

**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 per l’Industria”**

**Realizzazione di dispositivi tipo Hollow cathode per
il potenziamento di sorgenti magnetron**

Relatore. Prof. V. Palmieri

Candidato: **Dott. Patron Niccolò**

Anno Accademico 2004/05

INTRODUZIONE	3
<hr/>	
1 LE SORGENTI HOLLOW CATHODE	5
1.1 SCARICA ELETTRICA IN VUOTO	5
1.1.1 SCARICA DI TOWNSEND	8
1.1.2 SCARICA A BAGLIORE	8
1.1.3 SCARICA AD ARCO	10
1.2 MECCANISMI FISICI DI FUNZIONAMENTO DI UN HOLLOW CATHODE	10
1.3 ECCITAZIONE E IONIZZAZIONE NELL'INTERNAL PLASMA COLUMN	12
1.4 APPLICAZIONI ALLA DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI	15
1.4.1 DEPOSIZIONE DI ARGENTO SU BERILLIO	16
1.4.2 DEPOSIZIONI DI TiN_x	17
2 LO SPUTTERING	19
2.1 MAGNETRON SPUTTERING	20
2.1.1 PROPRIETÀ DELLA SCARICA IN UN MAGNETRON	21
2.2 HOLLOW CATHODE MAGNETRON (HCM)	24
2.2.1 TARGET HOLLOW CATHODE MAGNETRON	26
3 REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE SORGENTI	29
3.1 HOLLOW CATHODE IN ACCIAIO	29
3.2 HOLLOW CATHODE IN NIOBIO	31
3.3 ANALISI DELLA SCARICA	33
3.3.1 CARATTERISTICHE CORRENTE <i>VS</i> TENSIONE	33
3.4 UTILIZZO DI UN ELETTRODO ESTRATTORE	35
4 HOLLOW CATHODE ENHANCED MAGNETRON	37
4.1 MAGNETRON PLANARE DUE POLLICI	37
4.2 COSTRUZIONE SORGENTE HOLLOW CATHODE MAGNETRON (HCM)	39
4.3 ANALISI DELLA SCARICA DELL' HOLLOW CATHODE MAGNETRON	40
4.3.1 ACCOPPIAMENTO TRA LE SCARICHE MAGNETRON-HOLLOW CATHODE	41
4.3.2 CARATTERISTICA CORRENTE-TENSIONE	42
4.4 DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI DI NIOBIO	43
4.5 HOLLOW CATHODE ANULARE	45
4.5.1 COSTRUZIONE DELL' HOLLOW CATHODE ANULARE	48
4.5.2 CARATTERIZZAZIONE PRELIMINARE DELLA SORGENTE HOLLOW CATHODE ANULARE	49
CONCLUSIONI	51
BIBLIOGRAFIA	52

Introduzione

Questo lavoro di tesi si propone di individuare, studiare e realizzare un dispositivo da applicare alle sorgenti magnetron-sputtering per aumentare la velocità delle deposizioni di film sottili. Le prove di deposizione sono state fatte utilizzando il niobio in quanto il dispositivo studiato potrebbe venire applicato alla deposizione di questo metallo superconduttore all'interno di cavità acceleratrici in radiofrequenza per acceleratori di particelle. Il problema che ci si è proposti di risolvere è quello di aumentare l'efficienza di ionizzazione del plasma da parte degli elettroni prodotti da una scarica elettrica in vuoto del tipo glow discharge. In una sorgente a diodo gli elettroni vengono persi perché assorbiti dall'anodo. In un magnetron gli stessi elettroni vengono fatti spiralizzare attorno alle linee di campo magnetico e compiendo un percorso più lungo per arrivare all'anodo effettuano un numero maggiore di collisioni ionizzanti.

Varie scuole di pensiero puntano ad aumentare l'efficienza di ionizzazione utilizzando differenti soluzioni (per esempio coupling del plasma induttivo con una sorgente a microonde, ECR), nel nostro caso sono state sviluppate delle sorgenti "extra" di elettroni chiamate Hollow Cathode da affiancare ai magnetron in modo da aumentare il numero di elettroni utili per la ionizzazione.

Recentemente la realizzazione di sorgenti magnetron-sputtering compatte, semplici e poco costose ha esteso l'utilizzo delle tecniche di deposizione di film sottili anche al settore low-tech come per esempio quello dei ricoprimenti decorativi oppure protettivi per il packaging nell'industria alimentare. Questo lavoro di tesi quindi, proponendosi di velocizzare la produzione di film sottili e di migliorarne la qualità, si inserisce in un contesto industriale di grande attualità

1 Le sorgenti Hollow Cathode

Gli *Hollow Cathode* (HC) vengono utilizzati in molte delle applicazioni dove è necessario ottenere elevate densità di corrente con una caduta di potenziale anodo-catodo relativamente bassa (dell'ordine delle decine di volt): in spettroscopia, in fisica dei plasmi, come sorgenti ioniche e dall'industria aerospaziale come propulsori per satelliti.¹ Gli HC sono in grado di operare a valori di corrente che vanno dalle frazioni fino a diverse centinaia di Ampere. Al loro interno l'alta pressione permette la formazione di un anodo virtuale che favorisce l'innesco della scarica, chiamata a seconda dei regimi *Hollow Cathode Arc* (HCA) o *Hollow Cathode Discharge* (HCD), anche a potenziali inferiori rispetto a quello di ionizzazione del gas che alimenta il plasma.

La progettazione e l'utilizzo di una sorgente Hollow Cathode implicano la conoscenza dei meccanismi d'innesco e delle caratteristiche corrente tensione di una scarica elettrica in vuoto.

1.1 Scarica elettrica in vuoto

L'andamento della tensione di soglia, anche detta *potenziale di scarica*, di una scarica elettrica in vuoto in funzione del prodotto tra la distanza anodo-catodo d in centimetri e la pressione dei gas p , in torr, è descritto da curve sperimentali dette *Curve di Paschen*. In base alle curve di Paschen, riportate in Fig.1.1, l'innesco di una scarica in aria a pressione atmosferica in un campo elettrico uniforme per una distanza anodo-catodo di 1 cm avviene ad una tensione di 30 kV. Il potenziale di scarica è però funzione del prodotto $p \cdot d$, quindi l'innesco può avvenire alla stessa tensione anche per un gap di 2 cm ad una pressione di $760/2$ torr, oppure per un gap di 0,5 cm alla pressione di $760 \cdot 2$ torr.

Le curve di Paschen hanno il ramo sinistro ed il ramo destro connessi da una tensione di soglia minima che per l'aria vale 350 V ad un $p \cdot d$ di 0.6 torr-cm. Cominciando a discutere il ramo di destra si vede che per valori di $p \cdot d$ decrescenti la tensione decresce per poi aumentr. Mantenendo la pressione costante e diminuendo il gap oppure mantenendo il gap

costante e diminuendo la pressione, si arriva ad avere un aumento del potenziale di scarica.

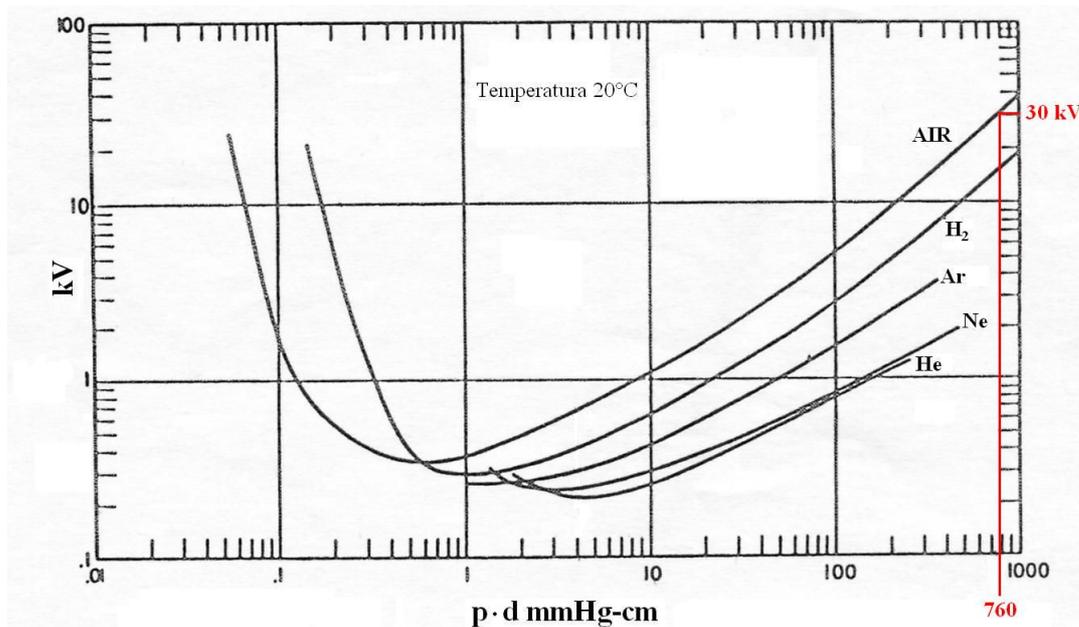


Fig. 1.1. Curve di Paschen relative ad alcuni gas alla temperatura di 20°C.

Per capire questo comportamento è necessario considerare che l'innescò della scarica avviene attraverso un evento a valanga innescato dalla presenza di elettroni liberi nell'atmosfera o da un elettrone libero creato nel gas da un casuale assorbimento di radiazione cosmica. Questo elettrone viene accelerato dal campo elettrico generato dalla differenza di potenziale nel gap interelettrodico fino a raggiungere un'energia sufficientemente alta per ionizzare, attraverso una collisione, un atomo del gas. Inizia così un processo di ionizzazione a valanga. La riduzione della distanza anodo-catodo a pressione costante causa un aumento del campo elettrico che fornisce più energia agli elettroni liberi durante le accelerazioni tra una collisione e l'altra; alternativamente se la distanza tra gli elettrodi viene mantenuta costante e si diminuisce la pressione, lo spazio tra un atomo e l'altro mediamente aumenta e gli elettroni liberi possono essere accelerati per una distanza maggiore. In entrambi i casi descritti gli elettroni guadagnano più energia e fanno quindi aumentare la probabilità di ionizzazione. Riassumendo quindi, una diminuzione della separazione anodo-catodo o della pressione portano alla diminuzione del potenziale di scarica (ramo destro della curva).

Quando la separazione tra gli elettrodi diventa molto piccola, il numero totale di atomi nello spazio interelettrodico può diminuire a tal punto che alcuni elettroni liberi, destinati ad alimentare il processo di ionizzazione a valanga, semplicemente attraversano il gap senza effettuare nessuna collisione. In queste condizioni la probabilità di ionizzazione

diminuisce. Allo stesso modo, mentre inizialmente una riduzione di pressione abbassa la tensione d'innesco della scarica perché aumenta il cammino libero medio elettronico, a pressioni troppo basse gli atomi da ionizzare sono talmente pochi che gli elettroni liberi raggiungono l'anodo senza che avvenga alcuna collisione ionizzante. Questa condizione può venir in parte compensata con l'aumento della tensione: gli ioni positivi impattando sul catodo forniscono elettroni secondari in grado di innescare la scarica. La produzione di questi elettroni contiene l'aumento del valore della tensione per un certo intervallo del valore $p \cdot d$ (attorno al minimo della curva); per valori minori le collisioni ioni-catodo non producono un numero sufficiente di elettroni e di conseguenza la tensione di soglia cresce formando il ramo di sinistra delle curve di Paschen.

Questi grafici, utili per capire il comportamento di una scarica elettrica in condizioni variabili di pressione e di distanza tra anodo e catodo, sono normalmente utilizzati per progettare qualsiasi dispositivo basato su questo fenomeno fisico. Generalmente però le scariche elettriche in vuoto vengono controllate a pressione ed a distanza anodo-catodo costanti, variando la tensione o la corrente erogate da un alimentatore. In Fig. 1.2 è riportato il grafico Corrente-Tensione di una scarica elettrica a bassa pressione ed a $p \cdot d$ costante; mentre i tre paragrafi successivi saranno dedicati alla descrizione dei tre principali tipi di scarica elettrica in vuoto.

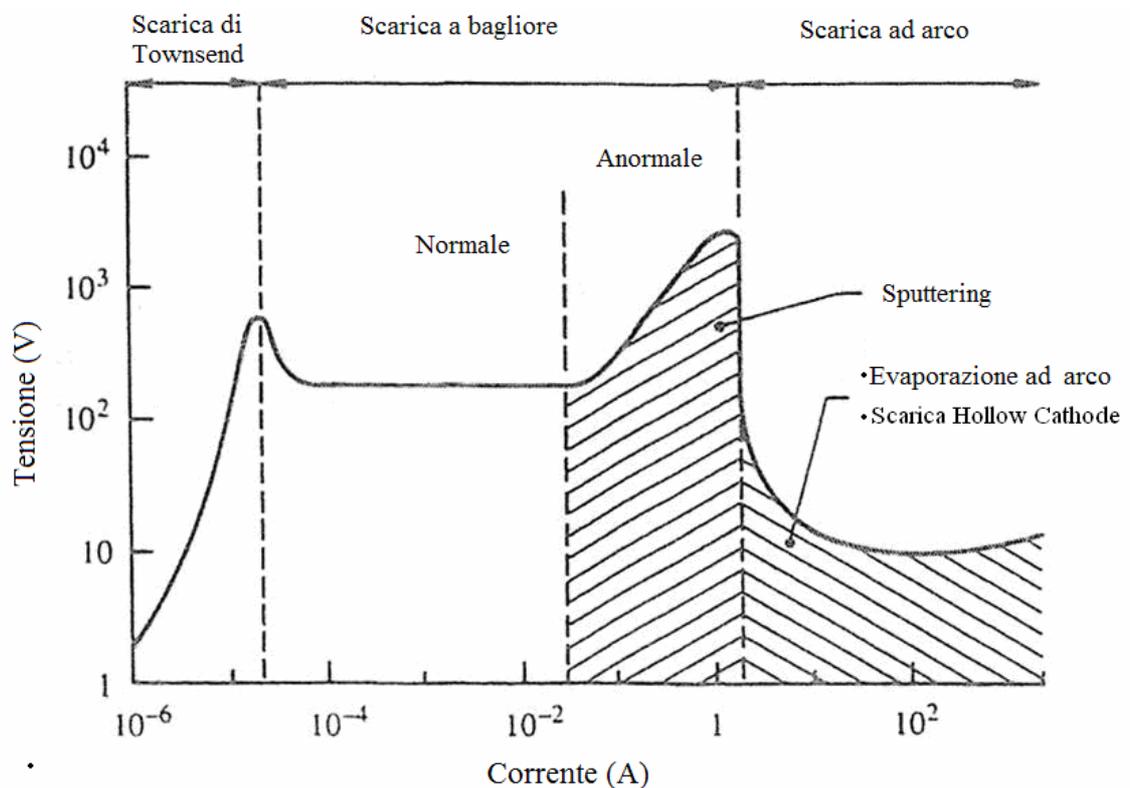


Fig. 1.2 Curva Tensione-Corrente applicata di una scarica in vuoto².

1.1.1 Scarica di Townsend

In generale se si applica un potenziale DC tra due elettrodi posti ad una distanza d in un gas a bassa pressione, la corrente che fluisce è trascurabile finché non si supera una tensione di soglia detta *potenziale di scarica*; se però il catodo emette elettroni, la corrente tra gli elettrodi assume un valore finito. Si osserva che tale corrente aumenta con la distanza fra i due elettrodi se il potenziale applicato supera il valore necessario per la ionizzazione del gas a causa del fatto che gli elettroni, muovendosi dal catodo all'anodo, effettuano un numero fissato di collisioni ionizzanti per unità di lunghezza, e quindi il numero totale di ioni prodotti aumenta con la distanza percorsa dagli elettroni stessi. Gli ioni risultanti da questi urti vengono a loro volta accelerati verso il catodo dal campo elettrico e, quando il potenziale è sufficientemente elevato, possono produrre elettroni secondari collidendo con la superficie dell'elettrodo positivo. I due processi di ionizzazione ed emissione di elettroni secondari controllano la corrente totale che fluisce nel sistema secondo l'equazione³.

$$I = \frac{I_0 \exp(\alpha d)}{1 - \gamma [\exp(\alpha d) - 1]}$$

dove I_0 è la corrente elettronica primaria prodotta dalla sorgente esterna,

α è il numero di ioni per unità di lunghezza prodotti dagli elettroni,

d è la distanza tra gli elettrodi,

γ è il coefficiente di emissione di elettroni secondari.

Questa formula, detta *equazione di Townsend* descrive il comportamento della corrente attraverso un gas per tensioni al di sotto del potenziale di scarica; quando la tensione aumenta, sia α che γ crescono rapidamente, annullando il denominatore e facendo tendere ad infinito la corrente totale; a questo punto l'equazione non ha più validità e si è raggiunto il potenziale di scarica.

1.1.2 Scarica a bagliore

Una volta avvenuta la scarica, il numero di elettroni secondari prodotti al catodo è sufficiente a generare abbastanza ioni da bilanciare quelli perduti e la scarica si auto

sostiene; il potenziale a cui questo avviene dipende dal prodotto fra la pressione del gas e la distanza tra gli elettrodi (Curve di Paschen).

La distribuzione del potenziale e delle cariche in una scarica di questo tipo si riflette visivamente in un alternarsi di regioni luminose e spazi bui lungo la sezione trasversale della scarica stessa come schematizzato in Fig. 1.3.

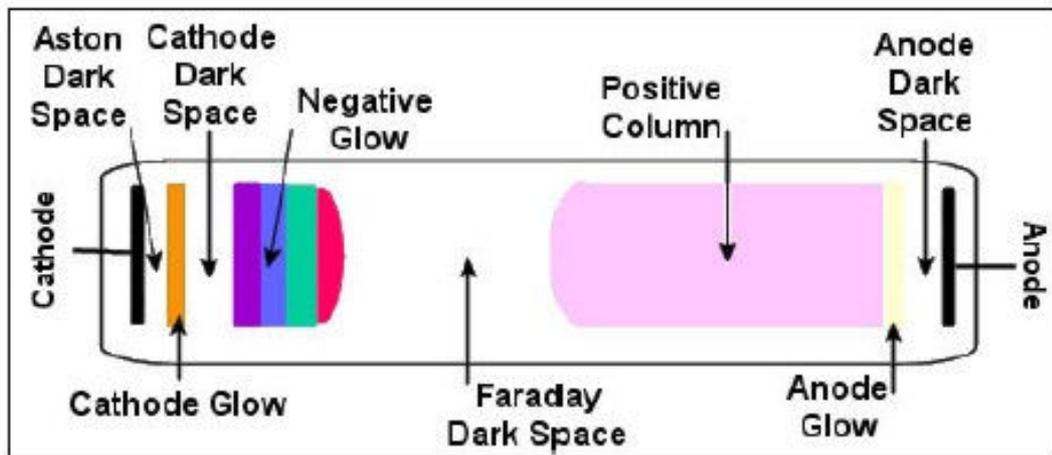


Fig. 1.3. Struttura di una scarica a bagliore⁴.

Di particolare importanza è la zona chiamata *spazio oscuro catodico* (anche detto sheath catodico) dove gli ioni positivi si accumulano per formare una distribuzione di carica spaziale; la sua ampiezza è approssimativamente la distanza media percorsa da un elettrone prima di effettuare una collisione ionizzante e vale all'incirca 5-10 volte il libero cammino medio elettronico λ . A causa dell'elevato campo elettrico presente in questa regione gli elettroni la attraversano velocemente senza effettuare collisioni e quindi non viene emessa luce. Una volta raggiunto il limite di questa zona gli elettroni iniziano a produrre collisioni ionizzanti generando una regione globalmente neutra in cui il numero di ioni e di elettroni si bilancia, cioè un *plasma*; questa zona (*negative glow*) è luminosa a causa dell'energia rilasciata sotto forma di radiazione durante gli urti. Una volta perduta la loro energia nelle collisioni, gli elettroni percorrono la regione successiva senza causare ionizzazione o eccitazione degli atomi, perciò non viene emessa luce visibile (*spazio oscuro di Faraday*); in questa zona non sono prodotti ioni positivi e quindi si forma una carica spaziale negativa. Gli elettroni che oltrepassano per diffusione lo spazio oscuro di Faraday vengono accelerati verso l'anodo ed hanno sufficiente energia per effettuare altre collisioni ionizzanti originando una regione luminosa detta *colonna positiva*.

Nei processi di *sputtering* solitamente la separazione tra gli elettrodi è tale da far sì che l'anodo si trovi all'interno di *negative glow*, perciò la colonna positiva e lo spazio oscuro di Faraday non esistono, *scarica anormale*.

1.1.3 Scarica ad arco

Le scariche ad arco sono caratterizzate da correnti superiori all'ampere a tensioni di decine di volt. Un classico esempio di questo tipo di scariche è l'arco catodico, una scarica elettrica sostenuta da materiale ionizzato proveniente dal catodo in un ambiente che altrimenti sarebbe in vuoto, si tratta di un tipo di plasma che potrebbe virtualmente essere innescato nel vuoto assoluto.

La scarica a hollow cathode è un altro esempio di scarica ad arco. Il suo funzionamento, i dispositivi che utilizzano questo tipo di plasma e le loro applicazioni saranno oggetto dei paragrafi e dei capitoli successivi.

1.2 Meccanismi fisici di funzionamento di un hollow cathode

Esistono diverse configurazioni catodiche che vanno sotto il nome di *Hollow Cathode* (HC). Generalmente si tratta di sistemi che sfruttano l'emissione termica di elettroni da parte di un metallo o di un composto con una funzione di estrazione particolarmente bassa, per ionizzare il gas che fluisce al loro interno e formare così un plasma. Questo plasma che può venir indicato come arco o scarica dell'hollow cathode (appunto HCA o HCD) a seconda del regime corrente tensione, è una scarica elettrica tra un anodo dalla forma arbitraria (per esempio le pareti della camera da vuoto) e un catodo a struttura cava. In Fig. 1.4 è riportato lo schema della più semplice configurazione a hollow cathode, la scarica si innesca in un punto interno al catodo la cui distanza dall'estremità, dell'ordine di pochi diametri, è difficile da determinare con precisione a causa della ridotta sezione catodica (raramente superiore ai 5 mm). La temperatura di esercizio di un HC è vicina ai 2000 °C⁵.

Il plasma generato da un hollow cathode può svilupparsi secondo tre stadi che dipendono dalla corrente di alimentazione:

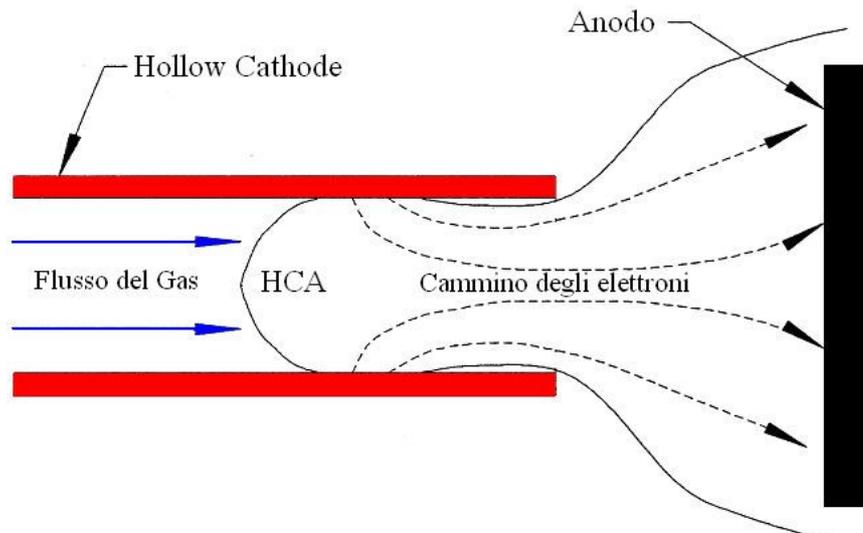


Fig. 1.4. Schema di un hollow cathode tipo “Open-Channel” senza strozzatura in uscita⁵.

- 1) *Glow Discharge*: a correnti dell'ordine dei mA e vicino al kV di tensione si osserva un plasma a diodo maggiormente denso in corrispondenza della superficie esterna dell'HC;
- 2) *Hollow Cathode Arc*: all'aumentare della corrente la glow discharge penetra nel catodo e fungendo da anodo virtuale modifica la distribuzione interna del campo elettrico che da assiale diventa radiale. La temperatura aumenta in seguito ad un debole bombardamento ionico ed il catodo emette elettroni termici che vengono accelerati verso l'asse dell'elettrodo. Ad una pressione p tale che il libero cammino medio per la ionizzazione sia dell'ordine del raggio del catodo questi elettroni guadagnano abbastanza energia da ionizzare gli atomi del gas neutro che si trovano dentro l'HC. Il maggiore bombardamento del catodo da parte degli ioni provoca un ulteriore innalzamento della temperatura ed un aumento dell'emissione termoelettronica, a questo punto il potenziale necessario per mantenere acceso il plasma decresce bruscamente a valori di poche centinaia di volt mentre la corrente aumenta.

Questo regime di scarica, caratterizzato da un potenziale decrescente all'aumentare della corrente, è la scarica *Hollow Cathode Arc* o *Hollow Cathode Discharge* (HCA, HCD). Il plasma dentro il catodo, formato dagli elettroni termici, viene chiamato *Internal Plasma Column* (IPC).

- 3) *Abnormal Glow Discharge*: sopra un certo valore limite un ulteriore incremento di corrente può avvenire solo aumentando il potenziale⁶.

1.3 Eccitazione e ionizzazione nell'Internal Plasma Column

Una volta accesa la glow discharge il riscaldamento del catodo dovuto al bombardamento ionico determina l'emissione di elettroni per effetto termico, questo fenomeno è tanto più facilitato quanto minore è la funzione di estrazione del metallo scelto per realizzare il catodo. La funzione di estrazione ϕ definita in Fig. 1.5 è l'energia che deve avere un elettrone per saltare dal più alto stato elettronico al livello di vuoto ϵ_0 .

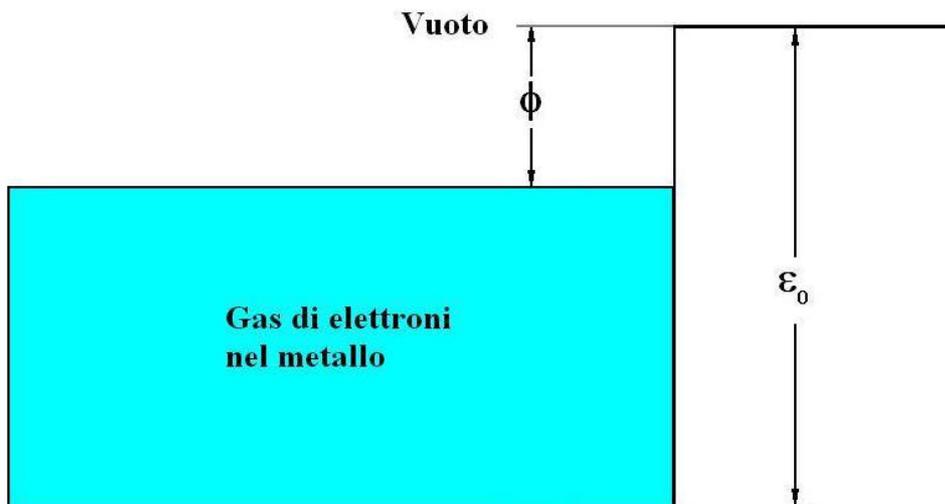


Fig. 1.5. Schema della funzione di estrazione in un metallo

In Tab. 1.1 sono riportate le funzioni lavoro relative ad alcuni metalli: il Ta che presenta uno fra i valori minori è il più usato per la realizzazione di sorgenti hollow cathode. Essendo un metallo refrattario è in grado di resistere alle elevate temperature raggiunte durante la scarica. Pellets di tungsteno toriato o di esaboruro di lantanio possono venire utilizzati per velocizzare l'innesco della scarica.

Tab. 1.1. Valori della funzione lavoro

Ti	4.1 eV	Ag	4.7 eV
V	4.3 eV	Ta	4.1 eV
Fe	4.4 eV	Pt	5.3 eV
Cu	4.5 eV	Au	4.8 eV
Nb	4.3 eV	Pb	4 eV

Pd	5 eV	Al	4.2 eV
Acciaio	4.4 eV	Sn	4.4
W toriato	2.63 eV	LaB₆	2.6

In alcuni tipi di hollow cathode la scarica viene innescata dall'emissione termoelettronica di materiali che vengono riscaldati utilizzando una resistenza al posto della glow discharge. Il calore prodotto dalla colonna di plasma interna è poi sufficiente per autosostenere la scarica. In Fig. 1.6 è riportato lo schema di una configurazione HC del tipo sopradescritto: un disco in esaboruro di lantanio viene inserito in prossimità della parte terminale del catodo la cui sezione ridotta ha lo scopo di aumentare la densità di atomi attorno al pellet termoemettitore incrementando così la ionizzazione.

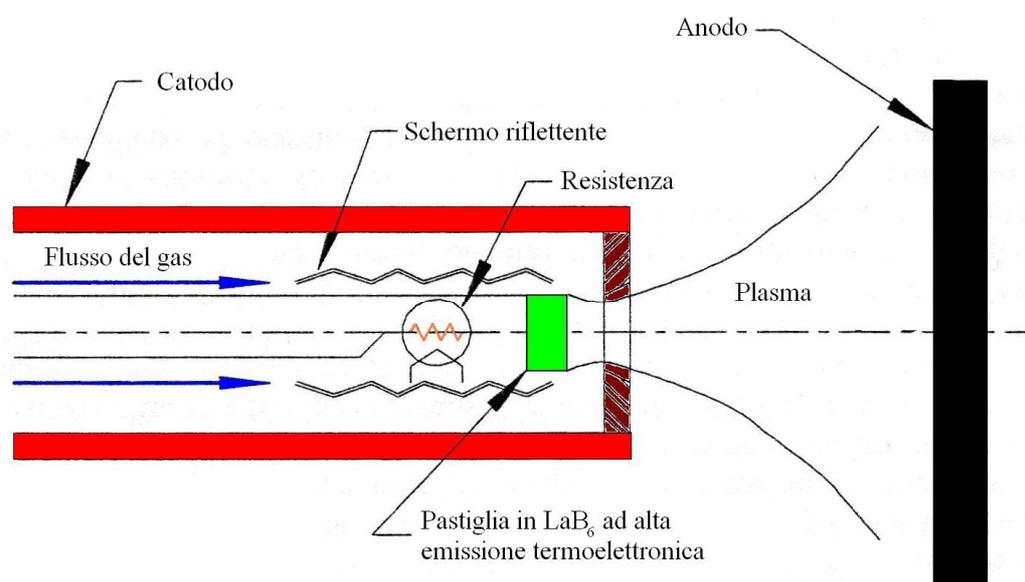


Fig. 1.6. Schema di Hollow cathode ad innesco termoresistivo con terminale sagomato⁵.

Dopo l'innesco dell'HCA, sulla superficie interna all'hollow cathode viene a formarsi uno strato a densità di carica spaziale negativa generato dall'emissione termica degli elettroni ed ha l'effetto di:

- 1) abbassare la funzione lavoro del catodo,
- 2) accelerare gli elettroni verso il plasma e gli ioni verso le pareti del catodo mantenendone elevata la temperatura.

Questa densità di carica viene indicata come *sheath catodico* ed è posizionata tra le pareti del catodo ed il plasma centrale, ossia l'IPC. In Fig. 1.7 è schematizzato lo sheath e la sua influenza sul IPC, si noti che in letteratura può anche venire indicato come *Double*

Sheath a causa della densità di carica positiva formata dagli ioni attirati verso le pareti interne dell'Hollow Cathode. Il *keeper* è un elettrodo estrattore che può venire utilizzato per variare energia e composizione del plasma estratto dal catodo, permette di utilizzare sorgenti hollow cathode a pressioni più basse ma, fungendo da collettore di elettroni, se non ben dimensionato abbatte sensibilmente la densità di corrente di scarica.

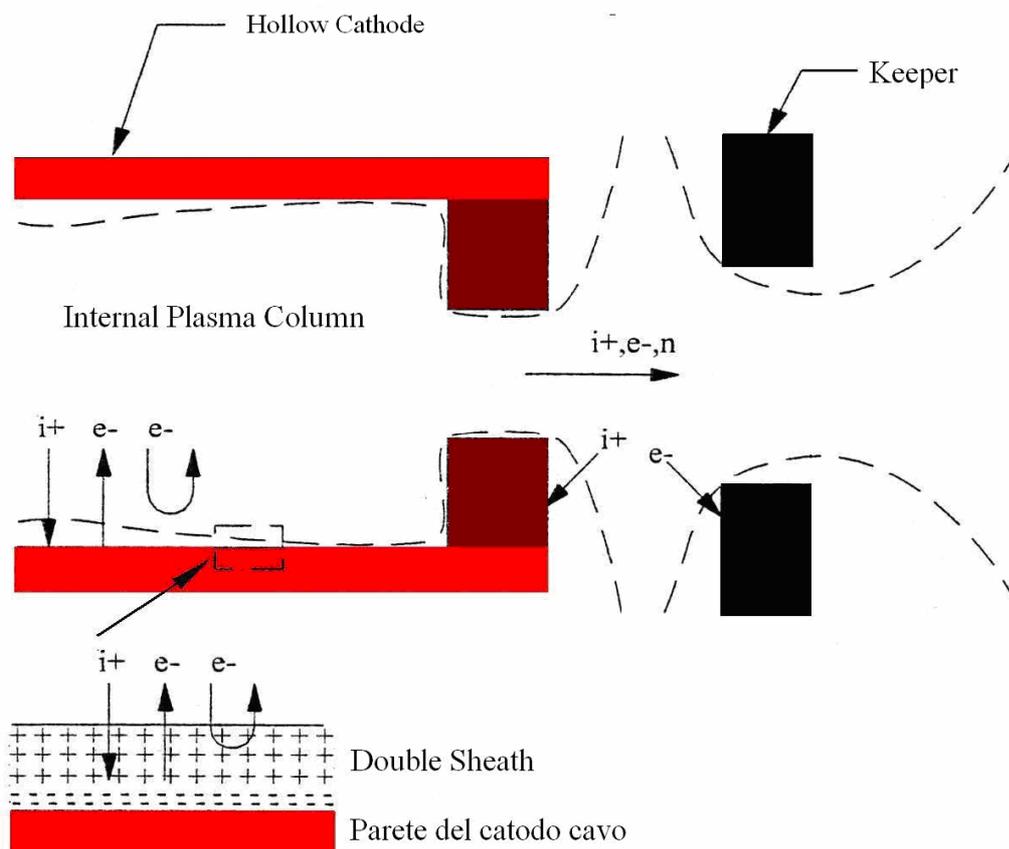


Fig. 1.7. Azione e posizione dello sheath all'interno di un Hollow Cathode⁵.

L'eccitazione e la ionizzazione del gas neutro sono in prevalenza dovute agli elettroni emessi dal catodo per effetto termico. Questi hanno energia dell'ordine delle decine di eV, pari a quella del potenziale dello sheath più quella termica del catodo, e sono detti *elettroni veloci*. Quelli che invece fanno parte del plasma hanno energia minore, dell'ordine dell'eV (elettroni veloci termalizzati) e sono quindi detti *elettroni lenti*. La dimensione dello sheath, minore del libero cammino medio, garantisce che in fase di accelerazione gli elettroni non collidano con alcun atomo del gas.

Una volta all'interno del plasma gli elettroni veloci termalizzano perdendo energia prevalentemente attraverso urti anelastici che portano alla ionizzazione degli atomi del gas, e poi, quando la loro energia scende sotto quella di ionizzazione, attraverso collisioni

elettrone-elettrone. Raggiunta un'energia dell'ordine dell'eV gli elettroni, ormai "lenti", vengono trasportati verso l'uscita del hollow cathode a sostenere la corrente della scarica HCA.

L'IPC può essere quindi vista come un plasma sostenuto da un *electron-beam*, dove la ionizzazione del gas è determinata dagli elettroni veloci emessi per effetto termico dal catodo ed accelerati dallo sheath, mentre la corrente della scarica è sostenuta dagli elettroni lenti. Questo tipo di plasma è profondamente diverso da altri plasmi più convenzionali (come per esempio quelli sfruttati nelle deposizioni per PVD tipo sputtering o Magnetron-sputtering) dove gli elettroni prendono l'energia per la ionizzazione direttamente dal campo elettrico generato dalla differenza di potenziale anodo-catodo.

1.4 Applicazioni alla deposizione di film sottili

Le tecniche di deposizione di film sottili utilizzate sia a livello industriale che di ricerca possono essere divise in chimiche (*Chemical Vapour Deposition*, CVD) e fisiche (*Physical Vapour Deposition*, PVD), a seconda che sia una reazione chimica ad indurre la crescita del film oppure un puro accumulo di atomi. Uno dei maggiori problemi da risolvere quando si lavora con queste tecniche è quello di mantenere un'elevata adesione del film a tutti i diversi substrati su cui si effettuano le deposizioni. Le cause della scarsa adesione sono molteplici ma la più comune è la presenza di strati contaminanti, ossidi per esempio, sulla superficie su cui si vuol crescere il film.

Analizzando più in particolare le tecniche PVD, se l'energia degli atomi è dell'ordine delle decine di eV, come avviene nella maggiorparte dei casi, difficilmente questi possono penetrare e rimuovere gli strati contaminanti superficiali in modo da crescere un film saldamente ancorato al substrato.

Dispositivi come gli Hollow Cathode sono utilizzati per ionizzare il materiale da depositare contenuto in un crogiolo^{7,8}. Questi ioni, assieme a quelli direttamente emessi dall'HC, vengono accelerati verso il substrato a cui generalmente è applicato un opportuno potenziale negativo, chiamato potenziale di *bias*. Il fascio altamente energetico così creato ha la funzione di liberare la superficie dalla presenza di contaminanti aumentando sensibilmente l'adesione del film. Inoltre, piantando gli ioni in profondità si genera un'interfaccia film-substrato molto interconnessa che contribuisce ad impedire il

distaccamento del film anche in condizioni di utilizzo estreme come quelle tipiche a cui sono sottoposti gli utensili da taglio per le lavorazioni meccaniche di tornitura o fresatura.

La crescita del film avviene poi agendo sul potenziale di bias del substrato in modo da limitare o fermare del tutto l'azione di etching della superficie.

Nei paragrafi seguenti verranno descritti due esempi di applicazione dalla tecnica hollow cathode alla deposizione di film sottili.

1.4.1 Deposizione di Argento su Berillio

Depositare film sottili di argento su berillio per la realizzazione di sensori è un'operazione molto difficile a causa di elevati problemi di adesione. Il berillio ha un'elevata (in modulo) energia libera di ossidazione e forma velocemente uno strato di ossido aderente anche in condizioni di alto vuoto. L'argento è invece un metallo nobile e come tale ha una scarsa affinità con gli ossidi, inoltre il limite di solubilità dell'argento in berillio è basso.

E' possibile depositare film di Ag su Be ottenendo buoni livelli di adesione utilizzando tecniche di deposizione a hollow cathode. In Fig. 1.8 è riportata una tra le più comuni geometrie di deposizione PVD che sfruttano la scarica a hollow cathode per questo tipo di deposizioni: un magnete guida gli elettroni sul crogiolo dove il materiale da deporre viene ionizzato e successivamente accelerato verso il substrato. Nel dettaglio che raffigura l'hollow cathode è evidente la presenza di uno schermo raffreddato ad acqua che protegge la camera dall'elevatissimo calore sprigionato dal catodo che può lavorare a correnti di 200-250 A raggiungendo temperature vicine ai 3000 °C⁷.

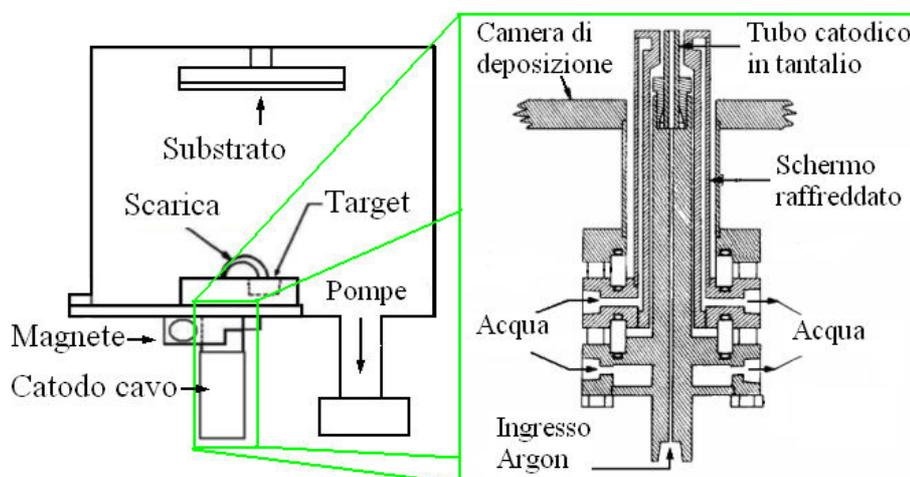


Fig. 1.8. Camera e sorgente utilizzate per deposizioni PVD mediante hollow cathode⁷.

Lo svantaggio principale di questa tecnica è il limitato tempo di vita che hanno le sorgenti hollow cathode: tubi in tantalio del diametro di 32-64 mm alimentati con correnti di 200 A hanno una durata che supera di poco l'ora⁷. Un altro svantaggio è la possibile contaminazione del film da parte del metallo che evapora dal hollow cathode se la temperatura di esercizio è troppo elevata.

1.4.2 Deposizioni di TiN_x

Industrialmente film di nitruro di titanio, utilizzati per applicazioni tribologiche, vengono depositati mediante sputtering reattivo, cioè utilizzando una miscela di argon con aggiunta di azoto il quale reagisce sulla superficie del film di titanio formando il nitruro. Recentemente si sta cercando di migliorare le caratteristiche di adesione e durezza di questo ricoprimento utilizzando le sorgenti hollow cathode: sfruttandone la corrente elettronica è infatti possibile fondere e far evaporare il titanio che poi reagisce con l'azoto che alimenta il catodo formando film sottili di TiN. I vantaggi derivanti dall'uso di questa tecnica sono principalmente dovuti alla minor pressione alla quale si effettua la deposizione, questo migliora sensibilmente l'adesione e la purezza dei film. L'elevata corrente elettronica in gioco influenza notevolmente la ionizzazione dell'azoto e il plasma che si forma ha densità più elevate. Gli effetti sulla deposizione sono in fase di studio⁹. In Fig. 1.9 è riportata un'immagine della sorgente hollow cathode e del crogiolo utilizzati per la deposizione di film di TiN, nitrurando direttamente il film di titanio. Viene utilizzato un campo magnetico per curvare la corrente di scarica ed indirizzare gli elettroni sul crogiolo.

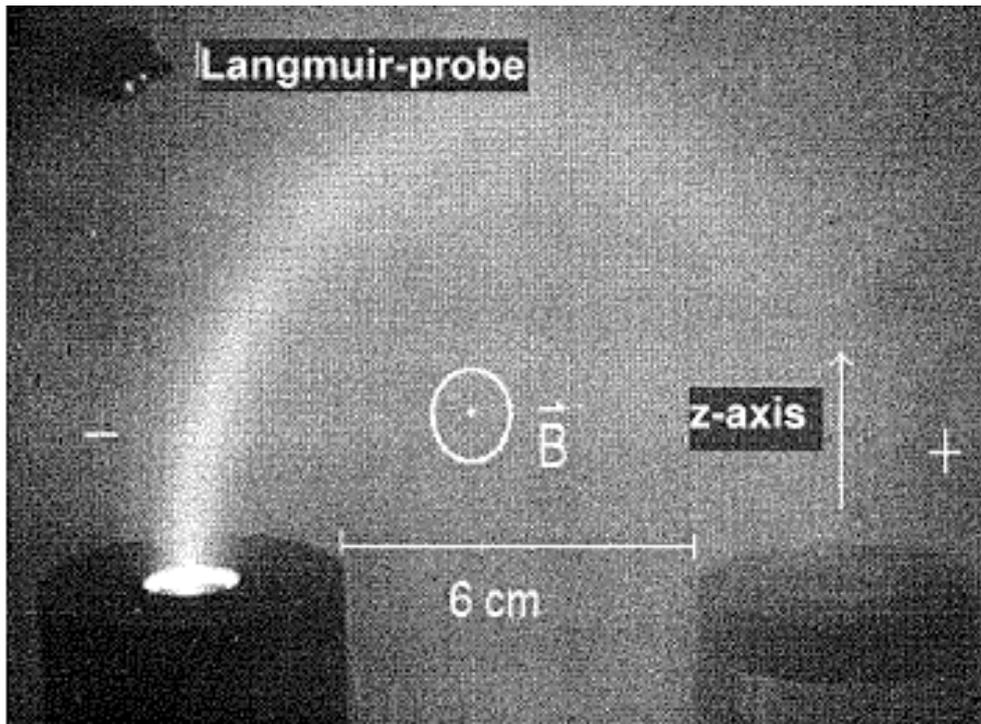


Fig. 1.9. Scarica di un hollow cathode utilizzata per la deposizione di TiN^0 .

2 Lo Sputtering

Lo *sputtering* è un processo in cui atomi di un materiale sono emessi dalla superficie di un solido (o di un liquido) attraverso il trasferimento di momento causato dal bombardamento di particelle energetiche, solitamente ioni positivi di un gas inerte¹⁰.

I fenomeni che avvengono sulla superficie di un materiale soggetto a bombardamento dipendono largamente dall'energia cinetica delle particelle incidenti e quando questa supera l'energia di legame degli atomi del solido hanno luogo processi di riarrangiamento delle posizioni reticolari e di danneggiamento della superficie. Ad energie più elevate di $4H$ (con H = calore di sublimazione del materiale bersaglio) si assiste ad un forte aumento degli atomi espulsi dalla superficie del solido, cioè ad un processo di *sputtering*.

L'emissione di un atomo per *sputtering* è il risultato di una catena di urti binari che trasferiscono momento dalla particella bombardante all'atomo emesso. Il materiale passa in fase gassosa attraverso un processo meccanico invece che termico o chimico come in altre tecniche di deposizione di film sottili. Ciò rende possibile depositare per *sputtering* virtualmente qualsiasi tipo di materiale con rese molto simili fra loro¹¹. In Fig. 2.1 è riportato lo schema di un processo di sputtering.

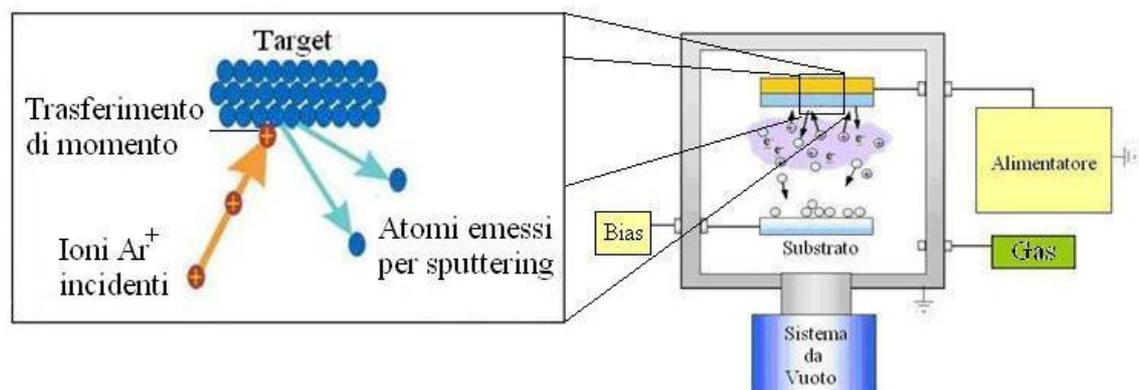


Fig. 2.1. Schema del processo di sputtering e della geometria all'interno di una camera di deposizione.

Il più semplice sistema da *sputtering* è quello a diodo, consiste in due elettrodi posti in una camera dove una volta raggiunte pressioni di ultra alto vuoto (10^{-8} mbar) viene immesso un gas nobile, solitamente Argon, fino ad arrivare a pressioni di circa 10^{-3} mbar.

Applicata poi una differenza di potenziale sufficientemente elevata si accende un plasma. Il substrato da ricoprire viene posto sull'anodo, mentre il materiale da depositare rappresenta il catodo, cioè l'elettrodo negativo sul quale collidono gli ioni positivi del plasma causando l'emissione di atomi da depositare.

2.1 Magnetron Sputtering

Con il termine "Magnetron Sputtering" vengono indicati dispositivi che operano nella regione della colonna positiva della glow discharge (Fig. 1.3) e che utilizzando un tipo di confinamento magnetico del plasma, inoltre soddisfano le seguenti condizioni di Penning¹²:

- i) Le linee del campo magnetico devono intersecare le superfici del catodo individuando una regione spaziale dalla forma toroidale.
- ii) L'applicazione di un potenziale negativo deve innescare e sostenere una glow discharge all'interno del volume toroidale. Sulla superficie catodica si formano degli strati di cariche positive (*positive ion sheats*) dove avviene il salto di potenziale anodo catodo.
- iii) Il campo magnetico deve essere sufficientemente intenso da trattenere gli elettroni, emessi dal catodo in seguito al bombardamento degli ioni provenienti dal plasma, fino a che questi non abbiano perso gran parte della loro energia in collisioni ionizzanti con gli atomi del gas presente in camera.
- iv) Il catodo deve avere una geometria tale da attirare gli ioni generati nella trappola magnetica dalle collisioni elettroni/atomii gas. Questi ioni accelerati dal *positive ion sheat* causano un aumento dell'erosione della superficie catodica¹³.

In Fig. 2.2 è riportato lo schema di un magnetron planare con una traccia di erosione quasi rettangolare. Il campo magnetico è prodotto da magneti permanenti disposti in modo che le linee del campo emergano, curvino sopra e rientrano nel target, il catodo. Un intensa glow discharge si forma all'interno del tunnel così formato.

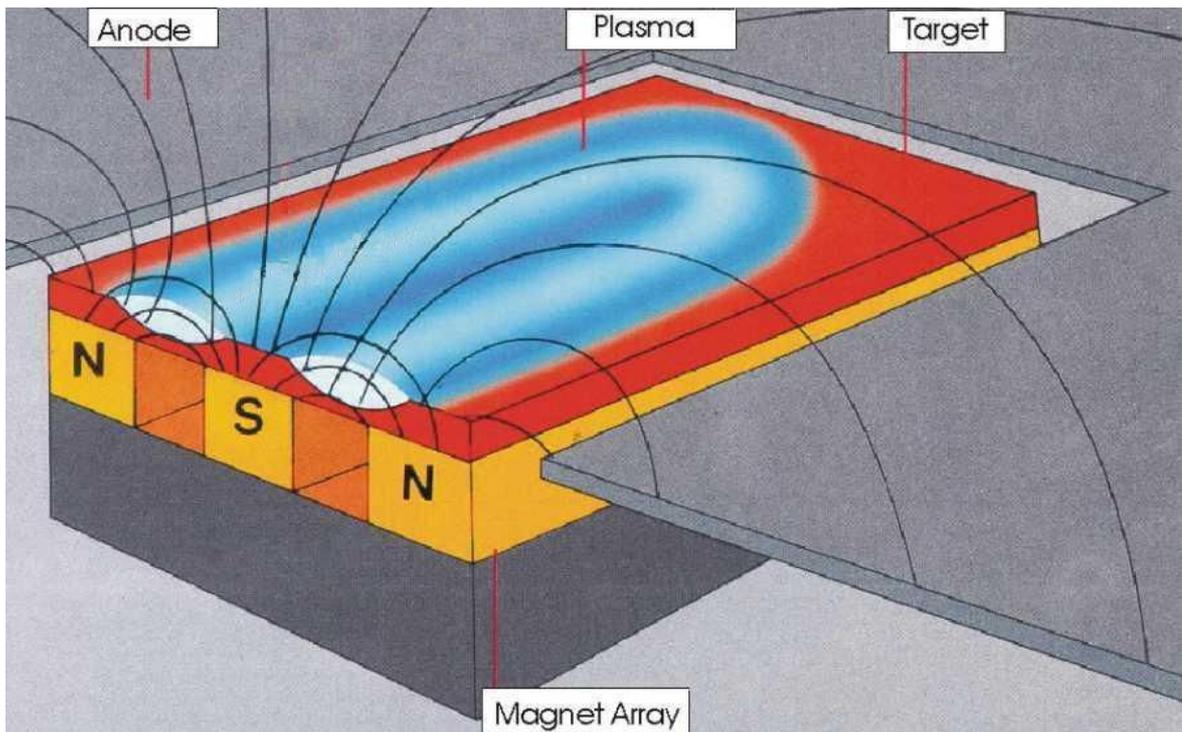


Fig. 2.2. Schema di un generico magnetron rettangolare.

2.1.1 Proprietà della scarica in un magnetron

La scarica a bagliore utilizzata per i processi di sputtering può essere definita come una regione dove un plasma relativamente freddo è sostenuto dalle collisioni ionizzanti dovute alla presenza di elettroni energetici. Questi tipi di plasmi sono neutri ed il loro stato è caratterizzato da 1) il grado di ionizzazione $\alpha = N_e / (N_i + N_A)$, dove N_e è la densità elettronica, $N_i = N_e$ è la densità ionica e N_A è la densità degli atomi neutri; 2) la distribuzione energetica degli elettroni che può essere approssimata con una temperatura elettronica T_e . I plasmi generati da sorgenti magnetron hanno generalmente un grado di ionizzazione maggiore e sono caratterizzati da movimenti collettivi di cariche più complessi rispetto ai plasmi generati da semplici sorgenti a diodo.

Solo gli elettroni sono influenzati dal campo magnetico di un magnetron, il moto che compiono quando vengono confinati ed intrappolati dalle linee del campo risulta chiaro se si analizza il moto di un singolo elettrone. In Fig. 2.3a) è riportato il moto di un elettrone in un campo magnetico B uniforme, la particella procede lungo le linee di campo con una velocità $v_{||}$ indipendente dal campo e gira attorno alle linee su orbite di raggio pari al raggio di Larmor $R_g = 3.37 \times 10^{-6} W_{\perp}^{1/2} B$, dove W_{\perp} è l'energia associata al movimento dell'elettrone perpendicolarmente al campo al magnetico, alla frequenza di ciclotrone

$\omega_c = 1.76 \times 10^{11} B$. La presenza di una componente E del campo elettrico normale a B determina uno spostamento dell'elettrone nella direzione perpendicolare sia a E che a B , con velocità $v_E = E / B$, questo moto indicato come **corrente $E \times B$** ¹⁴ è schematizzato in Fig. 2.3b).

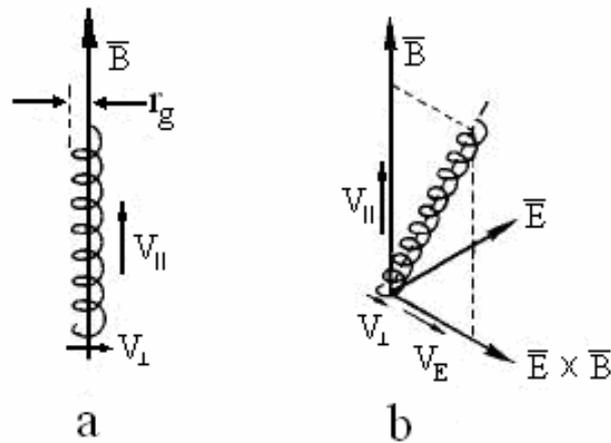


Fig. 2.3.a) moto di un elettrone in un campo magnetico uniforme b) moto di un elettrone in presenza di una componente del campo elettrico normale al campo magnetico¹⁴.

Analizziamo ora il moto di un elettrone, inizialmente fermo, in un sistema dove campo elettrico e magnetico sono uniformi e perpendicolari. In Fig. 2.4 è riportato schematicamente il moto della particella, si tratta di un cicloide generata da un cerchio di raggio $r_g(v_E)$ che si muove con velocità v_E , lungo la direzione $E \times B$. Lo schema può essere interpretato come la Fig. 2.3a) vista lungo la direzione del campo magnetico dove l'elettrone ha $v_{||}$ nulla e v_{\perp} determinata da un campo elettrico normale a B .

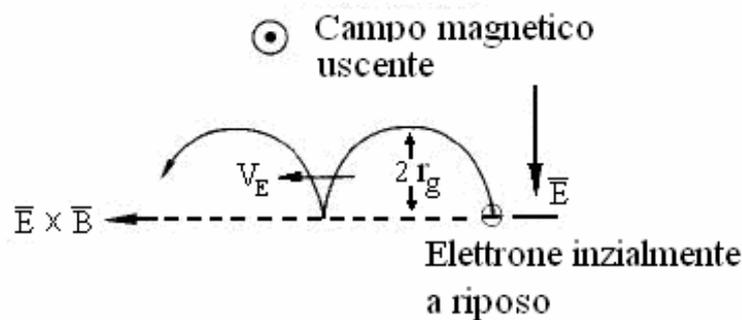


Fig. 2.4. Moto di un elettrone inizialmente fermo in presenza di campo elettrico e magnetico ortogonali ed uniformi¹⁴.

Considerando in fine il campo magnetico curvo come quello presente sulla superficie catodica dei magnetron planari, la presenza di un gradiente perpendicolare ∇B_{\perp} ed un gradiente parallelo ∇B_{\parallel} , imprime agli elettroni una velocità lungo la direzione $\nabla B_{\perp} \times \mathbf{B}$ proporzionale al quadrato di v_{\perp} . Questa traslazione sommata allo spostamento $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ lungo la stessa direzione dà luogo alla velocità di drift \mathbf{v}_D . Riassumendo in Fig. 2.5 è riportato il moto finale di un elettrone confinato dal campo magnetico in un magnetron sputtering, è messo in evidenza in fenomeno della riflessione magnetica (effetto collo di bottiglia), dovuto alla conservazione del momento magnetico elettronico, in corrispondenza dell'addensarsi delle linee di campo magnetico¹⁵.

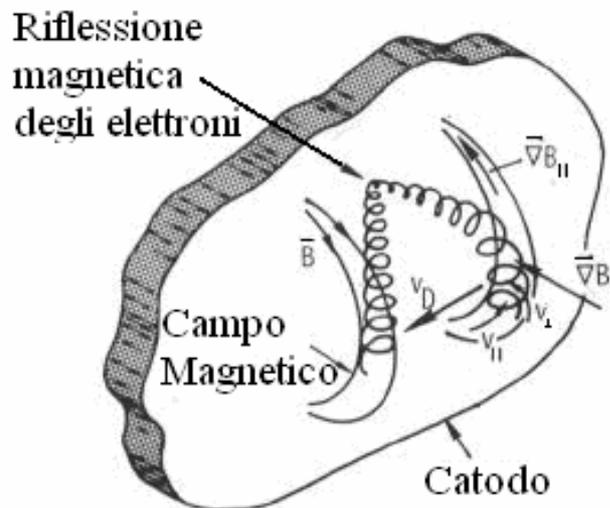


Fig. 2.5. Spostamento degli elettroni sulla superficie catodica di un magnetron planare¹⁴.

La corrente di *drift* che si crea nei magnetron scorre parallelamente alla superficie del catodo, vicino al *cathode sheath* e segue il tracciato di erosione¹².

All'aumentare della corrente di scarica si assiste ad una riduzione della densità di atomi neutri presenti nella trappola magnetica creata dal magnetron. Questo significa che il tempo di permanenza degli elettroni in questa regione aumenta ed è una funzione crescente della corrente di scarica, sono infatti principalmente le collisioni elettrone-atomo che fanno diffondere gli elettroni fuori dal volume della trappola¹⁶.

2.2 Hollow Cathode Magnetron (HCM)

La necessità di modificare il plasma generato da un magnetron al fine di aumentare la qualità e la velocità dei film depositati per magnetron-sputtering ha portato i ricercatori a studiare differenti sistemi a triodo in cui un filamento emettitore di elettroni viene accoppiato ad una sorgente magnetron sputtering^{17,18}. Un sistema a triodo più versatile rispetto a quelli che utilizzano un filamento incandescente come sorgente di elettroni è quello formato dall'accoppiamento magnetron-hollow cathode. In questa configurazione il catodo del magnetron è l'elettrodo a potenziale più basso, il substrato e la camera messi a massa fanno da anodo mentre l'hollow cathode ha potenziale leggermente negativo e ha la funzione di fornire elettroni per aumentare la densità del plasma¹⁹.

In Fig. 2.6 è riportato lo schema di un hollow cathode magnetron planare. L'uscita dell'hollow cathode è posizionata in modo da essere inserita all'interno delle linee di campo magnetico più vicine alla superficie catodica, quelle che confinano gli elettroni trattenendoli vicino al target. Gli elettroni emessi dall'hollow cathode vengono distribuiti nel cammino di confinamento magnetico attraverso un effetto $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ simile a quello che genera la corrente di drift nei magnetron semplici¹⁹. Essi hanno abbastanza energia da ionizzare gli atomi del gas presente in camera. L'aumento di ionizzazione porta ad un plasma più denso di quello che genererebbe un magnetron se funzionasse da solo.

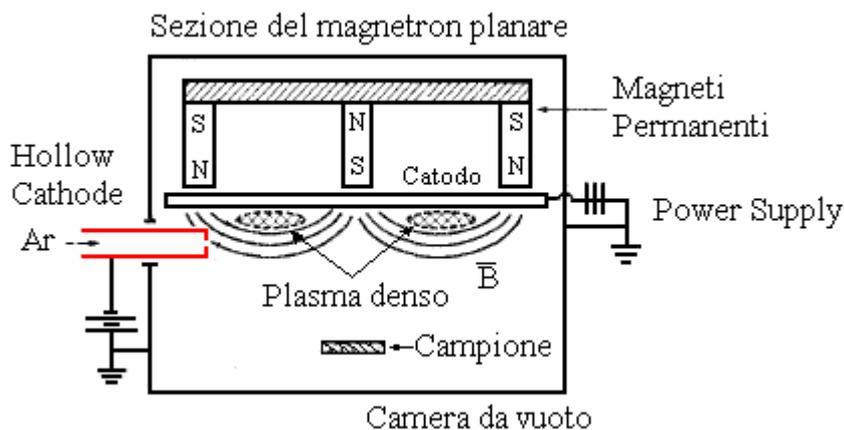


Fig. 2.6. Magnetron planare con sorgente hollow cathode che inserisce elettroni sulla parte sinistra del plasma¹⁹.

Questo plasma è anche caratterizzato da un'impedenza minore e di conseguenza a parità di tensione fornisce correnti maggiori o a parità di correnti ha una tensione minore.

La corrente elettrica di emissione dell'hollow cathode viene direttamente accoppiata con il plasma del magnetron, Il coefficiente di accoppiamento percentuale delle due scariche si determina graficamente dalla derivata prima della curva $I_{\text{magnetron}}(V=\text{cost})$ vs $I_{\text{hollowcathode}}$ ¹⁹ mentre visivamente si traduce in un aumento della luminosità del plasma che indica un aumento del materiale eroso per sputtering. Sperimentalmente è stato verificato che l'accoppiamento dell'hollow cathode con il magnetron è funzione del potenziale del magnetron, della pressione e soprattutto della posizione del hollow cathode all'interno del campo magnetico del magnetron¹⁹. Ci sono due regole da seguire per poter migliorare l'accoppiamento

- 1) l'hollow cathode deve intersecare le linee del campo magnetico dove queste sono parallele alla superficie del catodo;
- 2) l'hollow cathode non deve interferire con la corrente di drift che si muove sulla superficie del catodo.

In Fig.2.7 è riportato da letteratura¹⁹ l'andamento del coefficiente di accoppiamento in funzione dello spostamento verticale dell'hollow cathode tenuto a posizione radiale fissata sopra un magnetron planare: all'aumentare della distanza target-hollow cathode, l'accoppiamento decresce mentre l'avvicinamento dell'hollow cathode alla superficie del magnetron porta ad un aumento del coefficiente di accoppiamento. Sotto una certa distanza l'hollow cathode ostacola fisicamente il passaggio della corrente di drift portando ad un progressivo disaccoppiamento delle due sorgenti.

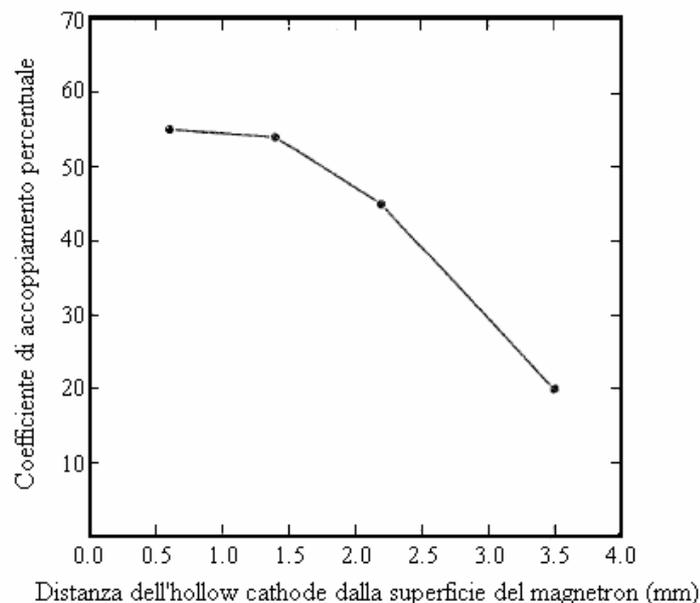


Fig. 2.7. Coefficiente di accoppiamento percentuale della corrente di emissione di un hollow cathode in un magnetron planare in funzione della distanza ad un raggio costante rispetto al centro del magnetron¹⁹.

La tensione di lavoro per le convenzionali sorgenti diodo/magnetron dipendono dalla pressione, dal materiale del target, dal tipo di gas e dall'efficacia del confinamento magnetico ma generalmente si mantengono entro un intervallo che va da 300 a 400 V. Sotto questi valori non è possibile accendere un plasma e quindi l'utilizzo di tali sorgenti determina un limite inferiore al valore di energia con cui gli ioni bombardano il target; inoltre, sebbene sia possibile, operare a potenziali appena superiori a quello di accensione del plasma limita la corrente a valori molto bassi.

Affiancando un hollow cathode ad una sorgente magnetron non è più necessaria l'alta tensione per mantenere acceso il plasma, che viene sostenuto dalla scarica dell'hollow cathode. In questo modo il target del magnetron può lavorare a potenziali anche bassi pur venendo bombardato da una significativa corrente ionica, responsabile dell'erosione.

2.2.1 Target Hollow Cathode Magnetron

L'impedenza del plasma generato da un magnetron e la sua densità possono essere modificate creando delle strutture *hollow cathode-like* direttamente sul catodo del magnetron^{20,21}. È possibile così aumentare il range di pressione entro il quale una normale sorgente magnetron riesce a sostenere il plasma senza tuttavia arrivare a raggiungere la flessibilità di utilizzo che ha una sorgente hollow cathode magnetron con hollow cathode posizionato esternamente.

In Fig. 2.8 è riportato lo schema di un magnetron planare con target sagomato in modo da creare strutture hollow cathode-like. Queste sorgenti permettono di avere una pressione differenziale sul target molto più elevata rispetto a quella vicino al substrato: 10^{-1} contro 3×10^{-4} mbar²², ciò porta due grandi vantaggi:

- 1) si raggiungono correnti di scarica elevate (come avviene se si innesca un plasma ad alte pressioni) pur conservando un grande libero cammino medio degli atomi emessi per sputtering dal target (come vale per i plasmi innescati a basse pressioni);
- 2) è possibile utilizzare due gas, uno di alimentazione per l'hollow cathode del target e uno immesso vicino al substrato per fare deposizioni con gas reattivo.

Le sorgenti target hollow cathode magnetron sono compatte ma obbligano ad introdurre la scarica dell'HC perpendicolarmente alle linee di campo magnetico del magnetron invece che parallelamente riducendo così l'efficacia del confinamento degli elettroni. Un altro svantaggio è che non permettono il controllo indipendente della tensione del magnetron e dell' l'hollow cathode.

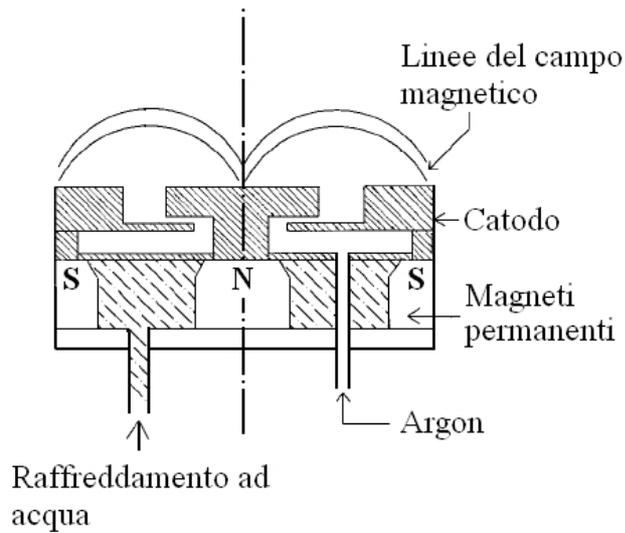


Fig. 2.8. Schema di una sorgente magnetron con strutture hollow cathode-like scavate nel catodo²².

In Fig. 2.9 sono messe a confronto le caratteristiche corrente-tensione relative ad una sorgente tipo target hollow cathode con gas immesso attraverso il target e con gas immesso direttamente in camera, per alcuni diversi valori di pressione. Si vede come, a parità di tensione, la corrente di scarica del magnetron sia maggiore quando il gas viene immesso dal target.

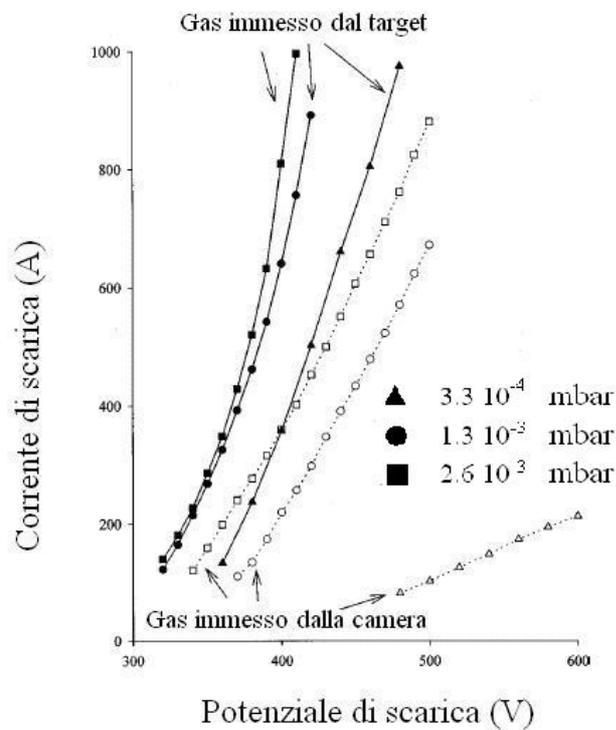


Fig. 2.9. Caratteristiche corrente-tensione per sorgente target hollow cathode²².

3 Realizzazione e caratterizzazione delle sorgenti

Nella progettazione di un hollow cathode bisogna, tenendo conto dell'utilizzo finale a cui questa particolare sorgente verrà destinata, decidere

- a) il materiale con il quale realizzare il catodo;
- b) la modalità d'innesco della scarica;
- c) la forma di un eventuale elettrodo estrattore per modificare la composizione del plasma.

L'obiettivo di questo lavoro è quello di progettare, realizzare e studiare un normale hollow cathode lineare per poi cercare una nuova geometria che possa essere abbinata alla tecnica di magnetron-sputtering per la deposizione di film sottili superconduttori in Niobio. La corrente elettronica emessa dall'hollow cathode ha lo scopo di aumentare la densità del plasma confinato dal magnetron migliorando la velocità di deposizione e la qualità dei film prodotti.

3.1 Hollow Cathode in acciaio

Il primo tipo di catodo, alimentato ad Argon come tutti quelli progettati in questo lavoro, è stato costruito utilizzando un tubo di acciaio del diametro esterno di 5 mm ed interno di 2,5 mm. L'acciaio è un materiale, di basso costo, che si presta a lavorazioni meccaniche complesse e che soprattutto è saldabile senza difficoltà, di conseguenza ottenere una scarica HCA stabile e facilmente innescabile con questa lega metallica permette di pensare a geometrie di hollow cathode nuove e complesse senza inizialmente tener conto dei problemi meccanici di realizzazione. Di contro una funzione lavoro più elevata del Ta, il metallo normalmente usato per la costruzione di queste sorgenti, rende difficile l'innesco della scarica. Per questo motivo dopo i primi deludenti tentativi d'innesco utilizzando una glow discharge è stato messo a punto un sistema di riscaldamento utilizzando una resistenza thermocoax[®] avvolta attorno al catodo. Il principio d'innesco è quello descritto al §1.3 ed illustrato in Fig. 1.6. La differenza, come si può capire dalla vista in sezione riportata in Fig. 3.1, è che nel nostro caso la resistenza

che deve portare il catodo in temperatura per favorire l'emissione termoelettronica è posta esternamente.

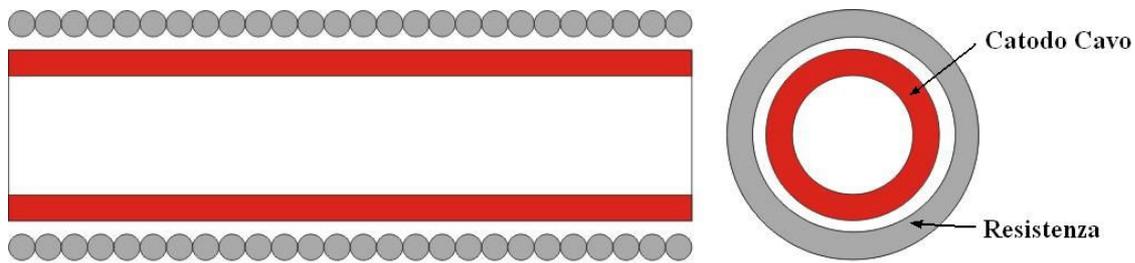


Fig. 3.1. Schema della sorgente hollow cathode a resistenza esterna.

La scarica prodotta da questo tipo di sorgente risulta altamente instabile e per questo di difficile utilizzo. Inoltre la temperatura raggiunta dal catodo nella zona d'innescò della scarica può superare quella di fusione dell'acciaio, che si dimostra quindi essere una lega metallica dalle proprietà fisiche non adatte ad essere utilizzata in un hollow cathode. In Fig. 3.2 è riportata un'immagine di questa sorgente durante una prova di collaudo: si può vedere la resistenza incandescente ed il bagliore azzurro, tipico dell'argon ionizzato, dovuto alla scarica. All'estremità del catodo è stata posta una barra di alluminio collegata a massa, allo scopo di studiare l'impronta lasciata dalla scarica sulla sua superficie per risalire qualitativamente alla composizione del plasma. Una fusione localizzata avrebbe per esempio indicato un'elevata focalizzazione del plasma. La scarsa stabilità della scarica non ne ha reso possibile l'osservazione.

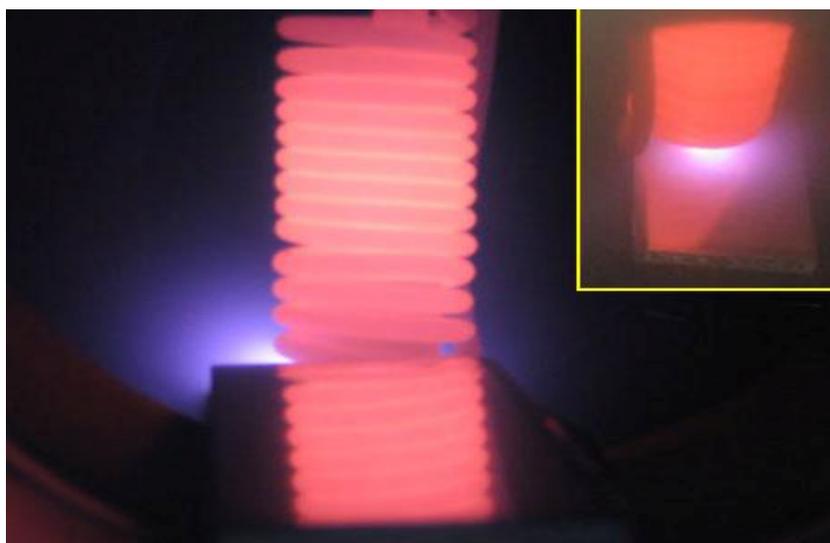


Fig. 3.2. Sorgente HCA a resistenza esterna. In alto a destra un particolare del catodo visto dall'alto.

La soluzione d'innescò a resistenza pone poi la necessità di aggiungere schermi e limita sensibilmente la possibilità di sviluppare un eventuale sorgente che non abbia la simmetria cilindrica classica.

Per questi motivi si è deciso di cercare una differente modalità d'innescò e un metallo che potesse resistere alle alte temperature a cui lavora un hollow cathode.

3.2 Hollow Cathode in niobio

Le difficoltà incontrate nell'innescare la scarica in un hollow cathode d'acciaio utilizzando il calore sprigionato da una resistenza hanno suggerito la progettazione di HC realizzati con un materiale che avesse funzione lavoro più bassa in modo che la scarica potesse essere innescata utilizzando una glow discharge. Il metallo che è stato utilizzato è il Niobio. Questa scelta è stata fatta anche nell'ottica di accoppiare l'hollow cathode ad una sorgente magnetron-sputtering per la deposizione di film superconduttivi in Nb. Lo scopo è quello di evitare che atomi diversi da questo superconduttore possano evaporare dal catodo facendo aumentare la quantità di impurezze presenti nel film e degradandone le proprietà superconduttive.

Sono stati costruiti hollow cathode dal diametro interno di 2.5 mm e 5 mm con un'estremità filettata così da poter essere avvitati al tubo in acciaio che porta l'argon. Questa soluzione permette di evitare delicate saldature Nb acciaio pur garantendo l'assenza di fughe di gas, il limite è decisamente l'introduzione di fughe virtuali. La sorgente così progettata è semplice, completamente smontabile e modificabile. In Fig. 3.3 a) è riportata un'immagine del catodo in Niobio ed è evidenziata la filettatura; in b) si può vedere la sorgente completamente assemblata: il catodo è avvitato ad un passante elettrico da vuoto CF35 montato su flangia CF150, sono visibili due tubi in allumina utilizzati per schermare l'hollow cathode evitando un'eccessiva dispersione del calore durante la fase di scarica.

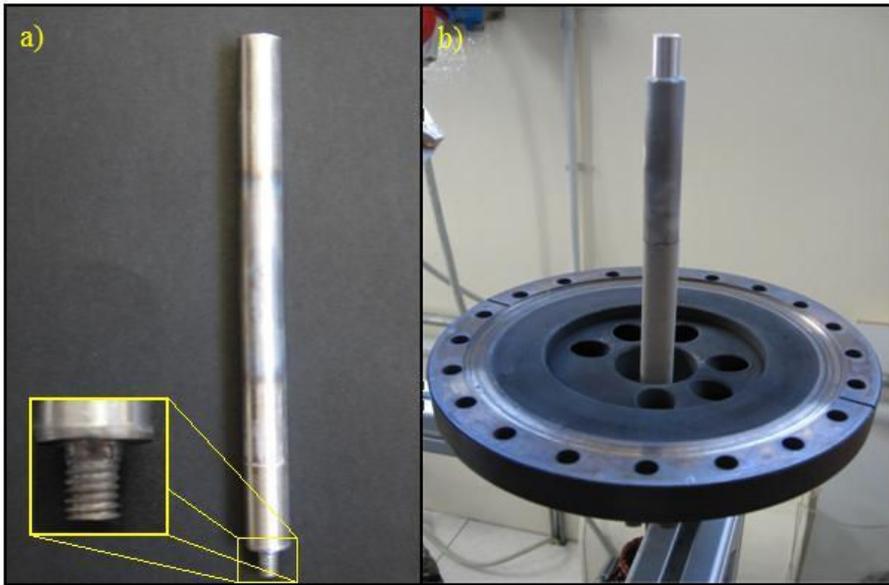


Fig. 3.3. a) Hollow Cathode in Niobio con filettatura M5 evidenziata. b) Sorgente HC assemblata.

Al fine di poter modificare le condizioni d'innescò della scarica è stato costruito un semplice elettrodo estrattore collegato a massa da applicare in uscita all'hollow cathode. Si tratta di un disco di acciaio con un foro centrale del diametro di 2.5 mm che ha la funzione di aumentare il campo elettrico in prossimità della punta, permettendo di abbassare la pressione alla quale si innesca la glow discharge e quindi la scarica dell'hollow cathode. In Fig. 3.4 a) e b) sono riportati rispettivamente lo schema elettrico e l'immagine del sistema catodo-estrattore.

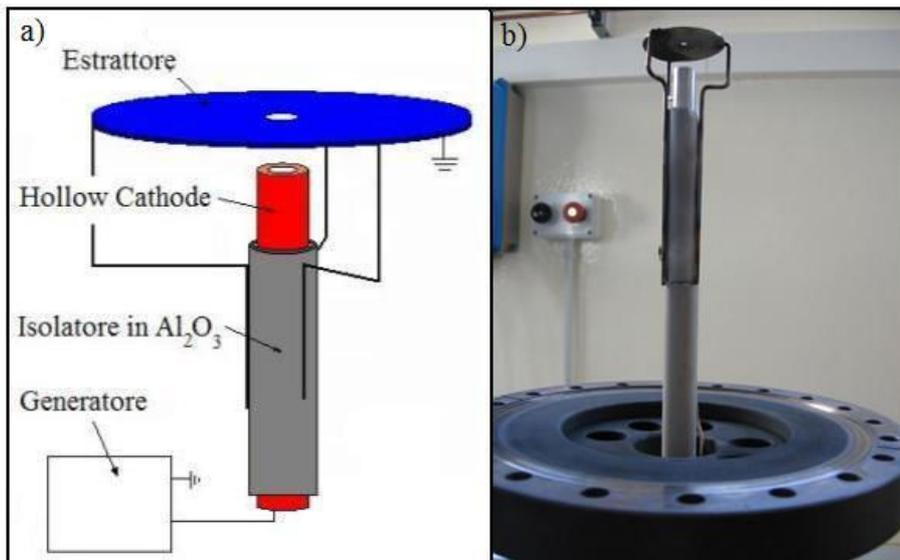


Fig. 3.4. a) Schema elettrico del sistema estrattore – Hollow Cathode. b) Estrattore applicato alla sorgente HC.

3.3 Analisi della scarica

Le scariche delle sorgenti costruite sono state studiate al fine di determinare i migliori parametri di pressione, tensione, corrente e le più appropriate dimensioni e configurazioni del catodo. Questi dati sono stati poi utilizzati per progettare un hollow cathode da affiancare ad una sorgente magnetron-sputtering per la deposizioni di film sottili.

L'innesco della scarica HC utilizzando un plasma a diodo (la glow discharge) si è rivelato un metodo altamente affidabile ed utilizzabile entro un intervallo di pressioni che va da 1.1×10^{-2} fino a 6×10^{-3} mbar. In Fig. 3.5 sono riportate le foto di una sequenza d'innesco scarica: inizialmente si accende una glow discharge (1), in (2) si vede chiaramente sulla punta del catodo l'addensarsi del plasma che entra nell'elettrodo modificando la distribuzione del campo elettrico ed innescando la scarica (3). Nelle sequenze 4) e 5) si vede come l'energia ceduta in seguito al bombardamento ionico interno faccia aumentare la temperatura del catodo portandola attorno ai 2000°C .

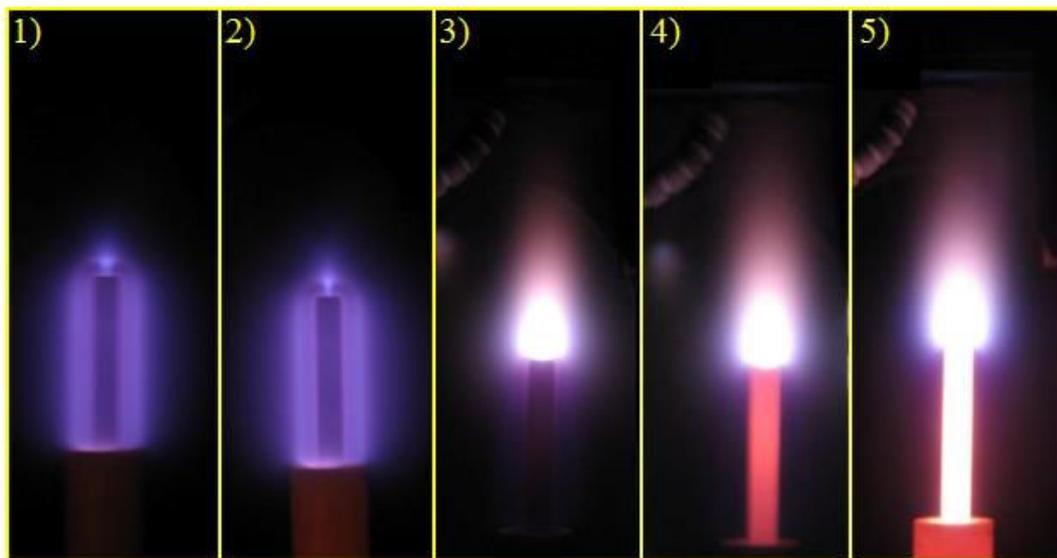


Fig. 3.5. Sequenza fotografica dell'innesco di una scarica hollow cathode mediante glow discharge, le foto sono state scattate a distanza di circa 5 secondi. Il tubo di Nb è parzialmente schermato da un tubo di allumina

3.3.1 Caratteristiche Corrente vs Tensione

Tutti i diagrammi Corrente *Vs* Tensione relativi alla scarica degli hollow cathode costruiti (catodi da 2.5 mm e da 5 mm, nella configurazione con o senza estrattore), presentano lo stesso andamento, indipendentemente dalla pressione di esercizio. Come si può vedere dal grafico riportato in Fig. 3.6 all'aumentare della corrente il potenziale

decrese prima linearmente, poi in maniera esponenziale. Gli hollow cathode da 2,5 mm si stabilizzano sui 40 V per correnti minori rispetto a quelli da 5 mm i quali raggiungono quelle tensioni per correnti più elevate, attorno ai 16 A.

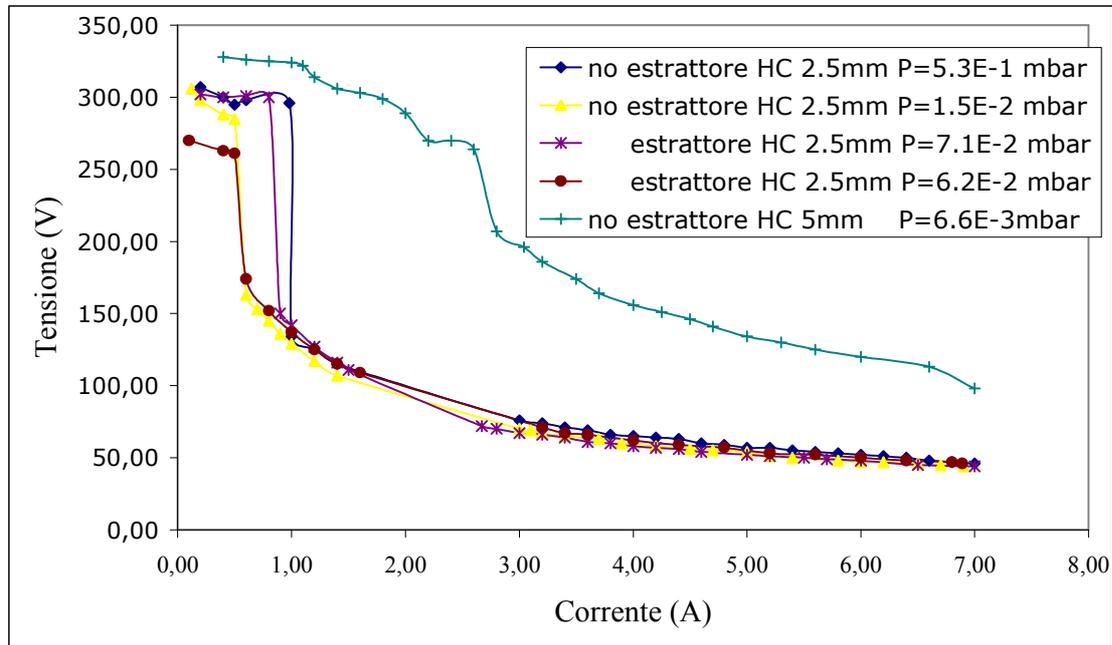


Fig. 3.6. Grafico Corrente Vs Tensione delle sorgenti hollow cathode da 2.5mm.

Si noti che in ascissa è riportata la corrente erogata dall'alimentatore non la corrente elettronica di scarica dell'hollow cathode.

Sembrano quindi esserci due regimi di emissione del plasma, a tensione decrescente linearmente ed a tensione decrescente esponenzialmente. Questo fenomeno sparisce se l'acquisizione dei dati viene fatta iniziando da alte correnti. Ciò potrebbe essere collegato alla temperatura del catodo e quindi all'emissione termoelettronica: partendo infatti da basse correnti il catodo è inizialmente freddo e la tensione cala linearmente; raggiunta una temperatura più elevata l'emissione termoelettronica diventa tale da permettere al potenziale di calare prima bruscamente poi in maniera esponenziale all'aumentare della corrente. Partendo da alte correnti il catodo è invece già caldo (è possibile osservarlo solo attraverso maschera da saldatore) e la sua temperatura si mantiene sufficientemente elevata anche a basse correnti così da garantire un'emissione termoelettronica tale da non presentare alcun regime di aumento di tensione lineare. Il grafico di Fig. 3.7, ottenuto utilizzando un hollow cathode da 5mm sembra confermare questa ipotesi. I valori finali di tensione delle due curve a confronto non coincidono probabilmente a causa di fluttuazioni nel valore della pressione verificatesi in camera durante l'acquisizione dei dati.

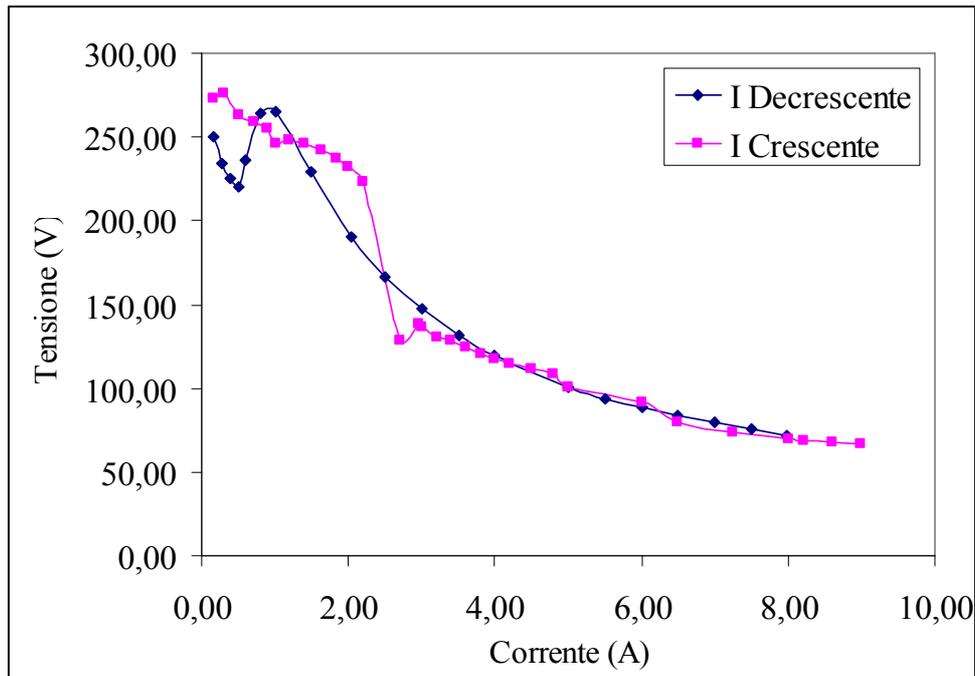


Fig. 3.7. Confronto tra curve Corrente Vs Tensione di una sorgente HC da 5mm prese a correnti crescenti e decrescenti.

3.4 Utilizzo di un elettrodo estrattore

L'utilizzo dell'elettrodo estrattore collegato a massa, come già detto, permette di abbassare la pressione d'innesco della scarica e di ottenere un fascio di plasma collimato, come si può notare dalla foto riportata in Fig. 3.8.

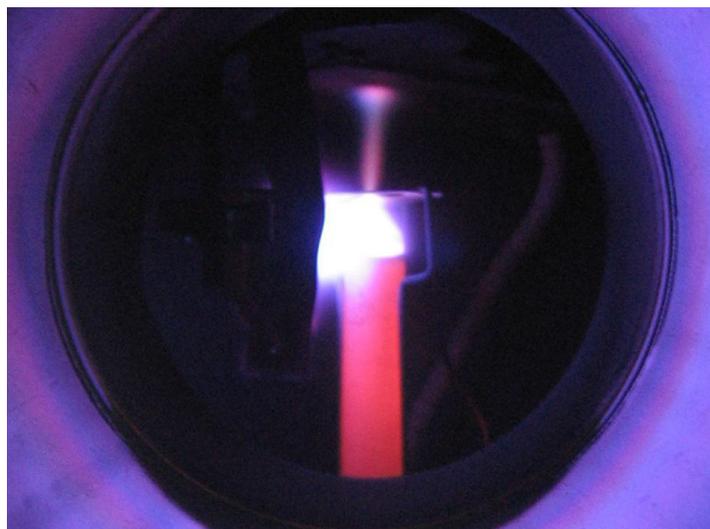


Fig. 3.8. Effetto di collimazione dell'estrattore applicato ad un HC da 2,5 mm.

L'estrattore non modifica gli andamenti delle curve corrente vs tensione delle sergenti, tuttavia si è riscontrata una sensibile diminuzione della corrente elettronica emessa dall'hollow cathode.

La presenza dell'elettrodo a massa posto in uscita al catodo attira gli elettroni abbassando la corrente di scarica. In Fig. 3.9 è riportato il confronto tra l'andamento della corrente di scarica in funzione della corrente di alimentazione per una sorgente hollow cathode da 5 mm con e senza estrattore, la corrente è stata misurata ponendo un disco di rame del diametro di cinque centimetri posto a sette centimetri di distanza dal catodo. Si può notare come la presenza dell'estrattore abbatta la corrente elettronica della scarica almeno di un fattore 6. Per questo motivo, come si vedrà nei capitoli successivi, l'utilizzo dell'elettrodo estrattore è stato abbandonato.

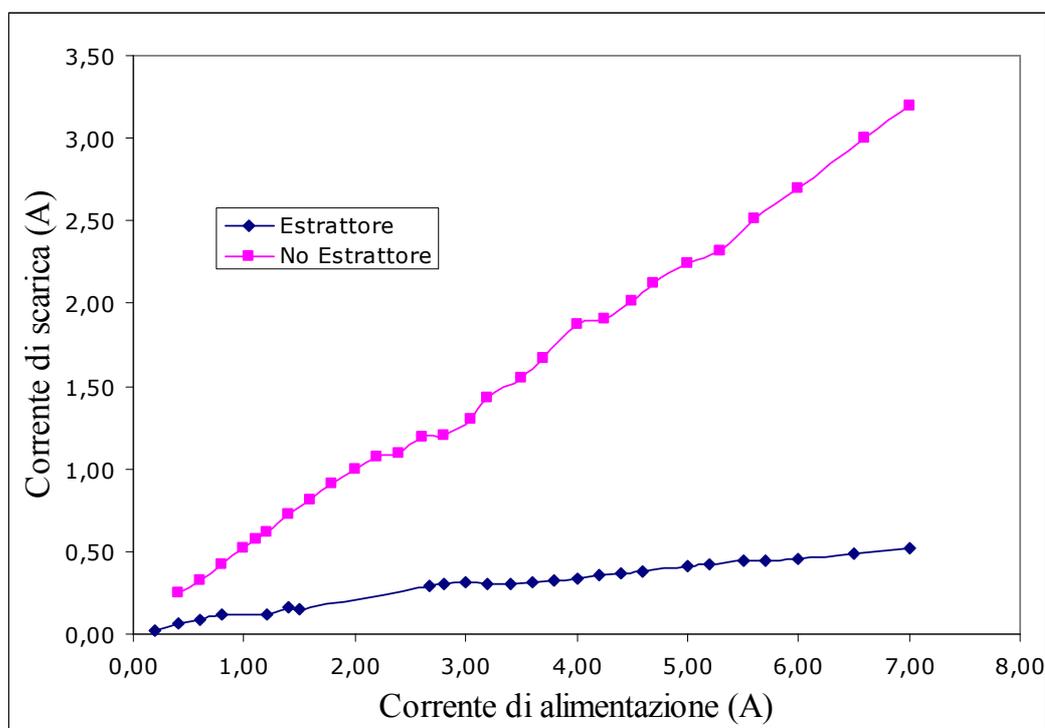


Fig. 3.9. Grafico della corrente di scarica in funzione della corrente di alimentazione per una sorgente hollow cathode da 5 mm con estrattore.

4 Hollow Cathode Enhanced Magnetron

Dalle caratterizzazioni delle differenti sorgenti costruite si è concluso che la dimensione più indicata per costruire un hollow cathode da affiancare ad una sorgente magnetron-sputtering è di 2,5 mm. Come già detto infatti, a parità di corrente i catodi cavi a sezione minore si mantengono a tensioni più basse (Fig. 3.6) e quindi subiscono in misura minore lo sputtering da parte degli ioni argon confinati dal magnetron. Un catodo di queste dimensioni sopporta un minor carico di corrente rispetto a quelli di dimensioni maggiori tuttavia il sistema di refrigerazione ad acqua del magnetron sul quale verrà installato l'hollow cathode non assicurerebbe comunque un raffreddamento adeguato per correnti di scarica troppo elevate.

L'utilizzo di un elettrodo estrattore non è stato preso in considerazione perché riduce la corrente elettronica di scarica e perché si è visto che è possibile innescare la scarica in alta pressione (anche 10^{-1} mbar) e poi portarsi a valori vicini a 5×10^{-3} mbar, pressione tipica per la deposizione via magnetron-sputtering alla quale l'innescamento risulterebbe molto problematico.

4.1 Magnetron planare due pollici

L'hollow cathode è stato montato su un magnetron planare da due pollici di diametro, in Fig. 4.1 è riportata la foto di questa sorgente. La parte superiore costituisce il magnetron vero e proprio che va inserito all'interno della camera da vuoto e fissato ad essa tramite la flangia CF 150 che si vede in basso al magnetron e che garantisce anche la tenuta da vuoto. Il campo magnetico viene generato da un magnete permanente ad anello, raffreddato da un sistema a liquido. Il target viene appoggiato su un *backing plate* di rame e bloccato a contatto con esso da un coperchio di acciaio fissato lateralmente con quattro viti; il contatto termico è assicurato da una piccola quantità di pasta d'argento interposta tra il *backing plate* ed il target.

Sotto la flangia si trova una scatola di alluminio che contiene i contatti elettrici necessari per porre il target a potenziale catodico ed i collegamenti per l'acqua di raffreddamento.

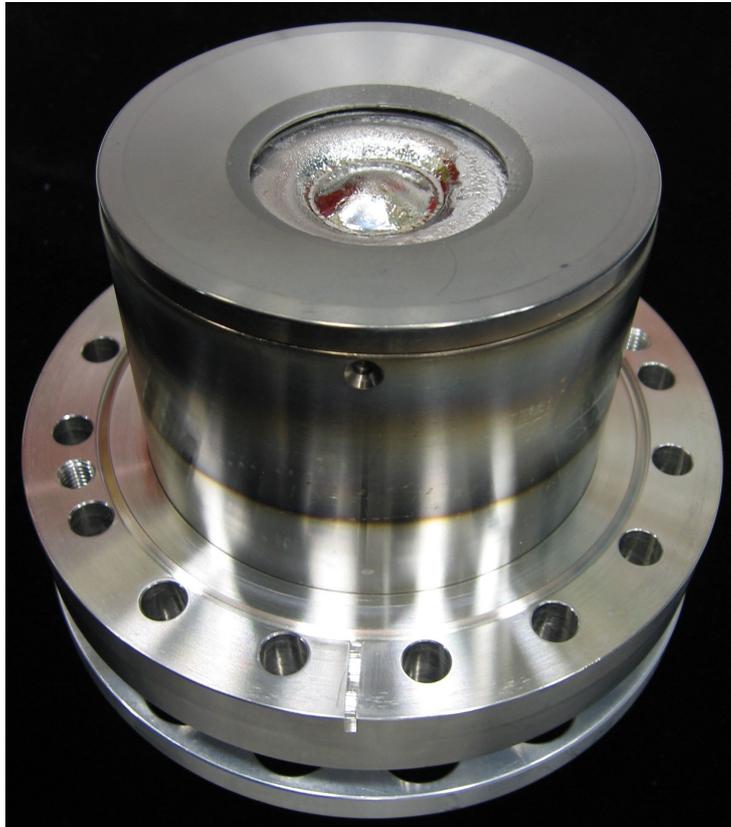


Fig. 4.1. Magnetron planare 2" su cui è stato montato il hollow cathode.

Il magnetron è stato inserito nella parte inferiore di una camera da vuoto cilindrica facente parte di un sistema da vuoto a 5 *gate*. Il gruppo di pompaggio, composto da una pompa turbomolecolare e da una rotativa, è collegato attraverso una valvola *gate* principale ad una croce alla quale utilizzando altre quattro *gate* secondarie possono essere attaccate altrettante camere. L'apertura e la chiusura delle valvole *gate* è comandata da cinque pulsanti a pannello e permette il pompaggio simultaneo di più camere. Una volta in vuoto è possibile l'utilizzo alternato delle camere di deposizione senza mai dover riportare tutto il sistema a pressione ambiente risparmiando così il tempo del pompaggio.

La pressione in camera è controllata da tre sensori posti appena dopo il sistema di pompaggio: un sensore da vuoto tipo *full range* (a doppia modalità, Pirani per basso vuoto e Bayard-Alpert per vuoti fino a 10^{-8} mbar), un sensore a ionizzazione per pressioni inferiori nell'intervallo 10^{-3} - 10^{-6} mbar ed un capacitivo che viene utilizzato da pressione atmosferica fino a 10^{-3} mbar.

In Fig. 4.2 è riportata un'immagine del sistema di deposizione visto dall'alto, la camera utilizzata è indicata in rosso mentre le valvole *gates* secondarie sono indicate in giallo.

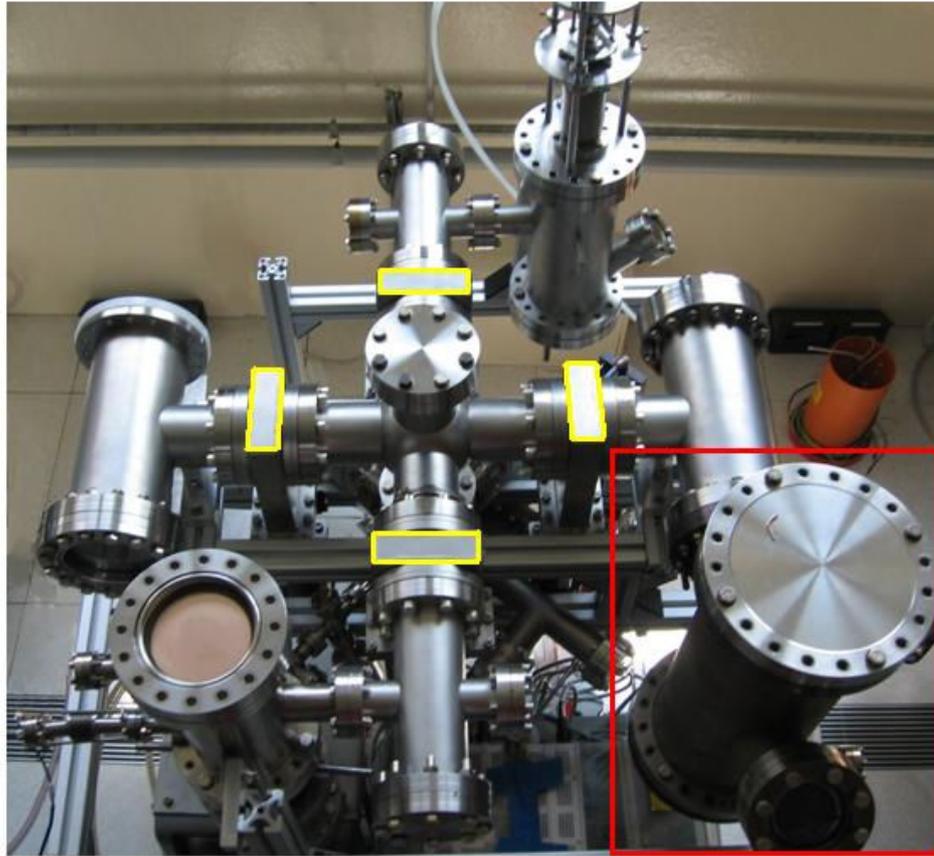


Fig. 4.2. Sistema di deposizione a 5 gate utilizzato per lo studio delle sorgenti hollow cathode.

4.2 Costruzione sorgente Hollow Cathode Magnetron (HCM)

L'hollow cathode in Nb della lunghezza di 5 cm è stato posizionato sul magnetron planare in modo che le linee di forza del campo magnetico fossero parallele al catodo. Questa configurazione permette di confinare più efficacemente gli elettroni provenienti dalla scarica, i quali appena usciti dal catodo vengono forzati a compiere un percorso a spirale attorno alle linee di campo. In Fig. 4.3 è riportata un'immagine del magnetron e dell'hollow cathode già montati nella camera di deposizione. L'hollow cathode è collegato al passante elettrico CF35, dentro al quale scorre l'argon, attraverso un cilindro in niobio che funge da camera di espansione e permette un miglior controllo del flusso di gas. L'hollow cathode si trova a 5 mm di distanza dal target e punta direttamente in corrispondenza del cammino di erosione del magnetron.

Il coperchio in acciaio del magnetron si trova a massa ed è interposto tra il target e l'hollow cathode.

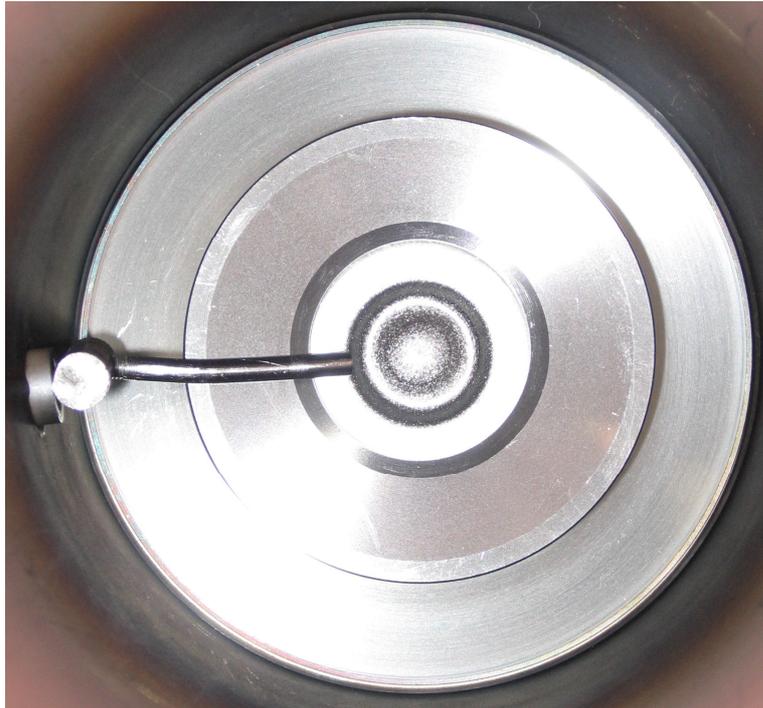


Fig. 4.3. Sorgente magnetron planare da 2'' con l'hollow cathode (sulla sinistra) montato parallelamente al target.

4.3 Analisi della scarica dell' Hollow Cathode Magnetron

La sequenza di accensione messa a punto per le deposizioni e per la caratterizzazione della sorgente HCM prevede che per prima venga innescata la scarica dell'hollow cathode, poi, dopo aver abbassato la pressione al valore desiderato, venga acceso il magnetron. In Fig. 4.4 è riportata un'immagine della sorgente HCM accesa, sulla sinistra è visibile l'hollow cathode incandescente la cui estremità immette direttamente la scarica sul tracciato di confinamento magnetico del magnetron. Il target è in niobio ed il colore azzurro del plasma è quello tipico di questo metallo.

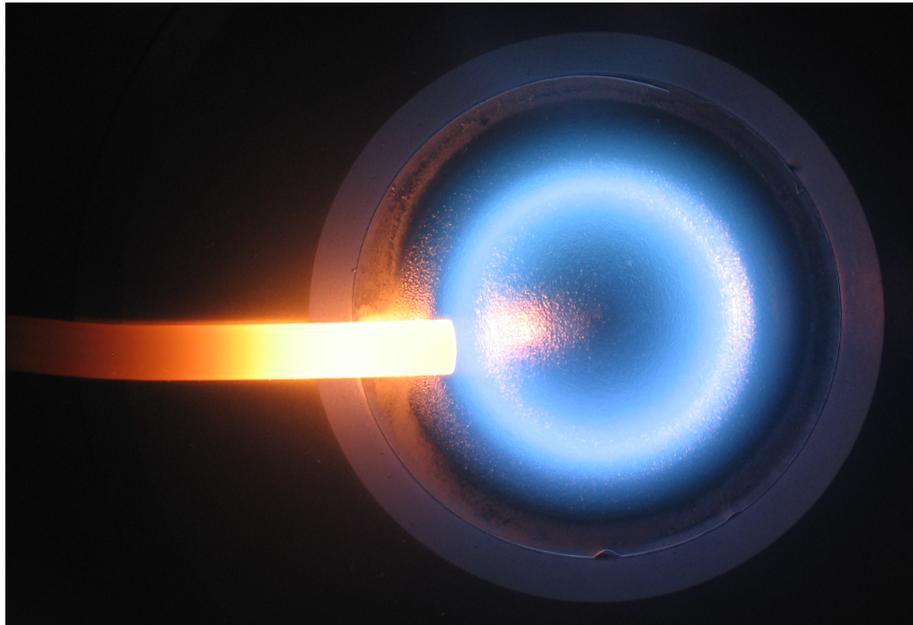


Fig. 4.4. Sorgente HCM con target in Nb.

4.3.1 Accoppiamento tra le scariche Magnetron-Hollow Cathode

L'accoppiamento tra la scarica dell'hollow cathode ed il plasma del magnetron è stato studiato alla pressione di 6×10^{-3} mbar attorno alla quale normalmente si eseguono le deposizioni per magnetron sputtering. In Fig. 4.5 è riportato il grafico da cui è stato ricavato l'accoppiamento, il coefficiente angolare della retta che interpola i punti sperimentali indica un valore appena inferiore al 70%.

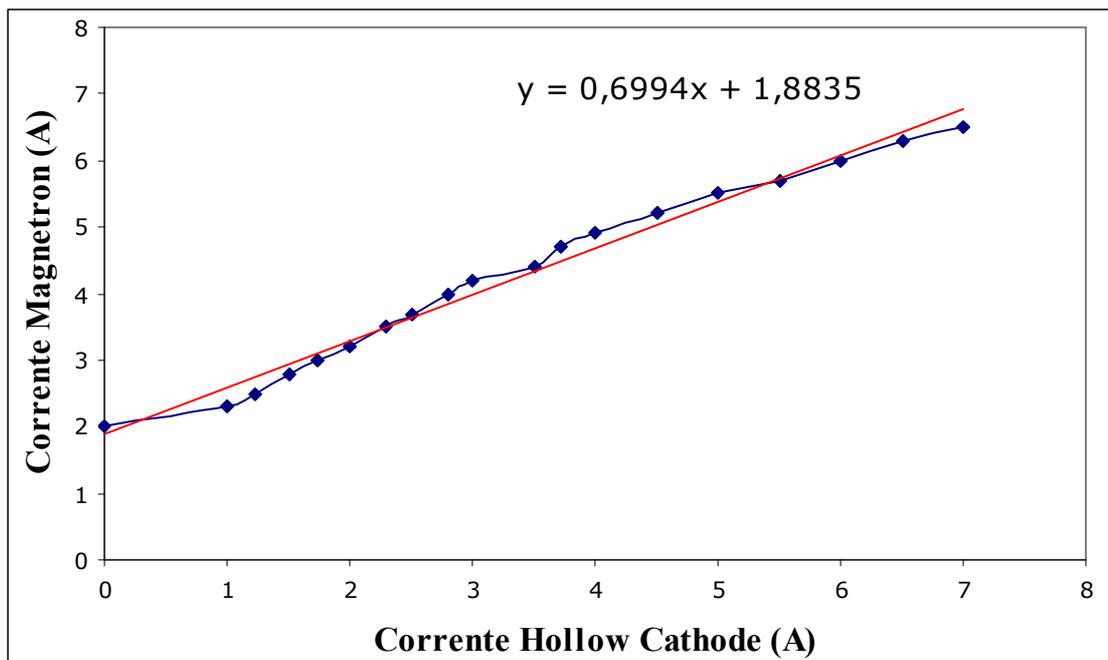


Fig. 4.5. Grafico di accoppiamento tra la scarica dell'hollow cathode ed il magnetron planare.

Questo grafico è stato ottenuto ponendo la corrente iniziale del magnetron a 2 A e poi incrementando gradatamente la corrente dell'hollow cathode. L'aumento di corrente del magnetron è stato poi tabulato e corrisponde alla cattura degli elettroni emessi dall'hollow cathode nella trappola magnetica del magnetron.

Misure effettuate a pressioni maggiori, mantenendo invariata la posizione del sul magnetron, hanno dimostrato una diminuzione del coefficiente di accoppiamento all'aumentare della pressione. Questo comportamento potrebbe essere collegato al fatto che a pressioni maggiori diminuisce il libero cammino medio degli elettroni, aumentano le collisioni ionizzanti e di conseguenza la zona di confinamento si avvicina alla superficie del target catodico. Per mantenere lo stesso valore di accoppiamento sarebbe probabilmente necessario avvicinare l'hollow cathode alla superficie magnetron.

4.3.2 Caratteristica corrente-tensione

L'effetto che la corrente elettronica emessa dall'hollow cathode ha sulle caratteristiche del plasma del magnetron, a causa dell'accoppiamento delle due scariche, può essere spiegato osservando il grafico delle curve corrente-tensione della sorgente Hollow Cathode Magnetron in Fig. 4.6.

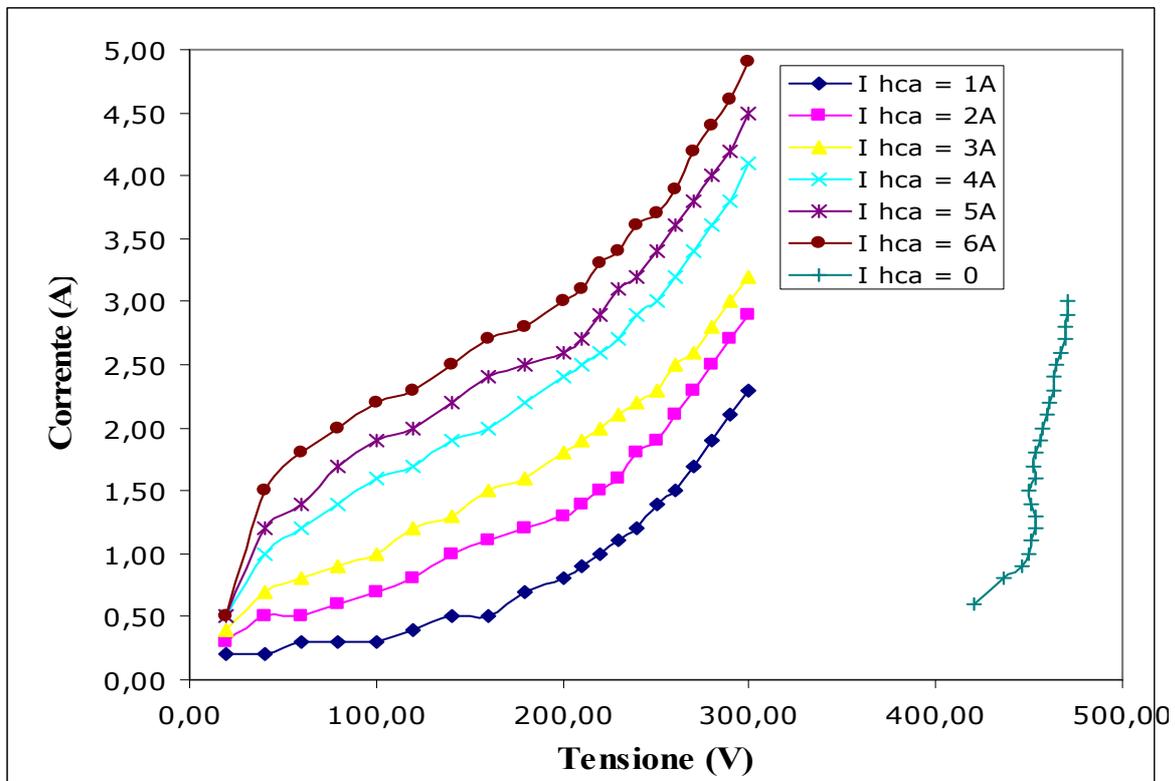


Fig. 4.6. Confronto tra le caratteristiche I-V della del HCM a differenti valori di corrente dell'hollow cathode e l'HCM utilizzato a corrente hollow cathode nulla.

I valori di corrente del magnetron sono stati acquisiti fissando la corrente dell'hollow cathode e variando la tensione

La curva più a destra è relativa alla sorgente utilizzata come semplice magnetron planare, con l'hollow cathode spento, alla pressione di 6×10^{-3} mbar. Le curve sulla sinistra sono invece state ottenute per corrente dell'hollow cathode crescenti, alla pressione di 5.5×10^{-3} mbar. Elevate correnti possono essere estratte dal magnetron a bassi potenziali se si utilizza la scarica dell'hollow cathode. Per esempio per raggiungere una corrente di 2 A il magnetron planare dovrebbe operare ad una tensione di circa 450 V, con l'aggiunta del hollow cathode la tensione può essere abbassata fino a raggiungere 80 V per 6 A di corrente dell'hollow cathode.

4.4 Deposizione di film sottili di Niobio

Le deposizioni di niobio sono state effettuate a tensione magnetron di 300 V e corrente fissata a 2 A e portata a 5A utilizzando la scarica dell'hollow cathode. Il portacampioni utilizzato è riportato in Fig. 4.7, si tratta di una barra di acciaio posta ad una distanza di 70 mm dal target in corrispondenza del suo diametro che funge da supporto al quale possono venire fissati 4 substrati di zaffiro 9×9 mm in altrettante posizioni diverse. Sono state raggiunte velocità di deposizione di 150 nm/min alla pressione di 4×10^{-3} mbar. Questo valore è circa 3 volte più

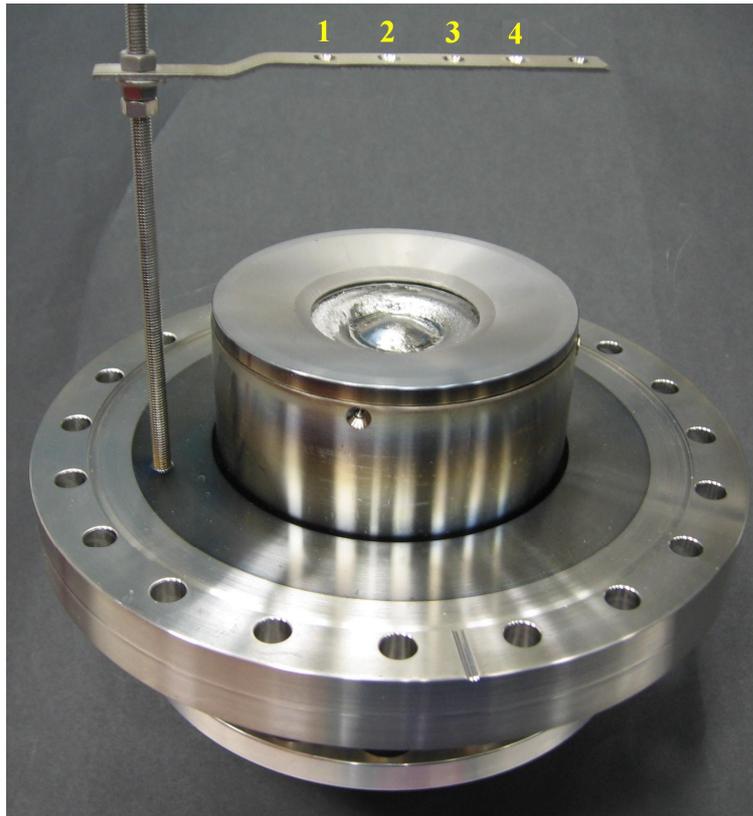


Fig. 4.7. Portacampioni utilizzato per le deposizioni di Nb con sorgente HCM. Sono indicate le posizioni dei substrati e dall'hollow cathode.

alto di quello raggiunto per deposizioni fatte nelle stesse condizioni senza utilizzare l'hollow cathode.

Due guasti ai generatori elettrici che alimentano l'hollow cathode hanno drasticamente limitato il numero di campioni prodotti ed i risultati finora ottenuti pur essendo incoraggianti non sono completi.

Si è potuto notare una particolare disuniformità nello spessore dei campioni i quali risultavano leggermente più spessi in corrispondenza della posizione 3 e 4, cioè nelle posizioni direttamente sopra l'hollow cathode. In Fig. 4.8 è riportata una foto del target di Nb utilizzato per le deposizioni.



Fig. 4.8. Target in Nb utilizzato per le deposizioni Hollow Cathode Sputtering. È visibile sulla sinistra una parte della superficie interessata da un processo di erosione maggiore.

L'erosione del target non avviene uniformemente, infatti sulla sinistra, dove si trovava l'hollow cathode, è visibile una zona della superficie particolarmente sconnessa e più erosa rispetto alla zona di destra del target.

Questo potrebbe essere dovuto 1) ad un'asimmetria del plasma confinato dal magnetron determinata dalla presenza della sorgente elettronica lineare. 2) al calore dell'hollow cathode che ha localmente fuso e fatto evaporare la superficie del target determinando un aumento del deposition rate a causa dell'evaporazione del Nb.

4.5 Hollow Cathode Anulare

Al fine di migliorare l'uniformità dell'erosione del target e di conseguenza anche lo spessore dei ricoprimenti è stato progettato un hollow cathode dalla simmetria cilindrica che potesse immettere un flusso uniforme di elettroni lungo tutta la circonferenza del cammino di confinamento del magnetron. La geometria che è stata studiata deriva dall'idea di far ruotare un hollow cathode lineare attorno al magnetron in modo da ottenere una scarica continua lungo una circonferenza. L'hollow cathode derivante da questa

idealizzazione ha forma anulare ed è composto da una base che va posta sopra al magnetron, più un coperchio che saldato alla base chiude il dispositivo anulare.

L'hollow cathode anulare è stato progettato con l'ausilio di un programma CAM, si tratta di due anelli in Niobio alti 6 mm del diametro esterno di 90mm ed interno di 40mm. In Fig. 4.9 è riportata il disegno della base che presenta delle piste progettate per dividere il flusso del gas di alimentazione in quattro canali, i quali immettono il gas contro delle barriere presenti nel coperchio che dividono ulteriormente i flussi di gas. Dopo le barriere una camera di espansione contribuisce ad unire i flussi di gas in un flusso unico, anulare, diretto verso la circonferenza centrale del hollow cathode.

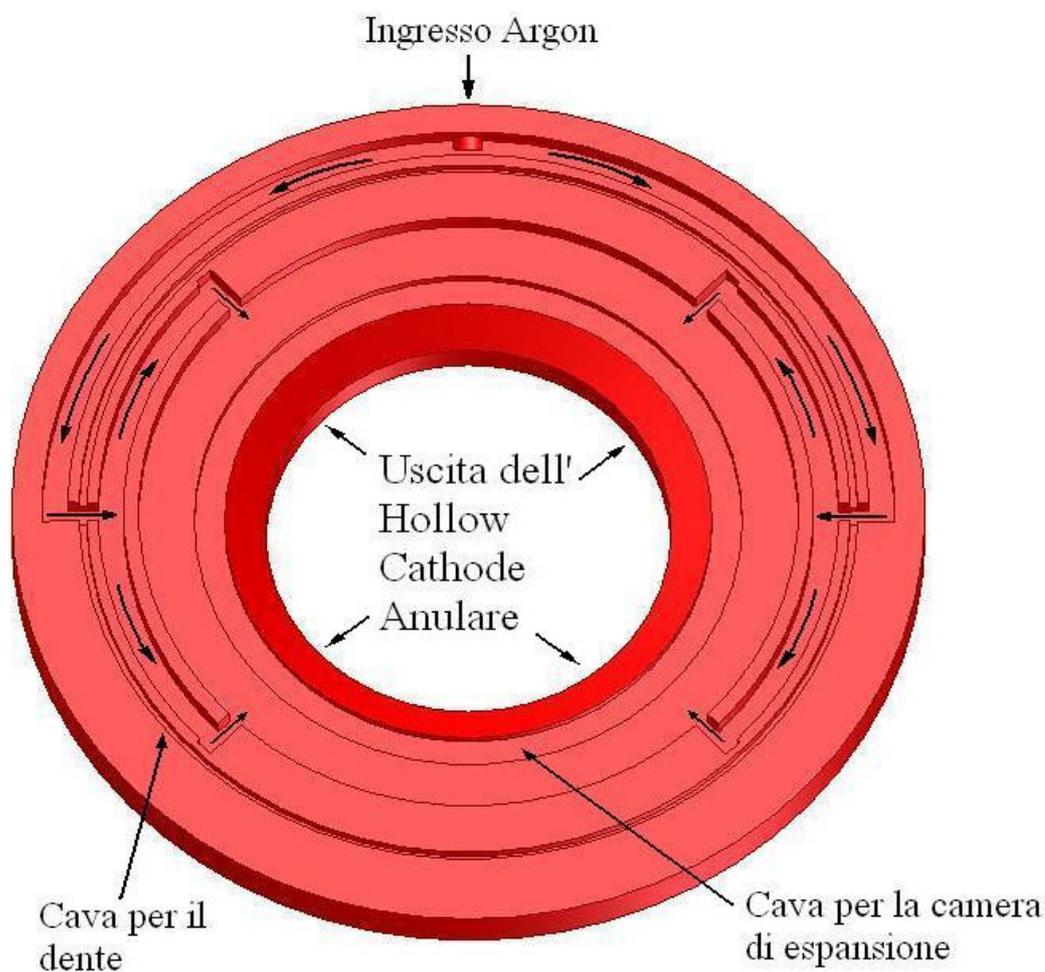


Fig. 4.9. Base dell'Hollow Cathode Anulare.

In fig.4.10 è riportato il disegno del coperchio dell'hollow cathode anulare, sono indicate le barriere ed un dente che, inserito nell'apposita cava sulla base, ha la funzione di evitare che il gas possa saltare da una pista all'altra senza seguire il percorso obbligato.

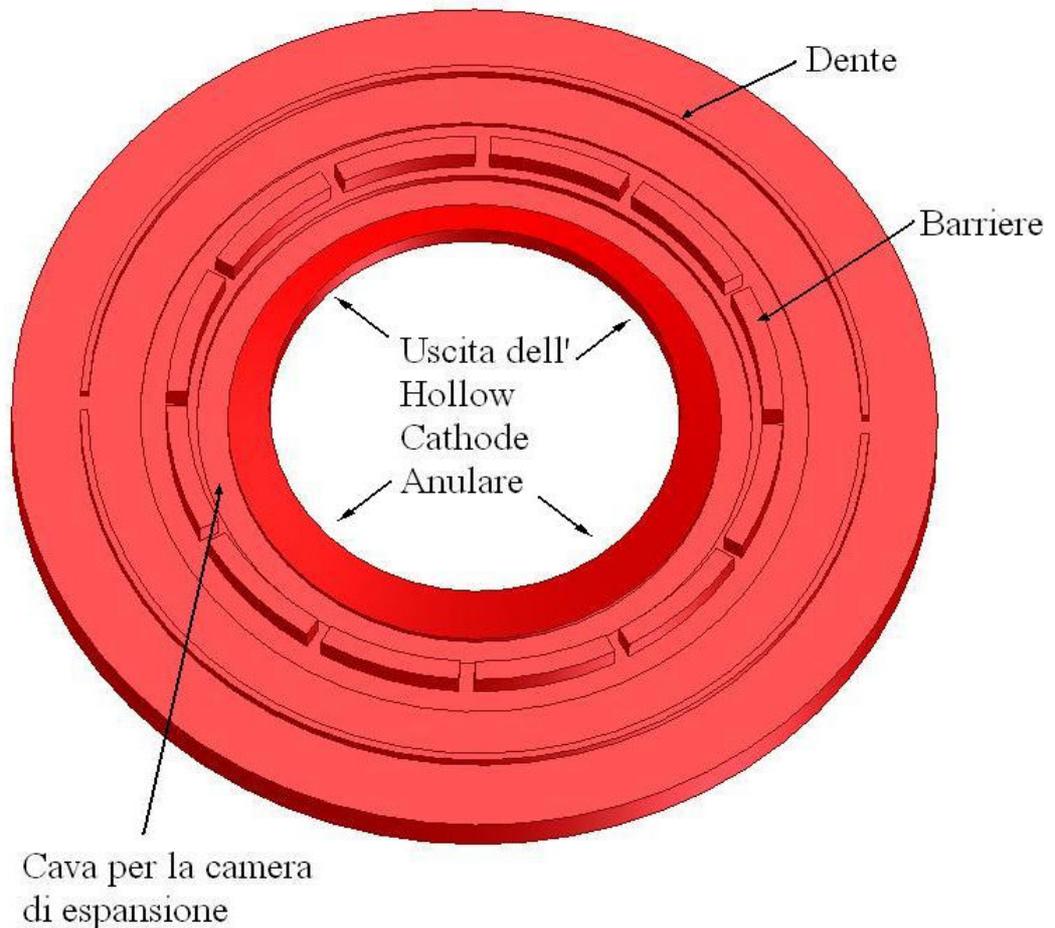


Fig. 4.10. Coperchio dell'hollow cathode anulare.

In Fig. 4.11 è riportato uno schema della sezione dell'hollow cathode anulare come dovrebbe venire posizionato sopra il target del magnetron planare da 2'' già utilizzato per la costruzione della sorgente HCM con hollow cathode lineare. È indicata la linea di saldatura che deve tenere unita la base al coperchio dell'hollow cathode per impedire la dispersione del gas.

L'hollow cathode è isolato dal magnetron e direziona la scarica verso il basso contro il target, in corrispondenza del tracciato circolare di erosione del magnetron in modo da assicurare l'uniformità dell'erosione.

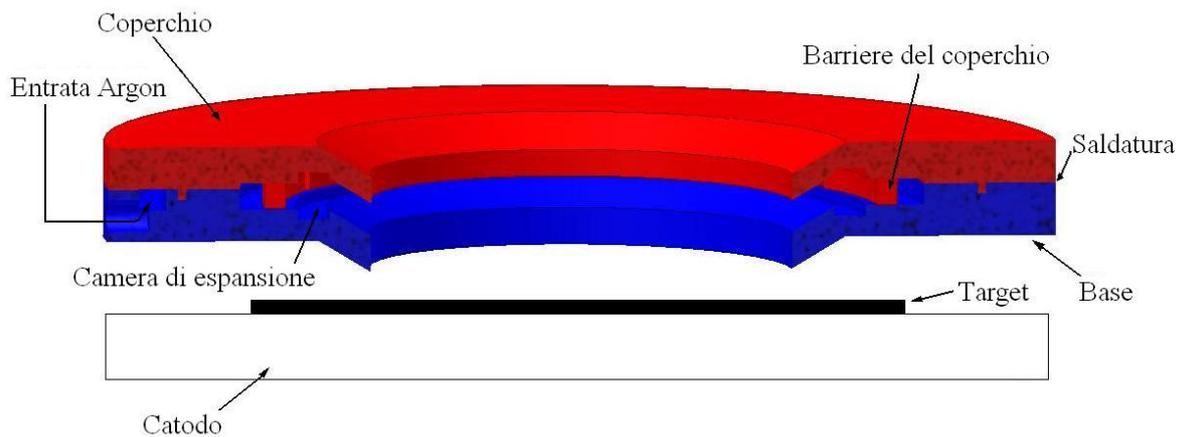


Fig. 4.11. Schema della sezione dell'hollow cathode anulare posizionata sul target di un magnetron planare.

4.5.1 Costruzione dell'Hollow Cathode Anulare

Questo dispositivo è stato progettato per essere realizzato interamente in Niobio. A causa dell'elevata precisione richiesta per la sua realizzazione è stato prima costruito un hollow cathode anulare di prova in plexiglass riportato in Fig. 4.12, il quale è anche servito a testare l'efficacia della geometria interna nel fornire un flusso uniformemente distribuito lungo tutta la circonferenza centrale del catodo anulare.

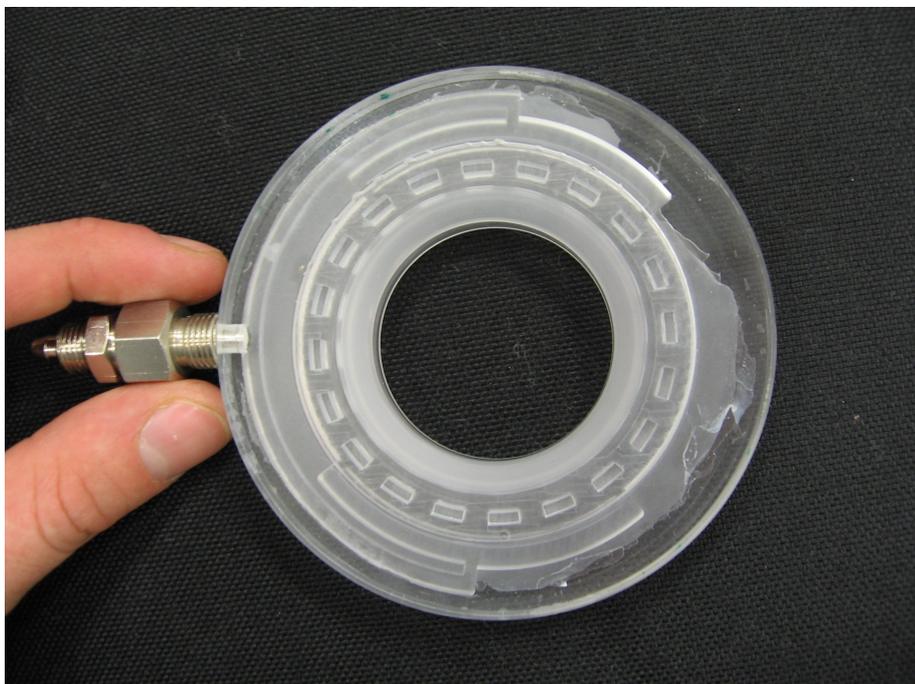


Fig. 4.12. Hollow cathode anulare in plexiglass.

Questa verifica è stata effettuata immettendo dell'acqua all'interno del catodo anulare e osservando un flusso distribuito lungo tutta la circonferenza interna.

L'evidenza che un flusso viscoso di particelle viene immesso al centro dell'anello in maniera uniforme assicura che lo stesso accada per un flusso di gas in regime molecolare.

Le lavorazioni meccaniche di tornitura e di fresatura del niobio sono state eseguite con particolari utensili da taglio ed a basse velocità a causa della particolarità di questo metallo di produrre un truciolo che si impasta sull'utensile rendendo difficile la lavorazione e portando spesso alla rottura della fresa o della lama del tornio. In Fig. 4.13 è riportata una foto della base e del coperchio dell' hollow cathode anulare in niobio, la saldatura del pezzo non è ancora stata ultimata.



Fig. 4.13. Base e coperchio dell'hollow cathode anulare in niobio, pronte per la saldatura.

4.5.2 Caratterizzazione preliminare della sorgente hollow cathode anulare

Le prime prove d'innescò della scarica sull'hollow cathode anulare hanno evidenziato un problema nella distribuzione uniforme del gas all'interno dispositivo. La scarica, come si può vedere dall'immagine di Fig. 4.14 si innesca in una zona che comprende circa 45 dei 360 gradi possibili, in posizione opposta rispetto alla direzione d'ingresso dell'argon. Da

queste prime analisi qualitative si può concludere che il design interno dell'hollow cathode riesce solo in parte a distribuire uniformemente il flusso e questo è quasi esclusivamente dovuto a disaccoppiamenti verificatisi durante l'operazione di saldatura. Le due parti del dispositivo non combaciando perfettamente non riescono a distribuire il flusso di gas in maniera uniforme.

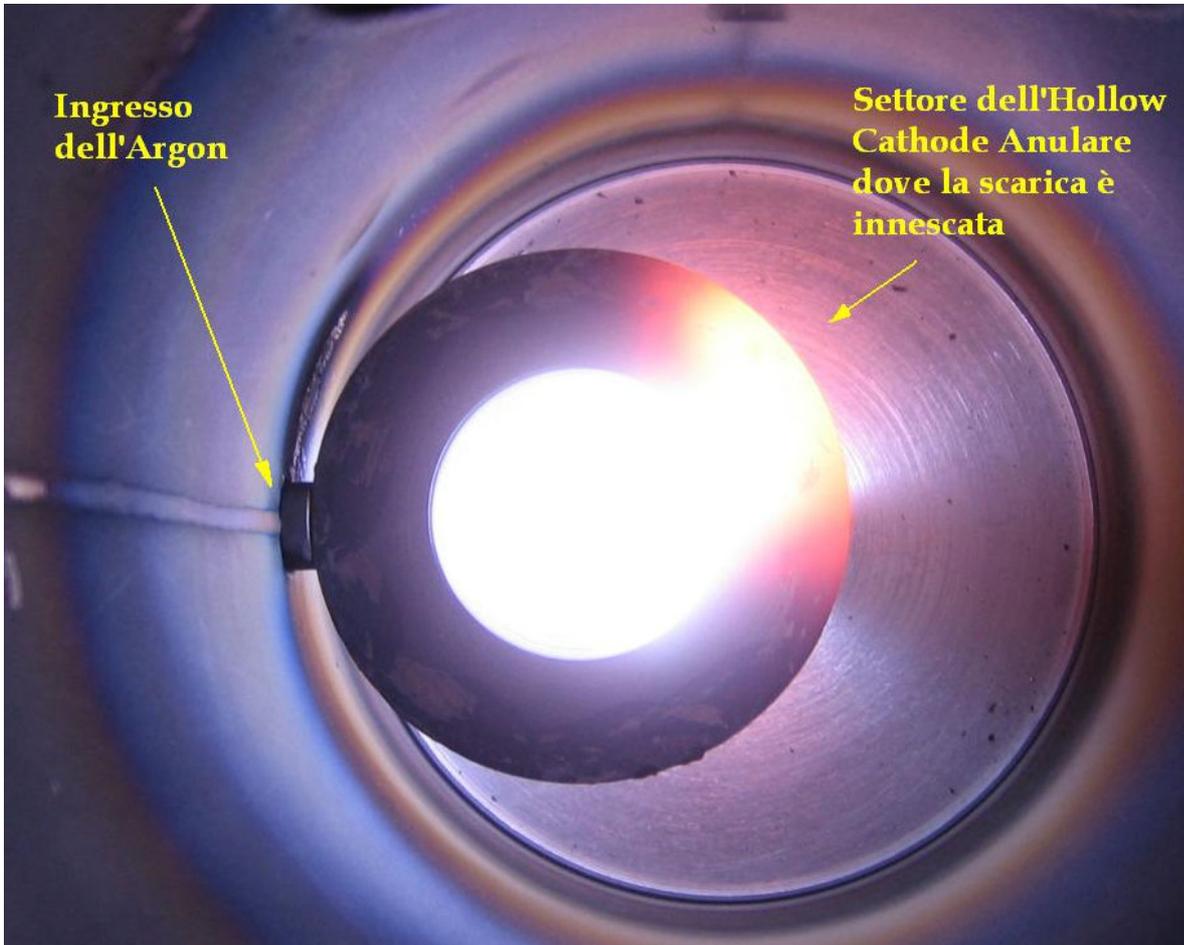


Fig. 4.14. Scarica innescata nell'hollow cathode anulare.

Prima di procedere con lo studio corrente-tensione della scarica e prima di applicare questo tipo di hollow cathode ad una sorgente magnetron è necessario trovare un differente sistema per unire le due parti dell'hollow cathode anulare in modo da risolvere il problema dell'uniformità della scarica. Una soluzione potrebbe essere quella di filettare i due anelli in niobio che compongono l'hollow cathode anulare oppure ideare un sistema ad incastro.

Conclusioni

Sono state realizzate e studiate sorgenti Hollow Cathode funzionanti in niobio, metallo mai utilizzato precedentemente per la fabbricazione di questi dispositivi. I risultati ottenuti hanno permesso la costruzione di una sorgente Hollow Cathode Magnetron utilizzando un magnetron planare 2'' ed un hollow cathode da 2,5 mm di diametro interno. Questa sorgente é stata caratterizzata e calibrata ed ha permesso la deposizione di film sottili di niobio ad una velocità di 3 volte superiore rispetto ai normali magnetron planari delle stesse dimensioni. Non è stato possibile effettuare uno studio più approfondito sulla relazione tra il potenziale del magnetron, la corrente dell'hollow cathode e la velocità di deposizione a causa di ripetuti guasti agli alimentatori.

Sono stati riscontrati problemi di disuniformità della scarica dell'HCM, dell'erosione del target ed in parte anche nello spessore dei film depositati, è stato quindi progettato e realizzato un hollow cathode anulare che potesse risolvere questo problema e che potesse eventualmente essere applicato non solo a magnetron planari ma anche cilindrici. Si stanno attualmente ultimando le caratterizzazioni dell'hollow cathode anulare.

Gli sviluppi futuri di questo lavoro riguarderanno ulteriori test del dispositivo anulare ed il suo accoppiamento con il magnetron planare e con un magnetron cilindrico. Si studieranno inoltre le proprietà superconduttive dei film di Nb depositati con la vecchia sorgente HCM lineare e la nuova sorgente anulare. Si pensa di mettere a punto un nuovo sistema di alimentazione dell'hollow cathode affiancando all'alimentatore utilizzato durante questo lavoro per innescare la scarica, un alimentatore per saldature TIG capace di fornire 300 A a 50 V. In questo modo sarà possibile estendere lo studio delle caratteristiche del plasma a regimi di corrente più elevati.

Bibliografia

-
- ¹ A. I. Hershcovitch, V. J. Konarik, K. Prelec, *J. Appl. Phys.* 67(2), January 1990.
 - ² P.J. Martin, *Handbook of Thin Film Process Technology, 1997*, Noyes ed.
 - ³ Leon Maissel, “*Application of Sputtering to the Deposition of Films*”, Handbook of thin film technology, McGraw hill, 4:4, (1970).
 - ⁴ Anila Gottschling, “*Feasibility Study of a Sputtered Radiofrequency Quadrupole*” diploma thesis (2002)
 - ⁵ M. T. Domonkos, *PhD Thesis* at the University of Michigan, 1990.
 - ⁶ K. H. Schoenbach, A. El-Habachi, W. Shi, M. Ciocca, *Plasma Sources Sci. Technol.* 6 (1997) 486-477.
 - ⁷ D. G. Williams, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 11, Jan./Feb. 1974.
 - ⁸ H. Steffen, H. Kresten, H. Wulff, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 12(5), Sep./Oct. 1994.
 - ⁹ D. Isfort, V. Buck, *Plasma Sources Sci. Technol.* 9 (2000) 25-31.
 - ¹⁰ John A. Thornton, “*Coating Deposition by Sputtering*”, Handbook of plasma processing technology, Stephen M. Rossagel, Jerome J. Cuomo and William D. Westwood eds, Noyes Publications, 196, (1990).
 - ¹¹ Gottfried K. Wehner, Gerald S. Anderson, “*The Nature Of Physical Sputtering*”, Handbook of thin film technology, McGraw hill, 3:16, (1970).
 - ¹² Thornton J. A. and Penfold A. S., *Thin film Process* (1978), New York: Academic, chII2
 - ¹³ A. S. Penfold, *Handbook of thin film process technology*, (Bristol: IOP Publishing Ltd.) 1995.
 - ¹⁴ J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 15(2), March/April 1978.
 - ¹⁵ F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics* (Plenum, New York, 1974), pp; 27-31.
 - ¹⁶ S. M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 6(1821), 1988.
 - ¹⁷ TRI-MAG Sputtering Source, manufactured by L. M. Simard, Santa Barbara, CA 93111.
 - ¹⁸ E. J. McClanaham, Batelle Northwest, presented at American Vacuum Society Symposium, San Diego, CA, 1984.

-
- ¹⁹ J. J. Cuomo, S.M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 4(3), May/June 1986.
- ²⁰ W. Bradley, M. Cecconello, *Vacuum* 49, 315 (1998).
- ²¹ W. Bradley, *Surf. Coat. Technol.*, 120-121 November 1999.
- ²² W. Bradley, D. M. Willet, Y. A. Gonzalvo, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 17(6), Nov/Dec 1999.