-substrato, è possibile classificare le interfacce nelle seguenti categorie:

- *Interfaccia marcatamente definita*
- *Interfaccia composta*
- *Interfaccia diffusa*
- *Ancoraggio meccanico*

Le interfacce appartenenti alla prima categoria sono caratterizzate da una netta separazione tra gli atomi dei materiali costituenti film e substrato.

Stress e difetti sono concentrati in una regione planare ristretta, caratterizzata da elevati valori dei corrispondenti gradienti.

Per tali motivi l'adesione del film sottile al substrato è bassa; un incremento dell'adesione può essere ottenuto mediante l'utilizzo di substrati aventi un maggior grado di ruvidezza.

In Fig. 3.21 è rappresentato un esempio di *interfaccia marcatamente definita*.

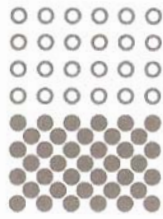


Fig. 3.21 - Interfaccia marcatamente definita

Un'*interfaccia composta* è caratterizzata da un mescolamento ordinato degli atomi costituenti film e substrato, tanto da presentare un cambio di composizione a strati.

Una rappresentazione schematica di interfaccia composta è illustrata in Fig. 3.22.

A causa dell'elevato contenuto di stress, tale interfaccia risulta essere generalmente fragile.

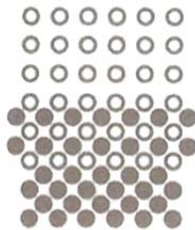


Fig. 3.22 - Interfaccia composta

Un'*interfaccia diffusa* è caratterizzata da un cambio graduale della composizione degli atomi di film e substrato.

Gli elevati valori di mobilità atomica possono dare luogo alla formazione di vuoti; sebbene questo effetto tenda ad indebolire l'interfaccia, i fenomeni di interdiffusione favoriscono in ogni caso buoni valori di adesione.

In Fig. 3.23 è rappresentato schematicamente un esempio di interfaccia diffusa.

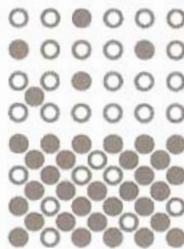


Fig. 3.23 - Interfaccia diffusa

Talvolta si ricorre ad una interfaccia meccanica, caratterizzata da sistemi di "blocco" del deposito con un substrato avente superficie ruvida.

Questa soluzione consente di ottenere elevati valori di adesione.

In Fig. 3.24 è rappresentato un esempio di *interfaccia ad ancoraggio meccanico*.



Fig. 3.24 - Ancoraggio meccanico

Per avere una buona adesione film-substrato è necessario assicurare un elevato grado di pulizia della superficie del substrato (paragrafo 2.8 e successivi).

L'adesione può essere incrementata ulteriormente ricorrendo alla deposizione di uno *strato cuscinetto*, interposto tra film e substrato, avente spessore dell'ordine delle centinaia di Angstrom.

A titolo di esempio è possibile depositare film sottili di alluminio su vetro, per mezzo di uno strato di ossido legante, ad esempio Al_2O_3 .

Oppure ancora, per la realizzazione di film metallici su substrati polimerici, è possibile depositare uno strato cuscinetto di Al, il quale consente di rompere il doppio legame C=O, formando il complesso Al-O-C.

3.4.2 Test di adesione

In quanto non direttamente osservabili, le proprietà di adesione devono essere dedotte per mezzo di opportune prove.

L'adesione è definita come l'energia, per unità di area, necessaria a separare due superfici.

L'unica prova in grado di applicare alla lettera questa definizione è la cosiddetta "prova di spellamento" (*peel test*) in cui film e substrato vengono afferrati e si valuta l'energia necessaria per il distacco.

Questa tecnica risulta tuttavia inapplicabile, in quanto il film, oltre ad avere spessore dell'ordine dei nanometri/micrometri, può risultare particolarmente fragile; non sarebbe quindi possibile afferrarlo senza danneggiarlo.

Le prove che vengono tipicamente utilizzate per la valutazione dell'adesione sono le seguenti:

- *Pull-off test*
- *Adhesive tape test*
- *Scratch test*

La tecnica *pull-off test* consiste nell'applicare una forza verticale ad un elemento incollato o saldato al rivestimento e nel misurare il carico necessario alla separazione di film e substrato.

In Fig. 3.25 è illustrata la procedura operativa adottata:

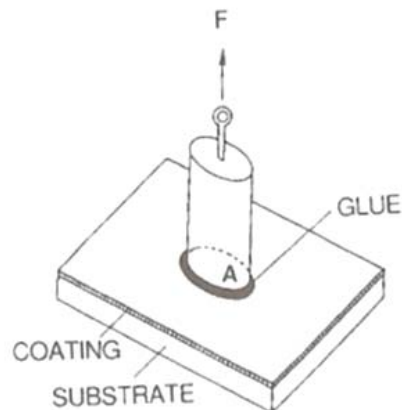


Fig. 3.25 - Pull-off test

La tecnica *adhesive type test* costituisce il metodo più semplice e più rapido per valutare qualitativamente l'adesione del film sottile al substrato.

Si procede applicando una striscia di nastro adesivo al film sottile; tramite risollevarlo sarà possibile valutare se il rivestimento viene completamente rimosso, parzialmente rimosso o se resta perfettamente adeso al substrato.

Tale prova è illustrata in Fig. 3.26:

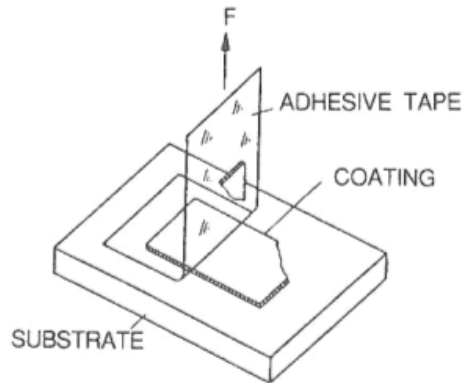


Fig. 3.26 - Adhesive tape test

Lo *scratch test* consiste nell'applicare una forza verticale opportuna ad un indentatore, il quale viene fatto passare sul rivestimento.

La traccia prodotta sul film sottile viene osservata per mezzo di un microscopio ottico o di un microscopio elettronico a scansione, in modo tale da valutare il carico critico necessario per asportare il film e per determinare quindi la perdita di adesione.

La forza di adesione F_A può essere valutata per mezzo della seguente espressione:

$$F_A = \frac{KHF_c}{\pi R^2} \quad (3.39)$$

Dove:

K = opportuna costante che dipende dalle condizioni operative; assume valori compresi tra 0.2 e 1

H = durezza Vickers del film

F_c = carico critico che determina la perdita di adesione

R = raggio della punta dell'indentatore

Tale tecnica è illustrata schematicamente in Fig. 3.27:

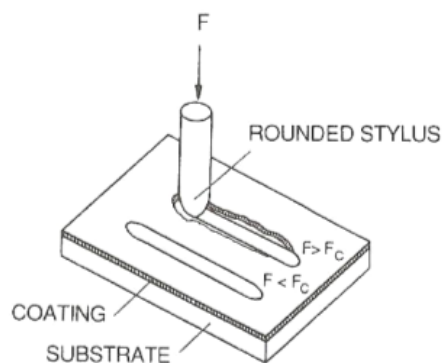


Fig. 3.27 - Scratch test

Capitolo 4

Tecniche di caratterizzazione dei film sottili

4.1 Generalità:

La significativa crescita nell'utilizzo di film sottili a livello industriale ha portato alla necessità di comprendere le caratteristiche intrinseche e le proprietà fondamentali del film stesso; ciò ha condotto allo sviluppo e alla realizzazione di opportuna strumentazione analitica.

A seconda della tecnica di caratterizzazione utilizzata, sarà possibile valutare:

- spessore del film;
- morfologia e struttura granulare;
- composizione;
- durezza;
- rugosità;
- adesione film-substrato;
- stress interni;
- conducibilità elettrica.

Molte tecniche di caratterizzazione consistono nel proiettare sulla superficie del film fasci di fotoni, ioni o elettroni, con conseguente eccitazione della superficie stessa ed emissione di fotoni, ioni o elettroni secondari, i quali forniranno informazioni circa la struttura chimico strutturale del film sottile in esame.

In Tabella 4.1 sono rappresentate le principali tecniche analitiche di caratterizzazione dei film sottili che fanno uso di fasci fotonici, ionici ed elettronici:

Fascio primario	Energia	Segnale secondario	Acronimo	Tecnica	Applicazione
Elettroni	20÷200 eV	Elettroni	LEED	Low energy electron diffraction	Struttura superficiale
	0.3÷30 KeV	Elettroni	SEM	Scanning electron microscopy	Morfologia superficiale
	1÷30 keV	Raggi X	EMP(EDX)	Electron microprobe	Composizione superficiale
	500 eV÷10keV	Elettroni	AES	Auger electron spectroscopy	Composizione superficiale
	100÷400 keV	Elettroni	TEM	Transmission electron microscopy	Analisi ad elevata risoluzione
	100÷400 keV 100÷400 keV	Elettroni, raggi X Elettroni	STEM EELS	Scanning TEM Electron energy loss spectroscopy	Analisi a raggi x Composizione di piccole aree
Ioni	0.5÷20 keV	Ioni	ISS	Ion-scattering spectroscopy	Composizione superficiale
	1÷15 keV	Ioni	SIMS	Secondary ion mass spectroscopy	Traccia composizione vs profondità
	1÷15 eV	Atomi	SNMS	Secondary neutral mass spectrometry	Traccia composizione vs profondità
	>1 keV	Raggi X	PIXE	Particle-induced X-ray emission	Traccia composizione
	5÷20 keV	Elettroni	SIM	Scanning ion microscopy	Caratterizzazione superficiale
Fotoni	>1 MeV	Ioni	RBS	Rutherford backscattering	Composizione vs profondità
	>1 keV	Raggi X	XRF	X-ray fluorescence	Composizione
	>1 keV	Raggi X	XRD	X-ray diffraction	Struttura cristallina
	>1 keV	Elettroni	ESCA, XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Composizione superficiale
	Laser	Ioni	—	Laser microprobe	Composizione superficiale
	Laser	Luce	LEM	Laser emission microprobe	Analisi strutturale

Tabella 4.1 - Tecniche analitiche di caratterizzazione di film sottili

La strumentazione utilizzata per l'analisi dei film sottili è caratterizzata da una coppia di proprietà fondamentali:

- capacità di analisi chimico strutturale;
- risoluzione.

Alcune tecniche forniscono informazioni relative ai soli atomi superficiali, mentre altre danno informazioni associate ad un'analisi di profondità.

In ogni caso i risultati delle analisi delle proprietà dei film sottili sono caratterizzati da un grado di precisione assimilabile a quello delle analisi dei corrispondenti solidi massivi.

Le informazioni chimico strutturali di interesse possono essere dunque presentate in ordine crescente di risoluzione richiesta:

1. valutazione dello spessore e determinazione della rugosità del film;
2. analisi topografica della microstruttura superficiale: valutazione della dimensione e della forma dei grani, analisi delle zone caratterizzate da crescita collinare (hillock), dei vuoti strutturali, di microfratture e della perdita di adesione film-substrato;
3. vista in sezione di strutture multistrato e determinazione delle caratteristiche delle regioni di interfaccia;
4. ricostruzione di immagini reticolari ad alta risoluzione;
5. analisi dettagliata del processo di nucleazione del film sottile.

Di seguito sono riportate alcune tra le tecniche di caratterizzazione più utilizzate, ordinate per risoluzione crescente:

- *profilometro*;
- *Scanning Electron Microscope (SEM)*;
- *X-Ray Diffraction (XRD)*;
- *Atomic Force Microscope (AFM)*.

Il profilometro è in grado di fornire le informazioni chimico strutturali presentate al punto 1, la tecnica SEM quelle ai punti 1, 2, 3, il metodo XRD quelle al punto 4, mentre la strumentazione AFM offre le informazioni che richiedono il maggior grado di risoluzione.

Tali tecniche di caratterizzazione dei film sottili si approfondiranno nei paragrafi successivi.

4.2 Profilometro

Il *profilometro* è uno strumento che permette di misurare due parametri fondamentali per la caratterizzazione dei film sottili:

- ✓ *Spessore*;
- ✓ *Rugosità*.

Un'ulteriore applicazione del profilometro consiste nella misura della profondità delle micro-cavità che si vengono a creare durante il processo di deposizione del film sottile (Fig. 4.1).

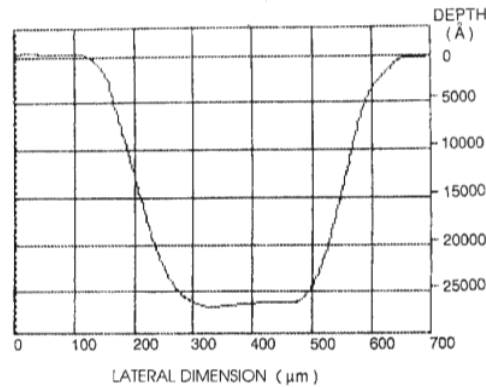


Fig. 4.1 - Misura profilometrica della profondità di una micro-cavità

Il *profilometro meccanico* è caratterizzato da una piattaforma mobile sulla quale poggia il campione da analizzare e da una punta di diamante fissa, agente sul campione stesso; la forza verticale esercitata dalla punta di diamante è tipicamente compresa tra 10^{-5} N e $5 \cdot 10^{-4}$ N.

Il principio di funzionamento è basato sul rilevamento elettromagnetico dei movimenti meccanici della sonda di diamante, la quale è caratterizzata da un angolo di conicità di 45° o 60° e raggio di curvatura compreso tra 0.2 e 25 μm . Il profilo del campione è seguito da un trasduttore a variazione di capacità che registra il moto verticale della punta; i parametri della scansione sono controllati tramite computer.

Variando la posizione della piattaforma lungo il piano di appoggio xy tramite un opportuno software e registrando più scansioni è possibile ottenere ricostruzioni tridimensionali della morfologia dei depositi.

In Fig. 4.2 è rappresentato schematicamente il principio di funzionamento di un profilometro meccanico:

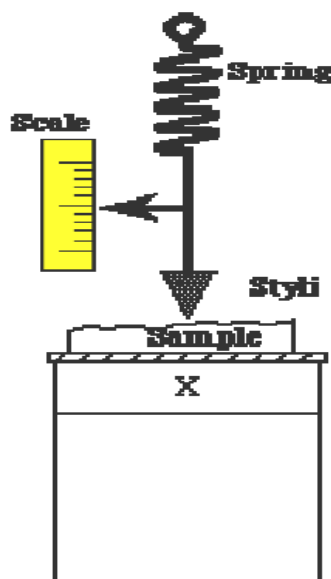


Fig. 4.2 - Profilometro meccanico

La velocità di scansione viene impostata in modo tale da assicurare un giusto compromesso tra l'estensione della superficie indagata e il tempo necessario per effettuare l'analisi; valori tipici di velocità di scansione sono compresi tra 1 $\mu\text{m/s}$ e 25000 $\mu\text{m/s}$.

Gli spessori misurabili dai profilometri rientrano nell'intervallo compreso tra 50Å e 800 μm ; la risoluzione verticale risulta essere dell'ordine di 1Å.

I parametri di superficie che possono essere calcolati mediante profilometro sono la *rugosità media* R_a e la *rugosità quadratica media* R_q , definite come:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx \\ R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2 dx} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (4.1 - a) \\ (4.1 - b) \end{array}$$

Dove:

L = lunghezza di campionamento

z = altezza del profilo nel punto di campionamento, misurata rispetto all'altezza media, posta come linea di zero

Si fa riferimento alla R_a quando la rugosità della superficie può essere considerata simmetrica rispetto alla linea di zero, presentando una distribuzione gaussiana delle altezze di picchi e valli.

Ci si riferisce invece alla R_q quando si vogliono mettere in risalto le deviazioni maggiori dalla linea media rispetto a quelle minori.

In Fig. 4.3 è rappresentato un esempio di profilo dello spessore di un film sottile, rilevato mediante profilometro.

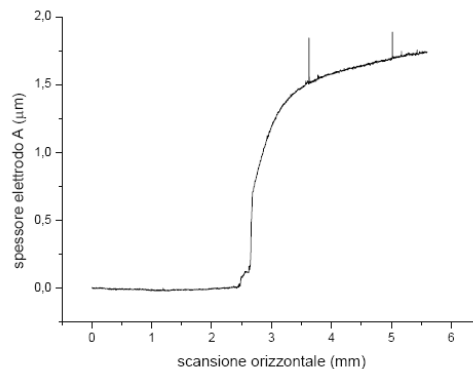


Fig. 4.3 - Profilo di spessore di un film sottile

Dal grafico si può osservare l'andamento a gradino dovuto alla parziale mascheratura del substrato, atta a consentire una adeguata misura dello spessore.

Si possono inoltre osservare dei picchi di spessore, probabilmente associati alla presenza di polvere depositatasi in fase di estrazione dalla camera o durante l'operazione di introduzione del campione nel profilometro.

Durante le misurazioni effettuate con il profilometro meccanico si possono presentare una serie di problematiche, in particolare:

- penetrazione o comunque danneggiamento del film a causa del passaggio della punta del profilometro;
- una eccessiva rugosità del campione può portare a risultati affetti da errore;
- eventuali vibrazioni indotte dalle apparecchiature utilizzate possono sballare le misure; la strumentazione dovrà pertanto essere installata su opportuni supporti in grado di minimizzare le vibrazioni di fondo.

Queste problematiche vengono eliminate mediante l'utilizzo di *profilometri ottici*, i quali migliorano le potenzialità nella caratterizzazione non distruttiva di: rugosità, planarità, forma, altezza di gradini ed altre proprietà topografiche.

La fase di scansione si basa sui principi di interferometria: un fascio di luce bianca, prodotto da una lampada ad incandescenza, viene suddiviso in due fasci all'interno dell'obiettivo interferometrico.

Una parte del fascio viene riflessa dal campione, mentre l'altra è riflessa da una superficie di riferimento nell'obiettivo.

I due fasci si ricombinano e la luce risultante viene diretta verso una telecamera a stato solido.

L'interferenza tra i due fronti d'onda genera le frange di interferenza che danno una precisa indicazione della struttura superficiale analizzata; le misure ottenute sono di tipo tridimensionale.

4.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

La *microscopia elettronica a scansione* è una tra le tecniche di caratterizzazione dei film sottili più moderne e all'avanguardia.

Tale tecnica consente di ottenere informazioni sugli strati più esterni dei materiali, fornendo immagini relative alla tessitura e alla morfologia superficiale del campione, permettendo d'ingrandire fino a 200000 volte le dimensioni reali.

Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento elettro-ottico, costituito essenzialmente da una *camera da vuoto* e da un *cannone elettronico* che è in grado di produrre un sottile fascio di elettroni, avente diametro dell'ordine delle decine di Å.

Le principali caratteristiche del fascio di elettroni sono l'energia (compresa tra 1 keV e 30 keV) e la corrente (compresa tra 1 pA e 1 μA); tali parametri influenzeranno:

- la dimensione del fascio;
- il danneggiamento del campione;
- la profondità di penetrazione.

A titolo di esempio si consideri che minori correnti associate al fascio ionico migliorano la risoluzione, riducono il danneggiamento della superficie del film sottile, ma riducono la profondità di penetrazione e quindi la capacità di analisi.

Il principio di funzionamento consiste nell'inviare un fascio di elettroni primari di intensità nota su un campione conduttore e nel risalire, tramite adeguata scansione sull'area selezionata dall'operatore, all'immagine bidimensionale ingrandita della superficie stessa.

I fenomeni risultanti, in termini di emissione di elettroni e raggi X dal campione, vengono convertiti in segnali per mezzo di opportuni rilevatori.

Tali segnali vengono quindi riprodotti e visualizzati su uno schermo catodico dotato di pennello elettronico.

Dall'immagine ottenuta è possibile osservare nel dettaglio le asperità superficiali del film sottile, le caratteristiche morfologiche dei cristalli microstrutturali, le cavità superficiali, ecc.

I componenti principali di un sistema SEM possono essere così riassunti:

- *sorgente di elettroni*: un filamento di tungsteno (W) o un cristallo di esaboruro di lantanio (LaB_6) viene scaldato ad elevate temperature (migliaia di °C) ed emette elettroni per effetto termoionico;
- *anodo* verso il quale vengono accelerati gli elettroni, per effetto di una differenza di potenziale compresa nell'intervallo tra 1 kV e 30 kV;
- *sistema di focalizzazione degli elettroni*: è costituito da un cilindro (detto cilindro di Wehnelt) caricato negativamente, il quale respinge gli elettroni collimandoli verso il centro;
- *griglia di accelerazione*: è costituita da un disco caricato positivamente da una tensione compresa tra 1 kV e 50 kV, all'interno del quale è praticato un foro che consente il passaggio degli elettroni accelerati;
- due *lenti elettromagnetiche*; gli elettroni vengono focalizzati all'interno di tali lenti per effetto di un elettromagnete opportunamente dimensionato;
- *sistema di scansione* del fascio di elettroni incidenti;
- *dispositivi di rivelazione* degli elettroni e dei raggi X emessi dal campione in esame;
- *sistema di trasferimento del segnale* dal rivelatore allo schermo catodico.

Il fascio di elettroni che incide sul campione ha un movimento sincronizzato con il fascio di elettroni che eccita gli elementi fluorescenti dello schermo, permettendo così di visualizzare l'immagine desiderata.

In Fig. 4.4 è rappresentato schematicamente l'apparato SEM:

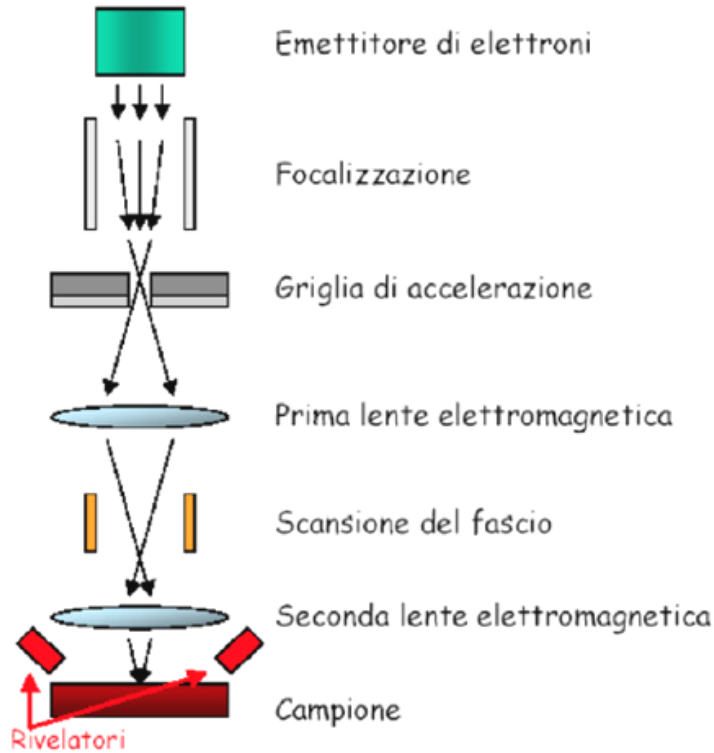


Fig. 4.4 - Rappresentazione dell'apparato di misura SEM

Onde evitare che gli elettroni incidenti perdano energia e si sparpaglino a causa delle collisioni con le molecole di gas presenti nell'aria, è necessario installare il cannone elettronico ed il campione in un contenitore che sia in grado di operare in condizioni di vuoto molto spinto ($10^{-7} \div 10^{-8}$ mbar).

Il risultato dell'interazione tra gli elettroni incidenti e la superficie del campione consiste nell'emissione di:

- ✓ *elettroni secondari (Secondary Electron, SE)*: sono caratterizzati da un basso valore di energia (tra 0 e 50 eV);
- ✓ *elettroni retrodiffusi (Back Scattered Electrons, BSE)*: sono caratterizzati da elevato valore di energia, paragonabile a quella posseduta dagli elettroni primari incidenti (qualche keV). La probabilità di emissione di elettroni retrodiffusi aumenta all'aumentare del numero atomico del materiale del film sottile;
- ✓ *elettroni Auger*: hanno energie dell'ordine delle centinaia di eV; il rendimento di emissione risulta essere particolarmente basso;
- ✓ *raggi X*;
- ✓ *radiazione nelle regioni UV, visibile ed IR*.

In Fig. 4.5 sono rappresentati gli effetti dell'interazione elettroni primari - superficie del film sottile:

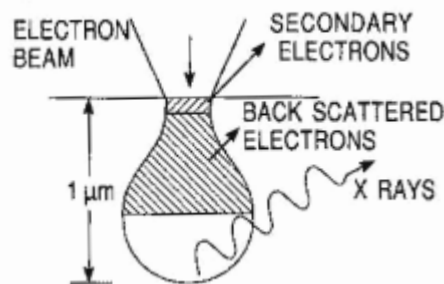


Fig. 4.5 - Emissioni derivanti dall'interazione elettroni primari - film sottile

Essendo gli elettroni secondari poco energetici, solo quelli liberati nello strato più vicino alla superficie riescono a fuggire e ad essere quindi rilevati; essi vengono emessi da spessori superficiali dell'ordine della decina di nm. Il numero di SE liberati dipende fortemente dalla topografia superficiale del campione, ovvero dall'orientazione cristallografica, dalla geometria superficiale rispetto al fascio di elettroni incidente, ecc. Gli elettroni retrodiffusi, essendo caratterizzati da energie più elevate, provengono da profondità massime di alcuni μm . Lo spettro di emissione di elettroni dalla superficie del film sottile è rappresentato in Fig. 4.6:

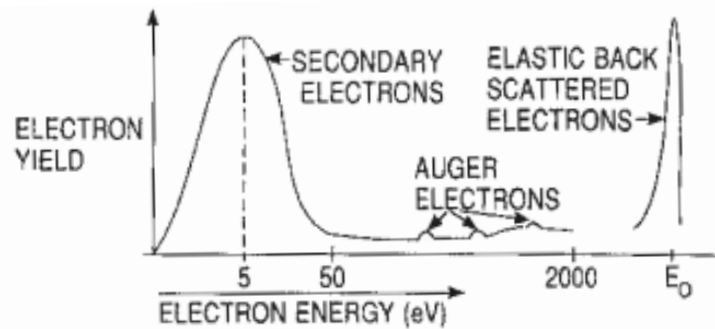


Fig. 4.6 - Spettro di emissione di elettroni dalla superficie del campione

La tecnica EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*) consente di ricostruire un'immagine del campione in esame basandosi sull'utilizzo del fascio elettronico prodotto dalla strumentazione SEM e sulla rilevazione degli elettroni retrodiffusi emessi dalla superficie del campione stesso.

L'analisi a computer dei segnali ricevuti consente di valutare le caratteristiche cristallografiche del film sottile in esame. Tale tecnica è rappresentata schematicamente in Fig. 4.7:

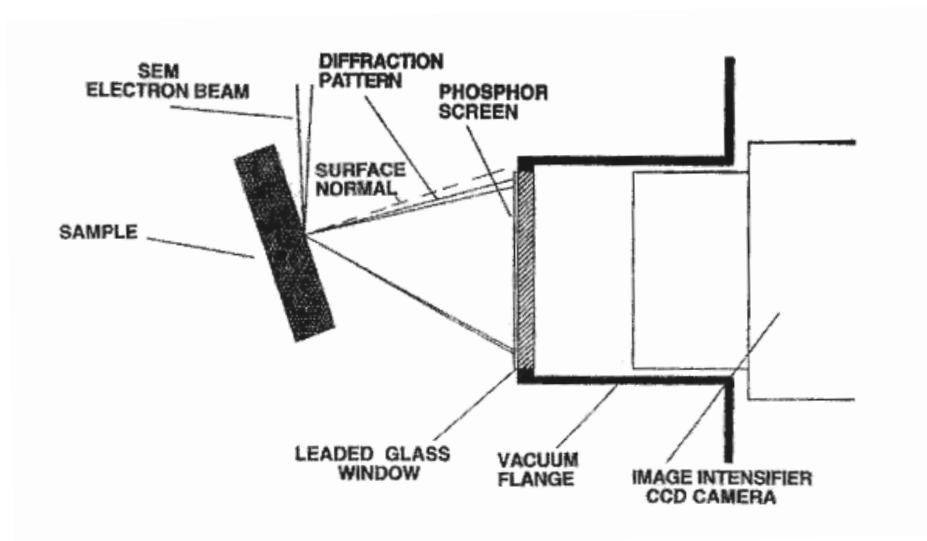


Fig. 4.7 - Rappresentazione dell'apparato di misura EBSD

Vengono inoltre utilizzate strumentazioni che ricorrono alla spettroscopia a raggi X, basate sulla ricezione ed elaborazione dei raggi X emessi dalla superficie del campione; queste tecniche sono conosciute come EDX (*X-ray Energy Dispersive Analysis*).

La microanalisi a raggi X dà informazioni specifiche circa la composizione degli elementi del campione, in termini di quantità e di distribuzione.

Le interazioni tra il fascio di elettroni primari e gli atomi del campione possono essere descritte secondo la teoria degli urti:

- nel caso di *urti elastici* l'elettrone cambia la propria traiettoria, ma mantiene invariata la propria energia. Più è elevato il numero atomico del materiale costituente il campione, più l'elettrone incidente tende a subire urti elastici che lo fanno rimbalzare indietro. Tali urti portano alla liberazione di elettroni retrodiffusi; l'immagine SEM, fornita in scala di grigi, sarà tale per cui una gradazione di grigio chiaro corrisponda ad un maggior numero di BSE e quindi ad un maggiore numero atomico del materiale del campione. L'intensità dei BSE può quindi fornire indicazioni qualitative di composizione;
- nel caso di *urti anelastici* gli elettroni incidenti perdono parte della propria energia, trasferendola al materiale. Gli effetti degli urti anelastici consistono nell'emissione di elettroni secondari, i quali, a differenza degli elettroni retrodiffusi, non danno informazioni di composizione. Le immagini fornite dagli elettroni secondari sono quelle più frequentemente utilizzate per lo studio della morfologia superficiale, infatti, a causa della bassa energia, vengono rivelati solamente gli elettroni generati negli strati più esterni del materiale.

La risoluzione ottenibile in immagini da elettroni retrodiffusi è inferiore rispetto a quella ottenibile con elettroni secondari.

4.4 X-Ray Diffraction (XRD)

4.4.1 Premessa

La *diffrazione a raggi X* è una tecnica non distruttiva utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali cristallini, in polvere o allo stato solido, che consiste nell'interazione tra la radiazione prodotta e gli atomi costituenti il reticolo cristallino dell'oggetto considerato.

Tale tecnica, ormai consolidata nell'ambito della chimica dello stato solido, costituisce una tra le metodologie più largamente utilizzate per la definizione dei *parametri molecolari* e *strutturali* del film sottile.

I parametri molecolari e strutturali comprendono:

- *aspetti costituzionali*, ovvero le modalità in cui gli atomi sono interconnessi tra loro, distinguendo i legami semplici da quelli multipli;
- *aspetti legati alla configurazione*, in termini di possibili arrangiamenti spaziali degli atomi.

Molte indagini possono essere effettuate con l'ausilio della tecnica di diffrazione a raggi X, in particolare:

- ✓ valutazione degli *stress interni* al film;
- ✓ analisi della *trama* del film: studio delle orientazioni cristallografiche preferenziali dei grani microstrutturali. In presenza di una trama all'interno del materiale, l'intensità delle diffrazioni cambia in funzione dell'orientamento del campione rispetto al fascio incidente. Viceversa, nel caso di orientazione casuale della microstruttura, l'intensità delle diffrazioni si mantiene pressoché costante;
- ✓ valutazione delle *dimensioni cristallografiche*: queste informazioni sono ottenute dall'analisi dell'ampiezza e della forma delle linee di diffrazione;
- ✓ *analisi strutturale* e determinazione della posizione degli atomi in modo non ambiguo; esisterà un'unica soluzione in grado di interpretare i set di riflessi indipendenti associati a ciascun cristallo.

L'analisi diffrattometrica è condotta per mezzo di apparecchiature a controllo elettronico, dette *diffrattometri*.

Il risultato dell'analisi è un grafico detto *spettro di diffrazione*, con un listato contenente posizione angolare ed intensità dei picchi di diffrazione misurati.

4.4.2 Interazione dei raggi X con il reticolo cristallino

Nel paragrafo 2.1 si è visto come i solidi cristallini siano caratterizzati da una geometria ripetitiva che si estende nello spazio tridimensionale; pertanto un reticolo cristallino può essere considerato come un accatastamento di piani reticolari.

Lo studio dell'interazione dei raggi X con gli atomi del reticolo è basato sul cosiddetto *modello di Bragg*, il quale fornisce una interpretazione semplificata del fenomeno di diffrazione da un reticolo cristallino, sostanzialmente basata su un'approssimazione dell'evento, come se esso fosse una semplice *riflessione*.

Questa approssimazione è possibile poiché la distanza tra atomi è dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda dei raggi X incidenti.

Nel reticolo cristallino vi sono svariate *famiglie di piani*, ognuna delle quali può essere interessata dalla "riflessione" delle onde incidenti.

I raggi X riescono a penetrare anche all'interno del reticolo, pertanto ci saranno raggi diffratti anche da parte di piani reticolari interni.

Tuttavia, data la natura dell'onda e le caratteristiche di periodicità del reticolo, la riflessione non è sempre possibile, ma limitata a determinati piani di diffrazione.

Mentre i solidi massivi sono caratterizzati da innumerevoli effetti di diffrazione per diversi valori di θ , nei film sottili tale fenomeno interessa solamente un numero limitato di atomi.

In Fig. 4.8 è rappresentato il fenomeno di interazione dei raggi X con il reticolo cristallino del film sottile:

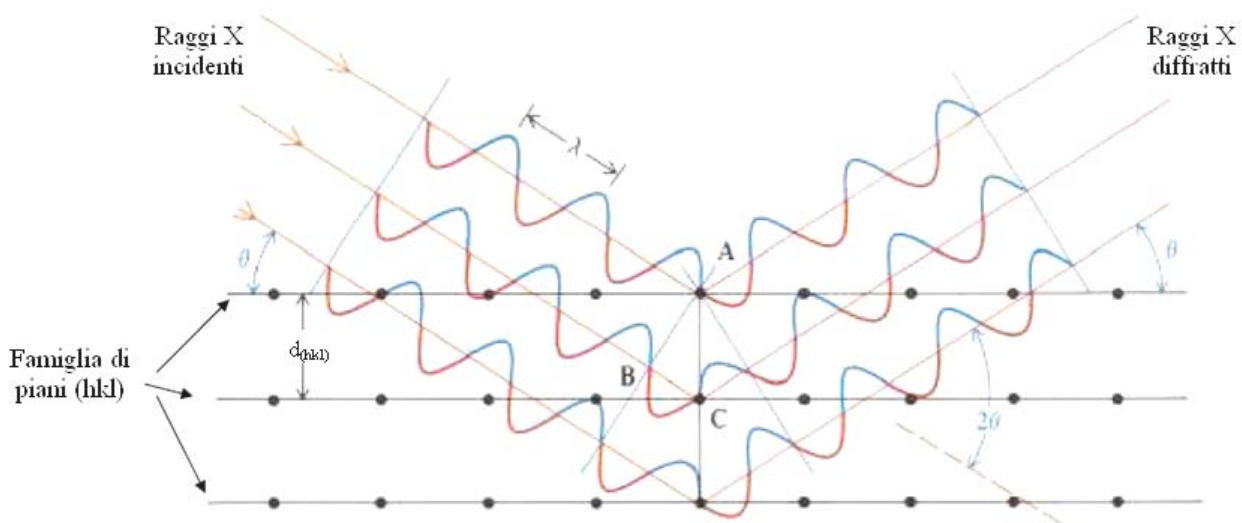


Fig. 4.8 - Principio di diffrazione di raggi X secondo il modello di Bragg

I raggi incidenti sono diffratti in fase se il cammino Δ è pari a λ o a $n\lambda$, ovvero se è verificata la condizione:

$$BC = \frac{n\lambda}{2} = d_{hkl} \sin \theta \quad (4.2)$$

Dall'equazione (4.2) si ricava la cosiddetta *relazione di Bragg*, che descrive i fenomeni di diffrazione dei raggi incidenti:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (4.3)$$

dove:

n = intero positivo

λ = lunghezza d'onda dei raggi incidenti

$d_{(hkl)}$ = distanza tra piani reticolari adiacenti

θ = angolo di diffrazione

Si noti come le onde diffuse dagli atomi appartenenti ad uno stesso piano di diffrazione siano necessariamente in fase tra loro.

Il risultato della raccolta dei dati di diffrazione è un set di intensità relative $I_{(hkl)}$, le quali devono essere corrette considerando fattori geometrici (fattore di Lorentz, fattore di polarizzazione) e fattori che tengano conto del parziale assorbimento dei raggi X da parte degli atomi della superficie del film sottile.

- ✓ Il *fattore di Lorentz* tiene conto della non perfetta monocromaticità della radiazione incidente, della leggera divergenza tra il fascio incidente e quello diffratto e della conseguente diversa orientazione individuata dei microcristalli nei solidi policristallini;
- ✓ il *fattore di polarizzazione* tiene conto dell'interazione tra il fascio di fotoni X e gli elettroni del campione.

A partire dal calcolo della *densità elettronica*, è possibile valutare le posizioni atomiche e ricostruire le caratteristiche strutturali del film sottile.

La densità elettronica è data dalla trasformata di Fourier dei *fattori di struttura*.

I valori assunti dai fattori di struttura dipendono dagli indici hkl, dalla natura e dalla posizione degli atomi nella cella elementare.

I moduli dei termini della trasformata di Fourier dei fattori di struttura corrispondono alla radice quadrata delle intensità dei raggi diffratti e quindi sono un risultato sperimentale diretto.

La determinazione delle fasi dei termini della trasformata di Fourier dei fattori di struttura è invece di determinazione più difficile e richiede un metodo di elaborazione dei dati.

I metodi comunemente utilizzati per la ricostruzione della fase sono tre:

1. *“trial and error”*: assegna valori di tentativo alle incognite, costituite dalle coordinate e dai fattori termici degli atomi. Di volta in volta vengono calcolati i corrispondenti fattori di struttura e confrontati con i corrispondenti valori sperimentali, fino all'ottenimento di un sostanziale accordo;
2. *metodi di Patterson*: sono indicati per l'analisi di strutture caratterizzate da atomi pesanti. Tale tecnica ricorre alla cosiddetta funzione di Patterson, la quale consente di individuare i vettori interatomici considerando i quadrati dei fattori di struttura; in questo modo la parte immaginaria relativa alla fase scompare. Nel caso di atomi pesanti, i massimi di intensità elettronica ed i relativi vettori atomo pesante – atomo pesante sono facilmente individuabili; in questo modo sarà più semplice risalire alle loro posizioni;
3. *metodi diretti*: forniscono direttamente la ricostruzione della struttura, usando relazioni probabilistiche esistenti tra i fattori di struttura.

La tecnica di diffrazione a raggi X può anche essere utilizzata per l'identificazione delle fasi presenti nei materiali a composizione mista.

Se in un campione policristallino esistono più fasi, la diffrazione conterrà picchi corrispondenti a ciascuna fase, rendendo più complesso lo spettro di diffrazione.

La principale “risorsa” di informazioni per l'identificazione di fasi ignote è il *Powder Diffraction File*, ossia un archivio elettronico all'interno del quale sono contenute informazioni cristallografiche per più di 300000 fasi organiche ed inorganiche.

La diffrazione costituisce quindi una informazione primaria, a partire dalla quale è possibile identificare senza ambiguità una determinata fase cristallina.

Le caratteristiche salienti dello *spettro di diffrazione* a cui si perviene sono:

- *posizione angolare dei picchi* (2θ): dipende dalle distanze interatomiche;
- *intensità dei picchi* (altezza): dipende dagli atomi presenti nella cella elementare e dalle loro posizioni;
- *broadening* dei picchi (larghezza): dipende dalla microstruttura e dalle imperfezioni nel materiale;
- *rumore di fondo* (background), legato principalmente alle interazioni casuali della radiazione con l'aria.

In Fig. 4.9 è rappresentato un esempio di spettro di diffrazione, ottenuto dall'analisi di un film sottile di rame depositato su vetro, ad una pressione del gas di processo di 0,5 Pa.

Si può osservare come la microstruttura del film sottile sia caratterizzata da tre componenti cristallografiche preferenziali, secondo i piani (111), (200), (220) (si veda paragrafo 2.5).

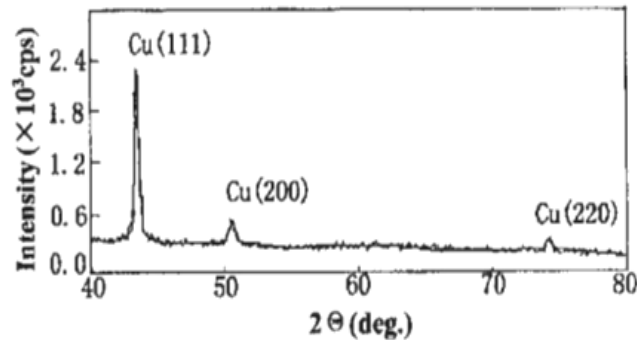


Fig. 4.9 - Spettro di diffrazione di un film sottile di rame

Il coefficiente di consistenza $\beta(hkl)$ relativo al piano (hkl) può essere calcolato mediante l'equazione:

$$\beta(hkl) = [I(hkl)/I_b(hkl)] / [\sum (1/N) \cdot [I(hkl)/I_b(hkl)]] \quad (4.6)$$

Dove:

N = numero dei picchi di diffrazione

$I(hkl)$ = intensità del picco di diffrazione rilevato, relativo al piano (hkl)

$I_b(hkl)$ = intensità standard del picco di diffrazione, relativo al piano (hkl)

Nelle Fig. 4.10-a e 4.10-b sono rappresentati rispettivamente lo spettro di diffrazione relativo ad un film sottile di ZnO e quello relativo ad un film di ZnO drogato al 10% in $\text{Al}(\text{OH})_3$, entrambi depositati su substrati di vetro:

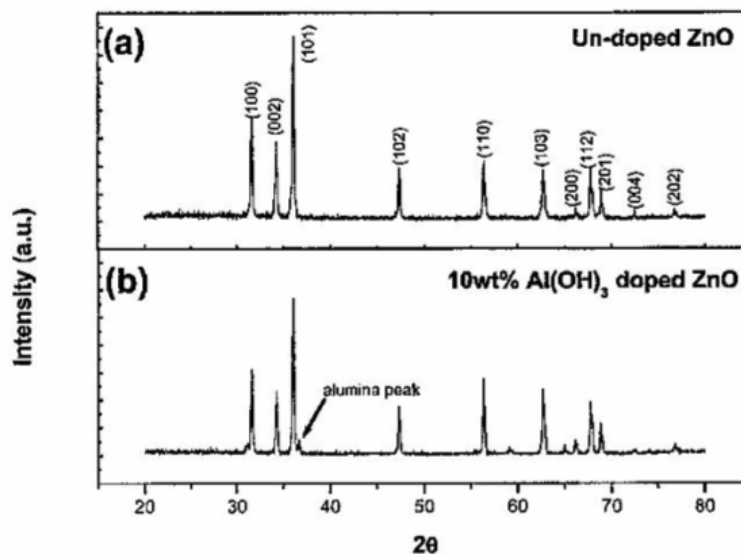


Fig. 4.10 - Spettro di diffrazione di un film sottile di ZnO (a) e di ZnO drogato al 10% in $\text{Al}(\text{OH})_3$ (b)

Si può osservare come l'effetto del drogaggio porti ad un'alterazione dell'intensità e della posizione dei picchi di diffrazione.

In particolare si nota che per $2\theta \cong 36,5^\circ$ compare un picco di diffrazione completamente assente nel caso di film non drogato, da attribuire alla presenza di $\text{Al}(\text{OH})_3$.

4.4.3 Diffratometro a raggi X

I sistemi di diffrazione a raggi X per l'analisi delle caratteristiche strutturali dei film sottili sono costituiti dai seguenti componenti caratteristici fondamentali:

- *tubo a raggi X;*
- *sistema di modulazione del fascio di raggi X per mezzo di opportuni set di Slit;*
- *monocromatore;*
- *rilevatore.*

Un esempio di diffrattometro a raggi X è rappresentato schematicamente in Fig. 4.11:

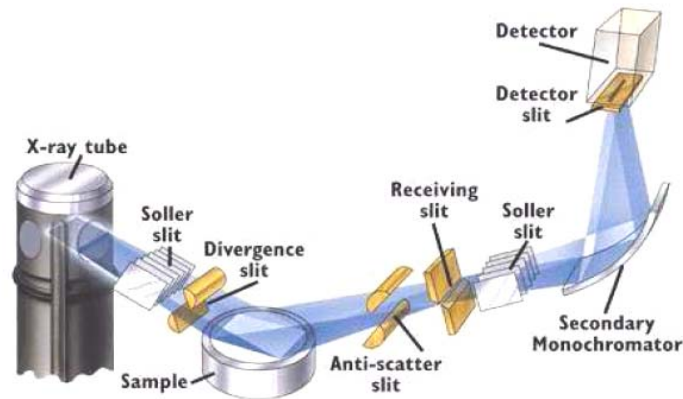


Fig. 4.11 - Rappresentazione di un sistema di diffrazione a raggi X

La sorgente è costituita da un tubo a raggi X, denominato *tubo di Coolidge*, la quale emette un raggio policromatico non collimato.

Un filamento di materiale conduttore è percorso da correnti dell'ordine delle decine di mA; gli elettroni transitanti vengono accelerati verso l'anodo per effetto delle elevate tensioni applicate (dell'ordine dei kV).

L'energia prodotta viene principalmente dissipata in calore e, in parte minore, utilizzata per l'emissione di raggi X.

Una tecnica alternativa consiste nella soluzione ad *anodo rotante*, ovvero l'anodo non è fisso, bensì in costante rotazione.

Le due soluzioni descritte sono rappresentate schematicamente in Fig. 4.12:

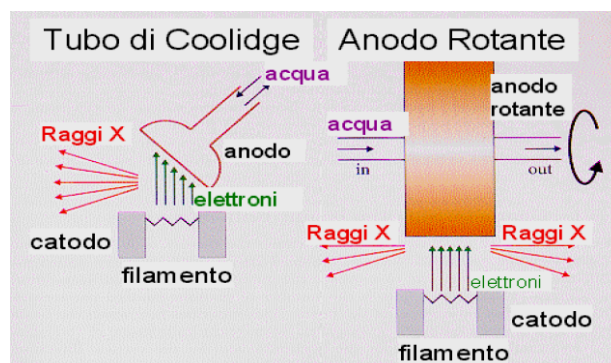


Fig. 4.12 - Soluzione tradizionale di tubo di Coolidge (a sinistra) e soluzione ad anodo rotante (a destra)

Le lunghezze d'onda dei raggi X prodotti dipendono dal materiale dell'anodo.

Nella Tabella 4.2 si riportano le lunghezze d'onda maggiormente utilizzate nei laboratori che si occupano di analisi cristallografiche dei film sottili:

Anodo	$\lambda[\text{\AA}]$
Cu	1.5
Mo	0.7
Ag	0.5

Tabella 4.2 - Lunghezze d'onda dei raggi X a seconda del materiale dell'anodo

La modulazione *del fascio di raggi X* avviene ad opera di:

- *soller slit*: set di lastre metalliche sottili in molibdeno o tantalio, disposte parallelamente tra loro e in modo ravvicinato; hanno la funzione di suddividere il raggio incidente in più porzioni, minimizzandone la divergenza assiale. E' pratica comune porre un set di Soller Slit prima della Divergence slit e dopo la Receiving slit, al fine di ridurre rispettivamente la divergenza assiale del raggio primario e quella del raggio diffratto;
- *divergence slit*: ha la funzione di minimizzare la divergenza laterale del raggio primario, in modo tale da ottimizzare la *superficie di coerenza* del campione (superficie interessata dai raggi incidenti), evitando per quanto possibile irradiazione da parte del porta-campioni. Esistono due diverse soluzioni di divergence slit: ad apertura fissa e ad apertura variabile;
- *anti scatter slit*: ha la funzione di minimizzare i raggi diffusi dal campione;
- *receiving slit*: collima lateralmente la radiazione diffratta, al fine di ridurre le dimensioni del fascio e di renderlo localmente più intenso.

La radiazione prodotta deve essere resa *monocromatica* utilizzando opportuni filtri; in questo modo essa sarà caratterizzata da una precisa lunghezza d'onda, detta appunto monocromatica.

La monocromatizzazione del fascio è necessaria per garantire l'eliminazione di picchi secondari e per favorire la riduzione degli effetti di fluorescenza.

Il diffrattometro è inoltre provvisto di un opportuno *rilevatore*, il quale ha la funzione di convertire i fotoni che compongono la radiazione diffratta in impulsi elettrici, sfruttando la capacità dei raggi X di provocare ionizzazione della materia.

Il *detector* deve essere caratterizzato da:

- *efficienza quantica nel conteggio*: consiste nell'abilità di raccolta della radiazione incidente; il rilevatore dovrà essere in grado di discriminare la radiazione X effettivamente diffratta dal campione dall'emissione continua dell'anodo, dallo scattering di campione, porta-campione, aria e dalla fluorescenza del campione;
- *linearità*: un detector è lineare se esiste un rapporto di proporzionalità diretta tra la velocità con cui la radiazione colpisce il detector (fotoni/s) e la velocità con cui il detector produce impulsi elettrici. In assenza di linearità il detector sottostima il numero di fotoni incidenti, in modo tanto più grave, quanto più elevata è la velocità di conteggio richiesta. E' pratica comune inserire una correzione al fenomeno nel circuito di conteggio del detector;

- *proporzionalità*: un detector è proporzionale qualora l'intensità del segnale elettrico in uscita sia direttamente proporzionale all'energia della radiazione in ingresso.

Storicamente come rilevatori sono state utilizzate *lastre fotografiche*, caratterizzate da elevata accuratezza risolutiva, ma aventi scarsa accuratezza nella misura dell'intensità delle diffrazioni. Tale sistema è in grado di rilevare contemporaneamente più picchi di diffrazione.

Di recente sono stati impiegati diffrattometri automatici dotati di *rilevatori a scintillazione*; la conversione dell'energia dei fotoni in impulsi elettrici avviene nella seguente modalità:

- i fotoni colpiscono un materiale (*scintillatore o fosforo*) in grado di assorbire raggi X e di riemettere radiazione nel campo del visibile. Il fosforo più comunemente utilizzato è lo ioduro di sodio drogato con tallio [NaI(Tl)]. Ogni fotone incidente sul fosforo produce emissione di un fotoelettrone e di un certo numero di elettroni Auger;
- la radiazione emessa dallo scintillatore colpisce il catodo di un fotomoltiplicatore, provocando l'espulsione di un elettrone. Gli elettroni espulsi investono una successione di elettrodi mantenuti a potenziale positivo rispetto al catodo, dando luogo ad una emissione di elettroni in cascata. Gli elettroni liberati vengono definitivamente raccolti dall'anodo e l'impulso elettrico che ne deriva viene amplificato e registrato. Scintillatore e fotomoltiplicatore sono racchiusi in un involucro opaco alla luce e schermante da eventuali campi magnetici; la radiazione diffratta accede all'interno attraverso una finestra di berillio. L'efficienza quantica di un detector a scintillazione è superiore al 90%.

I rilevatori a scintillazione forniscono un'accurata misura sia dell'intensità, che delle posizioni di diffrazione; tuttavia hanno il difetto di poter misurare un'intensità alla volta, offrendo una misura di tipo seriale.

Per questo motivo le tecniche di diffrazione che utilizzano questi strumenti risultano essere particolarmente lente.

Di recente sono stati utilizzati rilevatori che consentono di monitorare l'evoluzione fotografica di più picchi di diffrazione contemporaneamente.

Una soluzione largamente utilizzata è la cosiddetta *camera di Debye-Scherrer*, il cui principio di rilevazione si basa sulla registrazione delle tracce di diffrazione da parte di una pellicola fotografica cilindrica. Il campione da analizzare è ubicato in corrispondenza del centro focale dell'ottica strumentale.

Una rappresentazione schematica della camera di Debye-Scherrer è illustrata in Fig. 4.13:

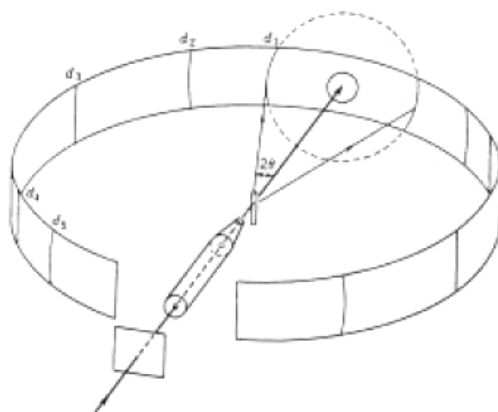


Fig. 4.13 - Schema di principio di una camera di Debye-Scherrer

La tecnica di diffrazione a raggi X prevede inoltre l'utilizzo di un sistema in grado di modificare la posizione angolare del campione; tipicamente si ricorre all'utilizzo di un *goniometro a quattro cerchi*, il quale consente di ruotare il campione secondo tre gradi di libertà indipendenti:

- intorno all'asse verticale (ω);
- intorno all'asse orizzontale (χ);
- intorno all'asse della testina geometrica di fissaggio del campione (ϕ).

In Fig. 4.14 è rappresentato un goniometro a quattro cerchi:

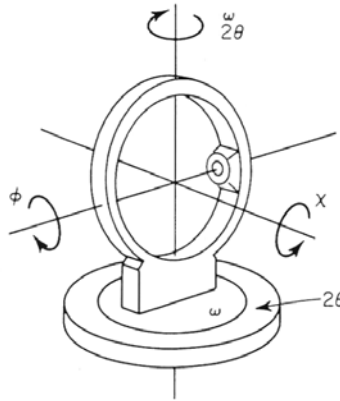


Fig. 4.14 - Goniometro a quattro cerchi

Tra le varie geometrie realizzate, quella *Bragg-Brentano* è attualmente adottata dalla maggior parte dei diffrattometri disponibili in commercio, in quanto rappresenta un ragionevole compromesso tra semplicità meccanica e prestazioni.

Esistono due distinte configurazioni realizzate secondo la geometria Bragg-Brentano:

- ✓ *configurazione geometrica θ - 2θ* : campione e rivelatore si muovono contemporaneamente, con velocità angolari in rapporto 1:2;
- ✓ *configurazione geometrica θ - θ* : il campione è fisso nella posizione orizzontale, mentre il tubo a raggi X e il rivelatore ruotano contemporaneamente con eguale velocità angolare.

Nelle Fig. 4.15 e 4.16 sono rappresentate rispettivamente la configurazione Bragg-Brentano θ - 2θ e quella θ - θ :

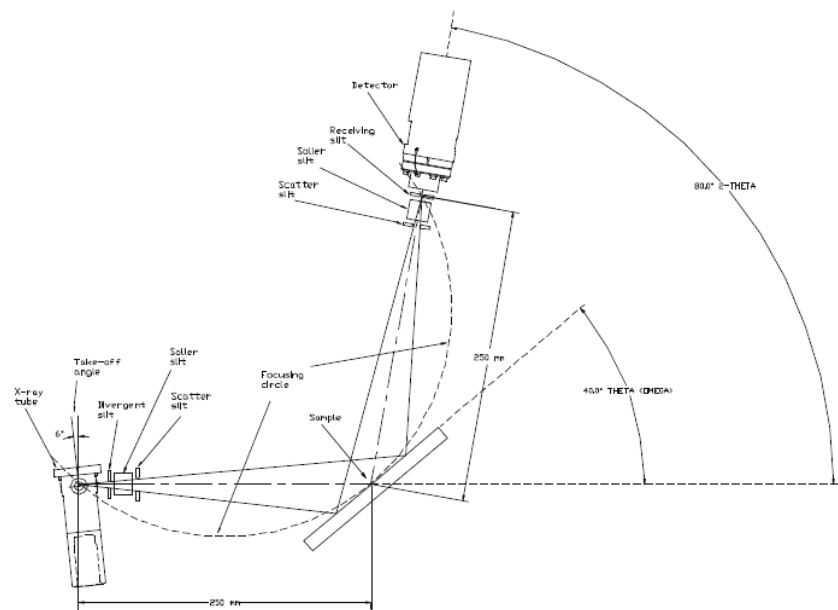


Fig. 4.15 - Configurazione Bragg-Brentano θ - 2θ

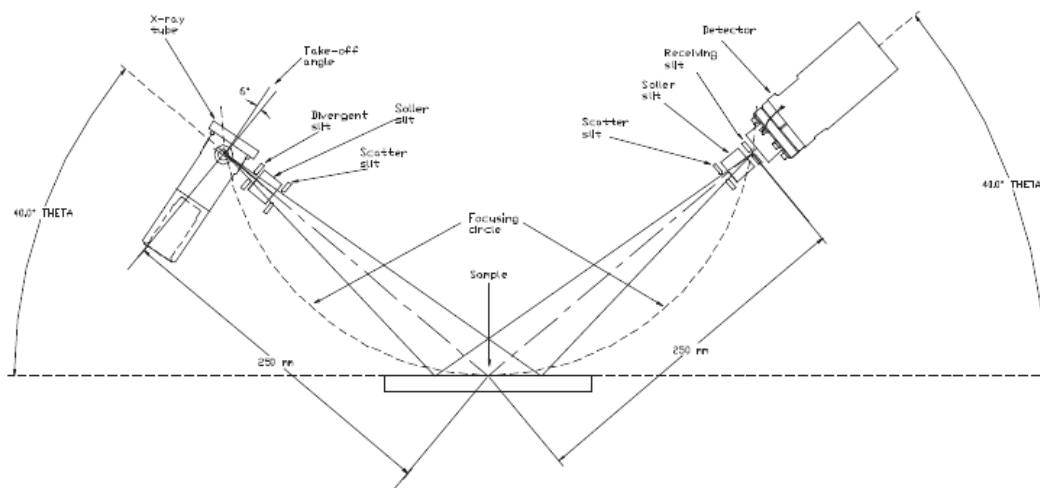


Fig. 4.16 - Configurazione Bragg-Brentano θ - θ

A sua volta la configurazione geometrica θ - 2θ può presentare una *disposizione verticale* o *orizzontale*.

In Fig. 4.17 sono illustrate schematicamente le tre possibili tipologie di diffrattometri realizzati secondo la geometria Bragg-Brentano:

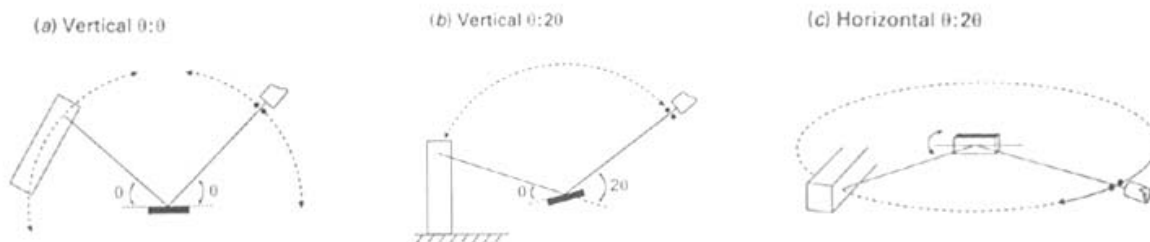


Fig. 4.17 - Configurazione θ - θ a disposizione verticale (a); configurazione θ - 2θ a disposizione verticale (b); configurazione θ - 2θ a disposizione orizzontale (c)

Tra le tre, la soluzione più diffusa è del tipo θ - 2θ a disposizione verticale.

4.5 Atomic Force Microscopy (AFM)

Il *microscopio a forza atomica* (AFM) è uno strumento in grado di ricostruire un'immagine tridimensionale della superficie del solido in esame, con risoluzione verticale inferiore ad 1nm.

La principale applicazione consiste nell'indagine della *morfologia superficiale* su scala atomica del film sottile in esame.

Il microscopio a forza atomica ha avuto una significativa diffusione, in quanto, in linea di principio, permette di investigare una qualunque superficie.

Il principio di funzionamento è simile a quello dei tradizionali profilometri a stilo, con la differenza di poter operare con forze tra campione e sonda sensibilmente più basse, comprese nell'intervallo tra 10^{-12} e 10^{-6} N, e con risoluzioni laterali dell'ordine degli angstrom.

Un'apposita sonda, costituita da una punta microscopica con un raggio di curvatura dell'ordine della decina di angstrom, è montata o microfabbricata su una leva a sbalzo flessibile (*cantilever*) di nitruro di silicio (Si_3N_4), più raramente di silicio o ossido di silicio.

Una volta stabilito il percorso di scansione della sonda, essa viene sottoposta alle forze che si originano dall'interazione con la superficie del campione.

Le deflessioni indotte sul cantilever vengono registrate e permettono di risalire alla morfologia superficiale del film sottile.

L'analisi può essere effettuata secondo due modalità operative distinte:

- *modalità di contatto* (C-AFM);
- *modalità di non contatto* (NC-AFM).

Nella Modalità C-AFM sonda e campione sono a contatto; vengono pertanto misurate *le forze di van der Waals repulsive* interagenti tra i due corpi, le quali si oppongono alla penetrazione della punta nel campione.

Tali forze agiscono a corto raggio e possono essere descritte da una legge del tipo $F = K / r^n$, dove r rappresenta la distanza tra gli atomi di sonda e campione, K è un'opportuna costante ed $n > 8$.

Le forze repulsive interatomiche hanno due origini:

- *repulsione tra nuclei*: la sovrapposizione di due nuvole elettroniche porta ad uno schermaggio parziale delle cariche nucleari; questo origina repulsioni coulombiane;
- *repulsione di Pauli*: in accordo con il principio di esclusione di Pauli, due elettroni aventi lo stesso spin non possono occupare lo stesso spazio; pertanto gli elettroni possono solamente sovrapporsi, dando luogo a fenomeni di repulsione.

L'analisi AFM in modalità operativa di contatto è caratterizzata dalla presenza di altri due contributi di forza:

- *forza di capillarità*: la punta agente sul campione dà luogo ad un microcontatto che diventa un centro di condensazione per il vapore nell'ambiente. Sulla superficie di ogni oggetto esposto all'aria si trova un film di acqua, il cui spessore dipende dall'umidità relativa (R.H.) dell'atmosfera circostante e dalla natura chimico fisica dell'oggetto. Il grado di umidità dovrebbe essere nullo per garantire l'eliminazione delle forze di capillarità; tuttavia è stato osservato sperimentalmente che al di sotto del 10% di R.H. non si registra più alcun calo delle forze di capillarità. Per minimizzare tali forze si ricorre ad un flusso di N₂ anidro all'interno della camera di misura, oppure si fa uso della cosiddetta cella liquida, sistema in cui sia il campione che la punta dell'AFM sono immersi in una soluzione liquida;
- *forza esercitata dal cantilever*.

Nella modalità operativa di contatto, la forza complessivamente esercitata sul campione è compresa nell'intervallo tra 10⁻⁸ N e 10⁻⁶ N.

Nella Modalità NC-AFM sonda e campione non sono a diretto contatto, bensì sono tenuti ad una distanza compresa tra 50 e 150 Å; vengono pertanto rilevate *le forze attrattive di van der Waals* interagenti tra i due corpi, le quali agiscono a lungo raggio.

Tali forze si manifestano tra ogni tipo di atomo e molecola e possono essere suddivise in tre principali gruppi:

- ✓ interazioni dipolo-dipolo;
- ✓ interazioni dipolo-dipolo indotto;
- ✓ interazioni dipolo indotto-dipolo indotto.

A differenza dalle forze repulsive agenti a corto raggio, le forze attrattive di van der Waals a lungo raggio sono proporzionali ad $1/r^6$.

Nella modalità operativa di non contatto, le forze attrattive a lungo raggio agenti sul campione sono dell'ordine di 10⁻¹² N e sono pertanto richiesti sistemi di rivelazione estremamente sensibili; tale tecnica è indicata qualora si vogliano analizzare film caratterizzati da un basso grado di durezza, i quali potrebbero venire alterati dal contatto con la punta.

Alcuni tra i vantaggi della modalità operativa di non contatto consistono nella minimizzazione del grado di contaminazione superficiale del campione e nella minore degradazione della punta montata all'estremità del cantilever. Tuttavia, nel caso di campione umido o comunque ricoperto da polvere, risulta preferibile la modalità operativa di contatto, poiché quella di non contatto rileverebbe una immagine alterata della morfologia superficiale del campione. In Fig. 4.18 è rappresentato l'andamento delle forze di van der Waals in funzione della distanza tra sonda e superficie del film sottile:

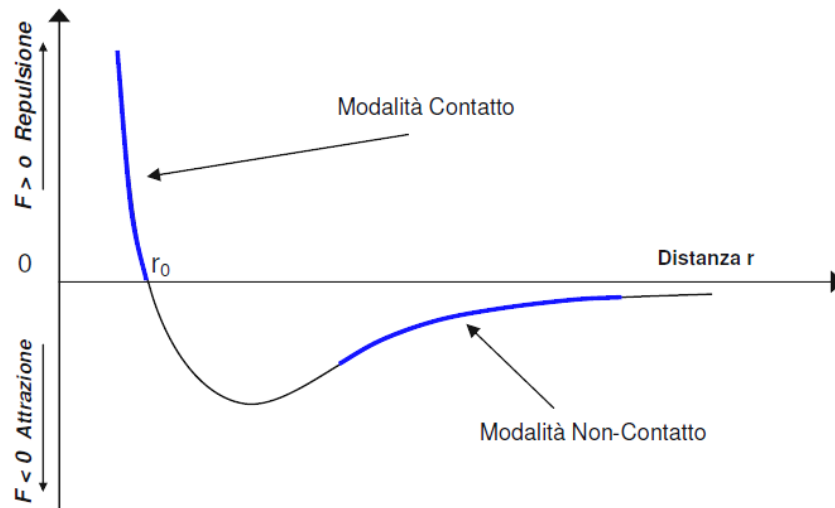


Fig. 4.18 - Forze di van der Waals in funzione della distanza tra sonda e campione

Indicando con r_0 la soglia di contatto sonda-campione, è possibile osservare che:

- per distanze sonda-campione decrescenti si verifica un aumento della forza repulsiva tra i due;
- per distanze sonda-campione crescenti si verifica una progressiva riduzione della forza di attrazione.

Il principio di funzionamento del microscopio a forza atomica è rappresentato in Fig. 4.19:

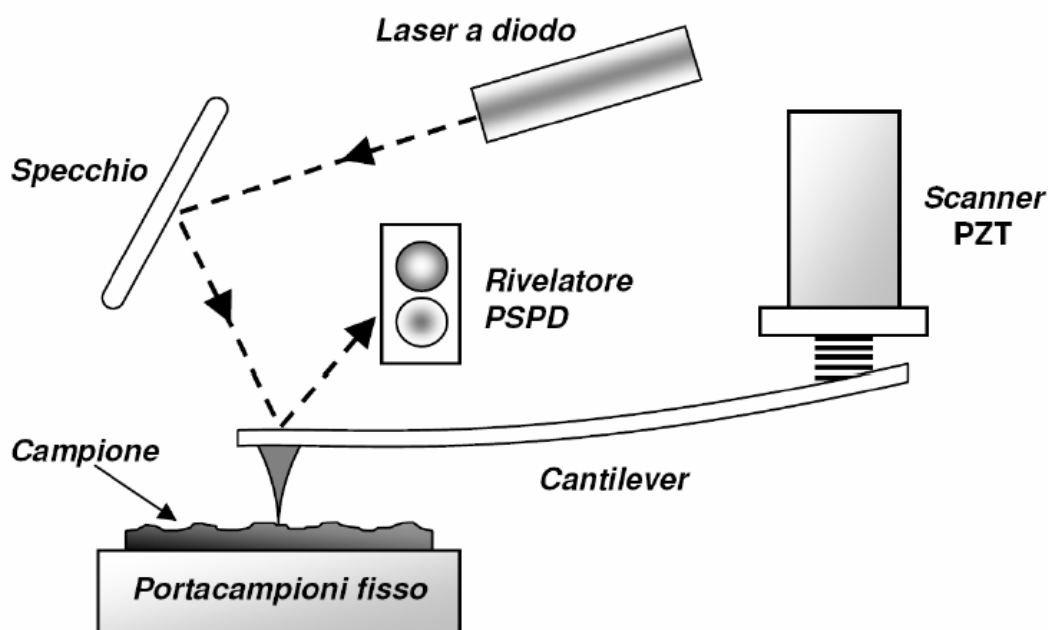


Fig. 4.19 - Principio di funzionamento del microscopio a forza atomica (AFM)

Un *raggio laser* viene riflesso dal cantilever su un *fotorivelatore* sensibile alla posizione (PSPD).

Durante la scansione il cantilever si flette per effetto della topologia superficiale del campione e la posizione del raggio laser viene modificata in funzione di quelle che sono le deflessioni risentite dal cantilever stesso.

Il segnale ricevuto dal detector viene confrontato con un segnale di riferimento per mezzo di un opportuno sistema elettronico, il quale produce un *segnale di feedback* da inviare allo scanner.

Lo *scanner* costituisce il cuore del sistema, per mezzo del quale è possibile comandare la fase di scansione del campione.

Esso è costituito da una serie di cristalli piezoelettrici (di solito ceramici a base di titanato e zirconato di piombo e lantanio, PZT), i quali, all'applicazione di una tensione, subiscono una distorsione del reticolo cristallino e una conseguente variazione delle dimensioni dei cristalli stessi.

Tale variazione si mantiene pressoché lineare all'interno di un certo intervallo di tensioni, garantendo un accurato movimento della sonda nelle tre dimensioni.

Il segnale di feedback ricevuto viene acquisito da un sistema computerizzato, generando un'immagine tridimensionale della morfologia del film sottile.

Bisogna comunque prestare attenzione nell'interpretazione delle immagini registrate, poiché esse sono il risultato della convoluzione della morfologia superficiale con la geometria della punta della sonda.

Per tali ragioni geometria e dimensioni della punta costituiscono dei parametri estremamente influenti sulla risoluzione della strumentazione utilizzata.

La complessità di tale tecnica di investigazione è dovuta ad una serie di fattori:

- il numero degli atomi coinvolti nelle misurazioni dipende dal tipo di interazione punta-campione;
- è necessario prendere in considerazione eventuali deformazioni elastiche o rilassamenti atomici del campione che possono alterare la misura;
- l'influenza della punta sulla struttura del campione può provocare un riarrangiamento della struttura atomica della punta stessa o del campione.

L'analisi AFM in modalità di contatto è tipicamente eseguita con modalità operativa *a forza costante*: la deflessione del cantilever viene mantenuta costante attraverso il ciclo di feedback, in modo da esercitare una forza costante sul campione; pertanto l'indagine della morfologia superficiale avviene ad opera del movimento dello scanner.

L'analisi AFM in modalità di non contatto prevede *l'oscillazione del cantilever* nell'intorno della frequenza di risonanza, tipicamente compresa tra 100 e 400 kHz.

Le oscillazioni hanno un'ampiezza che viene mantenuta costante dal meccanismo di retroazione; le escursioni verticali sono dell'ordine della decina di nanometri.

Una volta avvicinata alla superficie del film sottile, la sonda risente delle forze attrattive esercitate dagli atomi del campione, le quali vengono tradotte in una variazione della frequenza di risonanza.

La rilevazione di tale frequenza consente di risalire all'immagine tridimensionale della superficie del film sottile analizzato.

In Fig. 4.20 sono messe a confronto le modalità operative C-AFM e NC-AFM:

Il limite superiore della velocità di scansione deve tenere conto di due effetti:

- ✓ velocità di risposta del sistema di feedback;
- ✓ una velocità di scansione troppo elevata può dar luogo all'introduzione di rumore di scansione, peggiorando il rapporto segnale rumore.

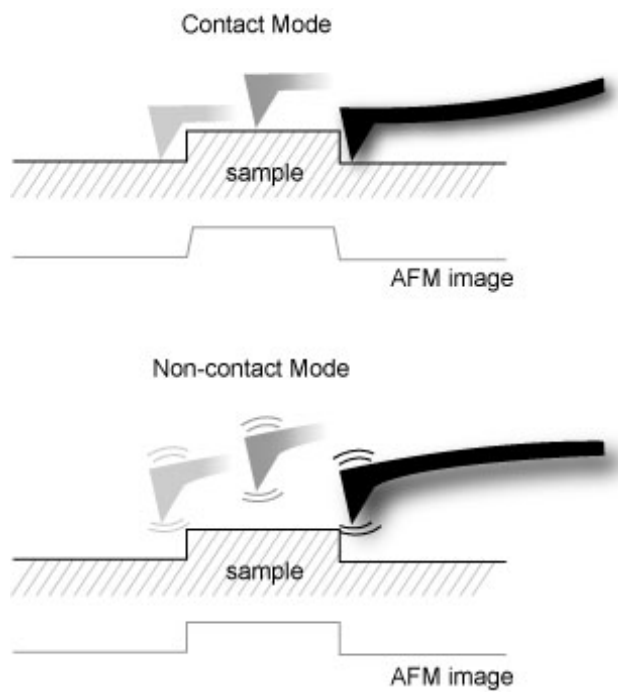


Fig. 4.20 - Analisi AFM in modalità di contatto (sopra) e di non contatto (sotto)

Capitolo 5

Descrizione sperimentale

5.1 Descrizione del sistema

Il sistema Magnetron utilizzato è provvisto di due catodi planari e pertanto consente di effettuare deposizioni utilizzando due target.

E' inoltre presente un sistema di rotazione manuale che consente all'operatore di posizionare dall'esterno la struttura di sostegno dei substrati.

Facendo in modo che il substrato si affacci alternativamente in corrispondenza dei due catodi ed utilizzando target di diverso materiale è possibile effettuare deposizioni multistrato senza compromettere le condizioni di vuoto.

Il sistema Magnetron è principalmente costituito da:

- camera di Sputtering;
- i catodi;
- sistema di pompaggio per la creazione del vuoto;
- sistema di raffreddamento;
- sistema di sicurezza con interblocchi di protezione delle apparecchiature.

La camera di Sputtering, realizzata in acciaio inossidabile, è caratterizzata da una struttura a parallelepipedo di dimensioni: $457\text{mm} \times 457\text{mm} \times 612\text{mm}$ (Fig. 5.1).

L'accesso alla camera avviene per mezzo di una porta rettangolare di dimensioni: $527\text{mm} \times 680\text{mm}$, equipaggiata da un'opportuna guarnizione di tenuta.



Fig. 5.1 - Vista dall'esterno della camera di Sputtering

Le elevate dimensioni della camera consentono di effettuare agevolmente e rapidamente le operazioni necessarie, quali ad esempio inserzione ed estrazione di target e substrato dalla camera, manutenzione di vario genere, ecc.

Alla base della camera di Sputtering sono disposti eccentricamente i due *catodi planari*, prodotti dalla Angstrom Sciences, le cui caratteristiche principali sono presentate in Tabella 5.1.

Parametro	Angstrom Sciences 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 pollici - 152,4 mm
Raffreddamento	Indiretto
Tipo di magnete	Permanente in NdFeB
Peso	9,970 Kg
Diametro esterno	180,975 mm

Tabella 5.1 - Parametri caratteristici di un catodo

La distanza tra i catodi costituisce il risultato del compromesso tra la riduzione dell'influenza reciproca durante il funzionamento singolo, che porterebbe a distanziarli il più possibile, e la geometria disponibile.

Queste esigenze hanno portato ad un posizionamento dei centri dei catodi a 130mm dall'asse della camera e ad una dislocazione angolare pari a 105° .

La parte conduttrice del catodo è sostenuta da un isolatore passante in ceramica, il quale consente il passaggio dei conduttori che portano all'alimentatore esterno.

Al di sopra dei catodi sono inoltre presenti due dischi posizionati a diversa altezza:

1. *shutter*: disco più basso, posizionato a circa 3cm dai catodi; ha diametro di 440mm ed è caratterizzato da due fori aventi diametro pari a 155mm . Modificando la posizione dello Shutter di un certo angolo è possibile coprire un catodo, entrambi i catodi o viceversa fare in modo che entrambi i catodi siano affacciati ai fori dello Shutter. In questo modo è sia possibile effettuare il cosiddetto pre-Sputtering, ovvero si ricorre all'azione erosiva del plasma per asportare le impurezze presenti sul target, che effettuare la vera e propria deposizione del film sottile. La fase di Pre-Sputtering e quella di deposizione vengono effettuate rispettivamente con Shutter in posizione di "chiuso" e con Shutter in posizione di "aperto".
2. *disco porta campioni*: disco più alto, sulla cui parte inferiore sono fissate le staffe che costituiscono la struttura di sostegno dei substrati. Tale disco, sospeso per mezzo di un sistema di aste che consentono di modificare a gradini la distanza target-substrato, può essere ruotato dall'esterno agendo sulla parte superiore della camera di Sputtering; la massima escursione verticale ottenibile è maggiore di 150mm . La distanza target-substrato è legata alle caratteristiche del deposito che si desidera ottenere e alle proprietà del substrato (ad esempio tale distanza è funzione della temperatura di fusione del substrato stesso)

In Fig. 5.2 è rappresentata la disposizione dei catodi e quella dello shutter all'interno della camera di Sputtering:

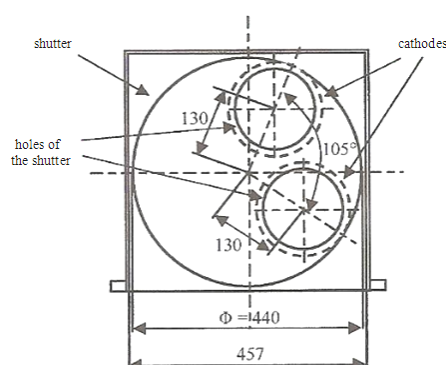


Fig. 5.2 - Disposizione dei catodi e dello shutter nella camera di Sputtering

Tutte le parti della camera a diretto contatto con il plasma (porta di accesso compresa) sono ricoperte di pannelli in acciaio inossidabile, i quali possono essere facilmente rimossi e puliti (Fig. 5.3).



Fig. 5.3 - Vista interna della camera di Sputtering

Il sistema di pompaggio adottato consiste nella combinazione di due pompe da vuoto:

- ✓ pompa volumetrica rotativa;
- ✓ pompa turbomolecolare.

La pompa volumetrica rotativa consente di ottenere vuoti preliminari all'interno della camera, a partire dai quali opera la pompa turbomolecolare che consente di raggiungere i vuoti spinti desiderati ($\cong 10^{-7}$ mbar).

E' inoltre previsto un opportuno sistema di raffreddamento dei magneti permanenti e della pompa turbomolecolare.

Per evitare un consumo eccessivo di acqua si è preferito un sistema di raffreddamento a circuito chiuso, con una potenza di raffreddamento pari a 1500 W (modello Euro Cold ACW-LP 12).

La protezione del sistema dagli effetti derivanti da eventuali errori operativi avviene ad opera di un opportuno sistema di sicurezza dotato di interblocchi.

All'inizio del processo di deposizione viene chiuso l'interruttore generale e la potenza di alimentazione viene fornita al sistema.

A questo punto l'operatore ha la possibilità di alimentare la pompa rotativa tramite un interruttore manuale, avviando il processo.

L'avviamento della pompa turbomolecolare può essere eseguito solamente quando:

- il liquido refrigerante circola nella pompa stessa e in tutto il circuito di raffreddamento;
- la pressione all'interno della camera è inferiore a 1.3 kPa (13 mbar).

Qualora non fossero rispettate entrambe le condizioni, l'alimentazione della pompa turbomolecolare verrebbe meno; anche l'inserzione della pompa turbomolecolare avviene in modo manuale.

L'alimentazione catodica viene abilitata quando:

- l'acqua fluisce nel circuito di raffreddamento;
- la porta di accesso alla camera è chiusa; tale condizione viene verificata per mezzo di un micro interruttore fissato sulla parete della camera.

Come dotazione di sicurezza, il circuito elettrico è equipaggiato di uno sganciatore a fungo alloggiato sul pannello di controllo, il quale è in grado di disalimentare l'intero sistema.

5.2 Apparecchiature utilizzate

Le principali caratteristiche della pompa volumetrica rotativa (Fig. 5.4) e di quella turbomolecolare (Fig. 5.5) sono riportate in Tabella 5.2 e in Tabella 5.3:

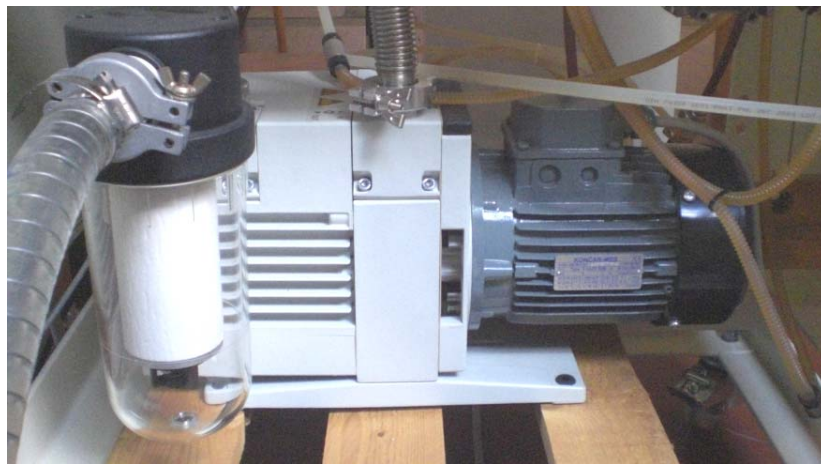


Fig. 5.4 - Pompa volumetrica rotativa

Parametro pompa rotativa	LEYBOLD TRIVAC D 16 B
Velocità di pompaggio	16,5 m ³ /h
Potenza del motore trifase	750 W
Velocità nominale	1500 giri/min

Tabella 5.2 - Parametri caratteristici pompa volumetrica rotativa

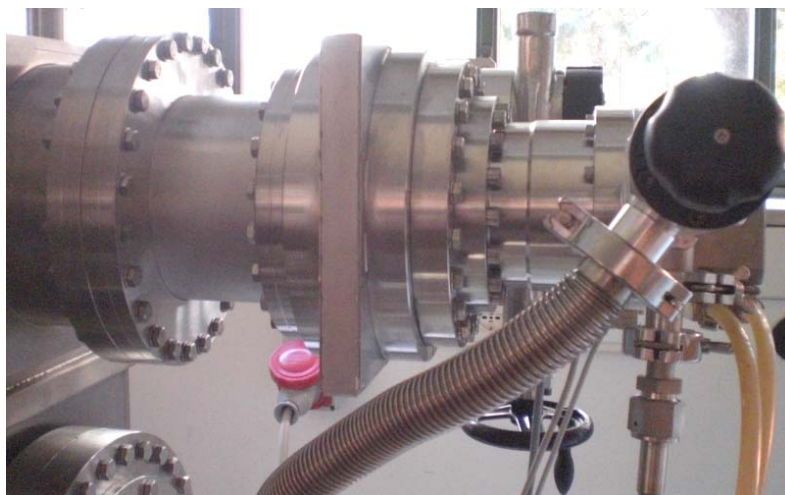


Fig. 5.5 - Pompa turbomolecolare

Parametro pompa turbomolecolare	PFEIFFER TMU 261 P
Flangia d'ingresso	DN 100 CF-F
Flangia di uscita	DN 25 ISO-KF / G 1/4"
Velocità di pompaggio per l'Argon	200 l/s
Velocità di rotazione	60000 giri/min - 1000 Hz
Modalità di raffreddamento	Acqua, aria

Tabella 5.3 - Parametri caratteristici pompa turbomolecolare

Le caratteristiche dell'alimentatore utilizzato (Fig. 5.6) sono riportate in Tabella 5.4:



Fig. 5.6 – Alimentatore

Parametro alimentatore	TruPlasma DC 3200
Tensione in ingresso	$3 \times 400 \text{ V AC} \pm 10\%$
Corrente nominale	5 A
Frequenza	$50 \div 60 \text{ Hz}$
Potenza massima in uscita	2 kW

Tabella 5.4 - Parametri caratteristici alimentatore

In Fig. 5.7 si riporta la caratteristica tensione-corrente dell'alimentatore:

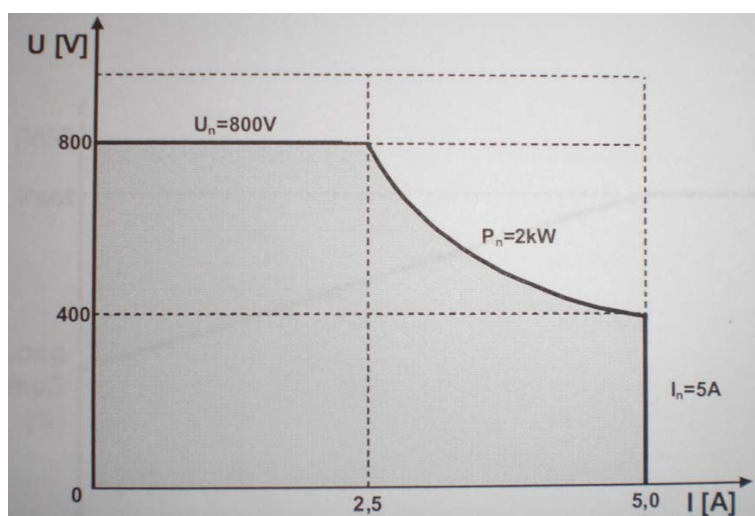


Fig. 5.7 - Caratteristica tensione-corrente dell'alimentatore

5.3 Assemblaggio dei componenti della camera

Come operazione preliminare si è provveduto ad un'adeguata pulizia di ciascun componente della camera di Sputtering per mezzo di carta imbevuta di acetone e successivamente mediante carta imbevuta di alcol etilico.

La sequenza di assemblaggio dei componenti della camera prevede i seguenti passi:

- montaggio del sistema catodico: alloggiamento di un cilindro di alluminio (spessore $8mm$) sulla superficie del catodo, posizionamento del target di rame (spessore $2mm$) sulla sommità del cilindro e fissaggio mediante supporto filettato;
- montaggio dell'anodo, anch'esso filettato (distanza tra catodo e anodo di circa $2mm$);
- posizionamento del cilindro di protezione per il rivestimento del sistema catodico ed anodico;
- posizionamento dello Shutter;
- montaggio del disco porta campioni per mezzo del sistema di aste di sospensione, tramite due viti, ad un'altezza tale per cui la distanza target-substrato sia circa 90 mm (considerando anche lo spessore del supporto di sostegno dei substrati).

Per prevenire eventuali fenomeni di scarica derivanti da assemblaggi non ottimali del sistema, si è provveduto alla misura dell'impedenza di isolamento tra anodo e catodo, mediante multimetro digitale:

anodo 1 - catodo 1 $\rightarrow Z \cong 3.89M\Omega$

anodo 2 - catodo 2 $\rightarrow Z \cong 6M\Omega$

5.4 Operazioni preliminari

Si è provveduto alla realizzazione del supporto di sostegno dei substrati, ricavato da una lastra di alluminio di spessore 2 mm , all'interno della quale si sono praticati 4 fori aventi diametro di 10 mm .

In Fig. 5.8 è rappresentata la vista in pianta del supporto di sostegno dei substrati:

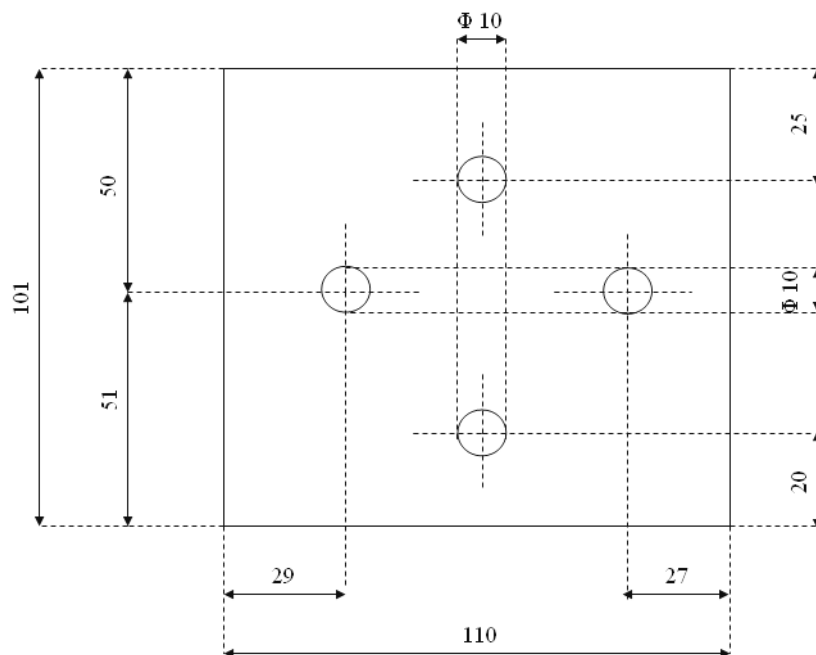


Fig. 5.8 - Vista in pianta del supporto di sostegno dei substrati

Il set di substrati su cui si sono effettuate le deposizioni è costituito da:

- a) *lastra di vetro cilindrica* (diametro $\cong 32\text{mm}$, spessore $\cong 2.8\text{mm}$);
- b) *lastra di vetro a parallelepipedo* di dimensioni $(98 \times 23.7 \times 1)\text{mm}$;
- c) *lastra di PMMA (Polimetilmetacrilato)* di dimensioni $(70 \times 25 \times 3)\text{mm}$.

Tali substrati sono rappresentati schematicamente in Fig. 5.9-a, 5.9-b, 5.9-c:

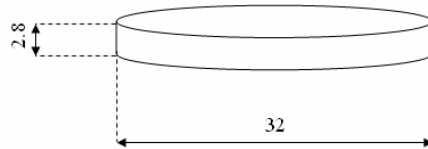


Fig. 5.9-a - Lastra di vetro cilindrica

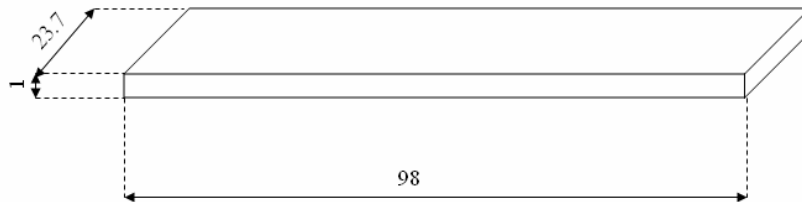


Fig. 5.9-b - Lastra di vetro a parallelepipedo

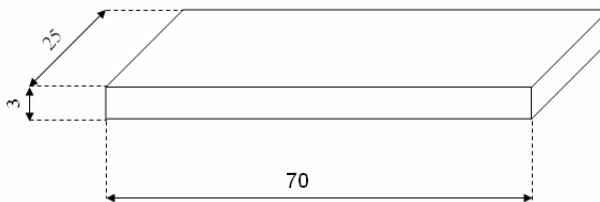


Fig. 5.9-c - Lastra di PMMA

I valori approssimativi dei principali parametri del vetro e del PMMA sono riportati rispettivamente in Tabella 5.5 e in Tabella 5.6:

Parametro	Valore
Densità a 20°C	2.5 [g/cm ³]
Coefficiente di dilatazione termica	$9 \cdot 10^{-6}$ [K ⁻¹]
Punto di fusione	1500 [°C]

Tabella 5.5 – Parametri caratteristici del vetro

Parametro	Valore
Densità a 20 °C	1.19 [g/cm ³]
Coefficiente di dilatazione termica	110·10 ⁻⁶ [K ⁻¹]
Temperatura di rammollimento	110 [°C]
Punto di fusione	160[°C]

Tabella 5.6 – Parametri caratteristici del PMMA

Come si è visto nel paragrafo 2.8, prima di effettuare le deposizioni i substrati devono essere sottoposti ad opportuna procedura di pulizia.

Supporto di sostegno e substrati sono stati sottoposti ciclicamente, per tre volte, alle seguenti operazioni:

- immersione in una soluzione di acqua deionizzata e detergente neutro, diluito al 4%;
- risciacquo in acqua deionizzata;
- asciugatura con aria calda (metalli e vetri) e fredda (PMMA).

Le operazioni sono state effettuate maneggiando i substrati con opportune pinzette, evitando ogni forma di contaminazione esterna.

Ultimati i trattamenti di pulizia, i substrati sono stati fissati sulla superficie superiore del supporto di sostegno per mezzo di nastro adesivo Kapton e il sistema (lastra alluminio, PMMA, vetri) così realizzato è stato inserito nelle apposite staffe presenti sul sistema di sostegno localizzato all'interno della camera di Sputtering.

In Fig. 5.10 è rappresentato il sistema che è stato realizzato.

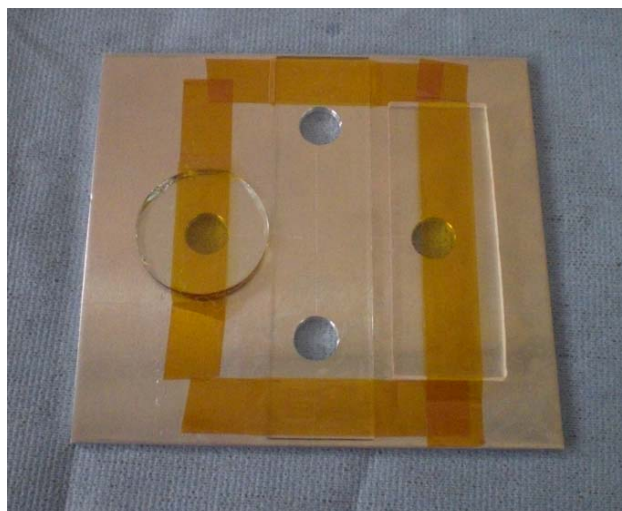


Fig. 5.10 - Lastra di alluminio forata su cui vengono fissati i substrati tramite nastro Kapton

5.5 Parametri di processo e risultati

Una volta raggiunto il grado di vuoto desiderato ($\cong 10^{-7}$ mbar), si è iniettato all'interno della camera di Sputtering il gas di processo (Argon) ad una pressione di $1 \cdot 10^{-2}$ mbar che consente di effettuare il cosiddetto "pre-Sputtering", attraverso il quale è possibile asportare le impurezze presenti sulla superficie del target prima di procedere con la deposizione.

Il pre-Sputtering è stato effettuato per 15 minuti con lo Shutter in posizione “closed”.

Le condizioni operative sono state impostate sulla base dell’esperienza acquisita; esse sono riportate in Tabella 5.7:

	VALORI IMPOSTATI	VALORI EFFETTIVI
P [W]	100	100
V [V]	600	389
I [mA]	500	260

Tabella 5.7 – Condizioni operative di pre-Sputtering

I valori impostati costituiscono i valori limite che sicuramente non saranno superati durante il processo; quelli effettivi dipenderanno dalle caratteristiche della scarica.

Ultimata la fase di pre-Sputtering si sono imposte le condizioni di Sputtering, le quali sono riportate in Tabella 5.8.

Lo Sputtering è stato effettuato per 60 minuti, con lo Shutter in posizione “cat I” e gas di processo alla pressione di $1 \cdot 10^{-2}$ mbar .

	VALORI IMPOSTATI	VALORI EFFETTIVI
P [W]	30	30
V [V]	600	322
I [mA]	150	93

Tabella 5.8 – Condizioni operative di Sputtering

Le deposizioni ottenute sono illustrate in Fig. 5.11 e in Fig. 5.12:

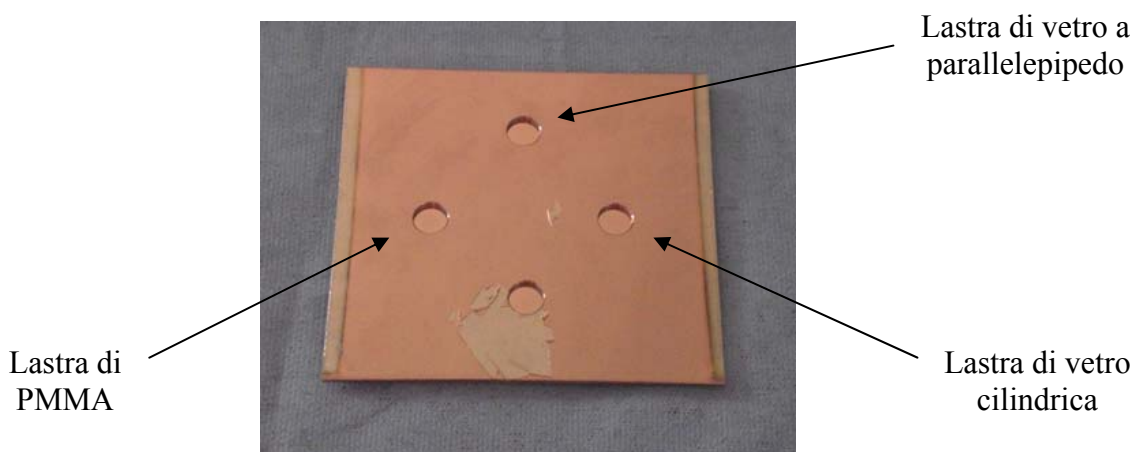


Fig. 5.11 - Supporto di sostegno dei substrati (superficie affacciata al target)

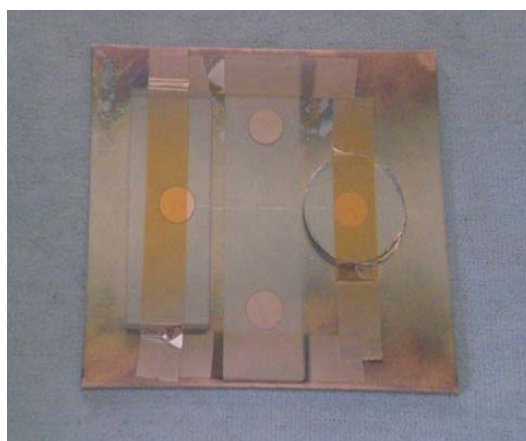


Fig. 5.12 - Supporto di sostegno dei substrati (superficie opposta al target)

Da un'ispezione visiva dei risultati ottenuti si è osservato che:

- i fori praticati nella lastra di alluminio sono stati attraversati dal flusso di atomi di rame emesso dal target, il quale si è depositato sulla superficie dei substrati realizzando i film sottili;
- il film sottile venutosi a depositare sul substrato polimerico è caratterizzato da un più elevato grado di imperfezioni superficiali e da maggiore rugosità;
- le deposizioni su vetro sono caratterizzate da maggiore uniformità;
- ciò può essere giustificato dal fatto che i coefficienti di dilatazione termica di rame e vetro siano simili tra loro, pertanto gli stress interni che si vengono a creare sono ridotti; diversamente, il coefficiente di dilatazione termica del PMMA è un ordine di grandezza più elevato rispetto a quello del rame, dando luogo alla formazione di stress interni al film sottile più pronunciati;
- sulla superficie del supporto di sostegno dei substrati affacciata al target, oltre alla mascheratura dovuta all'appoggio alle staffe di sostegno, si può osservare una macro-frattura nella parte inferiore e un fenomeno isolato di spaccatura ellittica; essi possono essere attribuiti a fenomeni di rilassamento da stress dovuti alle escursioni termiche risentite dal film sottile.

Conclusioni

In questa attività di tesi si sono effettuate deposizioni di film sottili in rame su determinati substrati, mediante Magnetron Sputtering. Possibili prosecuzioni dell'attività sono le seguenti:

1. i depositi ottenuti possono essere sottoposti alle tecniche analitiche di caratterizzazione, al fine di determinare le caratteristiche fondamentali del film sottile: spessore, morfologia e struttura granulare, composizione, durezza, rugosità, adesione film-substrato, stress interni, ecc;
2. si possono modificare le variabili di Sputtering: pressione dell'Argon, potenza di alimentazione, distanza target-substrato, temperatura del substrato (mediante riscaldatore ad irraggiamento) e valutando gli effetti prodotti sulle caratteristiche del film sottile;
3. è possibile dotare il sistema di passanti da vuoto, in modo tale da consentire la polarizzazione del substrato e la misura della temperatura dello stesso mediante opportuni rilevatori di temperatura (termocoppia);
4. la letteratura propone una molteplicità di tecniche di pulizia dei substrati. Può essere interessante valutare gli effetti di tali trattamenti preliminari sulle caratteristiche del film sottile ottenuto;
5. il sistema Magnetron utilizzato è provvisto di due catodi; pertanto, facendo in modo che il substrato si affacci alternativamente in corrispondenza dei due catodi ed utilizzando target di diverso materiale, è possibile effettuare deposizioni multistrato senza compromettere le condizioni di vuoto;

Bibliografia

1. “*Design and Realization of Magnetron Sputtering Device for Deposition of Electromagnetic Shields*”; Daniele Desideri, Alvise Maschio, Monica Spolaore. 2ND International Conference on Modern Power Systems, Cluj-Napoca, Romania (2008);
2. “*Characterization of DC magnetron sputtering device*”; D. Desideri, M. Begatin, M. Spolaore, V. Antoni, R. Cavazzana, E. Martines, G. Serianni, M. Zuin. COMPEL, Vol. 25 No. 1, 2005;
3. “*Effects of substrate temperature on electrical and structural properties of copper thin films*”; Kah-Yoong Chan, Teck-Yong Tou, Bee-San Teo. Microelectronics Journal 37 (2006) 930- 937;
4. “*Thickness dependence of the structural and electrical properties of copper films deposited by dc magnetron sputtering technique*”; Kah-Yoong Chan, Teck-Yong Tou, Bee-San Teo. Microelectronics Journal 37 (2006) 608-612;
5. “*Atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) investigations of copper thin films prepared by dc magnetron sputtering technique*”; Kah-Yoong Chan, Bee-San Teo. Microelectronics Journal 37 (2006) 1064-1071.
6. “*Physical vapour deposition of copper over Lexan*”; K. Kishor Kumar, S. Mukherjee. Thin Solid Films 516 (2008) 4535-4540;
7. “*Electromagnetic Shielding Effectiveness of Multilayer Metallic Thin Film on Plastic Substrates*”; S. M. Yang, Y. Y. Chang, Y. C. Hsieh, Y. J. Lee. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 110, 1403-1410 (2008);
8. “*Method and apparatus to measure electromagnetic interference shielding efficiency and its shielding characteristics in broadband frequency ranges*”; Y. K. Hong, C. Y. Lee, C. K. Jeong, D. E. Lee, K. Kim, J. Joo. Review of scientific instruments volume 74, number 2 (2002);
9. “*Structural and electrical properties of Cu films deposited on glass by DC magnetron sputtering*”; Hong Qiu, Fengping Wang, Ping Wu, Liqing Pan, Yue Tian. Vacuum 66 (2002) 447-457;
10. “*Effect of Ar pressure on grain size of magnetron sputter-deposited Cu thin films*”; K. Y. Chan, B. S. Teo. IET Sci. Meas. Technol., 2007, 1, (2), 87-90;
11. “*Deposition of aluminium-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties*”; S. H. Jeong, J. W. Lee, S.B. Lee, J. H. Boo. Thin Solid Films 435 (2003) 78-82;
12. “*Sputtering power and deposition pressure effects on the electrical and structural properties of copper thin films*”; Kah-Yoong, Bee-San Teo. Journal of materials science 40 (2005) 5971-5981;
13. “*Effects of different substrate materials on synthesis of Cu nanoparticles*”; M. Ghoranneviss, F. Yaghobian, M. Farbod, M. Eshghabadi. Current Applied Physics 9 (2009) S124-S127;
14. “*Large grain size dependence of resistance of polycrystalline films*”; P. Arun, Pankaj Tyagi, A. G. Vedeshwar. Physica B 322 (2002) 289-296;

15. "Investigation into the influence of direct current (DC) power in the magnetron sputtering process on the copper crystallite size"; Kah – Yoong Chan, Bee – San Teo. *Microelectronics Journal* 38 (2007) 60-62;
16. "Influence of direct current plasma magnetron sputtering parameters on the material characteristics of polycrystalline copper films"; Kah-Yoong Chan, Pei-Quing Luo, Zhi-Bin Zhou, Trek-Yong Tou, Bee-San Teo. *Applied Surface Science* 255 (2009) 5186-5190;
17. "Effect of sputtering power on the physical properties of dc magnetron sputtered copper oxide thin films"; A. Sivasankar Reddy, Hyung-Ho Park, V. Sahadeva Reddy, K. V. S. Reddy, N. S. Sarma, S. Kaleemulla, S. Uthanna, P. Sreedhara Reddy. *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 397-401;
18. "Characterization of copper oxide nanolayers deposited by direct current magnetron sputtering"; A. R. Rastkar, A.R. Niknam, B. Shokri. *Thin Solid Films* 517 (2009) 5464-5467;
19. "Properties of dc magnetron sputtered Cu₂O films prepared at different sputtering pressures"; A. Sivasankar Reddy, S. Uthanna, P. Sreedhara Reddy. *Applied Surface Science* 253 (2007) 5287-5292;
20. "Heating of polymer substrate by discharge plasma in radiofrequency magnetron sputtering deposition"; Lucel Sirghi, Gheorghe Popa, Yoshinori Hatanaka. *Thin Solid Films* 515 (2006) 1334-1339;
21. "Measurements of heat flux distribution toward substrate by means of the LiNbO₃ interferometer, and electron density in a capacitively coupled rf discharge plasma"; S. Mukaigawa, S. Kanno, K. Takaki, T. Fujiwara. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 206 (2003) 777-781;
22. "BN coating adhesion on ion-implanted polymer surfaces"; R. Checchetto, A. Miotello, L. Guzman, M. Adami, A. Chayahara. *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 222-227;
23. "Characterisation of aluminium oxide thin films deposited on polycarbonate substrates by reactive magnetron sputtering"; K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet, Z. H. Wang, R. Aimo, K. Pischow. *Materials Science and Engineering B* 65 (1999) 94-105;
24. "Copper-based nanocluster composite silica films by rf-sputtering deposition"; E. Cattaruzza, G. Battaglin, P. Canton, T. Finotto, C. Sada. *Materials Science and Engineering C* 26 (2006) 1092-1096;
25. "ZnO thin produced by magnetron sputtering"; Wei Gao, Zhengwei Li. *Ceramics International* 30 (2004) 1155-1159;
26. "Characterization of W – O coatings deposited by magnetron sputtering, with reactive gas pulsing"; N. M. G. Parreira, T. Polcar, A. Cavaleiro. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 5481-5486;
27. "Electrically insulating Al₂O₃ and SiO₂ films for sensor and photovoltaic applications deposited by reactive pulse magnetron sputtering, hollow cathode arc activated deposition and magnetron-PECVD"; P. Frach, H. Bartzsch, D. GlöB, M. Fahland, F. Händel. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5680-5683;
28. "Revised structure zone model for thin film physical structure"; R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (2), Apr.-June (1984)
29. *Materials science of thin films*
Deposition and structure
Milton Ohring (2002);

30. *Thin film materials*
Stress, defect Formation and Surface Evolution
L. B. Freund and S. Suresh (2006);
31. *Handbook of sputter deposition technology*
Principles, Technology and Applications
Kiyotaka Wasa, Shigeru Hayakawa (1992);
32. *Multicomponent and Multilayered Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices*
J. E. Greene, O. Auciello, J. Engemann, Kluwer (1993);
33. Dispensa: *Materiali per l'ingegneria elettrica*, Gabriele Marchesi. Libreria Progetto (1999);
34. Tesi triennale di Poletto Matteo in ingegneria elettrotecnica: "*Progetto di un sistema di ausilio alla misura del campo magnetico su catodo planare*". Università degli studi di Padova (2009-2010);
35. Appunti delle lezioni del corso di plasmi e fusione termonucleare, Giuseppe Zollino;
36. Manuale d'uso alimentatore TruPlasma DC 3200.

Ringraziamenti

Innanzitutto voglio ringraziare i miei genitori e la mia famiglia per essermi stati vicino in questo percorso di studi e per avermi sostenuto, dandomi sempre la forza di andare avanti.

Un ringraziamento particolare lo rivolgo al prof. Desideri per avermi dato la possibilità di intraprendere questa attività di tesi, dimostrandosi sempre disponibile e corretto nei miei confronti.

Desidero inoltre ringraziare inoltre il prof. Maschio per avere collaborato alle attività di tesi svolte.

Un ringraziamento va a tutti gli amici dell'università e della BCM per avermi sopportato in questi anni: Alessandro, Sebastian, Marco, Angelo, Enrico, Alex, Vasile, Gianluca, ecc.

Ringrazio inoltre Nicolò e Clarissa per essermi stati vicini moralmente e fisicamente in questi anni, per le torte salate e i dolci “trenta e lode” e per avere dimostrato interesse nel nostro rapporto di amicizia.

Ringrazio inoltre “gli amici del bar”, in primis Raffaele, per essere stato in grado di trasmettermi il buon umore anche nei momenti più difficili.

E se gli ultimi saranno i primi... l'ultima persona che devo ringraziare è Daniela per essermi stata vicino in tutto e per tutto, per la pazienza avuta nei miei confronti, ma soprattutto per avere creduto in me.