

**UNIVERSITA' DEGLI
STUDI DI PADOVA**

Facoltà di Scienze MM.FF.NN
Facoltà di Ingegneria

**ISTITUTO NAZIONALE
DI FISICA NUCLEARE**

Laboratori Nazionali di Legnaro

In collaborazione con la Federazione Regionale degli Industriali Veneti

**Tesi di MASTER in
“Trattamenti di Superficie Applicati a Tecnologie
Meccaniche Innovative per l'Industria”**

**PROGETTAZIONE E COSTRUZIONE
DI UNA MACCHINA A MULTICAMERA PER LA
DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI
TRAMITE ARCO CATODICO**

Relatore: prof. V. Palmieri

Candidato: **dott. Giorgio Keppel**

N° Matr.: **887843-CM**

Anno Accademico 2003/04

Indice

INTRODUZIONE	v
I Scopo del progetto	v
CAPITOLO 1	3
La tecnica di deposizione ad arco	3
1.1 Cenni storici sulla scoperta dell'arco in vuoto	3
1.2 Caratteristiche della curva V-I in vuoto	3
1.3 Vari tipi di arco in vuoto	5
1.3.1 Arco catodico discreto	7
1.3.2 Arco distribuito	11
1.3.3 Arco catodico pulsato	12
1.4 Materiale emesso dal catodo	13
1.4.1 Emissione ionica	14
1.4.2 Emissione elettronica	16
1.4.3 Emissione di macroparticelle	17
1.5 Controllo dell'arco sulla superficie del catodo	18
1.6 Innesco dell'arco	19
1.7 Caratteristiche dei film depositati	20
CAPITOLO 2	23
Progettazione Sistema da Vuoto	23
2.1 Costruzione del sistema per deposizioni tramite arco	23
2.2 Progettazione sistema da vuoto	23
2.3 Progettazione per mezzo di software CAD 3D	25
2.3.1 Il telaio	25
2.3.2 Il sistema da vuoto	26
CAPITOLO 3	31
Costruzione ed assemblaggio	31
3.1 Il sistema per deposizioni PVD: assemblaggio e messa a punto	31
3.1.1 Il sistema da vuoto	31
3.1.2 Cablatura del sistema	35
3.2 Sorgenti per arco da 2"	39
3.2.1 Alimentatore per arco	45
Conclusioni	47
Bibliografia	49

INTRODUZIONE

I Scopo del progetto

L'obiettivo di questo lavoro consiste nella progettazione e costruzione di un sistema UHV (*Ultra High Vacuum*) multicamera per la deposizione di film sottili. La tecnica utilizzata per crescere i ricoprimenti sottili in questo caso è l'arco catodico continuo e pulsato. Questa tecnica permette di depositare film di elevato spessore in tempi estremamente veloci. La sorgente è pressoché puntiforme in confronto allo sputtering ed i film possono essere più spessi e più puri.

L'*Arc Vapor Deposition* è una tecnica di deposizione di film sottili che cade nella grande famiglia del PVD (*Physical Vapor Deposition*). Essa consiste nella vaporizzazione, da un elettrodo, del materiale che si vuole depositare per mezzo di un arco. La tecnica è veloce, efficiente e relativamente poco costosa: di conseguenza è uno dei metodi più usati a livello industriale per ottenere deposizioni di film sottili con ottime proprietà meccaniche.

Negli ultimi anni si stanno effettuando numerose ricerche, sia sperimentali sia teoriche, al fine di mettere in evidenza come questa tecnica possa essere molto utile per produrre dei film sottili in grado di aumentare le proprietà fisiche e chimiche dei rivestimenti (come ad esempio un aumento della densità, un miglioramento dell'adesione al substrato, della stechiometria dei composti e di ulteriori caratteristiche chimico-fisiche).

In particolare la letteratura russa tratta numerosi esempi di come la tecnica dell'arco, proprio grazie all'alto grado di ionizzazione dei vapori prodotti, renda possibile la produzione di rivestimenti con determinate proprietà chimico-fisiche e strutturali per particolari condizioni di processo, non altrimenti ottenibili con altre tecniche competitive quali il *magnetron sputtering* o l'evaporazione tramite *electron beam*. Come si vedrà in seguito, infatti, l'*Arc Vapor Deposition* ha il grandissimo vantaggio di controllare non solo la ionizzazione degli atomi che si vogliono depositare, attraverso una combinazione di campi elettrici e magnetici, ma anche l'energia con la quale gli ioni arrivano sul substrato.

Le sorgenti ad arco vengono inoltre utilizzate come sorgenti per *ion beam* che devono produrre elevate densità di corrente.

Nel mondo industriale, infatti, questa tecnica riscuote molto interesse.

Il deposito tramite arco catodico è un processo fisico sottovuoto che consente la crescita di film duri, compatti ed aderenti su un ampio spettro di materiali al di sotto dei 300°C: Il film, estremamente sottile, ha durezze da 1000 a 3500 HV: le applicazioni industriali sono molte e variano dalla ricopertura di utensili da taglio agli stampi per le materie plastiche e lavorazioni meccaniche, da prodotti d'arredamento (maniglie, copri interruttori, pomoli, etc.) a componentistica da bagno (rubinetti, docce, tubi, etc.).

I pezzi ricoperti tramite tecniche PVD presentano caratteristiche migliorate in termini di durezza superficiale, coefficiente d'attrito, stabilità chimica e resistenza alla corrosione: il processo mantiene inalterate le tolleranze dimensionali e di rugosità del pezzo e si adatta alle deformazioni in campo elastico.

Il PVD si pone, inoltre, come alternativa ai processi inquinanti di rivestimento tradizionale, infatti il basso impatto ambientale è il punto forza per proporsi tra le tecnologie del nuovo millennio (la fase di produzione è a secco e non ha sottoprodotti, non produce scorie di lavorazione e non utilizza materiali/liquidi tossici).

Ecco una breve panoramica dei tipi di rivestimenti che vengono utilizzati dall'industria:

- **Nitruro di titanio (TiN):** caratteristiche eccezionali sono l'elevata resistenza ed un comportamento chimico non reattivo;
- **Nitruro di Cromo (CrN):** caratteristiche particolari sono l'elevata resistenza ed una tendenza molto ridotta ad usure e sollecitazioni a freddo;
- **Carbonitruro di Titanio (TiCN):** i rivestimenti di TiCN grazie alla loro resistenza garantiscono una maggiore e migliore resistenza all'usura in caso di sollecitazioni abrasive;
- **Nitruro di Zirconio (ZrN):** i rivestimenti di ZrN possono essere regolati in modo definito nella loro microscabrosità e si adattano in modo particolare per avvitatrici e come rivestimento di decorazione;
- **Nitruro di Titanio e Alluminio (AlTiN):** i film di AlTiN si caratterizzano per la loro elevata resistenza, solidità e resistenza all'ossidazione;
- **Tungsteno in una matrice di carbonio amorfo idrogenato W-C:H** questo tipo di strato è stato progettato specialmente per componenti particolarmente sollecitati tribologicamente come ad esempio ruote dentate o componenti idraulici. Questi rivestimenti presentano ottima resistenza all'usura con coefficienti di attrito estremamente bassi;

- **Diamond Like Carbon (DLC):** caratterizzato da proprietà chimiche e fisiche tanto più vicine a quelle del diamante naturale quanto maggiore è la frazione C_{sp^3}/C_{sp^2} . Può arrivare ad avere durezza vicine agli 80 GPa, densità di 3.1 g/cm^{-3} , elevatissima resistenza agli attacchi chimici, elevata conducibilità termica.
- **Rivestimenti Decorativi:** I rivestimenti PVD possono essere depositati con la creazione di strutture multistrati e come strati brillanti e colorati. Oltre alla protezione anti-usura ed una facilità alla pulizia, conferiscono al componente un alto valore aggiunto. Inoltre consente di mantenere inalterato il suo aspetto esterno per anni senza difetti.

Per questa serie di motivi si è pensato di modificare un sistema già esistente a singola camera e sorgente da 1" ad un sistema a multicamere e sorgenti da 2" ad alta stabilità situato presso i Laboratori Nazionali di Legnato dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare un sistema per deposizioni PVD tramite arco.

Capitolo 1

La tecnica di deposizione ad arco

1.1 Cenni storici sulla scoperta dell'arco in vuoto

Storicamente la vaporizzazione per mezzo di tecnica ad arco è stata per la prima volta descritta da Robert Hare nel 1839. Egli ha focalizzato i suoi studi sulla progettazione di elettrodi per la fusione di leghe per mezzo di archi, e ha analizzato le scariche come sorgente di contaminazioni nei reattori per la fusione e come contaminante nei processi PVD che utilizzano alte tensioni (ad esempio le sorgenti per vaporizzazione utilizzate nelle deposizioni di film tramite PVD)¹. I primi che però suggerirono l'utilizzo dell'arco per ottenere deposizioni di film in vuoto sono stati dapprima Wroe, nel 1958, e Gilmour poi nel 1972. Solamente diversi anni dopo, però, la tecnica divenne di utilizzo industriale, quando furono depositati i brevetti presso gli uffici degli Stati Uniti d'America e dell'Unione Sovietica, rispettivamente da Snaper nel 1971 e da Sablev nel 1974. In seguito la deposizione di film sottili con la tecnica ad arco fu studiata in particolar modo nei paesi dell'ex-Unione Sovietica e gran parte della ricerca e degli sviluppi applicativi si basava soprattutto sulla sintesi di nitruri di titanio, al fine di prolungare la resistenza di utensili da taglio².

Come è intuitivo pensare, la tecnica dell'*Arc Vapor Deposition* ha preso piede in Europa e negli Stati Uniti, conquistando la quasi totalità del mercato dei ricoprimenti protettivi degli utensili a partire dal crollo del muro di Berlino.

1.2 Caratteristiche della curva V-I in vuoto

La vaporizzazione tramite arco avviene a basse pressioni quando la scarica elettrica, ad elevata corrente e bassa tensione, si manifesta tra due elettrodi posti a breve distanza. A questo punto la scarica vaporizza il materiale a partire, generalmente da uno dei due elettrodi mentre si forma un plasma tra essi. Karl T. Compton definisce l'arco come “una scarica in un gas o in un vapore che ha una caduta di potenziale al catodo dell'ordine del minimo potenziale di ionizzazione o di eccitazione del gas o del vapore stesso”. J. M.

Lafferty aggiunge che “l’arco è una scarica auto-sostenuta capace di supportare le alte correnti prodotte da un meccanismo di emissione elettronica dal catodo negativo”.

La Figura 1.1 schematizza una tipica curva tensione-corrente di una scarica in vuoto tra due elettrodi. In questa rappresentazione si può osservare la relazione esistente tra un arco e altri tipi di scarica che possono avvenire in vuoto.

A correnti minori di 10^{-5} A, una piccola scarica può essere mantenuta se si forniscono elettroni o se in qualche modo si eccita esternamente il sistema. Questo particolare fenomeno è denominato scarica di Townsend.

Quando si supera una corrente critica o se il potenziale applicato è sufficientemente elevato da ionizzare il gas, si forma una scarica che può autosostenersi (*normal glow discharge*): si ha, così, la formazione di una scarica luminescente generata da elettroni e ioni. Generalmente in questo tratto della curva un aumento della corrente non provoca un rilevante aumento della tensione, e non c’è un’apprezzabile erosione degli elettrodi.

Se, però, la corrente è aumentata ulteriormente (fino a circa 0.1 A) si nota un apprezzabile aumento della tensione (*abnormal glow discharge*) e l’elettrodo caricato negativamente (catodo) è bombardato dagli ioni del gas che ne erodono la superficie. È proprio in questa zona della curva V-I che operano tutte le sorgenti per *sputtering*.

Aumentando ulteriormente la corrente si produce una scarica che si autosostiene in vuoto. Il catodo emette elettroni, e la scarica, che ha la caratteristica di avere elevate correnti (centinaio di Ampere) e basse tensioni (qualche decina di Volt) può autosostenersi senza l’immissione di gas nel sistema.

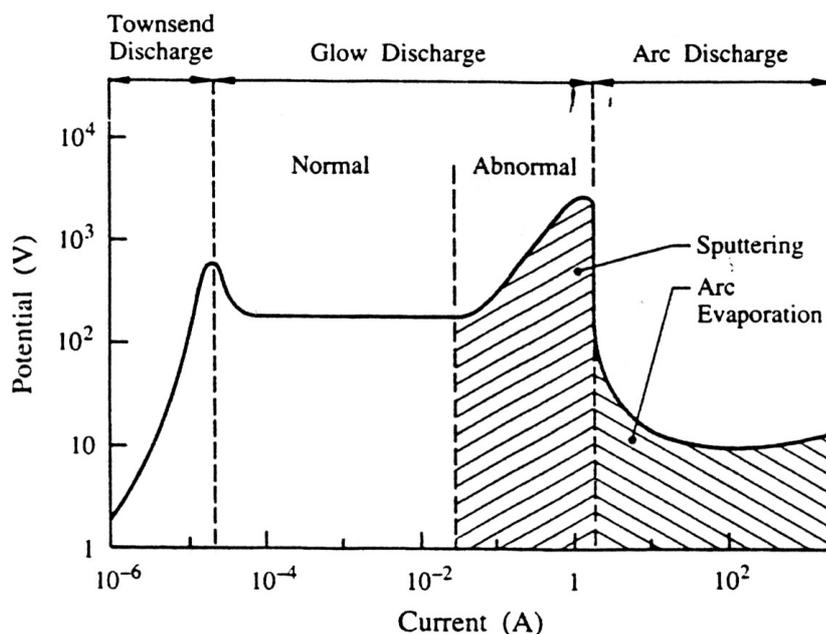


Figura 1.1: Curva Tensione-Corrente in una scarica in vuoto³.

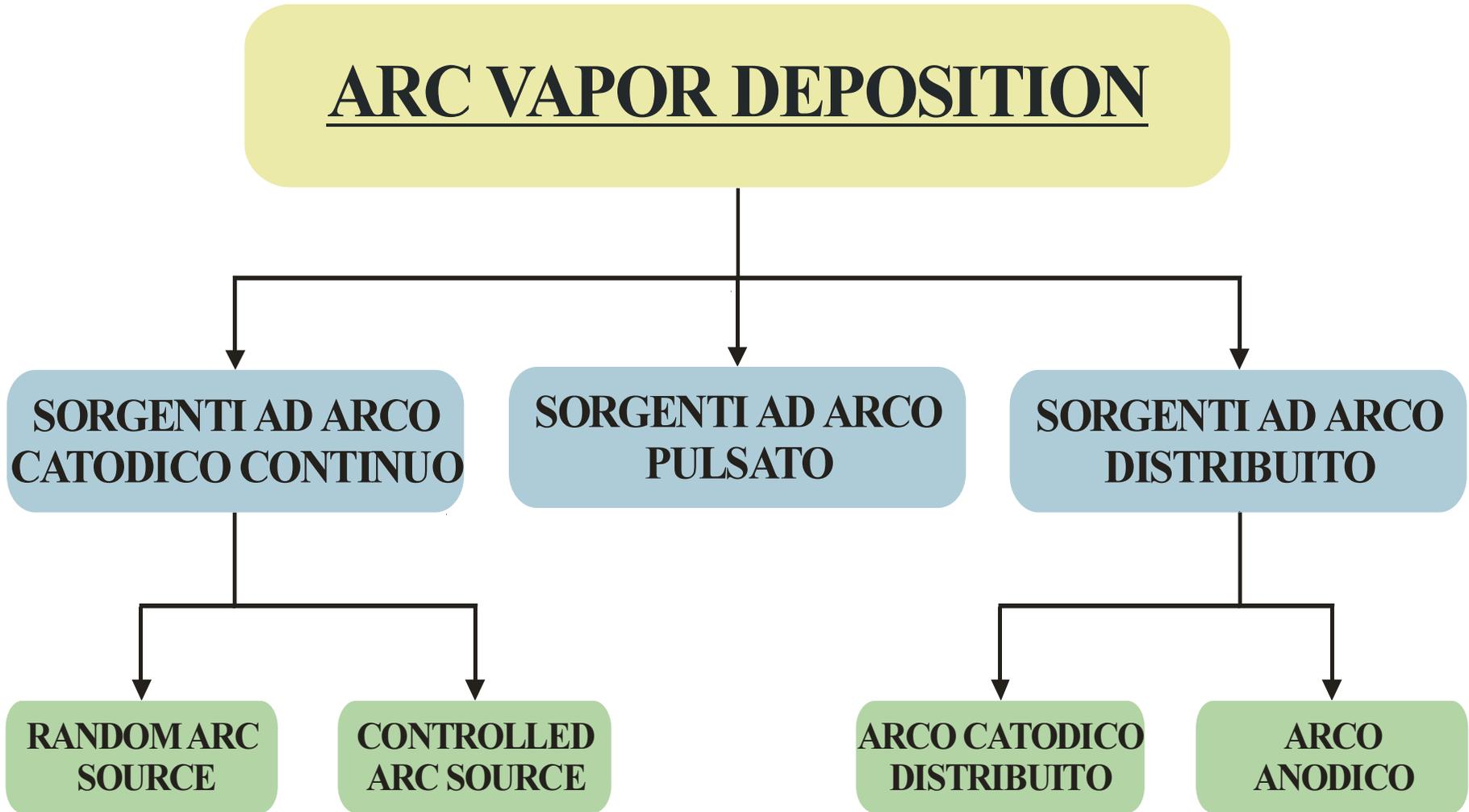
L'arco in vuoto è, come anticipato, una scarica che si sostiene grazie alla ionizzazione del materiale originato da uno degli elettrodi. Prima che avvenga la scarica non c'è alcun materiale tra gli elettrodi che favorisca il fenomeno, di conseguenza bisogna prevedere un sistema di innesco in modo da superare la barriera di potenziale che è presente prima dell'evaporazione. In particolare si può intervenire o con inneschi meccanici (che mettono a contatto fisico gli elettrodi) oppure con inneschi ad alta tensione (in modo che una piccola zona del catodo riesca ad avere una sufficiente emissione elettronica tale da espellere materiale che servirà per autosostenere la successiva scarica).

1.3 Vari tipi di arco in vuoto

Il comportamento della scarica in vuoto dipende principalmente dalle caratteristiche di emissione elettronica del catodo. Gli archi in vuoto vengono normalmente suddivisi (Figura 1.2) in 3 classi, in base all'alimentazione fornita agli elettrodi, all'elettrodo consumato e alle modalità di erosione.

Un catodo freddo che presenta una bassa emissione elettronica, generalmente dà origine ad un **arco catodico continuo o discreto**; la curva V-I di questa sorgente presenta una brusca caduta della tensione, anche di qualche ordine di grandezza, e in genere, in seguito all'aumentare della corrente, non vi sono significativi aumenti della tensione. Questi tipi di sorgente sono suddivisi in *random arc source* e *controlled arc source* a seconda di come è confinato l'arco sulla superficie del catodo (paragrafo 1.3.1).

Figura 1.2: Schema vari tipi arco in vuoto.



Con un catodo sufficientemente caldo, in modo da aumentare l'emissione elettronica, si genera un **arco distribuito**. Questo acronimo sta proprio ad indicare che l'intero catodo emette elettroni, e non solo da un punto (denominato *cathode spot*) come nel caso precedente. Con questo tipo di sorgenti l'erosione può avvenire, a seconda dalla configurazione degli elettrodi, all'anodo o al catodo. Nel primo caso si ha un arco anodico, mentre nel secondo caso un arco catodico distribuito (paragrafo 1.3.2).

Con un appropriato generatore si può, invece, ottenere un **arco catodico pulsato**. La progettazione di una sorgente di questo tipo è del tutto identica alle sorgenti per arco catodico continuo, tranne per il fatto che l'alimentazione è fornita da un generatore pulsato in modo da avere rapidissime successioni di accensioni e spegnimenti dell'arco sulla superficie del catodo (paragrafo 1.3.3).

1.3.1 Arco catodico discreto

Nell'arco catodico discreto l'erosione di materiale avviene principalmente al catodo. Esso si trova allo stato solido e, generalmente, lavora a temperature inferiori ai 1000 K. Sulla superficie del catodo si forma, dopo che è stato innescato l'arco, un punto luminoso (*cathode spot*). I processi che avvengono in questo punto sono molto difficili da studiare e da quantificare. Si stima, tuttavia, che le dimensioni dello spot siano molto piccole ($10^{-8} \div 10^{-4} \text{ m}^2$), che abbia una densità di corrente molto elevata, dell'ordine dei $10^4 \div 10^{12} \text{ A/cm}^2$, e che si muova molto rapidamente sulla superficie del catodo (10^2 ms^{-1}). Questa velocità è, come si vedrà in seguito, influenzata da una serie di fattori come la composizione del catodo, la pressione e le specie di gas presenti in camera, ma principalmente il confinamento tramite l'applicazione di campi magnetici sulla sorgente. I parametri che influenzano lo spot sono numerosi; tra questi emergono come prioritari i seguenti:

- Superficie del target
- Diametro dello spot
- Tensione del catodo
- Densità di corrente
- Velocità e movimento dello spot
- Tempo di vita dello spot

Il processo che avviene sul *cathode spot* non è del tutto chiaro. Si suppone però che l'elevata densità di corrente locale provochi un rapido riscaldamento di un piccolo volume di materiale del catodo, di conseguenza avviene un'evaporazione esplosiva tanto più violenta, quanto più è breve l'intervallo in cui avviene il rilascio energetico. In seguito lo spot si sposta in una zona adiacente e dà origine nuovamente a questo processo. All'anodo, invece, la densità di corrente è molto minore, di conseguenza l'erosione avviene, in questo caso, solamente al catodo.

Come anticipato, un parametro critico è la **superficie del target**: si è osservato che su di una superficie pulita l'arco tende a muoversi su un'area relativamente piccola, mentre su di un catodo rugoso tende a muoversi sull'intera superficie. Inoltre, sembrerebbe che l'arco tende a seguire preferenzialmente le irregolarità superficiali presenti, quali abrasioni, protuberanze e microcricche. Juttener⁴ sostiene che questi cammini preferenziali in particolare nelle abrasioni sono dovuti all'accumulo di elementi contaminati.

Per misurare la **grandezza dello spot** esistono due tecniche: 1) *autograph method*, che utilizza il diametro del cratere lasciato dall'arco per generare una stima dello spot; 2) *fast registry method*, che stima le dimensioni partendo dalla più luminescente area presente sul catodo. Questi due metodi danno dei risultati abbastanza differenti. Daalder ha per primo correlato la corrente con la dimensione di singoli spot catodici. Come si può osservare dalla Figura 1.3 la relazione ha un andamento lineare per correnti superiori ai 50 A, mentre al di sotto di questo valore il diametro dello spot tende ad arrivare a 4 μm , quando la corrente è quasi zero. Da questo grafico si può facilmente ricavare che la maggiore densità di corrente si ha intorno ai 50 A ($\sim 10^8 \text{ Acm}^{-2}$). A correnti più elevate l'aumento del diametro del cratere riduce la densità di corrente.

Valori medi dei diametri misurati analizzando il cratere lasciato sulla superficie sono intorno ai $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, mentre le dimensioni di uno spot singolo sono di $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$.

Smith et al.⁵ hanno studiato la dimensione dello spot utilizzando tecniche fotografiche ad alta velocità. La zona luminosa impressionata sulla pellicola ha dimensioni che variano da $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ a $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, con densità di corrente da $1.3 \cdot 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ a $7.8 \cdot 10^5 \text{ Acm}^{-2}$. Gli spot singoli hanno invece un'area stimata di $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$.

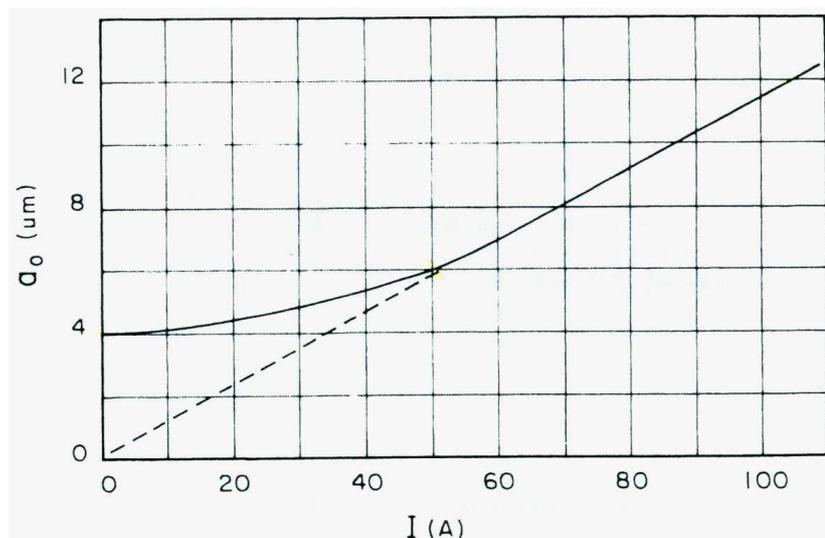


Figura 1.3: Dipendenza del più probabile diametro di un cratere dalla corrente di arco⁶.

La **tensione del catodo** è, invece, un parametro in letteratura considerato in genere non molto importante. Essa dipende dalla composizione del catodo, dalla disposizione degli elettrodi nella camera, dalla pressione e specie di gas impiegati nel processo e dai campi magnetici applicati. La tensione assume valori che variano da una decina di Volt fino a 40 V (Tabella 1.1). Si può osservare come esista una relazione tra temperatura di ebollizione del target e tensione d'arco (Figura 1.4).

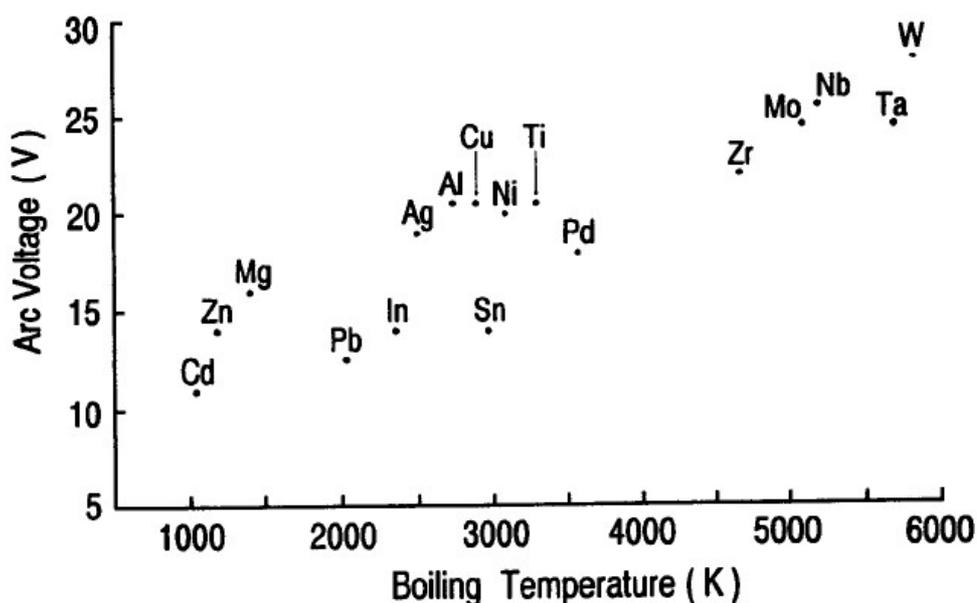


Figura 1.4: Tensione della corrente d'arco in funzione della temperatura di ebollizione per differenti materiali³.

La **densità di corrente**, come già accennato in precedenza, dipende dai medesimi parametri che influenzano la d.d.p. tra gli elettrodi. Aumentando eccessivamente la corrente, l'arco trova energeticamente favorevole dividersi dando luogo a più spot sulla superficie del target, in questo modo possono essere osservati più archi contemporaneamente. Djakov e Holmes⁷ hanno studiato questo fenomeno per alcuni metalli (Zn, Bi, Pb, Al e Cu). I risultati da loro ottenuti sono visualizzati in Figura 1.5 la quale riporta il numero di spot catodici che si formano in funzione della corrente applicata. Questi dati evidenziano come la corrente richiesta per avere uno *splitting* dello spot sia una funzione lineare e crescente di $T_B \cdot \lambda^{1/2}$, dove T_B è la temperatura di ebollizione e λ la conducibilità termica.

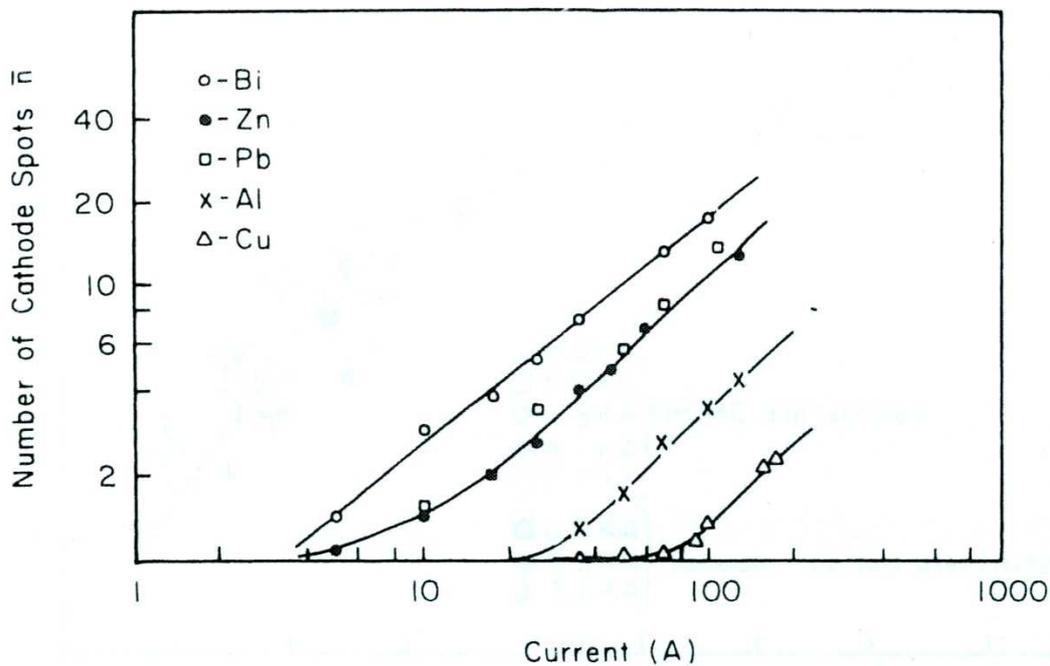


Figura 1.5: Numero medio di archi catodici in funzione della corrente di arco applicata per vari metalli⁷.

Lo studio **della velocità e del movimento dell'arco** sulla superficie del catodo è un parametro importante da prendere in considerazione, sia per evitare un'erosione localizzata, sia per evitare una fusione del target. Generalmente la scarica si muove sulla superficie in modo casuale, se ci si trova in assenza di campi magnetici applicati o d'altri sistemi di confinamento⁸.

Sherman et al.⁹ studiano la variazione della velocità di spostamento dell'arco in funzione del campo magnetico applicato. Essi osservano che, per valori di campo applicati inferiori a 2×10^{-2} T la velocità ha una dipendenza lineare dal campo ed arriva fino a 15 ms^{-1} .

¹. Aumentando ulteriormente il campo la velocità tende a salire, ma più lentamente e non linearmente, inoltre non hanno osservato valori di velocità superiori ai 30 ms^{-1} .

Fang studia la velocità del moto retrogrado dell'arco su un catodo di rame, uno di acciaio ed uno di titanio in presenza di un campo magnetico trasversale. La velocità maggiore è stata trovata per il titanio (40 ms^{-1}), mentre acciaio e rame nelle stesse condizioni sperimentali presentano velocità rispettivamente di 15 e 2 ms^{-1} .

1.3.2 Arco distribuito

Come anticipato in precedenza nell'arco distribuito, anche detto diffuso, l'erosione del materiale può avvenire al catodo o all'anodo, a seconda della configurazione degli elettrodi nel sistema, alla forma degli stessi e alle correnti applicate (Figura 1.2). L'arco che erode l'elettrodo positivo è chiamato *anodic arc*, mentre quello che vaporizza il catodo negativo è detto *cathode arc*.

Queste sorgenti hanno la peculiarità di produrre correnti di ioni molto elevate, però senza la presenza di macroparticelle come nel caso dell'arco catodico, inoltre il materiale emesso è totalmente ionizzato (in pratica non vi è emissione di atomi neutri) ed è monocaricato².

Quando la temperatura dell'elettrodo raggiunge all'incirca i 1500 K lo spot catodico diventa diffuso e stazionario ed è più facilmente controllabile rispetto all'arco catodico e la densità di corrente scende a valori compresi tra i 10 e i 100 Acm^{-2} .

Per quanto riguarda gli **archi catodici distribuiti** Anders et al. propongono una classificazione dei diversi tipi di scariche che si formano, osservando i fenomeni che avvengono nell'intorno della regione catodica. I fenomeni più importanti da analizzare sono l'evaporazione di materiale e l'emissione elettronica dalla superficie dell'elettrodo, che servono a sostenere l'arco in assenza di un'atmosfera.

Le sorgenti per **arco anodico**, sono semplicemente delle sorgenti ad evaporazione riscaldate da un fascio di elettroni non collimato a bassa tensione e alta corrente¹. Sanders classifica queste sorgenti a seconda di come sono generati gli elettroni. Esistono, di conseguenza, tre diversi tipi di sorgenti anodiche (Figura 1.6): 1) a filamento o *hot filament* in cui un filamento percorso da corrente per effetto termoionico emette elettroni; 2) a catodo cavo o *hollow cathode*, in cui un catodo cavo genera elettroni per effetto termoionico che vanno a sbattere sull'altro elettrodo il quale si riscalda ed emette ioni; 3) infine la terza sorgente è denominata *solid arching cathode* dove un catodo, raffreddato, emette elettroni¹⁰.

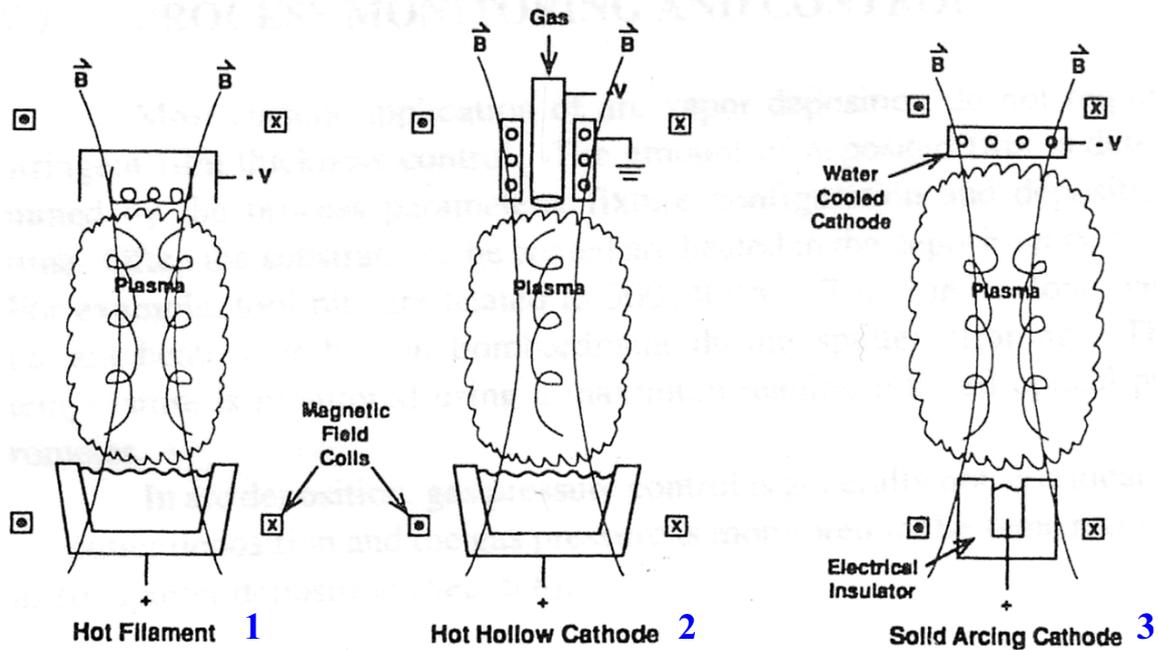


Figura 1.6: Sorgenti ad arco anodico¹.

1.3.3 Arco catodico pulsato

Le sorgenti ad arco pulsato sono molto simili alle sorgenti per arco catodico continuo, con la differenza che l'alimentatore non fornisce una corrente DC, ma pulsata. Questa tecnica è, quindi, più semplice, meno costosa, e permette di avere sorgenti più compatte, eliminando i problemi di raffreddamento del target che devono assolutamente essere presi in considerazione nelle sorgenti alimentate in corrente continua. La fisica che sta alla base della generazione del plasma è identica a quella delle sorgenti DC, anche se ci sono delle differenze che rendono questa tecnica molto interessante. È importante analizzare le caratteristiche del plasma che si forma: esso può essere generato da ogni target di metallo solido e ha la peculiarità di essere altamente ionizzato e di avere una minore contaminazione da macroparticelle rispetto alle sorgenti per arco catodico continuo. Gli ioni emessi sono multicaricati e hanno un'energia che varia dai 20 ai 200 eV, per elementi con elevato numero atomico. Le indagini eseguite da Anders et al. fanno notare come vi sia una dipendenza tra la carica degli ioni e il tempo di pulsazione della corrente¹⁰: all'aumentare della frequenza di pulsazione dell'arco corrisponde un aumento della carica media degli ioni espulsi (Figura 1.7).

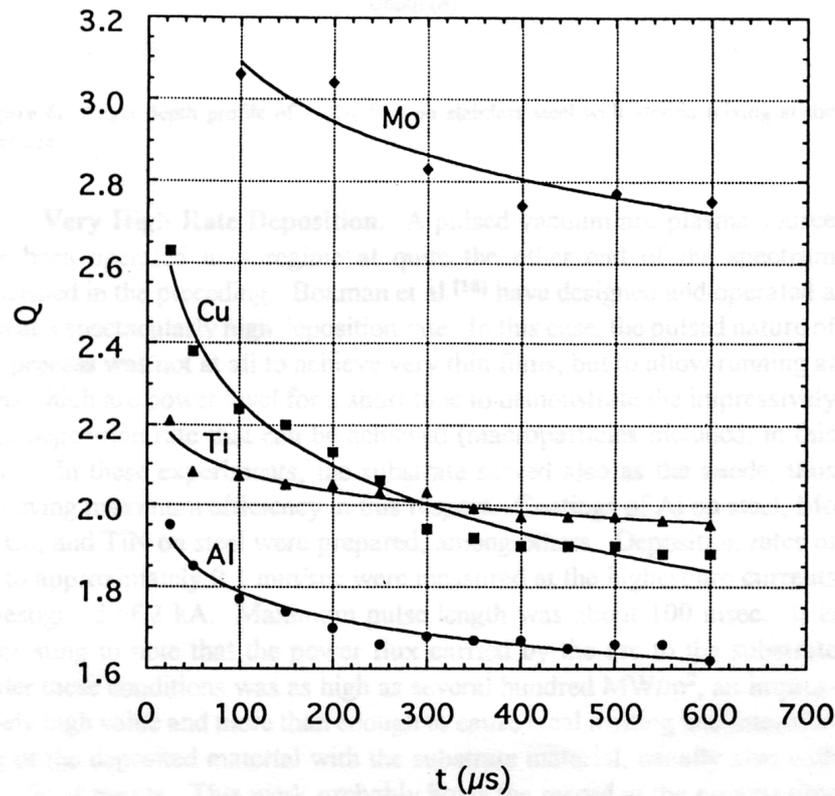


Figura 1.7: Dipendenza tra la carica media degli ioni emessi in funzione del tempo di scarica per diversi metalli (campo applicato di 65 mT e corrente d'arco di 100 A)¹⁰.

1.4 Materiale emesso dal catodo

Il flusso di materiale che è emesso da una sorgente per arco catodico discreto o pulsato è composto da ioni, macroparticelle, elettroni e da una piccola parte di atomi neutri. Come detto in precedenza, uno dei grandi vantaggi di questa tecnica è proprio l'alto grado di ionizzazione del plasma generato. Da varie indagini effettuate si è osservato che gli atomi neutri emessi sono all'incirca l'1-2% e che la maggior parte delle macroparticelle è espulsa a bassi angoli (tra 0° e 30°), mentre il flusso di ioni è principalmente emesso in una direzione perpendicolare al piano del catodo.

Klyarfel'd et al. hanno studiato la velocità d'erosione dei target per numerosi materiali ed hanno osservato che c'è una dipendenza limitata tra corrente d'arco e velocità di erosione; la dipendenza maggiore si verifica, come si può vedere dalla Figura 1.8, solamente per metalli con temperatura di fusione minore.

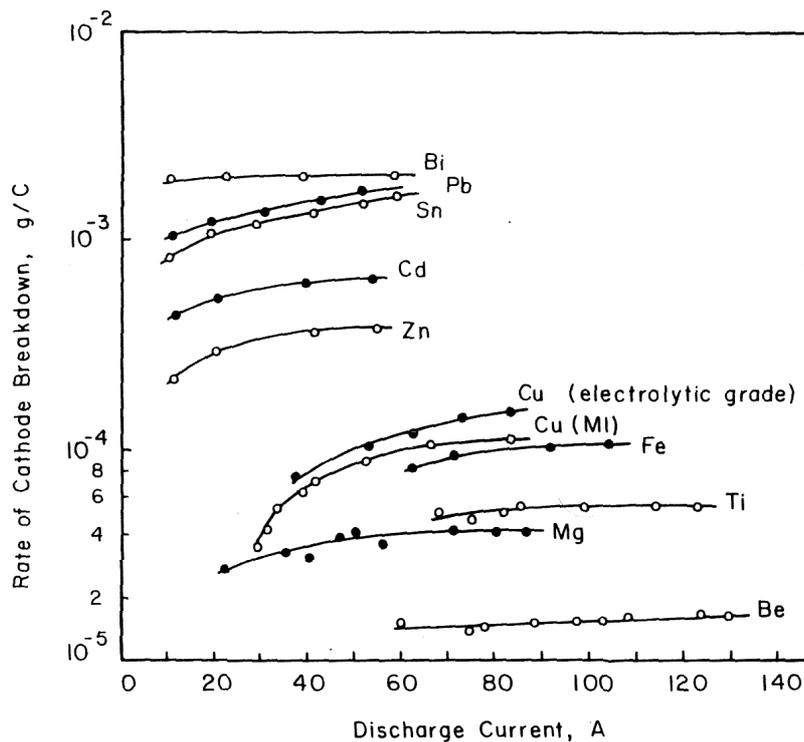


Figura 1.8: Velocità di erosione per vari metalli in funzione della corrente d'arco⁶.

Daalder¹¹ prosegue gli studi e scopre che la velocità di erosione dipende da diverse variabili, tra cui la corrente d'arco, il periodo di tempo per il quale lo stesso rimane acceso e le dimensioni del catodo. La velocità di erosione è determinata dalla seguente equazione:

$$W_{total} = \frac{\Delta m_c}{Ien\Delta t} = \frac{\Delta m}{Ie\Delta t'} \quad \text{Eq. 1.1}$$

dove n è il numero di sequenze d'arco, Δm_c la massa persa dal catodo, Δm è la massa persa dal catodo nel tempo Δt , Ie è la corrente dell'arco, $\Delta t'$ è il tempo di scarica e $\Delta m_c = n \Delta m$. Da questa si osserva che l'erosione è connessa all'energia che è immessa nel catodo: Daalder identifica, infatti, la velocità d'erosione come una funzione della carica trasferita dall'arco.

1.4.1 Emissione ionica

Per poter caratterizzare l'emissione di ioni bisogna valutare: l'energia, la carica e la percentuale di ioni emessi rispetto al materiale espulso.

Gli ioni emessi dallo spot catodico sono caricati positivamente e si osserva che hanno un'energia maggiore di quella che ci si aspetterebbe dalla differenza di potenziale esistente tra catodo e anodo³.

Ci sono diverse misure sull'energia media degli ioni emessi da catodi differenti e la Tabella 1.1 ne riassume alcuni:

Materiale	Tensione Arco (V)	Flusso medio di Ioni			Frazione di ioni					
		e	V	eV	+1	+2	+3	+4	+5	+6
C	16	1.04	27	28	96	4				
	20	1.02	34	34	98	2				
		1.00			100					
Mg	14.2	1.50	33	49	50	50				
	16	1.63			37	63				
Al	20	1.42	46	66	60	38	2			
	20	1.58	39	62	49	44	7			
	20.5	1.48			56	39	5			
Ca	13	1.47	28	41	53	47				
Ti	20	1.79	42	76	27	67	6			
		1.65	31		40	55	5			
	20.5	2.05			6	82	12			
Cr	19.5	2.02	38	76	16	68	14	2		
	20	1.82			25	67	8			
Fe	19	1.47	72	106	54	46	0.5			
	20.5	1.73			33	64	3			
Ni	18	1.37	43	59	65	33	2			
	18.5	1.54	34.5	53	48	48	3			
	20	1.51			53	44	3			
Cu	22	1.70	48	82	38	55	7	0.5		
	20.5	1.70			44	42	14			
Zn	14	1.14			86	14				
Zr	21.5	2.17	46	100	14	60	21	5		
	22	2.33			9	55	30	6		
Mo	28	2.86	53	152	3	33	42	19	3	
	24.5	2.35			14	47	28	11		
Ag	16.5	1.36	44.5	61	65	34	1			
	19	1.77			32	59	5			
Cd	10.8	1.003	16	15.8	99.7	0.3				
Ta	24	2.72	65	178	13	35	28	13	10	0.3
W	28	2.74			8	34	36	19	3	

Tabella 1.1: Proprietà degli ioni emessi da un arco catodico, al variare del materiale del catodo³.

Sono state proposte due teorie¹ per giustificare la creazione di ioni con energia maggiore rispetto alla differenza di potenziale esistente tra gli elettrodi. Nella teoria sviluppata da Plyutto et al. conosciuta con l'acronimo di "*potential hump*", gli ioni sono generati dalle collisioni tra atomi ed elettroni, essi vengono espulsi dall'anodo e attirati verso una regione positiva che si forma immediatamente sopra la regione dell'arco (Figura 1.9). Questa zona di plasma crea una variazione nella distribuzione di potenziale nel piano sovrastante il catodo e si ottiene una differenza di potenziale di circa 50 V tra il catodo e la regione stessa. Questa d.d.p. è sufficiente ad accelerare gli ioni espulsi fino all'energia che sperimentalmente si osserva.

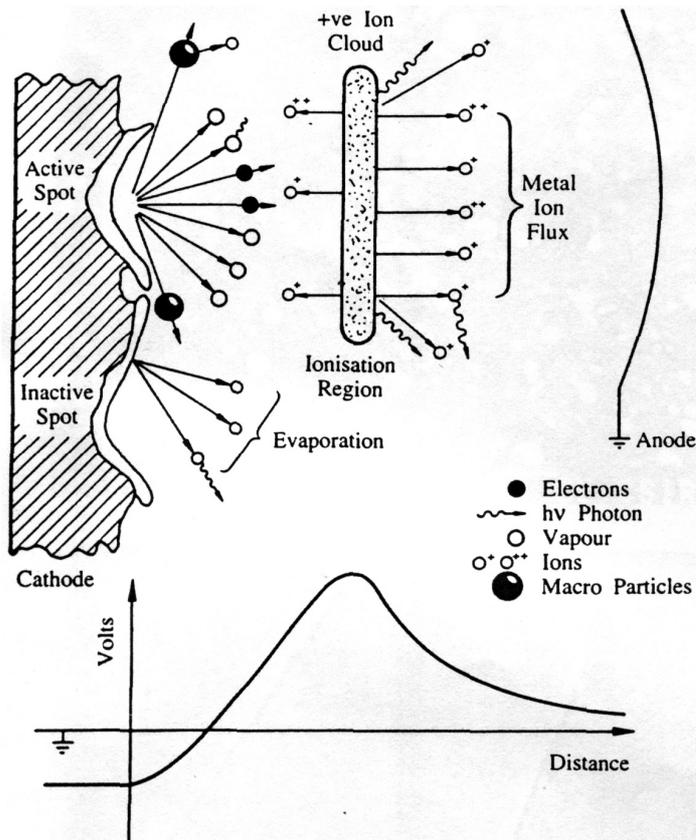


Figura 1.9: Schema delle emissioni provenienti da uno spot catodico e diagramma della distribuzione del potenziale³.

La seconda teoria, sviluppata da Radic e Santic, si basa sulla dinamica dei gas. Essi giustificano l'aumento dell'energia degli ioni grazie a un trasferimento di momento dal flusso di elettroni provenienti dall'arco agli ioni, per mezzo di collisioni.

Un modello preciso che giustifichi questa accelerazione degli ioni non è ancora stato elaborato e in ogni caso si pensa che entrambi i meccanismi sopra citati operino in simbiosi all'interno del plasma.

La regione dello spot catodico e quella tra gli elettrodi sono zone in cui si ha un'intensa emissione di fotoni. Studi spettroscopici hanno evidenziato la presenza di particelle neutre con energia di circa 5 eV e di ioni con energie comprese tra 50÷60 eV che si spostano in direzione normale alla superficie del target.

1.4.2 Emissione elettronica

Studi sull'emissione elettronica di un arco catodico stimano che l'energia degli elettroni va dai 3 ai 6 eV per un elettrodo di Cu, e la loro densità è all'incirca di $1\div 5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$.¹² Questi elettroni possono essere utilizzati, inoltre, per vaporizzare un anodo nelle sorgenti ad arco distribuito.

1.4.3 Emissione di macroparticelle

Le macroparticelle prodotte da un arco catodico sono delle piccole gocce di materiale con dimensioni dai 0.1 μm ai 100 μm . La Figura 1.10, eseguita con un microscopio elettronico, visualizza delle macroparticelle di rame su un film di rame; la dimensione della goccia maggiore è di circa 20 μm .



Figura 1.10: Fotografia al microscopio elettronico di macroparticelle di Cu su un film di Cu depositato tramite arco catodico pulsato.

Il numero delle particelle emesse è una funzione che decresce esponenzialmente in funzione della grandezza delle stesse, per cui si trovano molte microgocce con dimensioni di 0.1÷2 μm . La velocità di erosione di macroparticelle può essere stimata dall'equazione 1.2:

$$W_{mp} = W_{total} - \frac{fm_i}{eZ} \quad \text{Eq. 1.2}$$

dove W_{total} rappresenta la velocità d'erosione totale del catodo ed è ricavata dall'Eq 1.1, f la frazione di corrente ionica (~ 0.1), m_i ed eZ sono rispettivamente la massa e la carica degli ioni.

L'emissione di macroparticelle aumenta al diminuire del punto di fusione del materiale che si vuole depositare, infatti i materiali refrattari con un buon raffreddamento del catodo riescono ad avere una produzione di macroparticelle inferiore all'1%. Il valore di W_{mp} può variare dai $25\div 76 \mu\text{gC}^{-1}$ per il rame, fino a $245\div 360 \mu\text{gC}^{-1}$ per il cadmio¹³.

Sono state eseguite numerose indagini sulla produzione di microgocce soprattutto per deposizioni di TiN; Shalev et al. hanno verificato che il diametro delle stesse diminuisce all'aumentare della pressione parziale di N_2 in camera di deposizione e la velocità di queste varia dai 0.1 agli 800ms^{-1} in base alla massa che possiedono.

Queste microgocce sono da evitare nella deposizione di film di buona qualità; esse sono emesse a bassi angoli e di conseguenza si possono utilizzare dei filtri che deflettono gli ioni per evitare che giungano fino al substrato dove si vuole eseguire la deposizione.

Un'altra tecnica che permette di ridurre il numero è l'applicazione di un campo magnetico perpendicolare o con configurazione ad arco sulla superficie del target al fine di aumentare la densità del plasma, oppure l'utilizzo di sorgenti che funzionino con corrente pulsata. Ulteriori accorgimenti sono la riduzione della temperatura del catodo, progettando un raffreddamento efficiente, operare riducendo la corrente di arco, aumentando la distanza tra sorgente e substrato e aumentando la pressione del gas immesso in camera.

1.5 Controllo dell'arco sulla superficie del catodo

Come anticipato in precedenza esistono principalmente tre metodi per confinare l'arco sulla superficie del catodo. È utile applicare questi accorgimenti anche perché, in questo modo, si evita la distruzione del target, si ha un'erosione più uniforme e si limita la produzione di macroparticelle.

L'arco può essere controllato in tre modi differenti:

- 1) Con un confinamento elettrostatico: si utilizza uno schermo di materiale ceramico che abbia una bassa emissività elettronica, come ad esempio il nitrato di boro.
- 2) Con un campo magnetico perpendicolare al target. In questo caso l'arco si muove circolarmente lungo il perimetro del catodo e tende a spostarsi nella zona in cui l'angolo tra superficie del target e campo magnetico è minore. Con

questa configurazione il plasma che si forma è spontaneamente accelerato verso il substrato sul quale si vuole depositare il film.

- 3) Con un campo magnetico ad arco, cioè con le linee di campo che partono e che si chiudono sul target stesso. Kesaev ha studiato il comportamento della scarica in queste condizioni ed ha osservato che l'arco tende a compiere movimenti circolari sulla superficie del target mantenendosi nella zona dove le linee di campo magnetico sono parallele alla superficie del catodo.

Un vantaggio nell'utilizzare una di queste ultime due tecniche risiede nel fatto che permettono di avere un maggior controllo del plasma. Nel primo caso, come già detto, è accelerato verso il substrato, per effetto Hall, e di conseguenza si ha un aumento dell'energia degli ioni che vanno verso il substrato. Nel secondo caso, invece, il plasma è maggiormente confinato nella zona adiacente la superficie del target e si ha una rilevante riduzione delle macroparticelle prodotte².

1.6 Innesco dell'arco

Esistono numerose tecniche per innescare un arco in vuoto. Queste includono l'utilizzo di un trigger meccanico, un innesco ad alta tensione, tramite laser, per mezzo di un filo che collega gli elettrodi e si fonde, etc. In questo paragrafo saranno presi in esame i metodi più utilizzati e più semplici, che consentono di ottenere un innesco dell'arco in modo facile, ripetibile e abbastanza economico¹⁴.

L'accensione tramite **trigger meccanico** è probabilmente uno dei metodi più semplici ed efficaci. In questo caso i due elettrodi vengono messi in contatto e subito dopo allontanati. Si utilizzano generalmente punte in molibdeno o tungsteno, ancora si può inserire una resistenza tra la massa ed elettrodo. Questa resistenza ha lo scopo di limitare la corrente che può passare durante il processo d'innescamento.

Un'altra soluzione è quella di utilizzare una **scarica ad alta tensione** per favorire l'accensione. Il vantaggio di utilizzare questa tecnica è che non sono presenti dei passanti movimentati da far entrare nella camera da vuoto; il problema, però, è che bisogna isolare l'alimentatore che fornisce alta tensione e bassa corrente, dal generatore in bassa tensione e alta corrente che alimenta l'arco. La scarica in alta tensione forma un plasma all'interno della camera. Se la densità è sufficientemente elevata si riesce a innescare l'arco tra catodo e anodo.

Altre possibili tecniche per innescare l'arco consistono nel generare ioni ed elettroni tra i due elettrodi; per fare questo ci si può avvalere di una **sorgente laser** che sia focalizzata sul catodo.

1.7 Caratteristiche dei film depositati

La deposizione di film sottili tramite processi in cui il substrato e il film che si sta crescendo sono continuamente bombardato da ioni può aumentare la qualità delle deposizioni.

Mattox e Takgi hanno studiato gli effetti prodotti dal bombardamento ionico sulla superficie prima della deposizione, al momento della formazione dell'interfaccia film-substrato e durante la crescita del deposito⁶.

Bombardando con ioni la superficie del substrato prima della deposizione si inducono modificazioni superficiali che in genere favoriscono l'adesione del film. Un presputtering del substrato può pulire da ossidi o altri contaminanti che normalmente riducono l'adesione. Il bombardamento, se effettuato con energie eccessive, può inoltre modificare la superficie creando vacanze, difetti interstiziali e distruggendo la morfologia superficiale.

Un bombardamento durante la formazione dell'interfaccia film-substrato aumenta l'interdiffusione tra le due specie e aumenta, di conseguenza, l'adesione. Nelle deposizioni di niobio sulle cavità acceleratrici questo si ripercuote in un miglior scambio termico tra substrato e film, mentre nel caso delle deposizioni decorative garantisce un film che non si stacca dal substrato.

Il bombardamento ionico durante la deposizione del film ha numerosi effetti sulla crescita. La dipendenza della morfologia e della struttura del film dalla temperatura cala notevolmente, a tal punto che nella maggior parte dei casi è indipendente. Generalmente il bombardamento ionico, aumenta la densità e la durezza del film, favorisce la reazione con l'eventuale gas di processo e influenza la morfologia di crescita, però, in caso di materiali refrattari, può aumentare gli stress interni (Figura 1.11).

Durante la deposizione per arco il controllo della temperatura del substrato non è, di conseguenza, un parametro fondamentale; l'alta densità di energia portata al substrato causa un rapido riscaldamento dello stesso.

La temperatura di deposizione può essere controllata variando la corrente d'arco e/o la tensione di bias.

Per controllare la morfologia di crescita si deve variare l'energia con la quale gli ioni arrivano al substrato intervenendo sulla tensione di bias.

Il processo di deposizione tramite arco permette inoltre di depositare delle leghe. Durante il trasferimento di composti da target a substrato, il rapporto stechiometrico tra gli elementi viene mantenuto. La stechiometria della lega che si deposita può, in alcuni casi, essere differente dal target a causa del resputtering che avviene al substrato. È importante, di conseguenza, riuscire a controllare la tensione di bias al fine di evitare che i rapporti stechiometrici tra gli elementi non siano mantenuti costanti.

Altri vantaggi di questa tecnica sono gli alti tassi di deposizione (maggiori della tecnica *sputtering* ma minori dell'evaporazione termica) e la possibilità di poter eseguire deposizioni anche su superfici estese.

La sorgente di materiale in genere è solida, quindi si possono posizionare all'interno della camera da vuoto in ogni posizione.

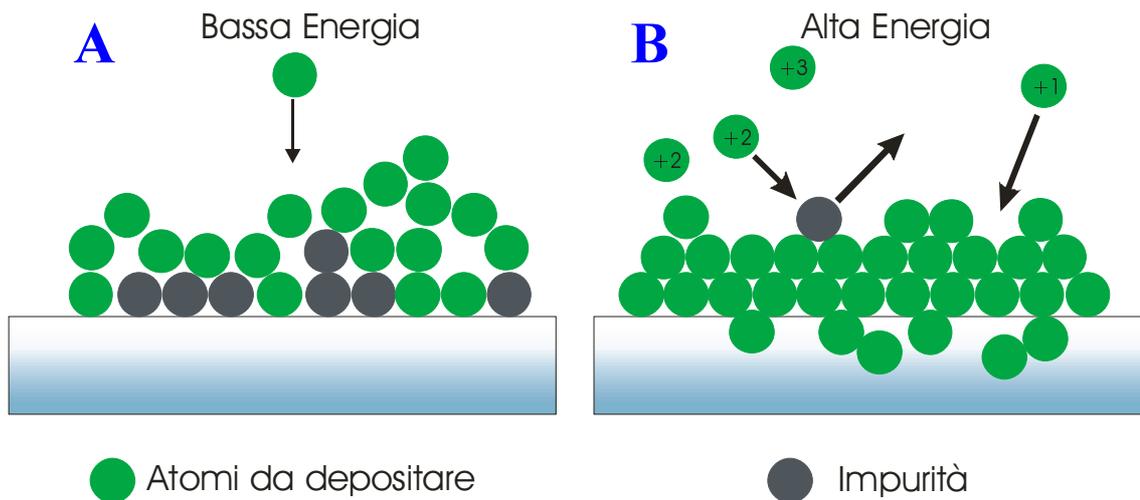


Figura 1.11: Schema simbolico che rappresenta la deposizione per arco a confronto con altre tecniche. A) Deposizione per sputtering ed evaporazione: gli atomi da depositare sono neutri e possiedono energia limitata che contribuisce anche alla mobilità atomica dopo la condensazione sul substrato. B) Deposizione per arco: gli ioni, talvolta multicaricati, possono essere accelerati sul substrato che si vuole rivestire; questo aumenta la mobilità atomica e può anche asportare tramite sputtering le impurezze eventualmente presenti sulla superficie del substrato.

Capitolo 2

Progettazione Sistema da Vuoto

2.1 Costruzione del sistema per deposizioni tramite arco

Per eseguire deposizioni di film sottili tramite arco catodico continuo, presso il Laboratori Nazionali di Legnaro dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, si dispone di un sistema da vuoto dotato di una camera sulla quale è assemblata una sorgente per target da 1 pollice di diametro, progettata dal candidato durante l'internato di tesi di laurea¹⁵.

Durante questo lavoro di tesi l'intero sistema è stato interAMENTE riprogettato. È stato modificata sia la parte che riguarda il vuoto (sono state aggiunte delle camere di processo ed è stato ottimizzato l'arrangiamento del sistema) sia la parte elettrica e di connessioni ottimizzando e cablando l'intera apparecchiatura. Lo scopo è quello di ottimizzare i processi di deposizione e di rendere l'utilizzo il più semplice possibile. Per questo motivo, inoltre, è stata progettata una scatola contenete tutte le connessioni elettriche, che permette di comandate l'intero sistema (apertura delle *gate*, accensione delle varie apparecchiature, etc) con tutte le sicurezze necessari al caso. Si è deciso di aggiungere tre camere da vuoto al fine di permette l'esecuzione in contemporanea di più esperimenti.

2.2 Progettazione sistema da vuoto

Il sistema da vuoto inizialmente si presentava come in Figura 2.1. Durante la tesi di master questo sistema è stato interamente rivisto e riprogettato.

Come prima cosa si è deciso di ampliare il sistema aggiungendo altre tre camere di processo, al fine di poter eseguire più deposizioni simultaneamente.

In un secondo momento si è progettato l'intero sistema con l'utilizzo di software CAD 3D per simulare l'ingombro dell'intero apparato.

In seguito si è provveduto all'assemblaggio, alla cablatura del sistema e ad eseguire un test da vuoto.



Figura 2.1: Fotografia dell'intero sistema per deposizioni tramite arco catodico continuo all'inizio della tesi¹⁵.

2.3 Progettazione per mezzo di software CAD 3D

Dopo aver deciso sommariamente, schizzando su carta, come il sistema dovrebbe essere assemblato si è provveduto ad eseguire alcune simulazioni per mezzo di software CAD 3D i.

Gli accorgimenti presi prima di proseguire sono stati i seguenti: come prima cosa si è voluto mantenere il sistema di pompaggio esistente nella vecchia configurazione e si è cercato di utilizzare la medesima componentistica da vuoto. A questo punto il candidato ha eseguito diversi arrangiamenti cercando di minimizzare lo spazio occupato e allo stesso tempo facilitare l'uso della strumentazione.

In un secondo momento si è deciso di ampliare il sistema da vuoto introducendo ulteriori tre camere di processo, si è pensato di isolare ogni singola camera con una valvola dal sistema centrale, al fine di garantire comunque autonomia di pompaggio. Sono stati presi tutti gli accorgimenti necessari per garantire buone prestazioni dal punto di vista del vuoto e per mantenere in sicurezza l'intera apparecchiatura, in particolare modo si è analizzata la conduttanza del sistema per garantire tempi di pompaggio brevi.

Poiché lo scopo principale dell'apparato è la deposizione di film duri (TiN, TiCN, etc.) si è pensato di inserire anche delle bombole di Argon, Azoto, Ossigeno e Acetilene rispettivamente per depositare con gas inerti, oppure carburi, nitruri o carbonitruri. Sono state scelte delle bombole dalla capacità di cinque litri in modo da ridurre gli ingombri e i rischi dovuti all'utilizzo di gas pericolosi (C_2H_2).

2.3.1 Il telaio

L'intero sistema è alloggiato su un telaio costruito in profilato Item®. L'utilizzo di questo materiale standard permette un'eventuale espandibilità. Il telaio ha dimensioni di 877x877 mm e altezza di 1000 mm. La larghezza è stata decisa in modo da poter posizionare sulla facciata frontale tutta la strumentazione necessaria: la larghezza dei due alloggiamenti corrisponde, infatti, ad un'unità rack standard da 19" ed a mezza unità rack. È così possibile montare tutti gli alimentatori direttamente a bordo macchina (Figura 2.2) e rendere il sistema molto compatto.

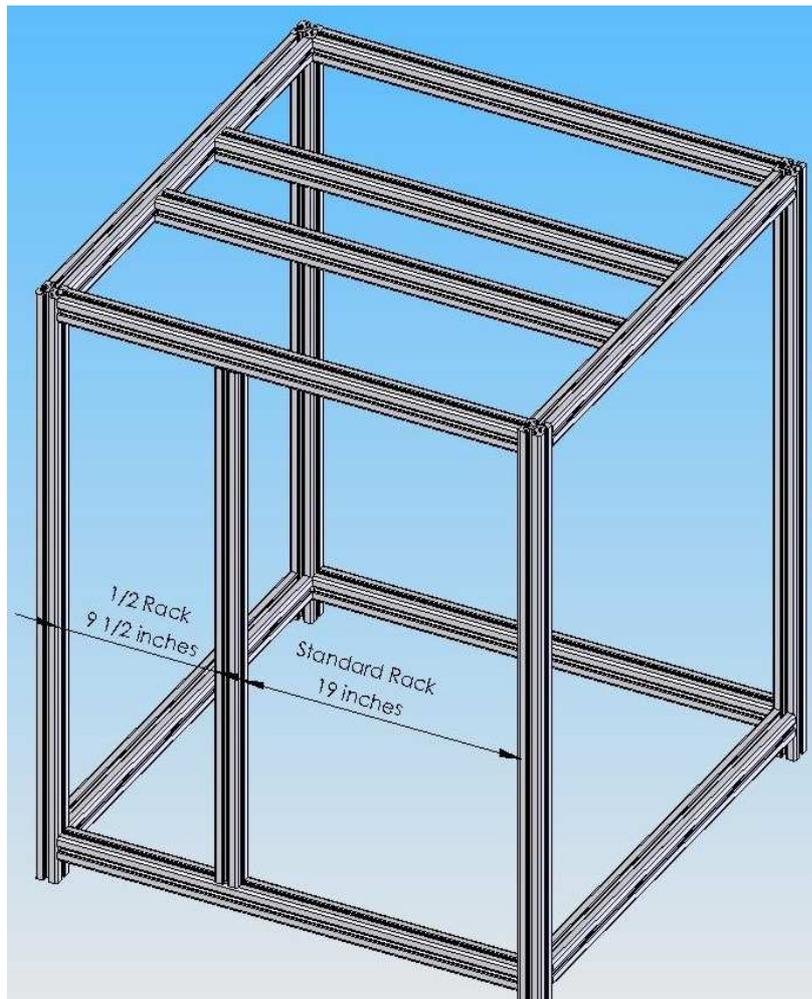


Figura 2.2: *Rendering* del telaio senza il sistema da vuoto

Il telaio è assemblato su quattro ruote al fine di poter muovere in totale autonomia l'apparecchiatura.

2.3.2 Il sistema da vuoto

Una volta decise le dimensioni del telaio, si è provveduto a sviluppare il sistema da vuoto.

L'idea è quella di utilizzare un unico sistema di pompaggio per evacuare quattro camere al fine di ridurre i costi del sistema e per aumentare l'efficienza. In questo modo si possono eseguire quattro processi di deposizione simultaneamente.

In particolar modo si è pensato di utilizzare quattro camere due di piccole dimensioni (ϕ 100 mm) e due di dimensioni maggiori (ϕ 150 mm e ϕ 300 mm), questo per poter eseguire differenti deposizioni:

Le camere sono, infatti, equipaggiate con la seguente strumentazione:

- 1) Sorgente ad arco catodico continuo per *target* da 1" (diametro interno camera 150 mm) e sorgente *ion gun*;
- 2) Sorgente ad arco catodico continuo per *target* da 2" (diametro interno camera 100 mm);
- 3) Sorgente ad arco catodico continuo per *target* da 2" con filtri magnetici per eliminare la produzione di macroparticelle (diametro interno camera 300 mm);
- 4) Fornace ad arco per la fusione di metalli refrattari e produzione di *target* (i.e.: Nb, Nb₃Sn, etc.) (diametro interno camera 100 mm).

Le varie camere di processo sono collegate al sistema di pompaggio per mezzo di una croce dotata di flangie CF63. Tra la croce ed ogni singola camera è presente una *gate* elettropneumatica. In Figura 2.3 si può osservare un vista dall'alto della croce centrale. In particolare si possono osservare le quattro *gate* (in giallo). Ogni valvola è indipendente ed è controllata tramite un'elettrovalvola, in questo modo si può decidere quale e quante camere evacuare simultaneamente. Tra le camere e le *gate* è inserito un raccordo a forma di "T"; questo al fine di evitare che eventuali *flake* prodotti durante il processo vadano a rovinare la pompa turbomolecolare o i misuratori di pressione.

Sotto questa croce è stata posizionata un'altra piccola croce, dotata di due flangie CF63, che collegano turbo e croce superiore, al fine di non ridurre la conduttanza del sistema, e ai lati presenta quattro CF35, sulle quali sono state collegate le *gauge*, la *leak valve* e la piccola valvola *all metal* per il rientro in camera tramite azoto gassoso (Figura 2.4).

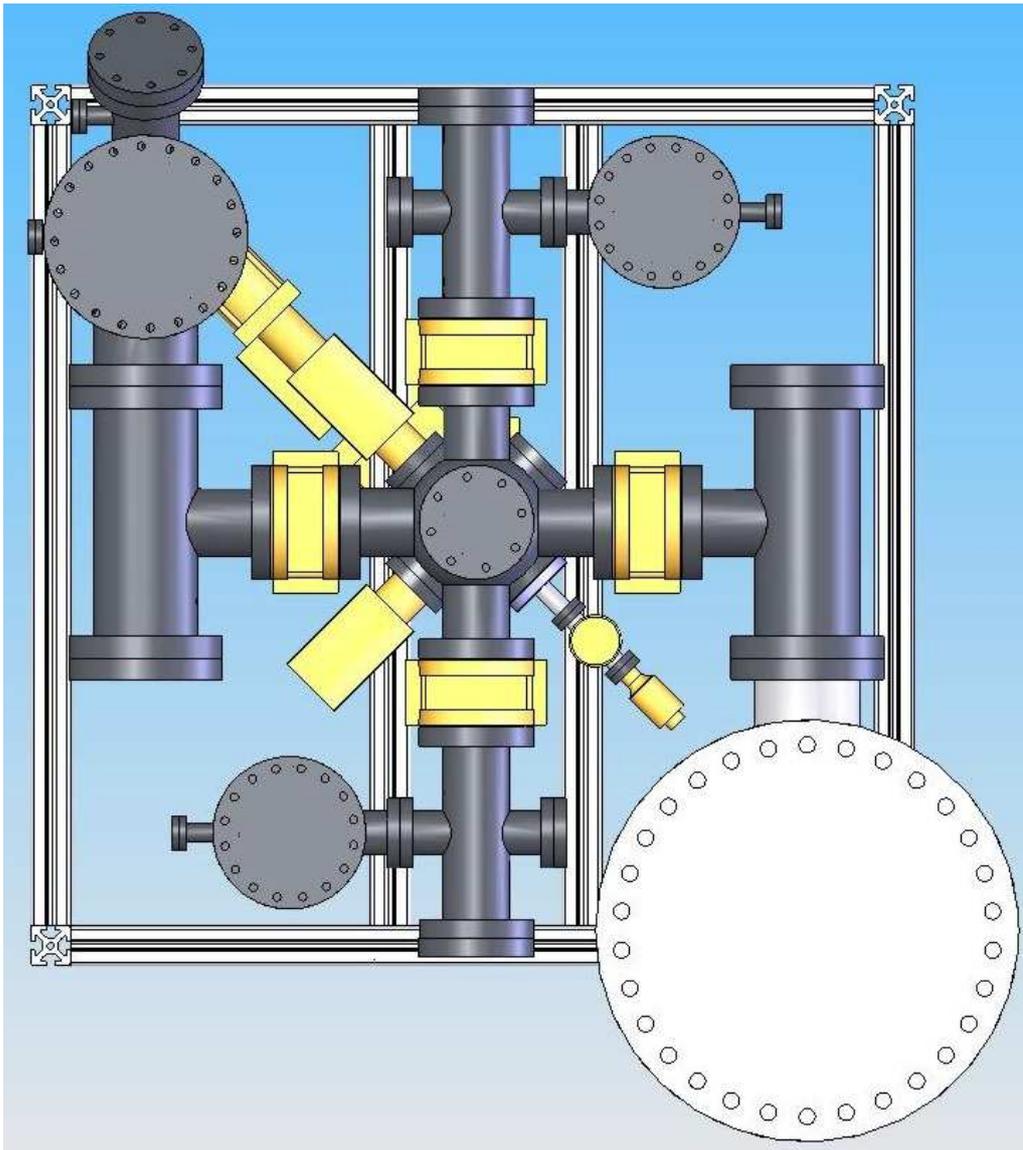


Figura 2.3: *Rendering* del sistema da vuoto visto dall'alto. Si può notare la croce centrale sulla quale sono connesse le quattro *gate* (in giallo); alle valvole sono connessi i raccordi a T posti per evitare che eventuali *flake* prodotti durante il processo creino problemi alla pompa turbomolecolare.

Tra la croce piccola e la pompa turbomolecolare è stata inserita una *gate* CF63, anch'essa elettropneumatica. In caso di anomalie del sistema, o improvvise mancanze di alimentazione questa valvola si chiude. Questo per evitare che eventuali *backstreaming* di olio raggiungano la camera.

Potrebbe accadere, infatti, che un'interruzione di corrente provochi l'arresto delle pompe da vuoto. A questo punto se non si isola la zona in cui è presente l'ultra alto vuoto (le camere di deposizione) dalla zona a basso vuoto (dallo scarico della pompa turbomolecolare alla rotativa) potrebbe succedere che la differenza di pressione (10^{-9} mbar e 10^{-2} mbar) provochi un risucchio di gas verso le camere. Questo risucchio porterebbe con se anche dell'olio proveniente dalla pompa rotativa.

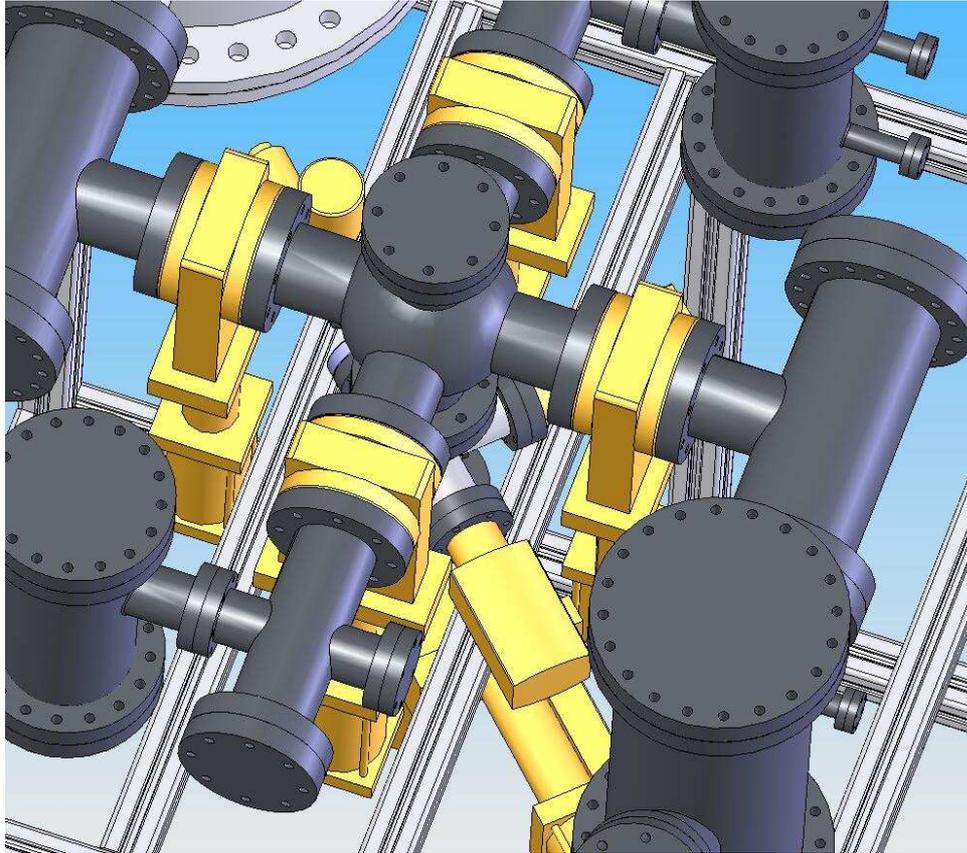


Figura 2.4: *Rendering* del sistema da vuoto. Particolare delle due croci. In alto la croce con flangie CF63 alla quale sono collegate le *gate*, Più sotto si intravede la croce CF35 alla quale sono collegate le linee del gas i vari vacuometri.

Per evitare questi problemi è stata così inserita una main gate che si chiude in caso di emergenza (subito dopo la pompa turbo); inoltre per limitare al massimo questo fenomeno tra le pompa primari e la secondaria si è inserita una trappola per bloccare eventuali backstreaming, e un'ulteriore valvola elettropneumatica che si apre solamente quando la pompa rotativa è in funzione.

Tutti questi accorgimenti permettono di raggiungere elevati vuoti in camera (10^{-10} mbar) senza eventuali contaminazioni di idrocarburi; inoltre in caso di mancanza di tensione le camere di processo non vengono inquinate.

In Figura 2.5 si può osservare come dovrebbe essere l'intero sistema assemblato e posizionato sopra il telaio. Le camere si trovano al di sopra del profilato in modo da permettere una facile manutenzione delle sorgenti PVD che sono posizionate sotto.

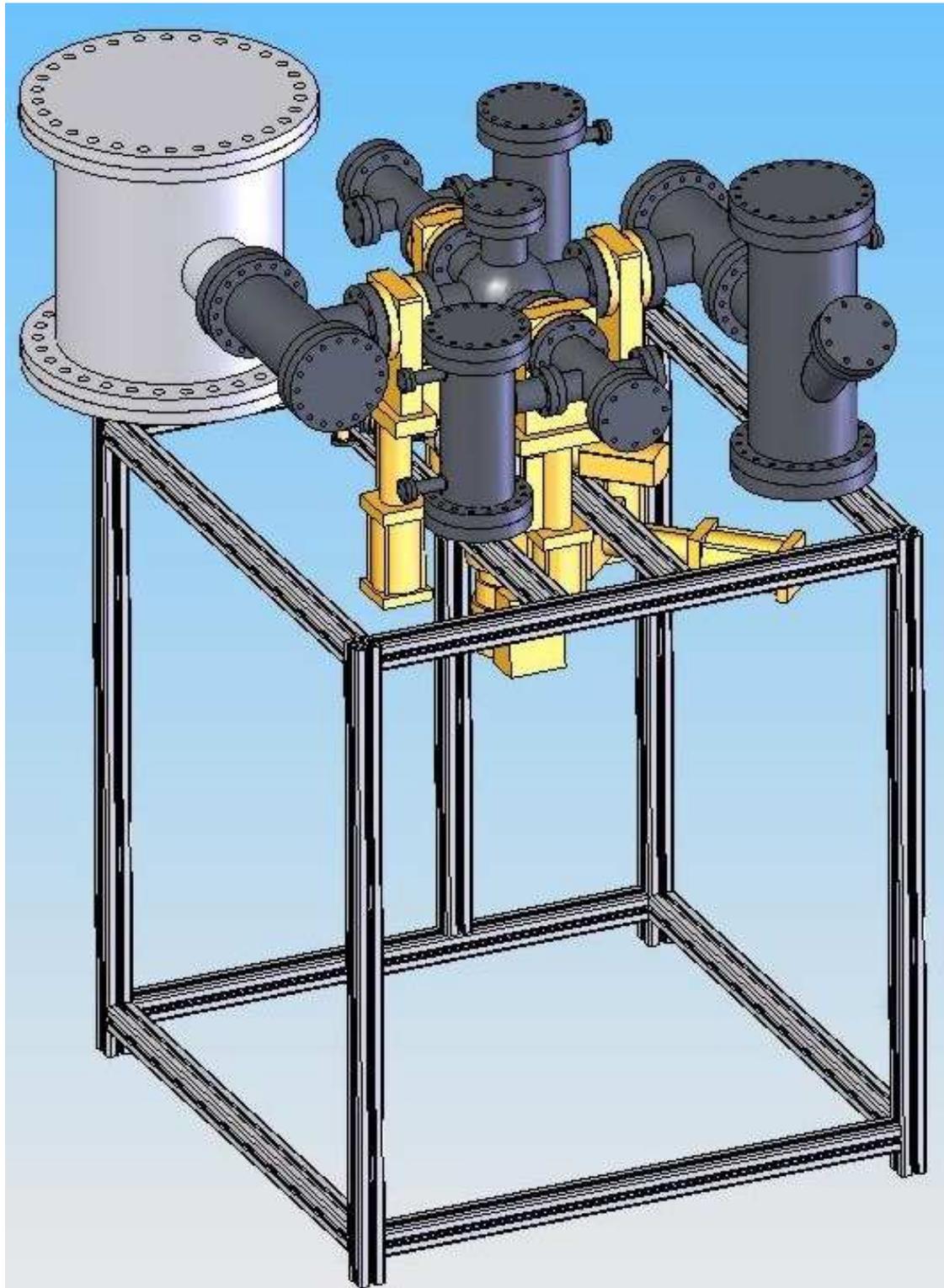


Figura 2.5: *Rendering* del sistema ad arco; vista complessiva.

La particolare configurazione del sistema permette, inoltre un elevato grado di espansibilità. Se in futuro, infatti, fosse necessario aggiungere strumentazione, o cambiare la configurazione delle camere di processo, è presente un congruo numero di flangie libere che garantisce l'espandibilità.

Capitolo 3

Costruzione ed assemblaggio

3.1 Il sistema per deposizioni PVD: assemblaggio e messa a punto

Dopo il lavoro di progettazione eseguito per mezzo di software CAD 3D il candidato ha provveduto alla costruzione e all'assemblaggio dell'intero sistema.

Come già anticipato in precedenza, prima del *restyling* il sistema si presentava come in Figura 2.1 ed era stato assemblato durante l'internato di tesi di laurea¹⁵.

Per prima cosa l'apparato è stato interamente smontato e si è provveduto a verificare quale componentistica poteva essere riutilizzata. I raccordi a "T" e la croce CF63 sono stati disegnati su tavole tecniche e la produzione è stata commissionata ad una ditta esterna.

3.1.1 Il sistema da vuoto

Ora il sistema è costituito da una croce centrale di distribuzione, alla quale sono collegate, tramite delle *gate* CF63, quattro diverse camere di processo.

Questa configurazione permette di eseguire più esperimenti simultaneamente, utilizzando un solo sistema di pompaggio.

Le camere di deposizione sono collegate al resto del sistema attraverso una croce dotata di flangie CF63 (Figura 3.3). In questo modo si garantisce un'elevata conduttanza del sistema; inoltre le camere dove si esegue il processo non sono collegate direttamente alle *gate*, ma sono poste dopo un raccordo a 90° collegate a queste ultime. Con questi accorgimenti le camere sono posizionate distanti sia dalla pompa turbomolecolare, sia dalle valvole, in modo da evitare che eventuali *flake*, prodotti durante il processo, potessero entrare nella pompa passando attraverso la rete posizionata sopra le palette delle turbo. Tra la pompa e la croce di distribuzione è stata posizionata un'ulteriore croce dotata di flangie CF35, sulla quale sono stati collegati i sensori da vuoto e la *leak valve*, totalmente *all metal*, da cui entra l'argon, utilizzato in alcuni casi come gas di processo. Naturalmente tra la crociera e il sistema di pompaggio da ultra alto vuoto è stata posizionata una valvola *gate* elettropneumatica per isolare le camere di processo dalla pompa. La *gate* è stata

collegata al sistema in modo che, se si presenta un'improvvisa interruzione di corrente, la valvola si chiude automaticamente, al fine di evitare eventuali *backstreaming* d'olio in camera, provenienti dalla pompa rotativa, situata a valle della turbomolecolare. La pressione di questa ultima si trova, infatti, ad un vuoto più spinto che favorirebbe il riflusso dell'olio verso la parte del sistema che si trova in UHV.

In Figura 3.1 è possibile vedere lo schema funzionale del sistema da vuoto. Come si può osservare, per fare il prevuoto in camera, è stata utilizzata una pompa rotativa da $20 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ della Pfeiffer. Per l'ultra alto vuoto, invece, si è utilizzato una pompa turbomolecolare da $60 \text{ lt}\cdot\text{sec}^{-1}$ anch'essa della Pfeiffer.

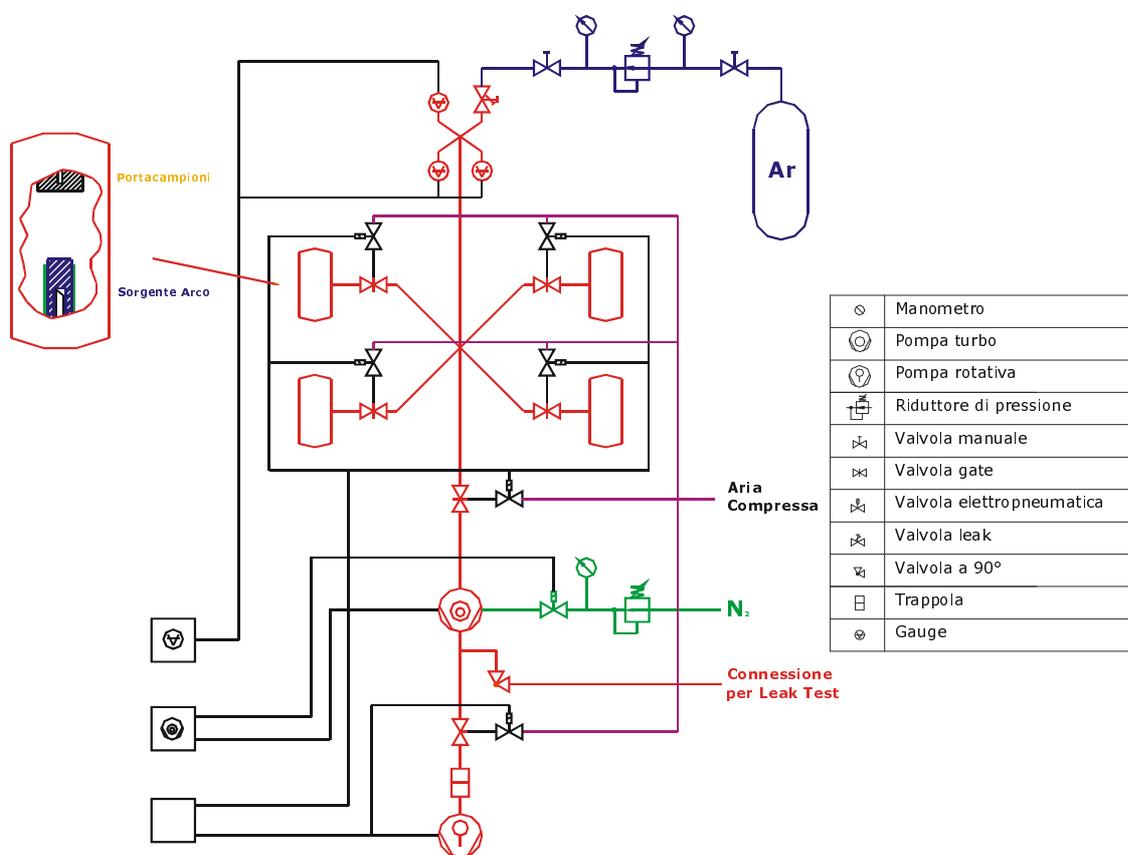


Figura 3.1: Schema del sistema ad arco

Subito dopo la pompa rotativa è stata inserita una trappola in lana di rame (per assorbire *backstreaming* d'olio), una piccola valvola elettropneumatica ed una "T" collegata ad una valvola manuale. In questo modo, chiudendo la valvola elettropneumatica e aprendo quella manuale, si può eventualmente isolare la rotativa dal sistema e si può collegare al raccordo a "T" un rilevatore di fughe per eseguire un *leak test* sul sistema, senza dover interrompere il pompaggio in camera.

I sensori da vuoto, collegati alla piccola croce centrale, sono un *Bayard Alpert*, uno a ionizzazione ed un capacitivo.

La croce piccola, come già detto, è collegata alla grande, che porta alla varie camere da vuoto tramite flangie CF63; il diametro interno del tubo è appunto di 63 mm. In questo modo la conduttanza è di circa $100 \text{ lt}\cdot\text{sec}^{-1}$; vista la velocità di pompaggio della turbomolecolare, non si limita la velocità di pompaggio in camera. In Figura 3.2 si può vedere una fotografia dell'intero sistema.

Tutte le flangie (a parte quelle a valle della turbomolecolare) sono di tipo Conflat o Cajon con guarnizioni in rame, l'intera componentistica da vuoto è *all metal*. L'acciaio utilizzato per costruire eventuali raccordi o flangie è un AISI 316, in modo da avere un degassaggio minore, tutte le giunzioni sono state eseguite tramite saldatura al TIG (*Tungsten Inert Gas*) e facendo attenzione che la linea di saldatura fosse sempre all'interno del sistema da vuoto al fine di evitare eventuali fughe virtuali. Prima di essere assemblata l'intera componentistica è stata lavata con ultrasuoni oppure (nel caso non fosse possibile come ad esempio per gli isolatori in allumina) è stata lavata prima con tricloroetilene, poi con acetone e infine con alcool isopropilico. Grazie a questi accorgimenti è possibile arrivare a vuoti bassi di 10^{-10} mbar dopo il *backing* fino a temperature di 200 °C.

A sistema assemblato si è provveduto a determinare che non vi fossero eventuali perdite. Si è eseguito un test da vuoto utilizzando un *leak detector*.

Le quattro camere (attualmente ne sono connesse solamente tre, poiché stiamo aspettando la consegna della quarta) permettono di eseguire deposizioni con diverse sorgenti:

- camera 1: arco catodico continuo per *target* da 1" ed *ion gun*;
- camera 2: arco catodico continuo per *target* da 2";
- camera 3: arco catodico continuo per *target* da 2" con filtri magnetici per eliminare la produzione di macroparticelle (in attesa di consegna);
- camera 4: fornace ad arco per la fusione di metalli refrattari e produzione di *target* da sputtering (Nb, Nb₃Sn, etc.).



Figura 3.2: Sistema per deposizioni tramite arco (vista frontale) come si presenta al momento.

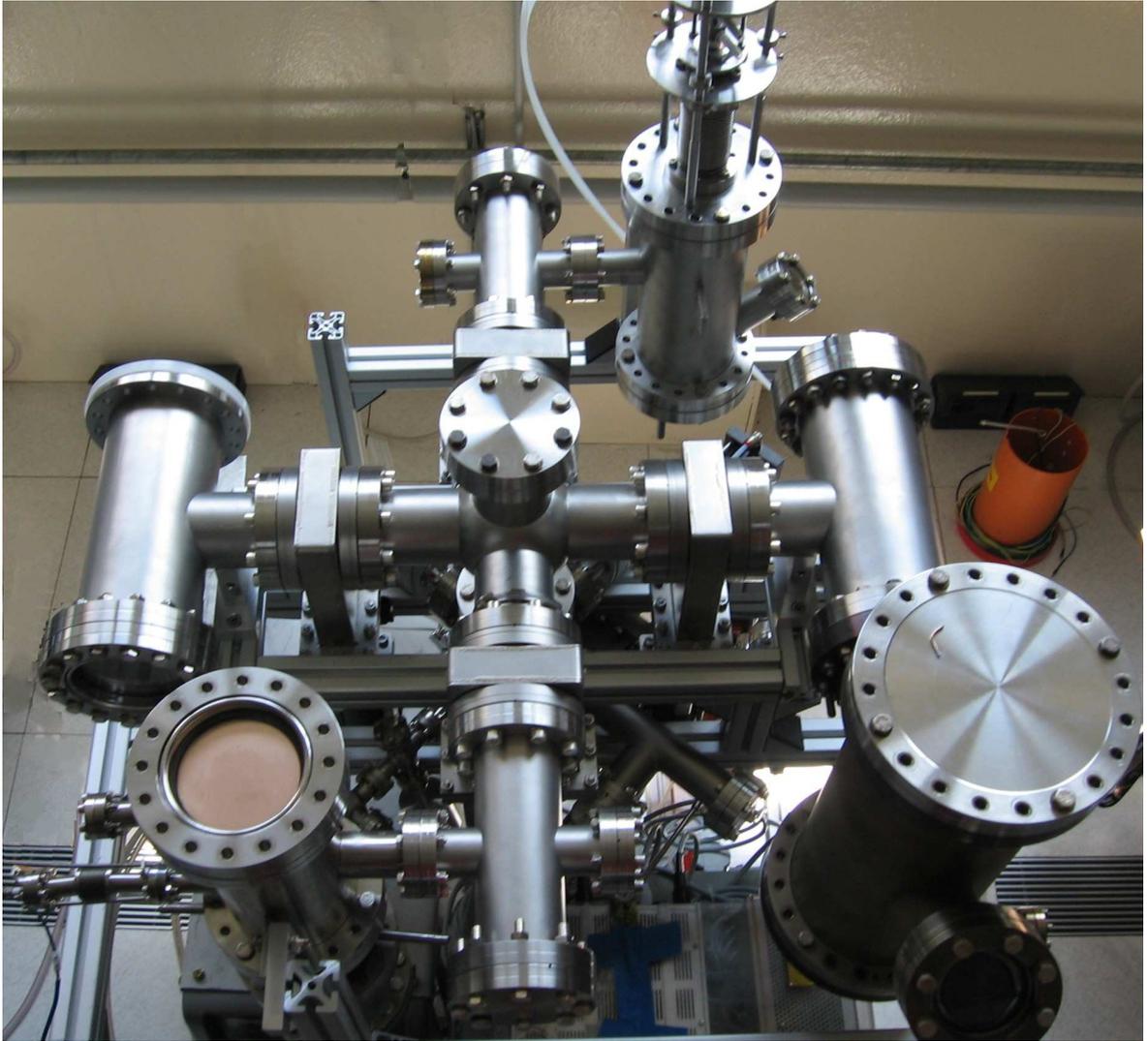


Figura 3.3: Sistema per deposizioni tramite arco (vista dall'alto) prima dell'installazione della camera grande.

3.1.2 Cablatura del sistema

Prima di cablare l'intero sistema si è provveduto ad eseguire un elenco di tutta la strumentazione che necessita di alimentazione elettrica, di tutte le apparecchiature che richiedono aria compressa, acqua e azoto gassoso.

Si è provveduto, così, a separare in tre zone diverse i vari tipi di alimentazione, si sono schematizzate le varie connessioni e si è provveduto all'acquisto del materiale necessario per cablare l'intera struttura.

Per questioni di praticità, e soprattutto di sicurezza, si è pensato di convogliare tutte le apparecchiature alimentate elettricamente in un'unica scatola. Si è scelta, in particolare, una scatola standard che può essere avvitata su un *rack* da 19". In questo modo, agendo solamente su un pannello, si può comandare l'intero sistema nella più assoluta sicurezza.

Come si può osservare dalla Figura 3.4 il pannello frontale è dotato di fungo d'emergenza e di un interruttore magnetotermico per garantire elevata sicurezza al sistema. Sono, inoltre, presenti cinque bottoni per comandare le valvole di cui quattro verdi (*gate* tra le camere e la croce) ed uno rosso (*gate* sopra la pompa turbomolecolare). Nella parte bassa del pannello si trovano tre interruttori luminosi che permettono di fornire energia elettrica alle varie strumentazioni poste sul *rack*. Il selettore permette, invece, di fornire l'alimentazione al sistema di *baking* o all'alimentatore dell'arco. È necessario introdurre questo comando poiché l'alimentazione della scatola viene fornita da una cavo trifase (380 V, 16 A). Sia il generatore dell'arco, sia la scatola per il *baking* assorbono quasi 16 A di corrente e per la sicurezza del sistema è opportuno evitare che accidentalmente vengano utilizzati in contemporanea.



Figura 3.4: Pannello anteriore della scatola di derivazione prima dell'applicazione delle etichette frontali.

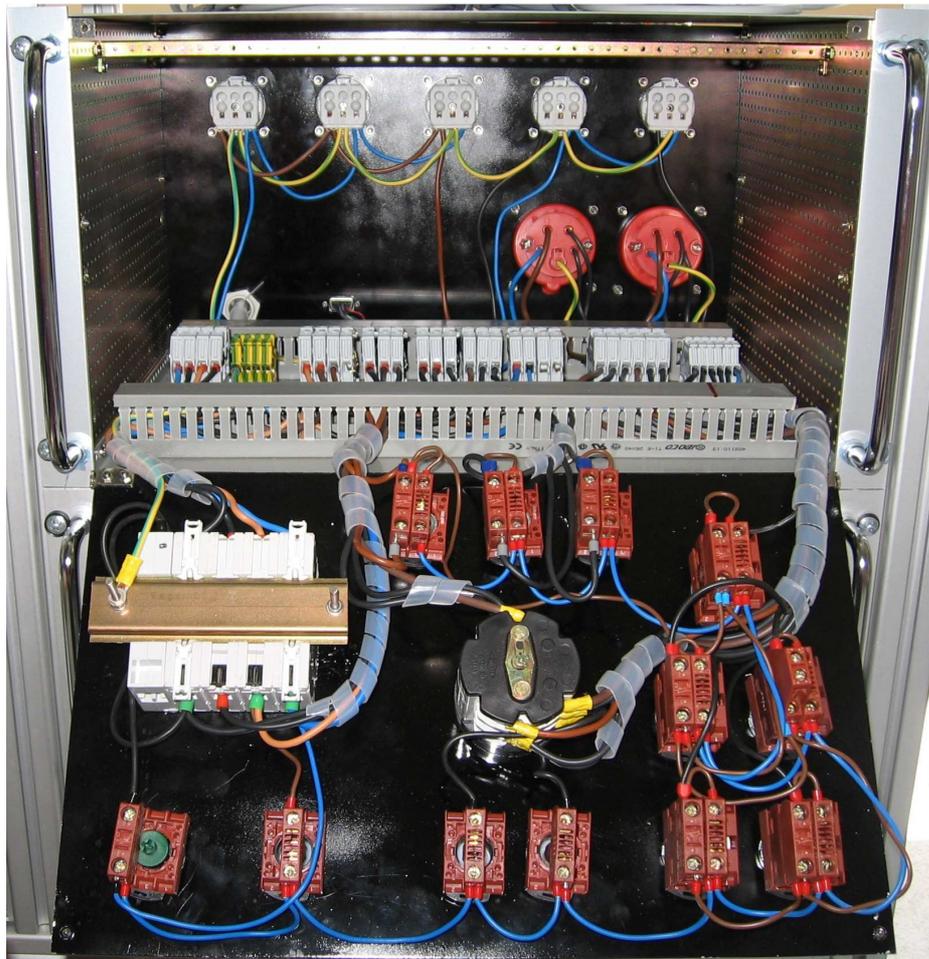


Figura 3.5: Interno della scatola di derivazione.

Nella Figura 3.5 si vede l'interno della scatola. Come anticipato ad essa arriva un cavo di alimentazione trifase (380 V, 16 A) che viene convogliato prima all'interruttore magnetotermico, poi ai vari interruttori e selettori ed infine alla serie di prese poste sul pannello posteriore. La distribuzione della corrente è stata studiata in modo da suddividere equamente la potenza nelle tre fasi per evitare eventuali sovraccarichi.

Nella fase di progettazione ho deciso di suddividere il pannello anteriore in quattro zone:

- 1) Magnetotermico quadrupolare 4x16A curva D, che controlla l'alimentazione di tutta la scatola. Ad esso è collegato, per mezzo di uno sganciatore, il fungo di emergenza ed un segnalatore luminoso che avverte della presenza di tensione all'interno della scatola.
- 2) I tre interruttori luminosi verdi posti nella parte bassa del pannello che permettono di alimentare il primo la pompa turbomolecolare, il controller delle *gauge* e l'alimentazione delle *gate*, il secondo la ciabatta posta alla

base del sistema ed il terzo serve a fornire alimentazione al generatore utilizzato per fornire una tensione di bias ai substrati.

- 3) Il selettore centrale, dotato inoltre di due segnalatori luminosi che permette di fornire corrente o al sistema di *baking* o al generatore per l'arco
- 4) I quattro pulsanti sulla destra che permettono di aprire e chiudere le cinque *gate* del sistema.

Sulla parte posteriore della scatola, oltre alle varie prese *shuko*, collegate alla strumentazione, alle due prese 380V 16A collegate ad alimentatore e scatola *baking*, è presente una presa multipolare che con un unico cavo porta la tensione alle 5 elettrovalvole che comandano le *gate*.

In questo modo è stato possibile raggruppare tutte le elettrovalvole all'interno di una scatola e di compattare tutto il sistema. Questa scatola posta al di sotto della macchina in una posizione non visibile e non ingombrante, è dotata di 2 ingressi, uno per l'aria compressa ed uno per l'azoto, posti sul pannello frontale (Figura 3.6) e di 12 uscite: 10 per l'aria compressa (per le *gate*) e 2 per la linea di azoto (rientro automatico della pompa turbo e rientro in camera) poste sul pannello posteriore (Figura 3.7). Questa scatola è alimentata unicamente dalla presa multipolare collegata alla scatola di derivazione. Detto sistema è stato studiato per ridurre il numero di tubi all'interno del sistema e per semplificarne l'utilizzo, tutte le connessioni sono infatti attacchi rapidi per aria da pannello.



Figura 3.6: Vista frontale della scatola di derivazione contenente le elettrovalvole: sulla sinistra i due ingressi per l'aria compressa e l'azoto. La scatola si trova in posizione non ingombrante ed è montata sotto la macchina ed è facilmente estraibile.

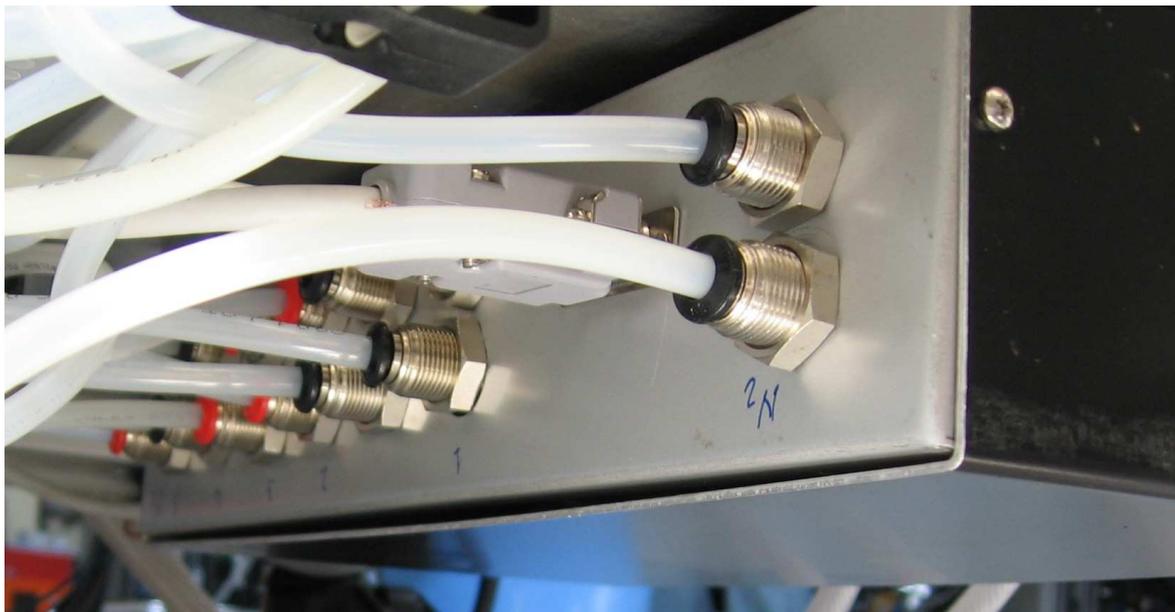


Figura 3.7: Vista posteriore della scatola di derivazione contenente le elettrovalvole: sulla sinistra le uscite dell'aria compressa connesse alle gate, sulla destra le due uscite dell'azoto. Tra le due zone si può osservare la presa multipolare per l'alimentazione.

3.2 Sorgenti per arco da 2”

Parallelamente al sistema di deposizione trattato fin ora, il candidato ha perfezionato una sorgente che permette l'utilizzo di target dalle dimensioni di 2 pollici.

Questa sorgente era stata studiata nel precedente internato di tesi di laurea¹⁵. Durante questi mesi la sorgente è stata ottimizzata per ovviare alcuni inconvenienti sorti durante i primi test.

Come si può vedere dallo schema di Figura 3.8 la sorgente da 2 pollici è costituita da due parti, la prima (in basso nella figura) è il catodo, mentre la seconda parte è l'anodo raffreddato ad acqua (in alto nella figura).

Il raffreddamento del catodo avviene grazie a due tubi, ingresso ed uscita, dal diametro di 10 mm, in questo modo il flusso di acqua è sufficiente a garantire un adeguato raffreddamento del target, che dissipa all'incirca 1 kW.

L'arco, infatti, funzionando a valori di corrente intorno ai 100-200 A ed a valori di tensione che si aggirano sui 20 V (vedi Tabella 1.1) assorbe di conseguenza una potenza che varia dai 2 kW ai 4 kW. Dalla letteratura, come evidenziato nella Tabella 3.1, si è appreso che approssimativamente un terzo della potenza assorbita è dissipata in calore¹.

Calore	34%
Emissione Elettroni	21%
Evaporazione (atomi e macroparticelle)	4%
Ionizzazione degli atomi	8%
Energia: Ioni	23%
Elettroni	10%

Tabella 3.1: Dissipazione approssimativa dell'energia durante una deposizione per arco¹.

Il labbro inferiore del catodo in rame viene utilizzato come *o-ring* metallico per garantire la tenuta da vuoto. L'isolamento elettrico viene assicurato da un *vacuum breaks* con un isolatore in Al_2O_3 brasato tra le due flangie CF100. L'isolatore garantisce isolamento elettrico per differenze di potenziale sino a 40 kV. Questo valore permette di utilizzare, su questa sorgente, un innesco in alta tensione. Questo tipo di trigger per innescare l'arco è molto efficiente ed inoltre evitano eventuali contaminazioni del catodo da parte di altri elementi come accade negli inneschi meccanici, dove una punta, generalmente in Mo o W viene posta a contatto per un breve istante con il catodo al fine di innescare la scarica.

Per innescare la scarica in particolare si è pensato di utilizzare un bacchetta appuntita, in modo da aumentare il campo elettrico in prossimità del catodo. La punta è posta ad una distanza di circa 1 mm dalla superficie del target vicino, però, alla zona esterna in modo da non interferire con la deposizione. Questa punta è collegata ad un passante ceramico introdotto in camera attraverso una flangia CF16. Il passante è collegato a massa (come l'anodo) ma attraverso una resistenza di 300 Ω . Questo valore permette alla scarica in alta tensione di propagarsi attraverso la punta, ma la scarica che si innesca subito dopo (elevate correnti e al massimo poche decine di volt) viene bloccata. Una stima della quantità di corrente che può passare attraverso la resistenza e raggiungere quindi la punta, si ottiene facilmente utilizzando la I legge di Ohm ($V=IR$) e si vede chiaramente che supponendo l'arco catodico sia di 100A con una tensione di 20V la corrente è di circa 50 mA, valore sufficientemente basso da non deteriorare la punta.

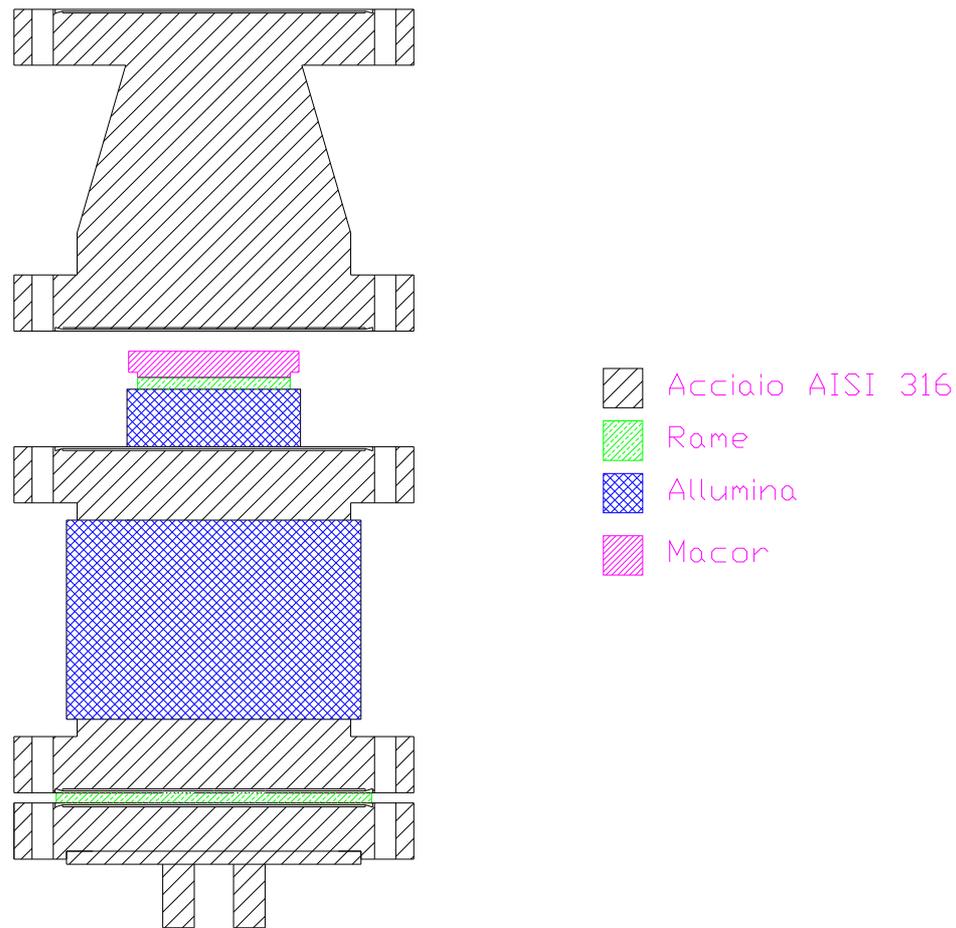


Figura 3.8: Schema sorgente 2''.

Come anodo è utilizzato un raccordo, specificatamente costruito per il sistema, che unisce due flangie CF100 attraverso un tubo conico; esternamente a questo tubo è stata creata un'intercapedine, in modo da permettere il passaggio di acqua al fine di garantire un adeguato raffreddamento. La scelta del raccordo conico è stata compiuta anche per tentare di ridurre il numero di macroparticelle che raggiungono il substrato sul quale si desidera depositare. Come spiegato nel Capitolo 1, le macroparticelle vengono emesse a bassi angoli, mentre gli ioni sono espulsi perpendicolarmente al catodo.

Questa sorgente utilizza un campo magnetico per confinare il plasma sulla superficie del catodo in particolare si utilizza un campo magnetico ad arco, con linee di campo che partono e si richiudono sul catodo. Questa disposizione dei magneti è simile a quella utilizzata per le sorgenti *magnetron sputtering*. Per garantire questa configurazione si è scelto l'utilizzo di due magneti in NdFeB bilanciati (uno cilindrico ed uno circolare). Entrambi sono alloggiati su di un traferro in Fe ARMCO, al fine di garantire che solamente il campo magnetico desiderato esca dal catodo, mentre le linee di campo nella parte

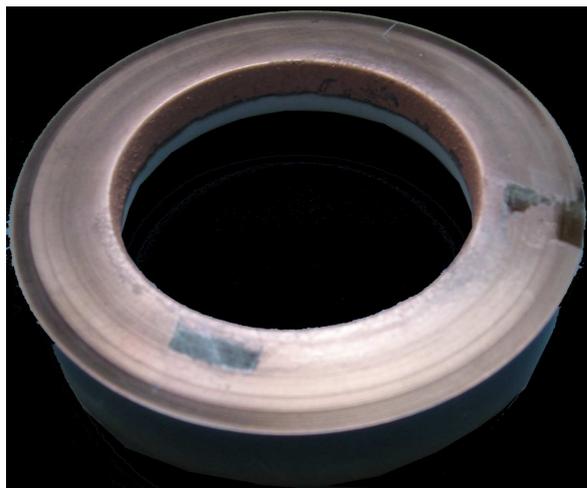


Figura 3.10: Isolatore in Nitruro di Boro.

inferiore della sorgente sono intrappolate dal traferro; in questo modo si evita la dispersione nell'ambiente di bassi campi magnetici.

Con questa configurazione la scarica si sposta in modo circolare prevalentemente nella zona in cui linee di campo e superficie dell'elettrodo sono parallele, questo si può anche osservare molto bene sulla

Figura 3.13. Il target, dopo alcuni cicli di deposizione, si presenta come in Figura 3.9; si vede chiaramente l'anello circolare eroso maggiormente rispetto alle restanti parti del disco. In questa zona il campo magnetico è parallelo alla superficie del target e l'arco viene confinato maggiormente.



Figura 3.9: Target di Cu eroso.

Per confinare la scarica, oltre al confinamento magnetico, si è utilizzato un confinamento elettrostatico sia per mezzo di un tubetto di Al_2O_3 che avvolge il catodo, che per mezzo di un anello di centraggio.

In un primo momento questo anello era in Macor[†], ma dopo diversi test si è preferito svilupparlo sia con una forma diversa, sia con un materiale diverso. Il Macor[®],

[†] Macor[®] (*Machinable Glass Ceramic*): è una ceramica lavorabile tramite utensili da taglio (tornio, fresa, ecc.) che possiede eccellenti proprietà fisiche, elevato modulo dielettrico, alta resistenza elettrica, non è poroso ed è ottimo per applicazioni in ultra alto vuoto. Può essere utilizzato sino a 1000 °C. Ha la seguente composizione in peso: 46% silice, 17% ossido di magnesio, 16% ossido di alluminio, 10% ossido di potassio, 7% ossido di boro e 4% fluoro.

infatti, è molto fragile e se l'arco passa sull'isolatore tende a spezzare il pezzo ed a spegnere la scarica. Per questo si è deciso di utilizzare nitruro di boro[‡] (Figura 3.10), materiale facilmente lavorabile con utensili da taglio ed ha, inoltre delle ottime proprietà elettriche, in particolare possiede la caratteristica di respingere l'arco nel caso si avvicini ad esso poiché presenta una bassa emissività elettronica²

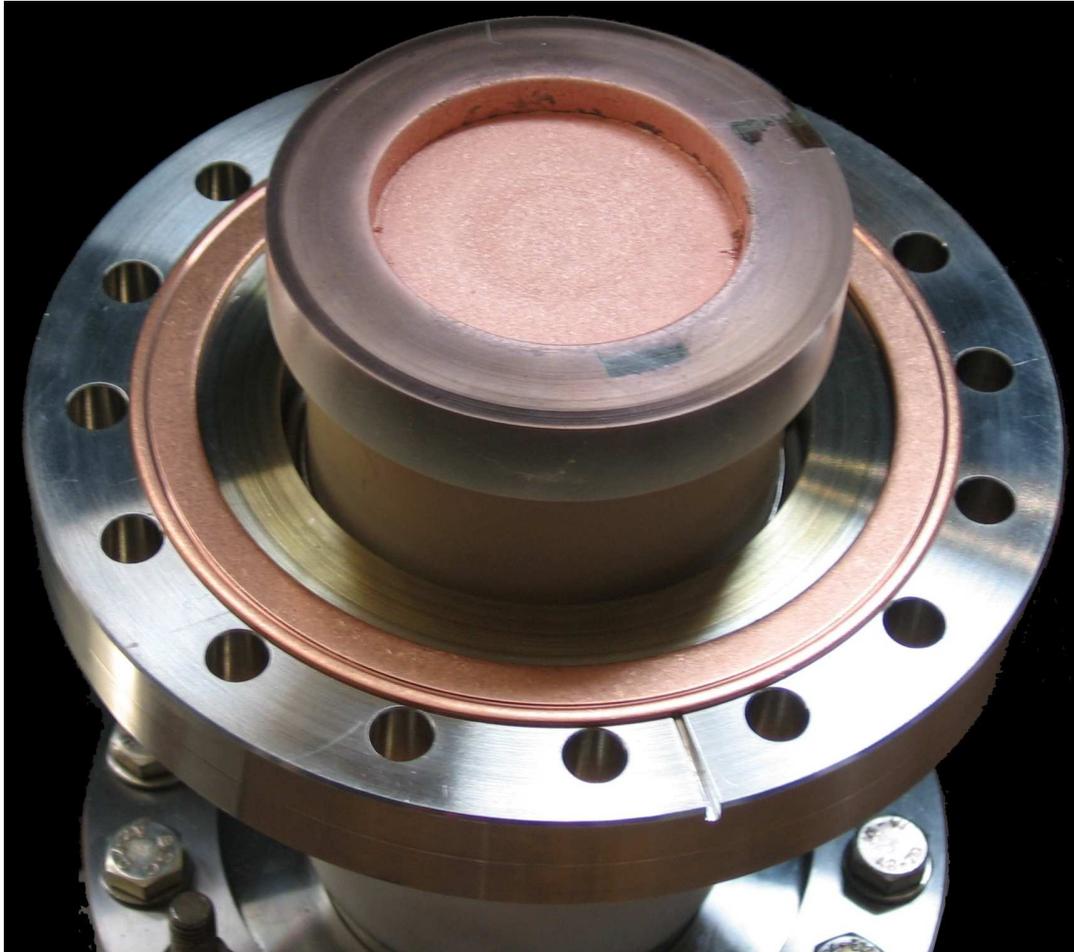


Figura 3.11: Sorgente per arco catodico da 2''. Si nota sulla parte alta il nuovo anello di centraggio in nitruro di boro. È montato un target di rame usato per i vari test.

[‡] Il Nitruro di Boro con struttura esagonale è un materiale ceramico lavorabile tramite utensili da taglio (tornio, fresa, ecc.) e possiede elevato modulo dielettrico, bassa costante dielettrica, alta resistenza elettrica, non è poroso ed è ottimo per applicazioni in ultra alto vuoto; inoltre è inerte e chimicamente stabile. Può essere utilizzato sino a 1200 °C.



Figura 3.12: Sorgente ad arco da 2" assemblata con anodo raffreddato ad acqua.

In Figura 3.11 si può osservare la sorgente ad arco. È visibile nella parte alta il nuovo isolatore in nitruro di boro. In Figura 3.12 si vede, invece, la sorgente assemblata con l'anodo raffreddato ad acqua. Nella seguente fotografia (Figura 3.13) si vede l'arco che corre sulla superficie della sorgente da 2", si può osservare come il confinamento magnetico trattenga l'arco nella regione dove le linee di campo elettrico sono perpendicolari al campo magnetico; si forma così un anello luminoso creato dall'arco che ruota sulla superficie.

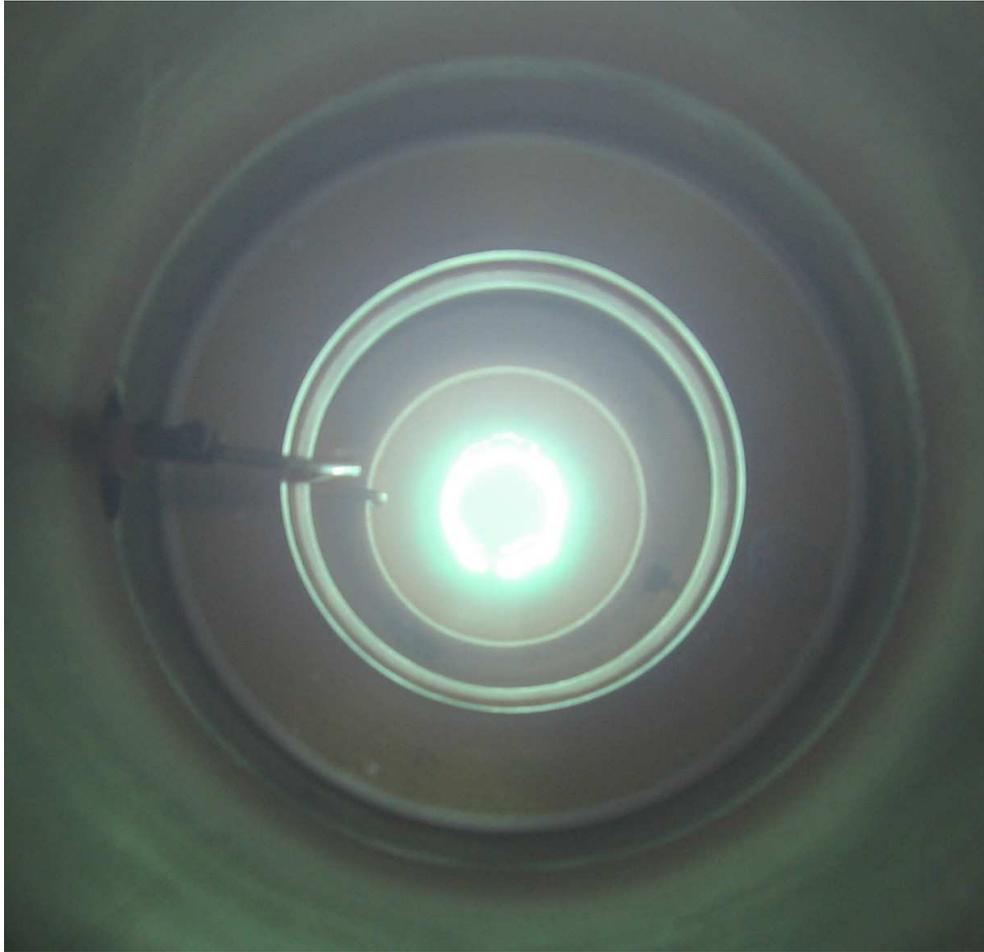


Figura 3.13: Arco sulla superficie della sorgente da 2''.

3.2.1 Alimentatore per arco

Le sorgenti ad arco necessitano dell'impiego di alimentatori che possano fornire elevate correnti, e basse tensioni di lavoro. I *power supply* per sorgenti *magnetron sputtering* e diodi, già presenti in laboratorio permettono, invece, di avere tensioni molto elevate (fino a 600 V), ma correnti piuttosto basse e non sono in grado di operare in regime di costante cortocircuito.

Alimentatori che consentono di fornire corrente ad una sorgente ad arco con costi relativamente contenuti, sono quelli utilizzati per i saldatori TIG. Si è acquistato, quindi, un *power supply* per saldatore TIG della HITACHI. Questo permette di avere correnti fino a 300 A, con una tensione a vuoto di 80 V. È stato inoltre chiesto che l'alimentatore, normalmente utilizzato a frequenze massime di pulsazione pari a 500 Hz, potesse essere modificato per avere frequenze di funzionamento fino al KHz.

L'alimentatore ha la peculiarità di poter lavorare sia in DC sia in pulsato: è possibile utilizzarlo come *power supply* sia per sorgenti ad arco catodico continuo, che ad arco catodico pulsato.

I parametri che possono essere variati su tale alimentatore sono la corrente (nel funzionamento in DC), mentre nel caso del funzionamento in modalità pulsata è possibile variare la corrente di picco, la corrente di base, la frequenza di pulsazione, il *duty cycle* ed è possibile impostare varie rampe di salita e di discesa della corrente.

È dotato, inoltre, di un innesco in alta tensione, utilizzato normalmente per accendere la scarica durante la saldatura, e nella sorgente da 2", per accendere la scarica in vuoto.

Utilizzare un alimentatore che è già predisposto per avere un innesco in alta tensione, semplifica notevolmente la progettazione del sistema. Se si avessero due alimentatori separati, si dovrebbe progettare un circuito che eviti l'entrata dell'alta tensione nell'alimentatore ad elevata corrente e viceversa.

Conclusioni

Durante questa tesi di master si sono applicate le conoscenze acquisite durante l'anno per progettare nel miglior modo possibile un sistema per deposizioni PVD. In particolare si è applicata l'esperienza riguardo ai sistemi da vuoto, i software di simulazione CAD 3D e si è sviluppata una macchina per la deposizione di materiali duri tramite sorgente ad arco catodico continuo e pulsato. Il mondo industriale è, infatti, molto interessato a questo particolare tipo di deposizioni poiché sono relativamente poco costose, non sono tecniche inquinanti come potrebbero essere i rivestimenti ottenuti per via galvanica e si ottengono dei pezzi con ottime proprietà di adesione, compattezza e resistenza ad usura.

Il candidato ha in un primo momento progettato l'intero sistema analizzando tutte le problematiche che sarebbero potute sorgere, quindi ha provveduto ad ordinare il materiale necessario alla costruzione.

Infine si è provveduto all'assemblaggio del sistema da vuoto, alla progettazione del sistema elettrico seguendo tutte le norme di sicurezza necessarie, e si è provveduto alla cablatura. In ultimo si è provveduto a testare con ottimi risultati tutto il sistema, sia la parte riguardante il vuoto che la parte elettrica e tutte le connessioni elettropneumatiche.

Bibliografia

- ¹ Donald M. Matto, *Handbook of Physical Vapour Deposition (PVD) Processing*, 1998, Noyes ed., pp 378-397
- ² Stephen M. Rossnagel, Jerome J. Cuomo, William D. Westwood, *Handbook of Plasma Processing Technology*, 1990 Noyes ed., pp. 419-446
- ³ P.J. Martin, *Handbook of Thin Film Process Technology*, 1997, Noyes ed.
- ⁴ B. Juttner, H. Pursch, and V.A. Shilov, *The Influence of Surface Roughness and Surface Temperature on Arc Spot Movement in Vacuum*, J. Phys. D: Appl. Phys, 17, L31-L34 (1984)
- ⁵ Glen P. Smith, R. Dollinger, Dennis P. Malone and A. S. Gilmour, *Relative Cathode Spot and Cell Areas and Currents in a Copper Cathode in Vacuum Arc*, J. Phys. D: Appl. Phys. 51(7), 3657-3662 (1980)
- ⁶ John L. Vossen, Werner Kern, *Thin Film Process II*, Academic Press, 1991 pp 209-280
- ⁷ B. E. Djakov and R. Holmes, *Cathode Spot Division in Vacuum Arcs with Solid Metal Cathodes*, J. Phys. D: Appl. Phys, 4, 504-509 (1971)
- ⁸ J. E. Daalder, *Random Walk of Cathode Arc Spots in Vacuum*, J. Phys. D: Appl. Phys. 16, 17-27 (1983)
- ⁹ J. C. Scherman, R. Webster, J.E. Jenkins and R.Holmes, *Cathode Spot Motion in High-Current Vacuum Arcs on Copper Electrodes*, J. Phys. D: Appl. Phys., 8, 696-702 (1975)
- ¹⁰ Raymond L. Boxman, David Sanders, Philip J. Martin, *Vacuum Arc Science and Technology*, 1996, Noyes ed., pp 396-453
- ¹¹ J. E. Daalder, *Erosion and the Origin of Charged and Neutral Species in Vacuum Arcs*, J. Phys. D: Appl. Phys. 8, 1647-1659 (1975)
- ¹² Raymond L. Boxman and S. Goldsmmith, *Excited-State in a Multicathode-Spot Al Vacuum Arc. I. Spectroscopic Measurements*, J. Appl. Phys. 51, 3644-3648 (1980)
- ¹³ J. E. Daalder, *Components of Cathode Erosion in Vacuum Arcs*, J. Phys. D: Appl. Phys. 9, 2379-1395 (1976)
- ¹⁴ Raymond L. Boxman, David Sanders, Philip J. Martin, *Vacuum Arc Science and Technology*, 1996, Noyes ed., pp 28-71
- ¹⁵ G. Keppel, *Applicabilità di tecniche alternative di deposizione di film sottili superconduttori alle cavità risonanti per acceleratori di particelle e studio di una possibile applicazione "low tech"*, Tesi 2003, Università di Padova, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., Laurea in Scienza dei Materiali.