

UNIVERSITÀ DEGLI
STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

ISTITUTO NAZIONALE
DI FISICA NUCLEARE

LABORATORI NAZIONALI DI
LEGNARO

Con la Federazione Regionale degli Industriali Veneti

Tesi di MASTER in

“Trattamenti di superficie per l’industria”

**STUDIO DI FATTIBILITÀ DELLA DEPOSIZIONE VIA
MAGNETRON SPUTTERING REATTIVO DI FILMS
SOTTILI A SPESSORE NANOMETRICO DI NITRURO
DI TITANIO PER FINESTRE A RADIOFREQUENZA**

Relatori: prof. V. Palmieri
 dott. A. Variola

Candidato: dott. Andrea Frigo

N° matr.: 886702

Anno Accademico 2005/06

Contenuti

Introduzione	vii
0.1 Presentazione	vii
0.2 Struttura dell'elaborato	ix
CAPITOLO 1	1
Le finestre per radiofrequenza	1
1.1 Le finestre per radiofrequenza in allumina	1
1.2 Il nitrato di titanio e le finestre da radiofrequenza	4
CAPITOLO 2	7
Il magnetron sputtering reattivo	7
2.1 Il processo di sputtering	7
2.2 Sputtering yield	11
2.3 La glow discharge	12
2.4 Magnetron sputtering	16
2.5 Lo sputtering reattivo	18
2.5.1 Modello dello sputtering reattivo	20
2.6 L'importanza tecnologico-industriale dei films sottili di nitrato di titanio	26
CAPITOLO 3	29
La deposizione dei campioni	29
3.1 Camera da vuoto	29
3.1.1 La sorgente magnetron da 10''	31
3.2 Le deposizioni preliminari	32
3.2.1 Deposizione di TiN stechiometrico	33
3.2.2 Studio dell'effetto della posizione radiale	34
3.2.3 Studio della deposizioni su superfici verticali	36
3.3 La deposizione dei campioni	38
CAPITOLO 4	39
L'analisi dei campioni preliminari	39
4.1 Analisi microstrutturale: diffrazione a raggi X	39
4.1.1 Scansione goniometrica	39
4.1.2 L'apparato sperimentale	40
4.1.3 I risultati ottenuti	41

4.2	Misura degli spessori e calcolo delle velocità di deposizione	51
4.2.1	L'apparato strumentale	51
4.2.2	I risultati ottenuti	53
CAPITOLO 5		57
	L'analisi dei film di TiN_x su Al_2O_3	57
5.1	Diffrazione a raggi X	57
5.2	Analisi qualitativa: SIMS	58
5.2.1	Descrizione della tecnica	58
5.2.2	Risultati SIMS	60
5.3	Analisi elementare: ESCA	65
5.3.1	Descrizione della tecnica	65
5.3.2	Risultati ESCA	69
CONCLUSIONI		73
BIBLIOGRAFIA		75

Introduzione

0.1 Presentazione

Nel contesto della ricerca internazionale della fisica delle alte energie un sempre maggiore interesse è rivolto agli acceleratori di particelle e alle tecnologie associate. L'estrema complessità e il considerevole costo di queste macchine acceleratrici impone alla comunità internazionale di collaborare strettamente per la loro realizzazione. Non solo la fisica fondamentale è estremamente interessata a questi progetti: decine sono i campi della scienza e della tecnologia coinvolti nella sfida di un miglioramento delle cavità acceleranti, dei sistemi da vuoto e delle sorgenti di radiofrequenza. Tutte le tecnologie applicate in questo ambito, infatti, hanno un notevole impatto sulle scienze mediche, sullo studio dei materiali, sulla biologia, sulla chimica e in molte altre scienze applicate.

Questo elaborato di tesi, nato della collaborazione tra INFN-LNL e il Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire (Orsay, France), si colloca in tale scenario e si propone il miglioramento delle prestazioni dei power coupler TTF-III (TESLA Test Facility) per cavità superconduttive che verranno utilizzati negli acceleratori lineari "European X ray Free Electron Laser (XFEL) e "International Linear Collider" (ILC). La funzione principale dei coupler è di trasferire potenza dalla sorgente RF (tipicamente un klystron) alle cavità superconduttive all'interno delle quali il fascio di particelle cariche viene accelerato. Un coupler non è altro che una guida d'onda che trasporta potenza con un basso livello di riflessione e attenuazione. Esso c

ostituisce, inoltre, una barriera tra la sorgente a pressione atmosferica e la cavità acceleratrice in ultra alto vuoto e minimizza le perdite termiche tra la guida d'onda, a temperatura ambiente, e la cavità RF, che, nel caso del modello TTF, è a 2.0 K.

Il coupler TTF è essenzialmente suddiviso in tre zone:

1. la zona "fredda". È una linea a 70Ω con diametro esterno a 40 mm. Include una finestra dielettrica che mantiene la cavità in vuoto e la isola da polveri e contaminanti, che costituiscono un limite nelle performance della cavità;
2. la zona "calda". È una linea a 50Ω con diametro esterno a 62 mm. È una finestra dielettrica ceramica che consente alla linea co-assiale di essere mantenuta in vuoto spinto;

3. un adattatore guida d'onda-transizione coassiale che eguaglia l'impedenza della guida d'onda rettangolare proveniente dal klystron con quella co-assiale.

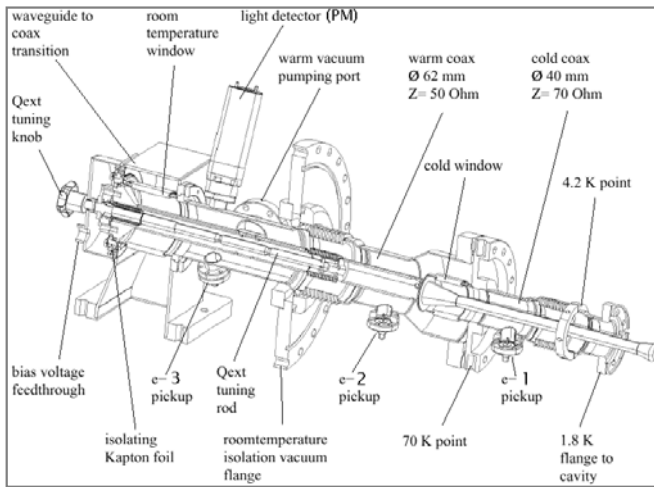


Figura 0-1: schema del "power coupler" TTF-III.

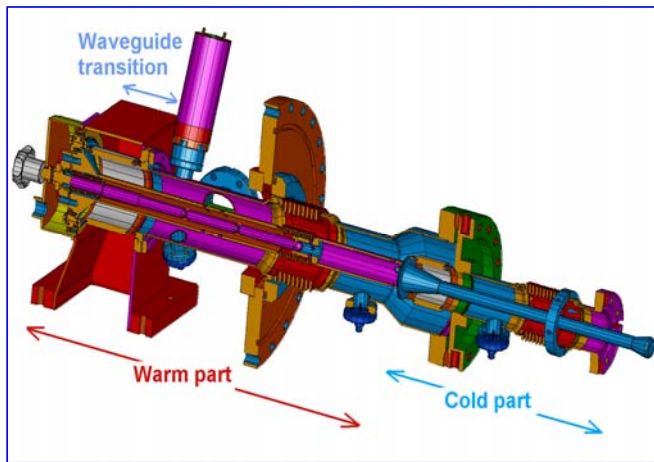


Figura 0-2: schema delle tre zone costituenti il TTF-III.

Le finestre ceramiche sono in allumina 9,6% di purezza e vengono rivestite da film di materiali come Ti, Cr2O3 e TiN, che riducono il coefficiente di emissione secondaria degli elettroni, minimizzando il fenomeno del multipactoring.

In questo lavoro di tesi è stato condotto un accurato studio per depositare un coating di nitrato di titanio stechiometrico, uniforme in altezza e in lunghezza e con uno spessore definito su prototipi di rf windows..

0.2 Struttura dell'elaborato

La scansione in capitoli di questa tesi segue essenzialmente la scansione concettuale del lavoro svolto:

- Il *Capitolo 1* analizza brevemente le proprietà della finestre da radiofrequenza in allumina dando particolare rilievo alle problematiche cui sono affette e all'importanza del film di nitruro di titanio per migliorarne le performance.
- Il *Capitolo 2* si sofferma sulla tecnica utilizzata per eseguire le deposizioni: lo sputtering reattivo. Oltre ai principi di base ne vengono analizzati gli aspetti teorici per identificare i parametri che più influiscono sull'ottenimento di un buon film di composto.
- Il *Capitolo 3* descrive il sistema da vuoto utilizzato e le varie deposizioni effettuate
- Il *Capitolo 4* presenta i risultati ottenuti per i campioni preliminari mediante analisi con profilometro e XRD
- Il *Capitolo 5* mostra i risultati ottenuti dall'analisi elementare e quantitativa ottenuta dalle analisi SIMS e ESCA

Capitolo 1

Le finestre per radiofrequenza

In questo breve capitolo vengono presentate le finestre per radiofrequenza: la struttura, la funzione, le problematiche relative a questi dispositivi, divenuti così importanti nell'ambito della ricerca scientifica per le loro applicazioni agli acceleratori di particelle.

1.1 Le finestre per radiofrequenza in allumina

Nei dispositivi a radiofrequenza le finestre hanno l'importante compito di separare il vuoto della sorgente (spesso a pressione ambiente) dall'ultravacuo necessario nelle cavità acceleratrici (10^{-10} mbar - 10^{-12} mbar). Inoltre le finestre sono necessarie nelle cavità superconduttrici per garantirne l'isolamento da ogni tipo di contaminazione che ne deteriorerebbe le proprietà. Una separazione metallica non è possibile in quanto rifletterebbe la potenza entrante. Si utilizzano quindi speciali tipi di ceramiche che garantiscono un'efficace trasmissione della radiofrequenza. Esse sono principalmente utilizzate nelle sorgenti e negli accoppiatori (coupler) che trasmettono e adattano la potenza entrante nelle cavità che accelerano le particelle.

Le finestre sono solitamente di forma planare o cilindrica e una delle ceramiche più comunemente usate è l'allumina (Al_2O_3). La loro resistenza al differenziale di pressione deve essere tale da sopportare, come precedentemente detto, le sollecitazioni meccaniche che si generano a causa della differenza tra la pressione esterna e quella interna alla camera da vuoto.

Le caratteristiche che rendono l'ossido di alluminio adatto a questa applicazione sono:

- compatibilità con l'ultra alto vuoto (basso tasso di degasaggio e possibilità di brasarlo con l'acciaio).
- buon coefficiente di trasmissione nel campo delle microonde;
- resistenza meccanica.

La trasmissione della radiofrequenza è direttamente proporzionale al grado di purezza dell'allumina. In particolare, le perdite in radiofrequenza¹ sono molto sensibili alle

impurità di MgO (Tabella 1-1): piccolissime frazioni determinano un grande aumento dell'assorbimento nel materiale. Per alte potenze questo è un fattore estremamente limitante. Infatti l'assorbimento provoca un innalzamento della temperatura che può anche portare al danneggiamento della finestra e della cavità stessa.



Figura 1-1: Esempi di finestre per radiofrequenza in allumina di fabbricazione industriale². Le finestre illustrate sono integrate in un accoppiatore di potenza di tipo TTF3 per cavità superconduttrici.

	99.5%	99.9%	99.9% (no MgO)
Thermal conductivity: cal/cm·h·°C	0.060	0.070	0.075
tan δ ($\times 10^{-4}$): (at 2853 MHz)	13.0	3.0	0.27 (at 10 GHz)

Tabella 1-1: Conduttività termica e perdita dielettrica per allumina di diversa purezza attraversata da radiazione elettromagnetica a 10 GHz¹.

Commento [v1]: Questa tavola non è chiara senza spiegazioni. Non si sa cos'è la tan delta e nell'ultima colonna ci sono 10 GHz invece che 2.....

Tuttavia una maggiore purezza dell'allumina provoca l'innalzamento della temperatura di sinterizzazione delle finestre: dai 1400 °C dell'allumina 99,5% ai 1600 °C

di quella 99,9%. La sinterizzazione è il processo attraverso il quale le polveri di ossido di alluminio, portate ad alta temperatura, si uniscono a formare un solido.

L'innalzamento della temperatura di sinterizzazione porta ad un aumento della porosità dell'allumina e quindi al rischio di inserzione di impurità. La presenza di difetti superficiali dati da un'eccessiva porosità è anche dannosa perché può provocare la fusione localizzata della finestra durante l'utilizzo¹ (Figura 1-2). Per ovviare a queste problematiche è necessario ricorrere all'utilizzo di polveri finissime di allumina oppure alla pressatura isostatica a caldo.

Le finestre da radiofrequenza sono utilizzate nei generatori di microonde klystron o magnetron (che lavorano a pressione e temperatura atmosferica) e negli accoppiatori di potenza (couplers). La catena costituita da questi elementi permette di generare potenza RF e di trasmetterla alle cavità degli acceleratori (mantenute in condizioni di ultra alto vuoto e a temperatura criogenica).

Una delle grosse difficoltà incontrate nello sviluppo di generatori ed accoppiatori per microonde consiste nella rottura delle finestre durante l'utilizzo; ciò è causa di importanti perdite economiche sia per il costo di una nuova finestra, sia per il fatto che la sostituzione causa l'inutilizzo a regime dell'acceleratore per tempi lunghi. La rottura avviene a causa principalmente di due fenomeni:

- A potenze della radiazione incidente tra 1 e 100 MW si verifica il fenomeno multipactor: il passaggio della radiazione in radiofrequenza attraverso la finestra in allumina impone un campo elettrico alla superficie che stimola l'emissione di elettroni secondari. In determinate condizioni di risonanza questa emissione diventa un fenomeno che si autosostiene e può portare essenzialmente a due dinamiche estremamente delicate per il sistema:
 - 1) il multipactor provoca una corrente, importante fonte di disidattamento di impedenza. Una forte componente riflessa può quindi generarsi e danneggiare la sorgente RF.
 - 2) riscaldamento superficiale fino a rottura del dispositivo³.



Figura 1-2: Finestra di Al_2O_3 danneggiata da un fenomeno localizzato di multipacting originato in corrispondenza di un difetto superficiale¹.

Sono due le condizioni necessarie perché si verifichi il fenomeno di multipactor:

- il coefficiente di emissione degli elettroni deve essere maggiore di uno;
 - gli elettroni emessi devono poter, in media, assorbire energia dal campo in radiofrequenza (il tempo di volo tra superficie che emette e superficie di impatto deve essere un multiplo del semiperiodo della radiazione RF).
- A potenze tra 30 e 250 MW si verificano invece delle scariche sulla superficie che portano a fusione superficiale localizzata dell'allumina⁴.

1.2 Il nitrato di titanio e le finestre da radiofrequenza

Il nitrato di titanio, grazie ad una caratteristica fondamentale e alla sua stabilità chimica, trova diffusa applicazione nella fabbricazione di finestre per radiofrequenza.

La proprietà fondamentale che viene sfruttata è il basso coefficiente di emissione di elettroni secondari: depositato in film sottili (solitamente qualche nm) sulla superficie dell'allumina, inibisce enormemente gli effetti del multipacting⁴. E' stato verificato che le un film di nitrato di titanio sulle finestre puo ovviare (o vedere drasticamente ridotto) il

problema dell'emissione secondaria di elettroni e quindi incrementare notevolmente l'affidabilità.

Grande attenzione va posta nel depositare film di spessore controllato:

- film troppo sottili non sopprimono l'emissione di elettroni secondari con la richiesta efficace
- spessori troppo elevati provocano perdite ohmiche che riscaldano eccessivamente la superficie della finestra portandola alla rottura a causa della differenza tra il coefficiente di espansione termica del ceramico e quello dell'alloggiamento in acciaio⁵.

Altri parametri che influenzano la resistività del film di TiN sono la stechiometria del film depositato e la dimensione dei grani cristallini⁶.

Il miglioramento delle prestazioni dei generatori di microonde e degli accoppiatori è condizionato dunque alle performance delle finestre da radiofrequenza: solo abbassando il livello di fallibilità dell'allumina sarà possibile utilizzare generatori sempre più potenti e per tempi sempre maggiori.

La finalità del lavoro eseguito è stata quella di produrre film di nitruro di titanio omogenei e di spessore controllato sulla superficie di dischi e di cilindri di allumina da 2 pollici di diametro.

Capitolo 2

Il magnetron sputtering reattivo

Questo capitolo descrive brevemente lo sputtering dal punto di vista dei processi fisici, analizza i vantaggi di questa tecnica di deposizione di film sottili e pone l'accento su un parametro di particolare importanza nella sua caratterizzazione, lo sputtering yield. Nella parte finale del capitolo viene descritto lo sputtering reattivo (il metodo di deposizione utilizzato in questo lavoro di tesi) e un suo modello di funzionamento.

2.1 Il processo di sputtering

Quando un solido (o un liquido) viene bombardato da atomi, ioni o molecole, possono avvenire diversi fenomeni; quale sia possibile o predomini dipende in larga parte dall'energia cinetica delle particelle incidenti.

Ad energie cinetiche molto basse (inferiori a 5 eV) l'interazione con la particella incidente è essenzialmente confinata al layer più esterno del target: un atomo di gas nobile con un'energia di quest'ordine di grandezza che urta la superficie di un metallo atomicamente puro, può essere riflesso od entrare in equilibrio termico con la superficie stessa e, successivamente, evaporare.

Ad energie cinetiche che superano l'energia di legame degli atomi del solido (in relazione al calore di sublimazione del target) gli atomi del reticolo si delocalizzano aumentando la migrazione superficiale e il danneggiamento della superficie. Ad energie che superano 4H (con H pari al calore di sublimazione del materiale bersaglio), si assiste ad un forte aumento del numero degli atomi espulsi dalla superficie del solido, ovvero ad un processo di sputtering.

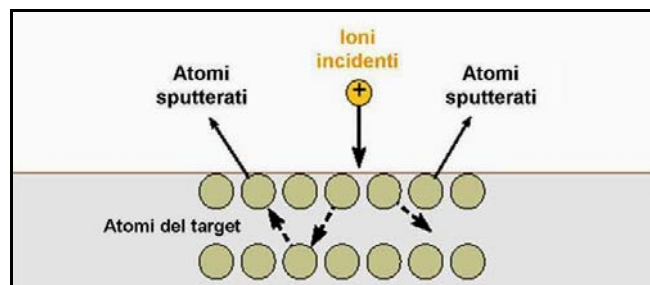


Figura 2-1: Meccanismo di sputtering⁷

Nel magnetron sputtering, per il bombardamento non vengono utilizzati atomi neutri, ma ioni, che, applicando un campo elettrico, possono essere accelerati ad una determinata energia cinetica. Uno ione sulla superficie di un metallo puro, viene neutralizzato da un elettrone emesso dal campo prima dell'impatto. L'energia di neutralizzazione viene trasferita in radiazione data dalla transizione degli elettroni reticolari e può causare l'espulsione di un elettrone γ . Si può affermare, quindi, che l'energia potenziale di uno ione viene convertita nelle transizioni dell'elettrone, mentre la sua energia cinetica principalmente nelle vibrazioni all'interno del reticolo atomico o nelle dislocazioni. Lo sputtering è sempre connesso alla migrazione superficiale degli atomi e al permanente o temporaneo danneggiamento del reticolo.

Lo sputtering è il risultato di una sequenza di collisioni binarie indipendenti tra ioni o atomi neutri e atomi di gas. Può essere visto come una sorta di biliardo tridimensionale tra gli atomi, in cui la stecca, che rappresenta lo ione bombardante, colpisce l'array atomico del target disperdendo le bocce (gli atomi del bersaglio) in tutte le direzioni, compresa quella verso il giocatore, cioè fuori dalla superficie. Per ottenere l'espulsione di un atomo situato sulla superficie normale di incidenza è necessaria più di una collisione, in quanto il vettore momento deve cambiare più di 90° . Solo sotto bombardamento obliquo si possono avere atomi o ioni sputterati come risultato di una collisione.

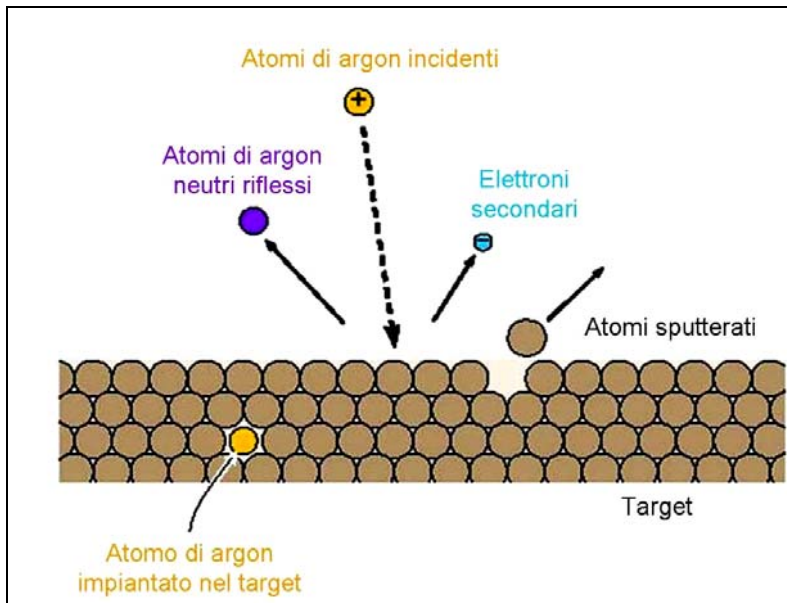


Figura 2-2: Processo di sputtering.

Per quanto concerne lo ione bombardante, se la sua massa è inferiore a quella degli atomi del target, può essere riflesso o scatterato con un singolo urto; se, invece, la sua massa è superiore, la riflessione è il risultato di diverse collisioni. Ad energie cinetiche sopra i 100 eV, gli ioni iniziano ad essere intrappolati nel reticolo. La struttura cristallina e l'orientazione sono fattori importanti nella determinazione della profondità di penetrazione. Per l'Ar⁺ nel Cu, ad esempio, la profondità di penetrazione è approssimativamente di 10 Å keV⁻¹. Man mano che lo sputtering procede, si raggiunge l'equilibrio dove vengono sputterati non solo gli atomi del target, ma anche gli ioni intrappolati.

Ad energie cinetiche superiori agli 8 keV, si rivela un aumento nel danneggiamento del volume reticolare e una penetrazione ionica più profonda. Nell'analogia con il gioco del biliardo si dovrebbero distanziare il più possibile le palle, che rappresentano gli atomi del reticolo. Come conseguenza, lo sputtering yield (atomi emessi per ione incidente) cessa di crescere in proporzione all'energia degli ioni incidenti e raggiunge un picco massimo localizzato ad energie più basse per gli ioni più leggeri (H⁺ a 2keV), più elevate per gli ioni pesanti (Xe⁺ da 50 a 100 keV). Per depositare film sottili con la tecnica dello sputtering, si lavora ad energie comprese tra il valore di soglia e circa 5 keV. Il deposito sarà dato dagli atomi espulsi dal reticolo che si depositano sulla ceramica.

Misure dello yield e delle velocità medie degli atomi sputterati (che sono molto più elevati di quelle degli atomi evaporati) mostrano che lo sputtering è un processo piuttosto inefficiente. Di solito più del 95% dell'energia degli ioni si traduce in un riscaldamento del target. Raramente i prodotti di sputtering differiscono per più di un fattore 10. Per esempio, il rate di sputtering del tungsteno in argon è solo di un fattore 2 più basso rispetto a quello dell'alluminio, mentre i rate di evaporazione a 2000 °C per questi due metalli differisce di nove ordini di grandezza.

Da cosa dunque è originato l'interesse crescente nello sputtering da parte di molteplici ambiti?

I vantaggi della deposizione per sputtering dei film sono:

1. I prodotti di sputtering o i corrispettivi rate di deposizione non sono molto differenti per metalli, leghe o isolanti. La compatibilità o applicabilità ai vari materiali rende possibile la deposizione a multilayer.

2. È possibile depositare per sputtering film di materiali difficili, come acciaio inossidabile o Pyrex, senza innescare cambiamenti nella composizione, mantenendo la

temperatura del target sufficientemente bassa, prevenendo il bombardamento ionico del substrato e facendo sì che i coefficienti di “sticking” delle varie specie al substrato e la distribuzione angolare siano uguali.

3. Il controllo dello spessore dei film è relativamente semplice: si determina il rate di deposizione di un film facilmente misurabile e, da questo, mantenendo le medesime condizioni (pressione del gas, tensione, corrente e geometria), si deduce il tempo di deposizione necessario per ottenere lo spessore desiderato.

4. Nello sputtering si possono utilizzare target che ricoprono vaste superfici, il che garantisce una maggior uniformità del film depositato.

5. Non si hanno problemi di emissione, come ad esempio nell'evaporazione, e non si hanno restrizioni nella geometria e nel montaggio dei substrati.

Commento [v2]: Emissione di cosa?

6. Si può eseguire uno sputter-clean della superficie del substrato bombardandola con ioni prima di depositare il film.

7. La vita media della maggior parte dei target è dell'ordine di un centinaio di run, raramente è inferiore a 20 run.

8. Il plasma può essere manipolato con campi magnetici per ottenere una maggior uniformità del coating ed allontanare gli elettroni veloci dal substrato, riducendone il surriscaldamento.

9. La presenza del plasma consente di ottenere film con particolari proprietà. La polarizzazione negativa del substrato può essere utilizzata: a) prima di sputterare per rimuovere un eventuale strato d'ossido e b) durante lo sputtering per aumentare l'adesione per realizzare film metallici ad elevata purezza su substrati anch'essi metallici.

10. Lo sputtering è un processo “atomo su atomo”, il che implica che si può ottenere un film non poroso che segue l'andamento della superficie del substrato.

11. Se la scarica si innesca a pressioni inferiori ai 5 mTorr, gli atomi sputterati arrivano sul substrato con un'elevata energia cinetica, il che può migliorare la struttura o l'aderenza del film.

12. Facendo sputtering DC o RF di metalli o semiconduttori in gas reattivi come ossigeno o azoto si possono ottenere film ossidati o nitrati come SiO_2 , TiO_2 , Si_3N_4 e SnO_2 .

13. Si possono ottenere rivestimenti ad elevata resistenza all'abrasione, all'usura meccanica e alla corrosione chimica, utilizzando, ad esempio, cromo, acciaio inox o carburi e nitruri di metalli di transizione (Ti o Zr).

Grazie ai vantaggi sopra enunciati, la tecnica dello sputtering ha trovato applicazione, ad esempio, in settori quali la microelettronica, la sensoristica, l'ottica, la microchirurgia e in genere nel settore bio-medicale, dei rivelatori di radiazione e il campo decorativo.

2.2 Sputtering yield

Lo sputtering yield, definito come il numero di atomi emessi dalla superficie del target per ione incidente, è un parametro molto importante nella caratterizzazione di un processo di sputtering e dipende da vari fattori quali:

1. Energia cinetica degli ioni incidenti

La resa di sputtering cresce con l'energia degli ioni dapprima esponenzialmente, poi linearmente, quindi raggiunge un valore di saturazione attorno ai 10 eV ed infine decresce all'aumentare dell'energia ionica.

Commento [v3]: Non dovrebbe essere 10 keV?

2. Massa atomica degli atomi coinvolti

Il trasferimento d'energia fra ioni e atomi del target è dato da:

$$E = \frac{4mM}{(m + M)^2} \quad \text{Equazione 1.1}$$

Dove M è la massa degli ioni del plasma e m degli atomi del target. Il valore massimo di E si ottiene quando m e M sono all'incirca le stesse.

3. Riempimento delle shell esterne

I gas nobili non hanno la necessità di catturare elettroni liberi per completare le shell esterne, quindi non li sottraggono ai processi di ionizzazione per urto (i gas inerti hanno i prodotti di sputtering più elevati, mentre gli elementi delle colonne centrali della tavola periodica, comprese le terre rare, i più bassi).

4. Angolo d'incidenza degli ioni

Come si può intuire pensando al modello del gioco del biliardo, il prodotto di sputtering cresce ad angoli radenti, in quanto è necessario un piccolo cambiamento di direzione del momento per scalzare un atomo dalla superficie del target.

Il bombardamento di un target costituito da più componenti altera la composizione chimica della superficie, poiché ogni materiale è caratterizzato da un prodotto di sputtering. Prima viene rimosso il componente con “sputter yield “ più elevato, arricchendo la superficie con il materiale a minor prodotto di sputtering finché, nello stato d’equilibrio, la composizione del materiale sputterato è uguale a quella del target.

2.3 La glow discharge

La comprensione dei processi che hanno luogo in una scarica a bagliore che si autosostiene è necessaria per una buona interpretazione degli esperimenti di sputtering. Ci soffermiamo, quindi, sulla descrizione dei principali fenomeni coinvolti, con particolare accento sui loro legami con lo sputtering.

In generale, se si applica una certa tensione DC fra due elettrodi posti ad una determinata distanza ed immersi in un gas a bassa pressione, la corrente che fluisce sarà trascurabile finché non si supera un valore detto potenziale di scarica.

Se, comunque, il catodo è indotto ad emettere elettroni (ad esempio perché irradiato con luce ultravioletta), fra gli elettrodi fluisce una piccola corrente. Questa corrente, che si esaurisce immediatamente quando viene rimossa la sorgente di emissione di elettroni dal catodo, aumenta all’aumentare della distanza purché la tensione applicata sia superiore al potenziale di ionizzazione del gas interessato. Si assume che gli elettrodi siano sufficientemente grandi in modo tale da non perdere per diffusione, all’esterno di essi, nessuno ione od elettrone.

La corrente cresce con la spaziatura perché, ad una data pressione, gli elettroni effettuano un numero fisso di collisioni ionizzanti per unità di lunghezza cosicché, più grande è la distanza che percorrono, più elevato sarà il numero di collisioni ionizzanti. In ciascuna collisione viene generato un nuovo elettrone, per cui il numero totale di elettroni che raggiungono l’anodo è più elevato del numero originariamente prodotto dal catodo. Gli ioni, risultato di queste collisioni, vengono così accelerati verso il catodo dal campo elettrico. Se la tensione totale applicata è sufficientemente elevata, alcuni di questi ioni espellono per urto elettroni secondari dalla superficie dell’elettrodo negativo.

I due processi di ionizzazione ed emissione di elettroni secondari controllano la corrente totale che fluisce nel sistema secondo l’Equazione 1.2:

$$I = \frac{I_0 \exp(\alpha d)}{1 - \gamma[\exp(\alpha d) - 1]} \quad \text{Equazione 1.2}$$

dove I_0 è la corrente elettronica primaria generata al catodo da una sorgente esterna, α è il numero di ioni per unità di lunghezza prodotti dagli elettroni, d è la distanza tra gli elettrodi e γ è coefficiente di elettroni secondari emessi per ione incidente.

Quest'equazione, detta di Townsend, descrive il comportamento della corrente attraverso un gas a tensioni ben inferiori a quella di breakdown, qualora α e γ siano note. Se la tensione tra gli elettrodi si alza sia α che γ aumentano e il denominatore tende rapidamente a zero facendo tendere ad infinito la corrente I . L'equazione perde la sua validità quando è stato raggiunto il potenziale di scarica.

In pratica, assumendo uniforme il campo tra gli elettrodi, il breakdown ha luogo a tensioni molto più basse di quanto predetto dall'Equazione 1.2. Questo è una conseguenza del fatto che, quando la corrente ionica raggiunge valori significativi, gli ioni tendono a concentrarsi in corrispondenza del catodo generando uno spazio di carica localizzata. Si crea di fronte al catodo, quindi, un campo elettrico che cresce molto velocemente per cui sia α che γ , all'applicare della tensione, cambiano molto più rapidamente di quanto espresso dall'Equazione 1.2.

Una volta avvenuta la scarica, il numero di elettroni secondari prodotti al catodo è tale da generare un numero di ioni che bilancino quelli persi e la scarica si auto sostiene.

La distribuzione del potenziale e delle cariche di una scarica di questo tipo si traduce visivamente in un alternarsi di regioni luminose e spazi bui.

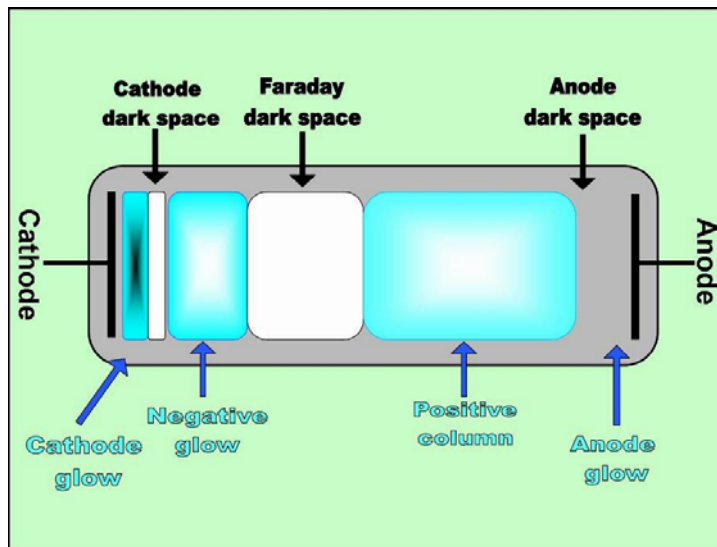


Figura 2-3: Sezione trasversale di una glow discharge.

Di interesse primario è la zona detta *cathode dark space*, in cui gli ioni positivi si accumulano dando luogo a una distribuzione di carica spaziale. La sua ampiezza è approssimativamente pari alla distanza media percorsa da un elettrone prima di effettuare una collisione ionizzante, ed è circa 5-10 volte il libero cammino medio elettronico. A causa dell'elevato campo elettrico presente in questa regione, gli elettroni la attraversano velocemente ed, una volta raggiunta la *negative glow*, iniziano a produrre un numero significativo di coppie ione-elettrone, creando una regione globalmente neutra in cui il numero di ioni ed elettroni si bilancia, questo stato della natura prende il nome di plasma. Questa zona è luminosa a causa dell'energia che, durante gli urti, viene rilasciata sotto forma di radiazione.

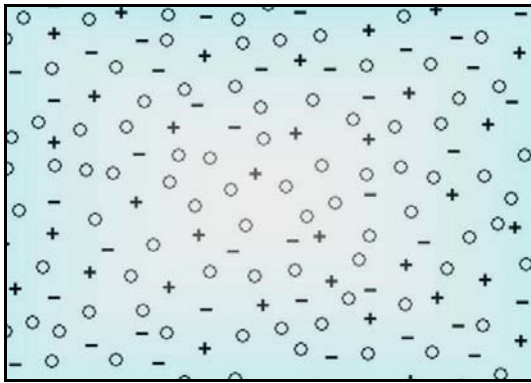


Figura 2-4: Distribuzione di carica nel plasma.

Entrando nella *negative glow* gli elettroni possiedono un'energia pari alla caduta di potenziale dell'intero **catodo** che progressivamente perdono in una serie di collisioni per ionizzazione o per eccitazione finché, nel limite esterno, non sono più in grado di generare ioni aggiuntivi. Se non vengono prodotti ulteriori ioni, gli elettroni iniziano ad accumularsi formando una regione di carica spaziale debolmente negativa, detta *Faraday dark space*.

Commento [v4]: Cosa vuol dire? Non capisco. La caduta di potenziale e' del catodo...perche' intero? Di che energia parli? Cinetica, potenziale? Se e' cinetica cio che dici non e' vero (l'energia sara uguale alla caduta di potenziale che c'e tra il catodo e la negative glow...). Potenziale neanche.

Questa regione scura è caratterizzata da una quantità costante di elettroni e da un piccolo campo elettrico. Gli elettroni, dopo aver percorso per diffusione lo *Faraday dark space*, vengono accelerati verso l'anodo con un'energia sufficiente da effettuare ulteriori collisioni ionizzanti formando una regione luminosa nota come colonna positiva.

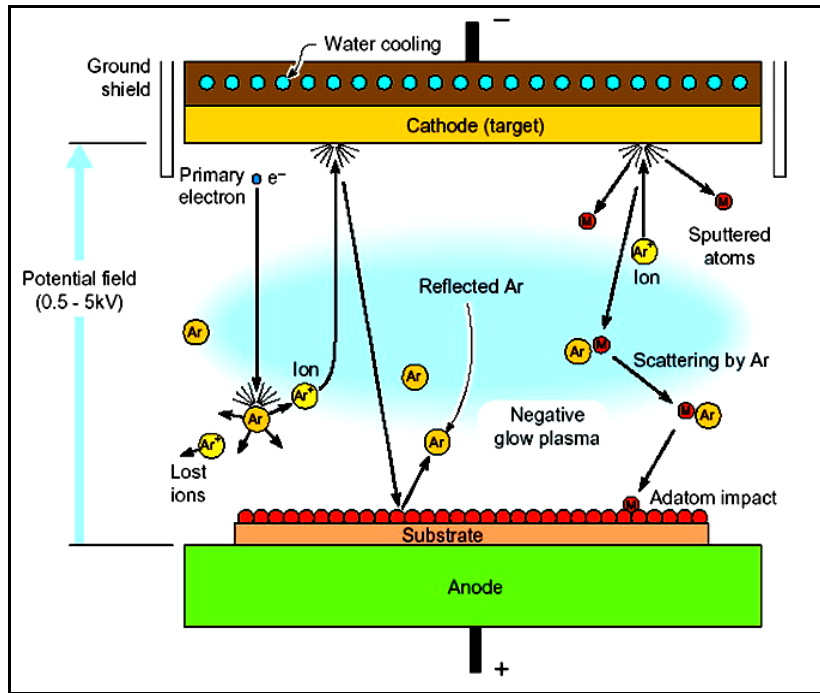


Figura 2-5: Processi che avvengono tra due elettrodi a seguito della formazione di una scarica a bagliore⁸.

Una volta accesa la scarica, gli atomi emessi dal target hanno una distribuzione angolare approssimativamente a coseno dell'angolo con la normale al target (si veda Figura 2-6) e prima di arrivare sul substrato, subiscono una serie di collisioni con le particelle del plasma.

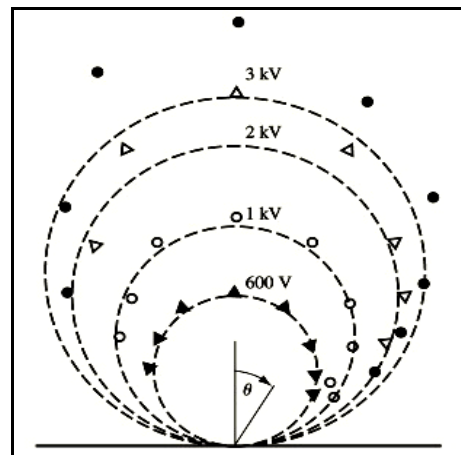


Figura 2-6: Distribuzione angolare degli atomi emessi dal target per diverse energie degli ioni incidenti⁹. Le linee tratteggiate sono le distribuzioni a coseno calcolate. I punti sperimentali rivelano che ad energie elevate l'emissione non segue un andamento a coseno dell'angolo di incidenza.

La proprietà della scarica di auto-sostenersi dipende solo dal fatto che ci sia un numero sufficiente di elettroni emessi dal catodo, per cui l'ubicazione dell'anodo normalmente non influisce sulle caratteristiche elettriche della scarica. Però se l'anodo viene spostato verso il catodo, la *positive column* si esaurisce, il *Faraday dark space* scompare, ed infine una sostanziosa frazione della scarica negativa sparisce prima che si vedano degli effetti apprezzabili sulle caratteristiche elettriche. Man mano che l'anodo si avvicina al *cathode dark space*, il numero di ioni che vengono prodotti diviene insufficiente a mantenere la scarica, e si ha la necessità di una tensione più elevata che aumenta il coefficiente di emissione secondaria superiore. Se l'anodo è posizionato esattamente sul bordo del *cathode dark space*, non si può formare nessuno ione e non si può sostenere la scarica nemmeno applicando grandi tensioni.

Nei processi di sputtering generalmente la separazione fra gli elettrodi è piccola e l'anodo è localizzato all'interno della *negative glow*. Una scarica luminosa che opera in questo modo è detta "abnormal".

2.4 Magnetron sputtering

Lo sputtering a diodo non è molto efficiente perché gli elettroni effettuano un numero limitato di collisioni ionizzanti prima di andare persi. Un metodo adottabile per aumentare la resa è quello di allungare per mezzo di un campo magnetico il tragitto percorso dall'elettrone prima che esso collida con l'anodo o con le pareti.

Un sistema magnetron sputtering consiste essenzialmente in un sistema a diodo in cui un campo magnetico esterno (opportunamente sagomato) agisce in prossimità del catodo in modo da aumentare l'efficienza di ionizzazione degli elettroni.

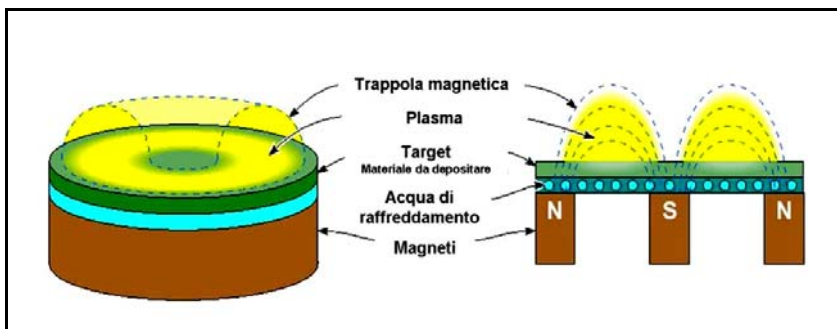


Figura 2-7 Disposizione del target e dei magneti in un sistema magnetron sputtering¹⁰.

Se il campo magnetico è applicato parallelamente alla superficie del target, gli elettroni secondari che vengono accelerati verso il substrato subiscono una deflessione ad opera della forza di Lorentz e sono forzati a spiraleggiare attorno alle linee di campo. Aumentando l'efficienza di ionizzazione è possibile depositare film a pressioni inferiori rispetto ai sistemi a diodo DC o RF ma nel contempo il target subisce un forte riscaldamento.

È possibile disegnare sistemi di magnetron sputtering virtualmente di qualsiasi geometria (purché la velocità di deriva descriva una linea chiusa), ma i più utilizzati sono magnetron planari di forma circolare oppure magnetron cilindrici. In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati magnetron planari.

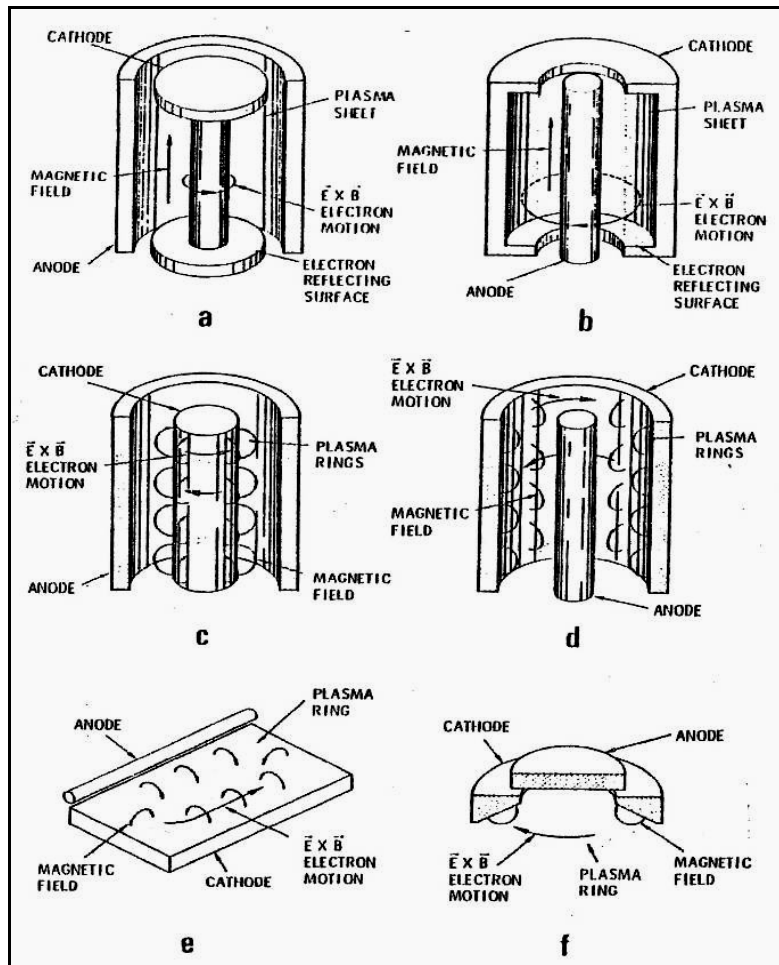


Figura 2-8: Schema delle principali sorgenti per magnetron sputtering: *a* e *c* sono post-magnetron cilindrici; *b* e *d* sono hollow-magnetron cilindrici; *e* è un magnetron planare *f* è chiamato s-gun¹¹.

2.5 Lo sputtering reattivo

In alcuni casi si introduce nel sistema da vuoto un gas reattivo, generalmente ossigeno o azoto, per ottenere un composto in forma di film del materiale sputterato e del gas. Si parla, in questo caso, di sputtering reattivo. È una tecnica largamente utilizzata nei rivestimenti dei vetri delle strutture architettoniche, nei web coating, negli oggetti da taglio, negli specchietti delle automobili, in microelettronica e in molte altre applicazioni.

Idealmente il gas reattivo reagisce chimicamente solo con il film in crescita sul substrato, dando origine al materiale desiderato. Nella realtà si osserva invece che il gas reattivo reagisce anche sulla superficie del target da erodere: questo fenomeno è chiamato “avvelenamento del target” e oltre a ridurre lo sputtering rate rende più difficilmente controllabile il processo di deposizione. Quando viene introdotto il gas reattivo si ha:

- una parte del gas reattivo viene pompato, una parte reagisce per formare il composto;
- il composto è caratterizzato da uno sputtering rate più basso di quello del metallo puro.

A seguito di questi fenomeni si origina un ciclo a feedback positivo dove l'avvelenamento del target riduce la velocità di crescita del film quindi richiede una minore quantità di gas. La pressione parziale del gas reattivo aumenta e contribuisce ad avvelenare ulteriormente il target.

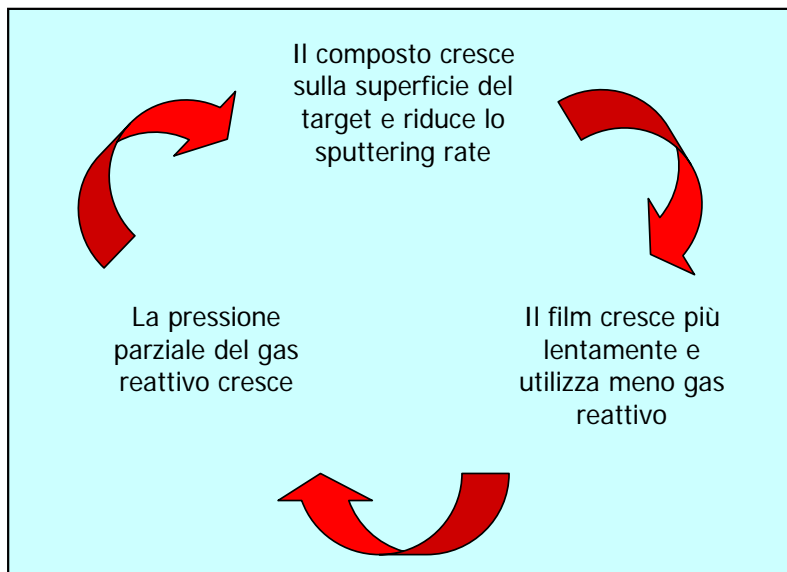


Figura 2-9: Schema del ciclo a feedback positivo che causa l'avvelenamento del target.

Questo feedback positivo comporta una discontinuità nella velocità di deposizione del film, nella stechiometria e nella pressione parziale di gas reattivo all'aumentare del flusso di gas reattivo immesso in camera (vedi Figura 2-10). Il fenomeno dell'isteresi può essere eliminato utilizzando un sistema di feedback che vari il flusso del gas in ingresso utilizzando un segnale di controllo, ad esempio il valore della tensione applicata al target o la pressione parziale del gas reattivo o le linee di emissione del plasma.

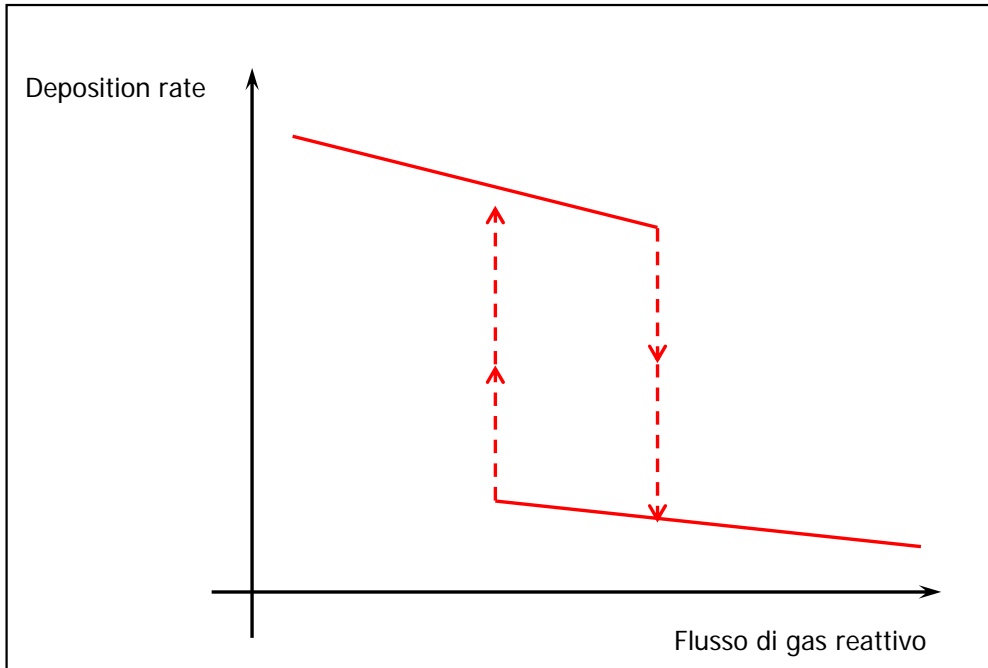


Figura 2-10: Schematizzazione della velocità di deposizione al variare del flusso di gas reattivo in ingresso

È importante sottolineare che, se si usa una miscela di gas reattivo e gas inerte, è consigliabile mescolare i gas prima di immetterli nella camera da sputtering. Se sono inseriti separatamente e le loro pressioni parziali sono dedotte dai valori di pressione lette sui controller dei vacuometri il loro rapporto sarà funzione dell'ordine con il quale sono stati immessi. Il gas reattivo più utilizzato è l'ossigeno essenzialmente per due ragioni: le utili proprietà di diversi ossidi metallici e la facilità con cui si può realizzare sputtering reattivo in ossigeno. Sommando questo gas in bassa percentuale ad una glow discharge in Argon, la scarica si innesca anche se la pressione viene aumentata in modo apprezzabile. Si ha quindi una riduzione del cathode dark space e una diminuzione dell'impedenza della scarica. Questo effetto è dovuto alla diminuzione della velocità di deriva degli elettroni

che si muovono all'interno dello spazio oscuro a causa della presenza degli atomi di ossigeno che **attaccano** gli elettroni e, temporaneamente, formano ioni negativi.

Commento [v5]: Cosa vuol dire che attaccano gli elettroni?

Il risultato complessivo è che gli elettroni formano ioni positivi con maggior efficienza. La presenza di ioni negativi nella scarica può generare attorno all'anodo un accumularsi di ioni in modo analogo allo schermo di ioni positivi attorno al catodo. Non si conosce ancora il ruolo di questa regione ad alta densità di ioni nello sputtering reattivo.

Un altro gas reattivo che viene utilizzato è l'Azoto. Di notevole interesse, in tal senso, sono i sistemi Tantalio-Azoto e Silicio-Azoto. Nell'ultimo caso, per ottenere una buona qualità del film, è necessario lavorare a basse pressioni servendosi anche di una glow discharge o facendo sputtering in RF.

È stata studiata, come gas reattivo, anche l'ammoniaca, in sostituzione dell'Azoto e si è visto che è possibile una forte diluizione con l'Ar senza che vengano alterate le proprietà stechiometriche del film. Ad esempio, atmosfere contenenti il 2% di ammoniaca in Ar danno film di nitruro di silicio. Lo svantaggio principale dei film di nitruro di silicio sputterati in ammoniaca è che la presenza (*oppure l'inglobamento*) idrogeno, che può, invece, alterare le proprietà elettriche.

2.5.1 Modello dello sputtering reattivo

Lo sputtering reattivo è dunque un processo non lineare che mostra un effetto di isteresi: eseguire deposizioni riproducibili di film sottili in condizioni prossime alla zona di discontinuità necessita la caratterizzazione di vari parametri di processo (flusso di gas reattivo, velocità di pompaggio, potenza e corrente erogata dall'alimentatore...).

Una caratteristica fondamentale dello sputtering reattivo è che all'aumentare del flusso del gas reattivo entrante, la pressione parziale di questo gas rimane praticamente inalterata e rimane a bassi livelli. Questo vale fino a che il gas reattivo immesso non è abbastanza da provocare, in una reazione a catena, il repentino avvelenamento del target.

Consideriamo ad esempio il processo di sputtering di un target di titanio: a seguito dell'accensione del plasma si avrà la deposizione di atomi elementari di titanio sul substrato e sulle pareti della camera. In quelle stesse posizioni si avrà anche un processo di gettering del gas reattivo introdotto in camera (ad esempio azoto). L'area di film depositato che gettera gas reattivo durante la crescita è normalmente maggiore sulle pareti della camera che sul substrato. Non è pensabile dunque di formulare un modello del processo senza tenere in considerazione la reazione che avviene sulla superficie della camera¹².

Descriviamo il processo di sputtering reattivo di Ti in una miscela di argon e azoto (vedi Figura 2-11):

- q_t : flusso di gas reattivo consumato alla superficie del target;
- q_c : flusso di gas reattivo consumato sulle superfici che ricevono atomi di titanio sputterati dal target;
- q_p : flusso di gas reattivo che non viene gettato da nessuna superficie e che passa attraverso la pompa.

Chiamando S la velocità di pompaggio e p_N la pressione parziale di azoto avremo:

$$q_0 = q_t + q_c + q_p \quad \text{e} \quad q_p = p_N S \quad \text{Eq. 2-1}$$

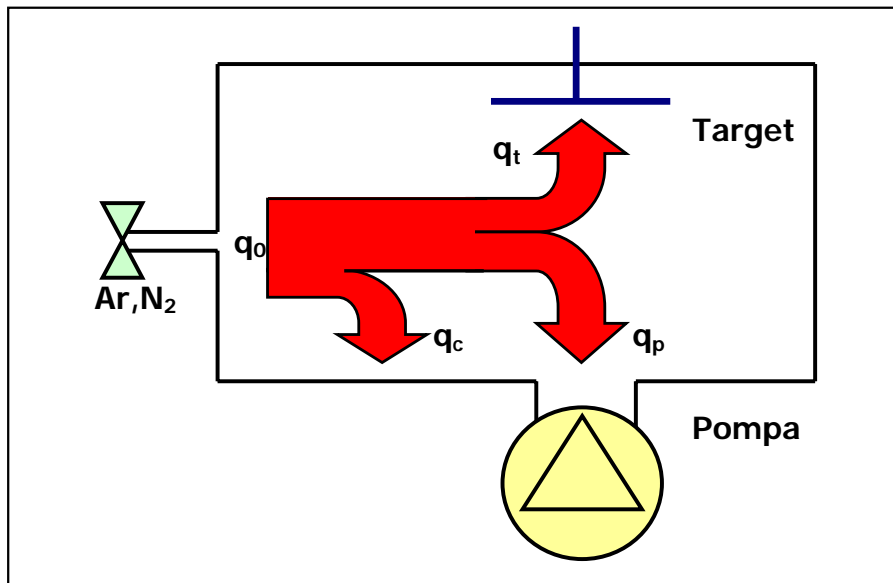


Figura 2-11: Schema dei flussi di gas reattivo durante lo sputtering.

La cinetica del consumo del gas reattivo durante il reactive sputtering può essere calcolato conoscendo q_t e q_c . Trascurando gli effetti al secondo ordine, questi flussi di massa possono essere calcolati considerando i due effetti competitivi di assorbimento e desorbimento di atomi di azoto dalle diverse superfici della camera. La Figura 2-12 illustra schematicamente cosa avviene dopo il raggiungimento di uno stato stazionario durante la deposizione.

- Assumiamo di chiamare con θ_l la frazione di superficie in cui si ha la formazione di TiN stechiometrico. Questa dunque è la frazione di superficie ricoperta dal

composto, mentre la rimanente frazione di superficie ($1-\theta_1$) è costituita da metallo elementare (nel nostro caso titanio). Il target mostrerà dunque un valore di ricoprimento frazionale θ_1 , ma anche il substrato e le pareti della camera presenteranno un valore di ricoprimento frazionario θ_2 .

- J rappresenta la corrente di sputtering di ioni argon e F il flusso di molecole di azoto dovuto alla pressione parziale di gas reattivo in camera.
- Le frecce F_1, F_2, F_3 e F_4 rappresentano i diversi flussi di materiale sputterato dal target verso il substrato e la camera. Per approssimazione, non consideriamo se il TiN formato sulla superficie del target sia sputterato molecolare oppure scisso nei suoi costituenti elementari e poi emesso.

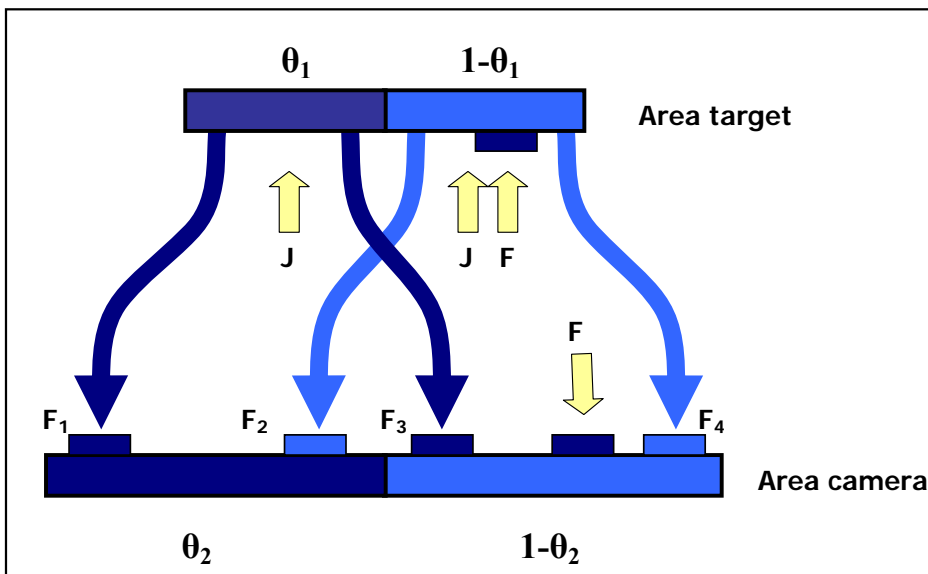


Figura 2-12: Schema del flusso di particelle di gas reattivo durante lo sputtering. J è la densità di corrente di ioni argon. F_1, F_2, F_3, F_4 denotano i flussi sputterati dal target. F è il flusso di molecole neutre di azoto causate dalla pressione parziale p_N . Le regioni più chiare denotano gli atomi del target elementare, quelle più scure denotano materiale composto da due elementi.

- F_1 rappresenta il TiN che arriva sopra la frazione θ_1 di camera già ricoperta dal nitrato. Il valore di θ_2 non dipenderà dunque da F_1 .
- F_2 denota il Ti elementare che viene depositato su una superficie già ricoperta di nitrato. Il valore della superficie ricoperta di TiN diminuirà dunque a causa di questo flusso.
- F_3 è il flusso di nitrato di titanio depositato su superfici già ricoperte da titanio; questo flusso provoca un aumento del valore di θ_2 .

- F_4 rappresenta il titanio elementare che arriva sopra una superficie già ricoperta di titanio. Questo flusso, analogamente a F_1 , è influente sul valore di θ_2 .

F è il flusso di atomi di azoto dovuto alla pressione parziale di azoto in camera. Le molecole di azoto infatti si muovono casualmente in camera e possono bagnare ogni superficie. Per semplicità consideriamo tuttavia che non vi sia consumo di azoto sulle superfici già coperte da nitruro (θ_1 e θ_2). Il flusso di molecole di azoto che bombardano le superfici costituite da Ti elementare ($1-\theta_1$) ($1-\theta_2$) invece provocherà la formazione di nitruro. F dunque contribuisce ad aumentare i valori di θ_1 e θ_2 . Combinando gli effetti di gettering di azoto con le superfici frazionarie A_i e A_c si ottiene un modello che permette di ricavare la seguente equazione differenziale che descrive il fenomeno matematicamente (per una trattazione più dettagliata si veda ¹²):

$$\frac{dN}{dt} = 2\alpha_i F(1-\theta_1) - \left(\frac{J}{e}\right) S_N \theta_1 \quad \text{Eq. 2-2}$$

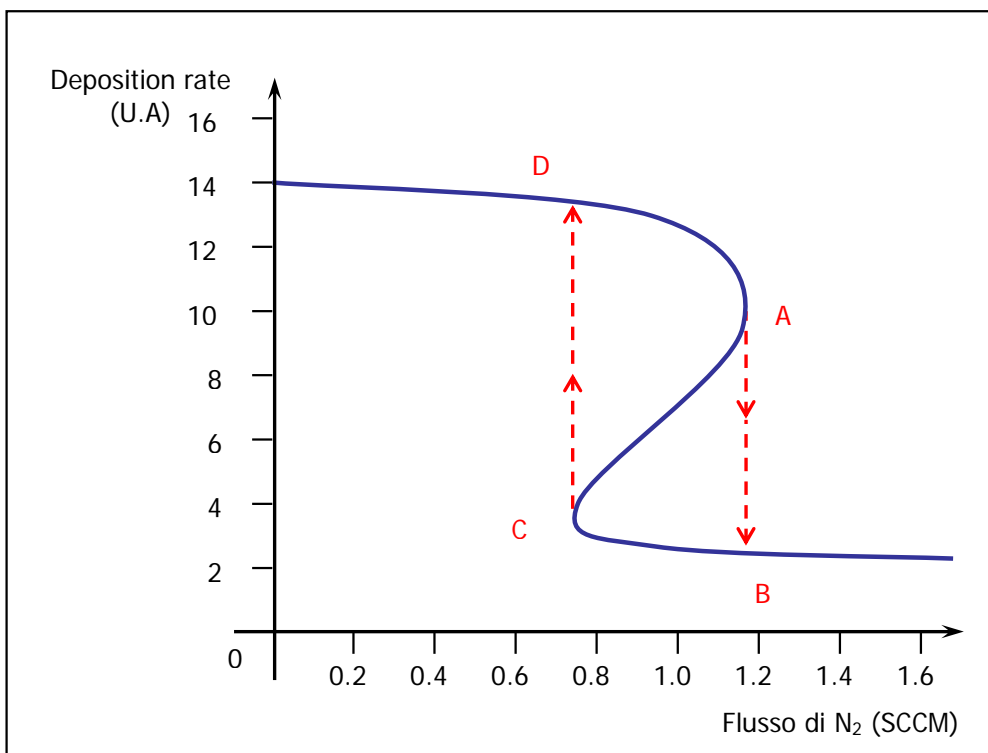


Figura 2-13: Rate di sputtering calcolato in funzione del flusso di gas reattivo¹³. Le linee tratteggiate indicano l'isteresi derivante dal fatto che non il processo non è stabile nel tratto di curva tra A e C.

Con l'uso di questa formula, a partire dai valori delle due aree A_t e A_c , della velocità di pompaggio S e della densità di corrente ionica J , è possibile calcolare il valore di sputtering rate teorico in regime stazionario. Assumendo costante la densità di corrente ionica dell'argon e il flusso di massa del gas reattivo, si ottengono delle curve teoriche di sputtering rate in funzione del flusso di massa di azoto come quella mostrata in Figura 2-13. Sperimentalmente è estremamente difficile operare nella parte di curva tra i punti A e C perché dopo avere raggiunto il punto A, un ulteriore aumento del flusso di azoto provoca l'improvvisa formazione di nitruro di titanio al target secondo il meccanismo già analizzato e si arriva al punto B senza passare per C. Un effetto analogo si verifica percorrendo la curva nella direzione opposta. Anche se sperimentalmente la curva non segue il percorso AC ma quello tratteggiato, tuttavia la teoria giustifica dunque la presenza dell'isteresi.

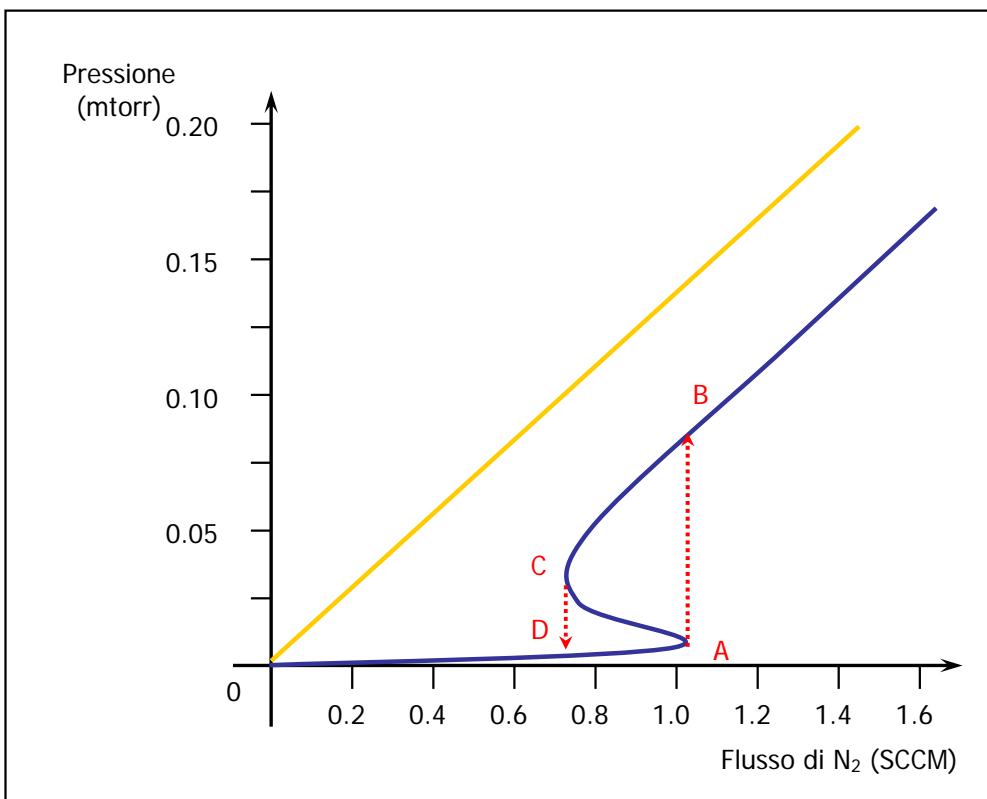


Figura 2-14: Pressione parziale di azoto calcolata in funzione del flusso di massa di gas in ingresso¹³. Le linee tratteggiate indicano l'isteresi, mentre la linea retta gialla rappresenta la pressione nel caso in cui il plasma non sia acceso.

L'isteresi può essere meglio compresa studiando la dipendenza della pressione parziale di azoto in funzione del flusso di massa dell'azoto (Figura 2-14). La linea retta nella figura rappresenta la pressione parziale che si sarebbe ottenuta all'aumento del flusso di gas reattivo entrante nella camera da vuoto se il plasma non fosse acceso. Dai calcoli si deduce anche che una maggiore velocità di pompaggio, aumentando il flusso di gas reattivo pompato rispetto al flusso di gas utilizzato per il processo, riduce l'entità dell'isteresi e rende il processo più controllabile.

La forma delle curve sperimentali¹³ ottenute misurando la pressione parziale è sovrapponibile alla forma predetta e presenta la caratteristica pendenza negativa della pressione in funzione del flusso di massa relativa al tratto AC.

Un altro metodo utilizzato per eliminare l'isteresi è quello di diminuire l'area di erosione del target di titanio¹⁴ (vedi Figura 2-15)

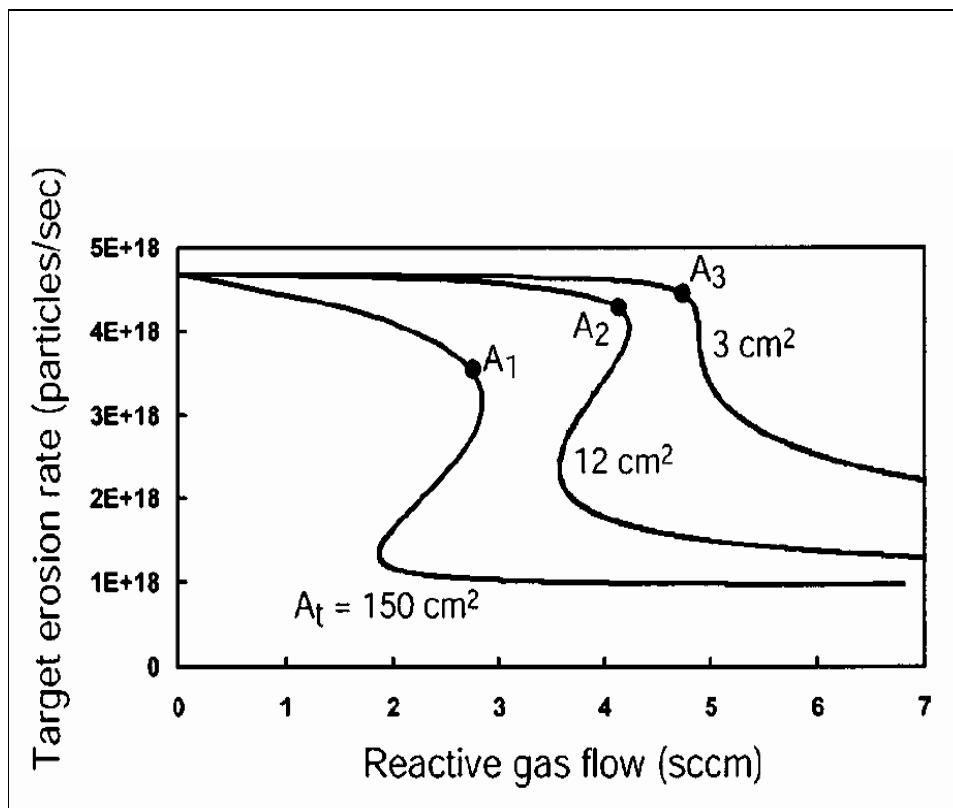


Figura 2-15: Velocità di erosione (in particelle al secondo) in funzione del flusso di gas reattivo entrante al variare dell'area di erosione del target utilizzato. Al diminuire dell'area sputterata, diminuisce l'entità dell'isteresi¹⁴.

2.6 L'importanza tecnologico-industriale dei films sottili di nitruro di titanio

Come abbiamo visto, il nitruro di titanio può essere depositato tramite sputtering reattivo in film sottili. La deposizione può avvenire su diversi materiali con lo scopo di migliorarne le proprietà superficiali o per ottenere delle caratteristiche desiderate.

Il film si presenta con una colorazione che varia dal color oro al color bronzo-oro a seconda della stechiometria. E' un materiale ultra duro, altamente inerte e con un'ottima resistenza chimica; resiste ad alte temperature, è denso, non poroso e non irritante.

Il TiN è ancora oggi, grazie alle continue evoluzioni della tecnologia, il rivestimento più utilizzato nelle lavorazioni di taglio. Per la sua versatilità esso trova impiego in dentatura, foratura e maschiatura a bassi e medi parametri di taglio. Grazie alla sua Biocompatibilità, secondo la normativa ISO 10993-10 valida in Europa e negli Stati Uniti, è il rivestimento ideale nel campo medico: impianti endossei, scheletrati, protesi e utensili chirurgici sono alcune delle tante applicazioni. È molto utilizzato anche in campo alimentare e rispetta le direttive del Decreto Ministeriale del 21/03/1973 e successive modifiche (prove di migrazione in acido acetico). Nello stampaggio viene utilizzato per la lavorazione della plastica. Il rivestimento in nitruro di titanio, per le ottime proprietà tribologiche, viene inoltre applicato agli steli delle forcelle delle moto ad elevate prestazioni.

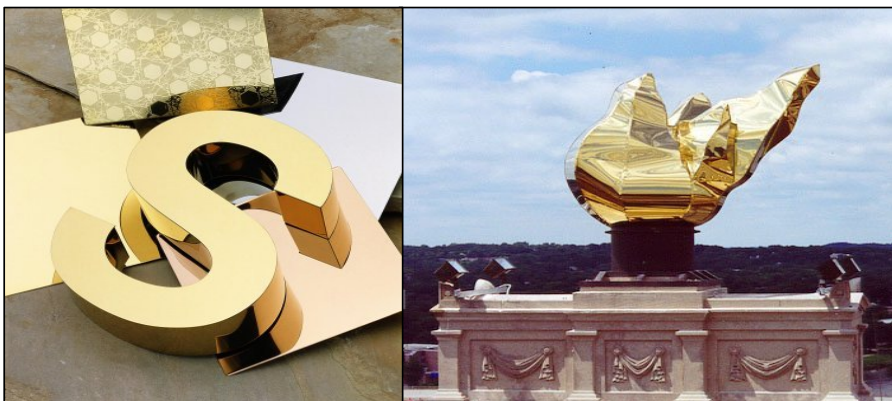


Figura 2-16: Esempi di applicazione dei rivestimenti di TiN: creatori, ugelli, utensili da taglio e stampi¹⁵, forcelle di moto da competizione.

Proprietà fisiche	Valore	Note
Densità	5.22 g/cc	
Pori aperti	0 %	
Microdurezza Knoop	2000 kg/mm ²	
Durezza Rockwell C	85	Approx.
Microdurezza Vickers	2300 kg/mm ²	
Modulo di Young	600 GPa	
Rapporto di Poisson	0.25	
Coefficiente di Frizione	0.65	Tra sfera 100Cr6 e film
Resistività Elettrica	2.5e-005 Ohm-cm	
Band Gap	3.35 - 3.45 eV	
CTE, lineare 20°C	9.4 µm/m-°C	
Conduttività Termica	19 W/m-K	
Punto di Fusione	2930 °C	
Massima Temperatura di Esercizio, in aria	600 °C	Inizia l'ossidazione
Energia di Formazione	337 kJ/mol	
Colore	oro / bronzo-oro	
Struttura Cristallina	cubica	

Tabella 2-1: Proprietà Fisiche del Nitruro di Titanio¹⁶

Oltre che per applicazioni tecnologiche e tribologiche, il nitruro di titanio trova applicazione, grazie alla sua stabilità chimica, nella deposizione di film sottili su finestre per radiofrequenza. Come già visto nel paragrafo 1.2, sfruttando il basso coefficiente di emissione di elettroni secondari e la stabilità di questo composto è possibile depositarlo sulle finestre di allumina per inibire gli effetti dannosi del multipacting.

Figura 2-17: Applicazioni estetiche dei rivestimenti di TiN in oggetti esposti alle intemperie¹⁵

Capitolo 3

La deposizione dei campioni

Nella prima parte del capitolo vengono descritte la struttura e le caratteristiche del sistema da vuoto utilizzato. La seconda parte invece presenta la procedura utilizzata per ricavare i parametri di lavoro e i primi risultati ottenuti per i campioni di prova. Solo dopo le deposizioni preliminari si è potuto procedere con le deposizioni sui campioni in allumina, descritte nell'ultimo paragrafo.

3.1 Camera da vuoto

Il sistema utilizzato per le deposizioni è una camera cilindrica posta su un telaio in Al laccato. È alta 50 cm e con un diametro di 40 circa dotata di un coperchio con l'alloggiamento per il magnetron 10". Il coperchio, una volta spostato tramite il sollevamento meccanico, consente un ampio accesso alla camera per il posizionamento dei campioni da depositare. Sulla parete esterna trovano alloggio le flangie che ospitano le valvole per le linee dei gas di processo e per i sensori da vuoto, oltre a un oblò CF100 utile per controllare l'aspetto del plasma durante la deposizione.

Il fondo è collegato tramite una valvola elettropneumatica al gruppo di pompaggio, costituito da una pompa turbomolecolare da 200 l/sec e da una rotativa Alcatel che garantiscono un vuoto limite di 10^{-7} mbar. Questa valvola, in caso di improvvisa interruzione della corrente elettrica, si chiude isolando la camera che rimane quindi sotto vuoto, e impedisce il *backstreaming* d'olio dalla pompa primaria. Durante lo sputtering viene solitamente chiusa e il pompaggio viene effettuato tramite un *bypass* comandato da un'elettrovalvola.

Direttamente nel corpo della camera sono stati inseriti i misuratori di pressione (Pirani per il basso vuoto, ovvero per pressioni dell'ordine di 10^{-3} mbar, Bayard-Alpert per l'alto vuoto, fino a 10^{-6} mbar), due valvole all-metal manuali per l'introduzione dei gas di processo ed una elettropneumatica per il rientro in camera tramite azoto. Nelle due linee per i gas di processo, a monte della valvola all-metal è montata una leak-valve che consente di regolare il flusso di gas in ingresso durante la deposizione.

Il sistema è reso più versatile con due colletti da 100 cm saldati direttamente sul corpo della camera all'incirca a metà altezza, per poter inserire magnetron da 2" ad un

angolo di 90° l'uno rispetto all'altro, dando la possibilità di fare deposizioni a multilayer, leghe o semplicemente per rivestire oggetti posti su portacampioni fissati sul fondo.

In particolare per questo lavoro si è utilizzato un ripiano in acciaio forato poggiato sul fondo della camera e regolabile in altezza in modo da poter determinare con precisione la distanza del substrato dal target. E' stato inoltre montato uno shutter che consentisse la schermatura dei campioni durante le operazioni di accensione e di condizionamento del plasma. Lo schermo è manipolabile dall'operatore tramite un passante rotante da vuoto.

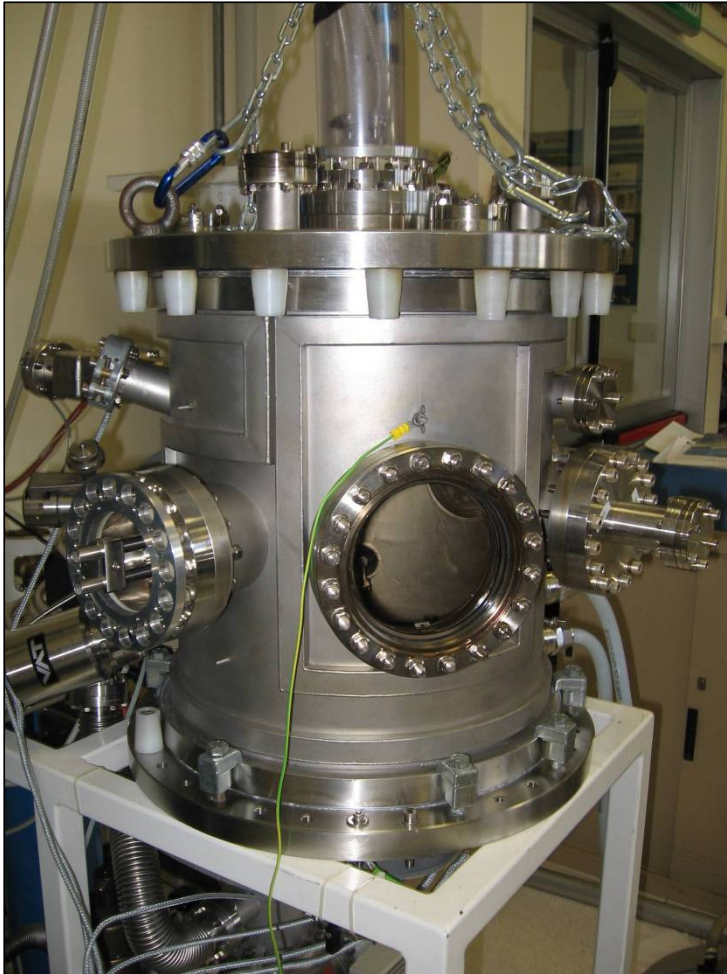


Figura 3-1: Sistema da vuoto utilizzato.

3.1.1 La sorgente magnetron da 10''

Il magnetron planare da 10 pollici utilizzato per le deposizioni è caratterizzato da un target di Titanio da 25,4 cm fissato internamente alla camera tramite viti dello stesso materiale (anch'esse subiscono lo sputtering) e messo in contatto termico con la superficie raffreddata per mezzo di pasta d'argento.

Il confinamento magnetico è garantito da un nastro magnetico alloggiato su un disco rotante posizionato sotto la superficie del target di titanio e coassiale a quest'ultimo. Al centro del disco viene inserito un perno rotante collegato ad un motore elettrico che fa girare il disco contenente i magneti. La disposizione del nastro magnetico è tale da massimizzare l'omogeneità di erosione del target così da sfruttarne al massimo la durata.

Il raffreddamento avviene facendo circolare acqua attraverso l'apposito circuito. L'acqua consente anche il moto più agevole del piatto con i magneti riducendo l'attrito. Il magnetron da 10 pollici viene inserito in una flangia, che costituisce anche il coperchio della camera. Il vuoto è garantito dall'utilizzo di giunti in Viton.



Figura 3-2: Immagine del plasma in atmosfera di argon ($p=5 \cdot 10^{-3}$) con target di titanio. Si noti il colore azzurro del plasma



Figura 3-3: Immagine del plasma in atmosfera reattiva di azoto con target di titanio ($p_{TOT}=8*10^{-3}$). Si noti il colore bianco del plasma

3.2 Le deposizioni preliminari

La finalità del lavoro è di depositare film di nitruro di titanio stechiometrico su:

- 2 cilindri di allumina alti 50 mm e di diametro esterno 60 mm circa¹;
- 2 dischi di allumina di diametro 2 pollici spessi 6 mm circa¹.

Il film dev'essere spesso 10 nm su un disco e un cilindro, 800 nm sui rimanenti due pezzi. Particolare attenzione va posta nell'ottenere uno spessore uniforme sia sulla superficie dei dischi, sia sulle pareti verticali dei cilindri.

Per ottenere dei campioni significativi si è deciso di eseguire una serie di deposizioni di prova finalizzate a:

- a) ottenere TiN stechiometrico;
- b) ottenere TiN stechiometrico su tutta la superficie da depositare;

¹ I campioni sono stati forniti dall'istituto di ricerca francese CNRS – IN2P3 – LAL Orsay.

- c) rendere le deposizioni ripetibili ovvero avere il controllo dei parametri coinvolti nel processo;

determinare con precisione il rate di deposizione in modo da poter conoscere con sufficiente accuratezza lo spessore di film depositato.

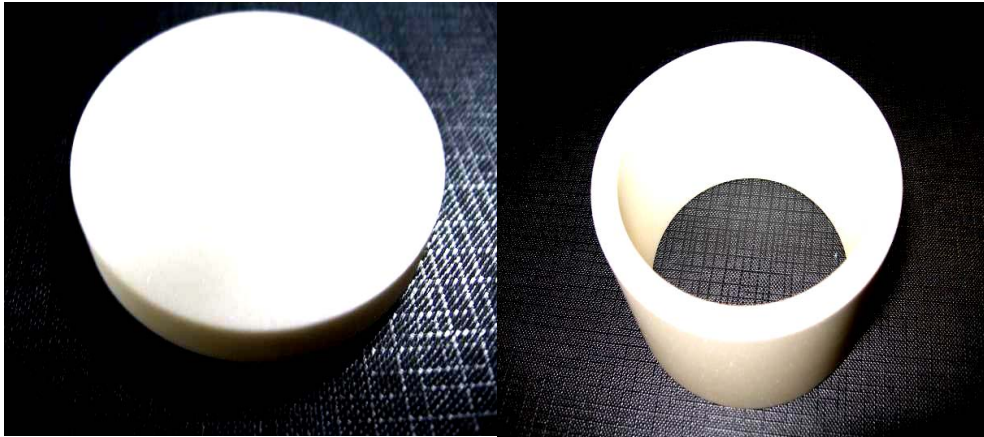


Figura 3-4: foto del disco e del cilindro di allumina prima della deposizione.

3.2.1 Deposizione di TiN stechiometrico

Si sono eseguite una serie di deposizioni su campioni di quarzo 10x10 mm con lo scopo di determinare i parametri che consentono la formazione sui substrati di un film stechiometrico. Si sono variati:

- la pressione parziale di N_2 e Ar,
- la velocità di pompaggio,
- la distanza target-substrato,
- la potenza erogata dall'alimentatore,

ottenendo 20 set di campioni. Per ognuno di questi, si sono analizzati di volta in volta lo spessore e la composizione e si sono raccolti i dati, come il colore del film e del plasma dopo l'immissione in camera dell'azoto (vedi Tabella 3-1). La stechiometria del film si è studiata utilizzando gli spettri ottenuti della diffrazione dei raggi X (si veda paragrafo 4.1). I dati completi si trovano raccolti nel Capitolo 4.

Per le prime otto deposizioni si è utilizzata una bassa velocità di pompaggio, per tutte le successive invece si è deciso di usare il sistema da vuoto con la gate aperta e la

turbo in stand-by (alta velocità di pompaggio). Come visto in 2.5.1 velocità di pompaggio maggiori facilitano il controllo della posizione all'interno della curva di isteresi e consentono di non inquinare il target.

Queste deposizioni hanno permesso di determinare la potenza ottimale, fissata in 3 KW, e il range delle pressioni parziali dei gas utilizzati.

In questa prima fase dell'esperimento, si è intuita anche l'importanza di un parametro inizialmente considerato scarsamente influente, ovvero la posizione dei substrati rispetto all'asse del sistema.

3.2.2 Studio dell'effetto della posizione radiale

La scarsa consistenza dei dati ricavati dalle prime deposizioni e la non riproducibilità ci hanno spinti ad ideare un esperimento in cui, fissati tutti i parametri, si studia l'effetto della posizione rispetto all'asse del sistema che ha simmetria cilindrica. Per fare questo posizioniamo otto substrati di quarzo a distanze crescenti dal centro della camera, tutti alla stessa distanza dalla sorgente (vedi Figura 3-5). Il primo campione è posto in corrispondenza dell'asse di rotazione, gli altri a distanza di 20 mm l'uno dall'altro.

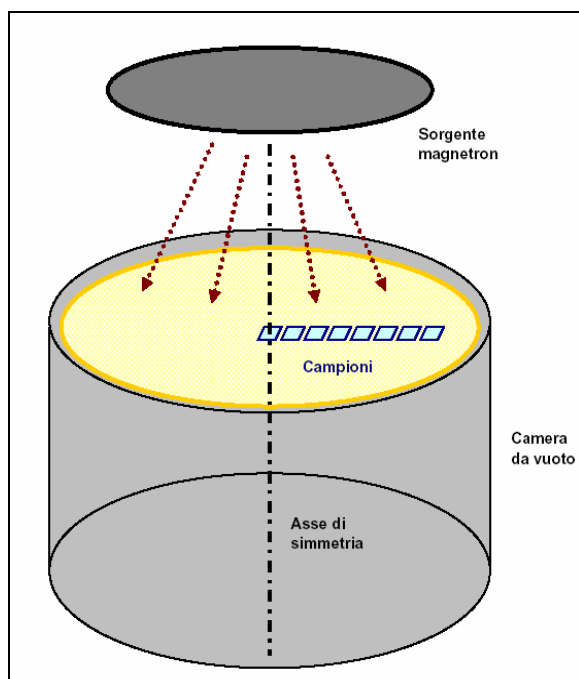


Figura 3-5: schema della deposizione simultanea di 8 campioni.

3.2 Le deposizioni preliminari

n°	p _{Ar} (mbar)	p _{N2} (mbar)	I (A)	V (V)	P (kW)	t dep. (min)	Colore plasma	Colore film	Spessore medio (µm)	R (nm/min) (Å/sec)
1	4 · 10 ⁻³	1.1 · 10 ⁻²	2	400	-	2	Prima blu poi rosa intenso- fucsia	grigio		
2	1 · 10 ⁻³	8.0 · 10 ⁻³	4	584	2.36	2	fucsia	grigio		
3	8 · 10 ⁻³ alla fine 5.5 · 10 ⁻³	6.5 · 10 ⁻³	1	439	0.44	5	rosa chiaro	dorato-rosso rame		
4	8 · 10 ⁻³ alla fine 6 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻³	1	-	-	11				
5	8.0 · 10 ⁻³	4 · 10 ⁻³	1	322	0.41	25	tendente al rosso	grigio		
6	8.0 · 10 ⁻³ - 3 · 10 ⁻³	6.1 · 10 ⁻³ alla fine 3.4 · 10 ⁻³	1	377	0.38	20	bianco tendente all'azzurro	grigio		
7	8.0 · 10 ⁻³ - 3.1 · 10 ⁻³		3	330	1		rosa	bronzo		
8	8.8 · 10 ⁻³ - 9.5 · 10 ⁻³	5.0 · 10 ⁻³	3	515	3	25	bianco	dorato		
9	8.0 · 10 ⁻³	1.1 · 10 ⁻³	8	491	3.94	30.20	bianco con aurea verdastra	grigio antracite		
10	8.0 · 10 ⁻³	3.4 · 10 ⁻³	5.80	520	3	20	bianco	bronzo	0.8	40 6.7
11	8.0 · 10 ⁻³	3.0 · 10 ⁻³	3.72	525	3	25		bronzo	1.5	50 8.4
12	8.0 · 10 ⁻³	2.8 · 10 ⁻³ alla fine 2.5 · 10 ⁻³	5.65	535	3	20	azzurro	grigio	2.1	110 18.4
13	8.0 · 10 ⁻³	4.1 · 10 ⁻³	5.62	536	3	20	bianco	bronzo	1.3	60 10.0
14	8.0 · 10 ⁻³	3.4 · 10 ⁻³	5.24	575	3	20	bianco	bronzo	1.1	60 10.0
15	8.0 · 10 ⁻³	3.2 · 10 ⁻³	5.48	550	3	13	rosa	grigio	1.2	90 15
16	8.7 · 10 ⁻³	3.5 · 10 ⁻³	5.59	540	3	20	bluastro		1.6	80 13
17	8.0 · 10 ⁻³	4.3 · 10 ⁻³	5.66	537	3	15	bianco	bronzo-oro	0.6	40 6.7
18	8.0 · 10 ⁻³ alla fine 8.7 · 10 ⁻³	4.6 · 10 ⁻³	5.65	530	3	20	bianco	bronzo-oro	0.9	46 7.6
19	8.0 · 10 ⁻³	5.0-5.1 · 10 ⁻³	5.66	539	3	20	bianco	bronzo-oro	1.3	66 11
20	8.0 · 10 ⁻³	5.6-6.0 · 10 ⁻³	5.58	542	3	20	bianco	bronzo-oro	0.8	42 7.0

Tabella 3-1: dati raccolti dal primo set di deposizioni effettuate.

La deposizione 21 è stata dunque effettuata con la gate aperta e i seguenti parametri:

p_{Ar} (mbar)	p_{N_2} (mbar)	I (A)	V (V)	P (kW)	t dep. (min)
$8.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	5.32	566	3	20

Tabella 3-2: parametri di deposizione del run 21.

I dati per i campioni ottenuti sono raccolti in Tabella 3-3.

Distanza dall'asse centrale (mm)	Spessore medio (μm)	R (nm/min) ($\text{\AA}/\text{sec}$)
0	0.81	40.6 6.8
20	0.67	33.6 5.6
40	1.04	52.0 8.7
60	0.78	39.2 6.5
80	1.09	54.4 9.1
100	1.1	55.0 9.2
120	0.67	33.7 5.6
140	0.40	19.9 3.32

Tabella 3-3: dati raccolti per la deposizione 21.

Si noterà subito che lo spessore dei film varia in funzione della posizione dei substrati a causa del fatto che il target è caratterizzato da una velocità di erosione non perfettamente uniforme su tutta la superficie. Ci aspettiamo dunque di incontrare differenze anche nella stechiometria del TiN_x , ipotesi che troverà riscontro nelle analisi XRD (si veda 4.1).

3.2.3 Studio della deposizioni su superfici verticali

Per ottenere una deposizione uniforme su un campione verticale è necessario analizzare il profilo degli spessori all'aumentare della distanza dal target. Si è deciso

dunque di eseguire delle deposizioni di un vetro temprato piano di 50x50 mm in posizione verticale.

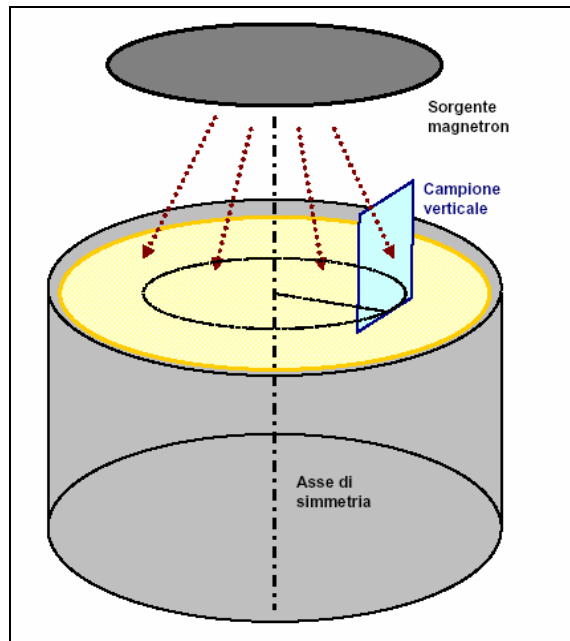


Figura 3-6: schema della deposizione di un campione verticale esteso

Il campione è fissato con la normale alla superficie che interseca l'asse di simmetria della sorgente e ad una distanza di 105 mm da questa come in Figura 3-6. Per le deposizioni di 10 nm, si è utilizzato lo shutter estrapolando la velocità di deposizione dei run eseguiti con gli stessi parametri. La deposizione 24 non è andata a buon fine a causa del bloccaggio del sistema di rotazione dei magneti.

I parametri utilizzati sono riassunti in Tabella 3-4.

n°	P_{Ar} (mbar)	P_{N_2} (mbar)	I (A)	V (V)	P(kW)	t dep. (min)	Colore plasma	Colore film	Spessore medio (μm)	R (nm/min) ($\text{\AA}/sec$)
23	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	5.2	570	3	12 sec	bianco	bronzato	0,01*	
24	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	5.2	570	3	16 min 46 sec	bianco	Grigio scuro	0,8	
25	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	5.2	570	3	12 sec	bianco	grigio	0,01*	
26	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	5.3	564	3	16 min 46 sec	bianco	Grigio scuro	0,8	62.0 10.3

Tabella 3-4: dati raccolti per le deposizioni su vetro 50x50 verticale. [* gli spessori astericati sono calcolati a partire dal tempo di deposizione per estrapolazione e non sperimentalmente]

3.3 La deposizione dei campioni

Dopo le deposizioni preliminari e le analisi effettuate sui campioni ottenuti (mostrate in dettaglio nel Capitolo 4) è stato possibile eseguire le deposizioni di 10 nm e 800 nm sulle finestre in allumina. I 2 cilindri e 2 dischi sono stati depositati appoggiandoli su una superficie piana distante 125 mm dalla sorgente. La deposizione dei cilindri è stata fatta in due steps per permettere la rotazione dei campioni ed uniformare lo spessore su tutta l'altezza. I parametri sono mostrati in Tabella 3-5.

p_{Ar} (mbar)	p_{N_2} (mbar)	I (A)	V (V)	P (kW)	tempo dep. tot.
$8.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	5.24	570	3	12 sec 16 min 46 sec

Tabella 3-5: parametri di deposizione della finestre Al_2O_3

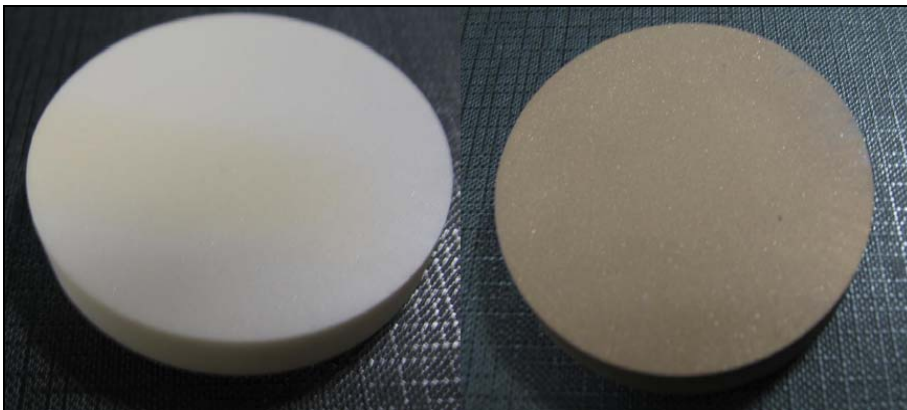


Figura 3-7: Dischi di allumina depositati con 10nm (sx) e 800 nm (dx) di TiN



Figura 3-8: Cilindri di allumina depositati con 10nm (sx) e 800 nm (dx) di TiN

Capitolo 4

L'analisi dei campioni preliminari

Questo capitolo descrive analisi effettuate sui campioni preliminari di nitruro di titanio depositati su substrati di quarzo. Nella prima parte si introducono le tecniche di caratterizzazione utilizzate, mentre nella seconda vengono esposti ed analizzati i risultati ottenuti. Si sono misurati gli spessori con il profilometro, mentre con il diffrattometro a raggi X è stata analizzata la microstruttura ed in particolare la stechiometria del film depositato.

4.1 Analisi microstrutturale: diffrattometria a raggi X

4.1.1 Scansione goniometrica

Attraverso la diffrazione dei raggi X ci si è proposti di studiare la composizione chimica dei film depositati al variare dei parametri adottati. Per fare questo si sono acquisiti degli spettri di diffrazione con 2θ compreso tra 30° e 80° . Importante è che nei film non vi fosse titanio cristallino. Solo in questo caso si passava al confronto tra la posizione del picco a massima intensità (211) con i dati presenti in letteratura¹⁷ per il TiN_x (si veda Tabella 4-1).

Formula chimica:	Picco (211) 2θ	d-spacing
Ti	69,480	
TiN	36,663	2,44917
$\text{TiN}_{0,96}$	36,664	
$\text{TiN}_{0,76}$	36,726	2,44508
$\text{TiN}_{0,61}$	36,774	2,44205

Tabella 4-1: posizione 2θ del picco (211) per campioni standard a diverse stechiometrie di TiN_x ¹⁷.

4.1.2 L'apparato sperimentale

Per identificare e caratterizzare i film si è utilizzato un diffrattometro di Bragg Philips Xpert-Pro per polveri.

Il fascio di raggi X è generato da un tubo al Cu ed il rivelatore è un contatore proporzionale costituito da una camera cilindrica con all'interno una miscela d'argon e metano. Questi rilevatori misurano la corrente generata dalla ionizzazione degli atomi del gas per interazione con i raggi X che lo attraversano. La distanza dei piani reticolari è stata determinata attraverso la legge di *Bragg*

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda$$

Eq. 4-1

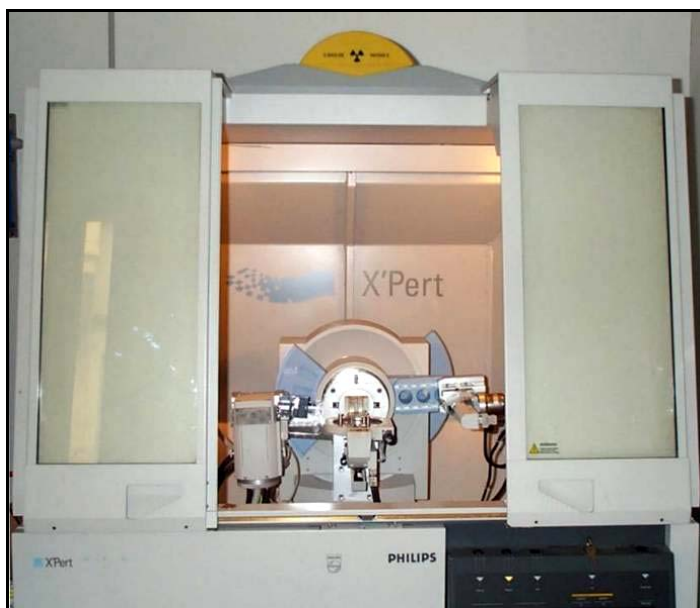


Figura 4-1: Diffrattometro Philips X'Pert Pro utilizzato per le analisi.

Per la caratterizzazione dei film di TiN la configurazione generalmente utilizzata è quella standard del diffrattometro con entrambi i bracci in movimento. Per la caratterizzazione del film sul substrato in allumina, sul braccio del *detector* è stato montato un collimatore per analisi di *film* sottili da 0.18° , questo è composto da una serie di lamine parallele che limitano l'apertura angolare del fascio in entrata a 0.18° . La scansione in questo caso è eseguita con fascio incidente radente al campione, mentre è movimentato il braccio su cui è montato il rivelatore di raggi X.

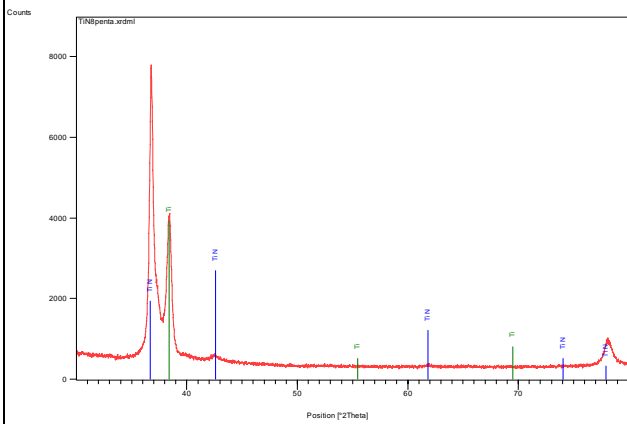
4.1.3 I risultati ottenuti

Nelle pagine seguenti sono raccolti alcuni dei diffrattogrammi ottenuti analizzando i campioni di quarzo depositati durante la fase iniziale di ottimizzazione dei parametri. Per i campioni vengono mostrati tre grafici:

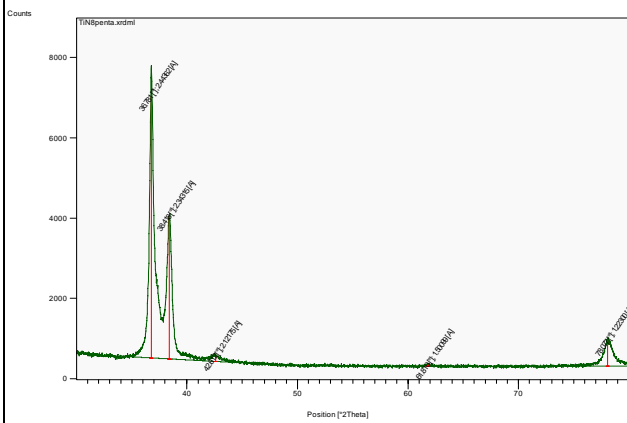
- lo spettro 30° - 80° con visualizzati, sottoforma di linee verticali, i picchi di riferimento delle specie chimiche presenti;
- lo spettro 30° - 80° con visualizzati numericamente i valori 2θ in gradi dei picchi di diffrazione e i valori della distanza interplanare d in angstrom relativa al piano di Bragg corrispondente;
- uno zoom relativo al picco sperimentale del TiN_x con i tre picchi di letteratura¹⁷ relativi a diverse stechiometrie: TiN , $TiN_{0,76}$, $TiN_{0,61}$.

A lato compaiono le deduzioni operative che sono state ricavate analizzando i risultati.

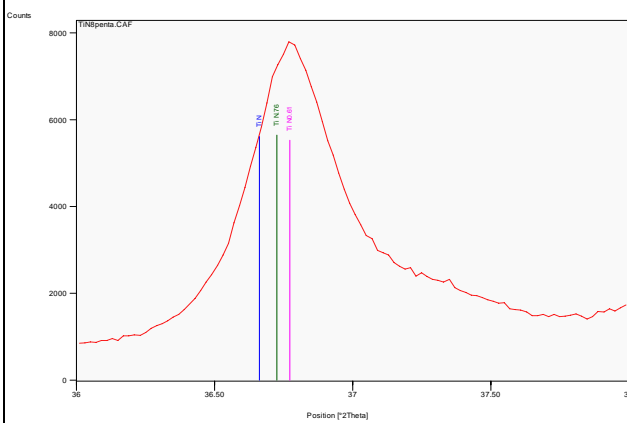
Deposizione n° 8



Contenuto elevato di Titanio: il picco (110 non so se è 110) del Titanio a 39,8° è molto visibile

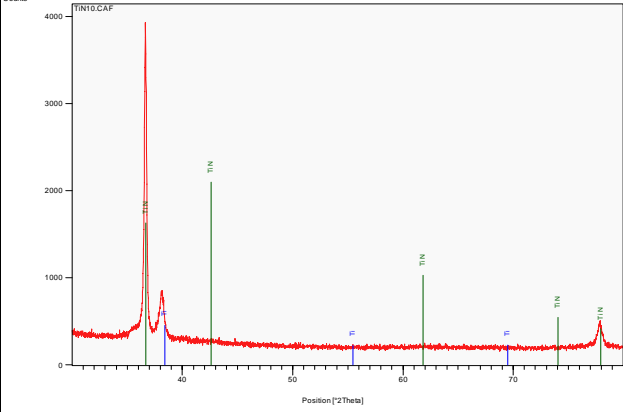
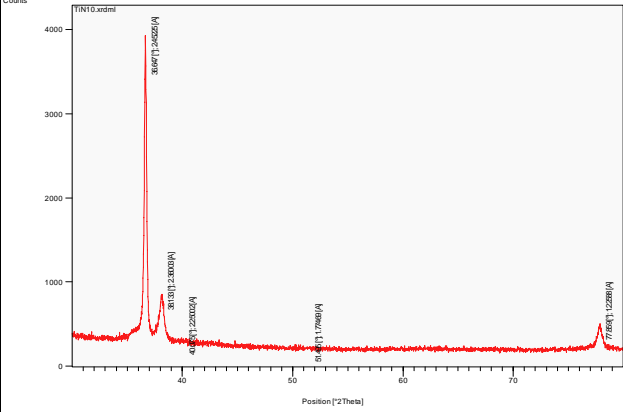
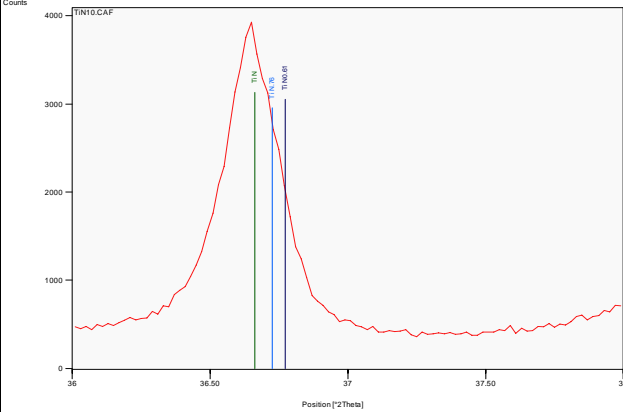


Il picco a intensità massima si trova a 36,781°

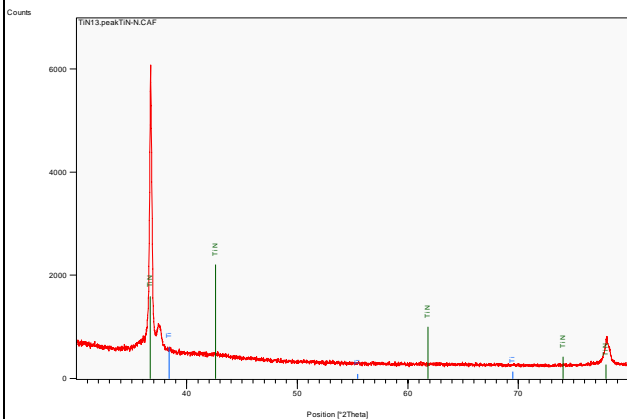


Il picco (211) del TiN_x mostra che x è ancora minore di 0,61. Abbassare la pressione di azoto.

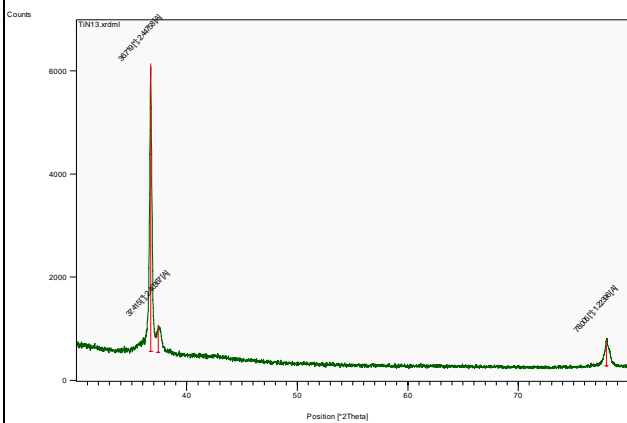
Deposizione n° 10

 <p>The XRD pattern shows a prominent peak at 39.8° 2θ. The y-axis is labeled 'Counts' and ranges from 0 to 4000. The x-axis is labeled 'Position [2θ]°' and ranges from approximately 35 to 75. Several other peaks are labeled with 'TiN' and their corresponding 2θ values: 35.1°, 36.6°, 38.1°, 56.6°, 68.9°, 72.5°, and 77.1°.</p>	<p>Contenuto ancora elevato di Titanio: il picco a 39,8° è ben visibile</p>
 <p>The XRD pattern shows a peak at 36.647° 2θ. The y-axis is labeled 'Counts' and ranges from 0 to 4000. The x-axis is labeled 'Position [2θ]°' and ranges from approximately 35 to 75. Other peaks are labeled with their 2θ values: 35.1°, 36.6°, 38.1°, 56.6°, 68.9°, 72.5°, and 77.1°.</p>	<p>Il picco a intensità massima si trova a 36,647°</p>
 <p>A zoomed-in view of the (211) peak region. The y-axis is labeled 'Counts' and ranges from 0 to 4000. The x-axis is labeled 'Position [2θ]°' and ranges from 36 to 38. The main peak is at 36.647° 2θ. Two other peaks are labeled: TiN at 36.6° 2θ and TiN_{0.75} at 36.9° 2θ.</p>	<p>Il picco (211) del TiN_x mostra che x è in aumento</p>

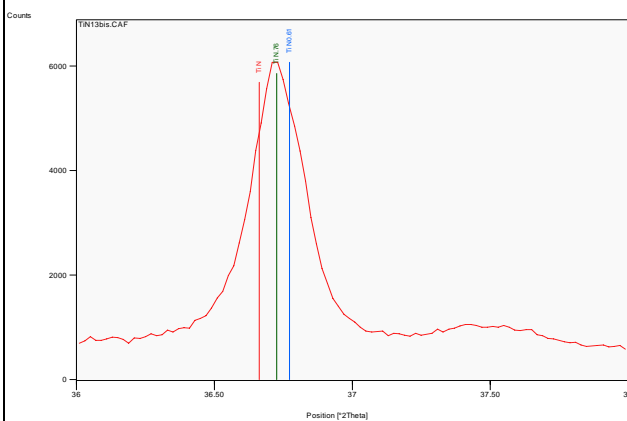
Deposizione n° 13



Il Titanio è ancora presente, sebbene il picco caratteristico si sia spostato a valori più bassi.

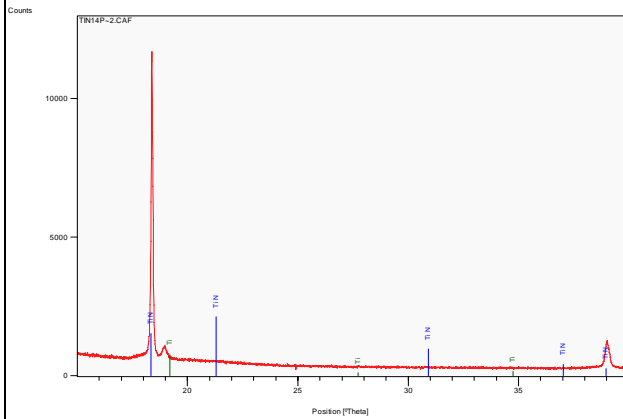


Il picco a intensità massima si trova a 36,719°

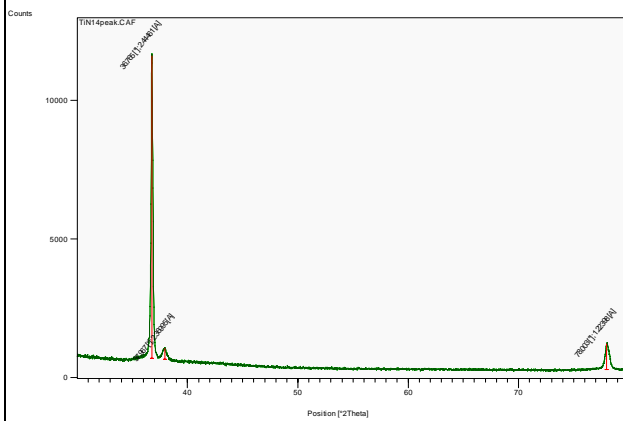


Il picco (211) del TiN_x mostra che x è circa 0,76. Abbassare la pressione di azoto.

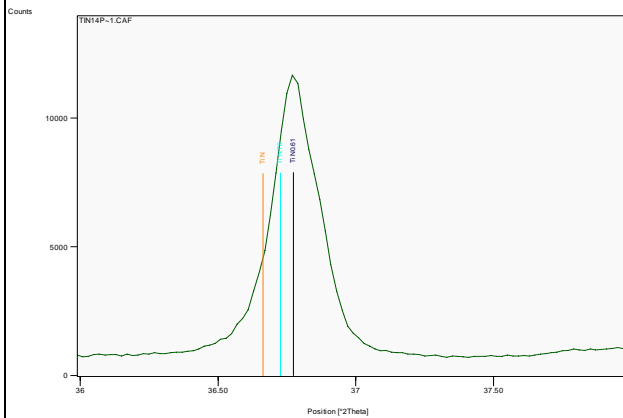
Deposizione n° 14



Il Titanio è ancora presente, sebbene il picco caratteristico sia diventato più piccolo

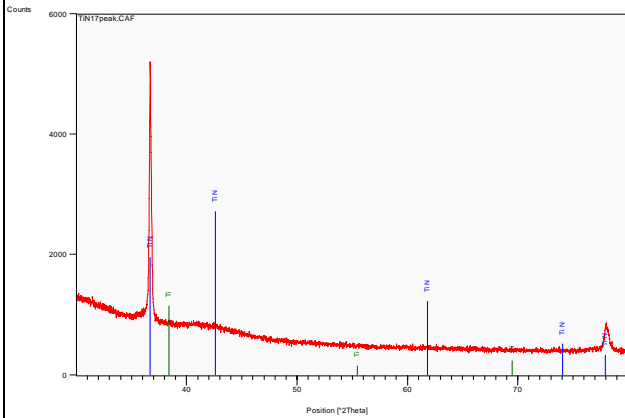


Il picco a intensità massima si trova a $36,766^\circ$

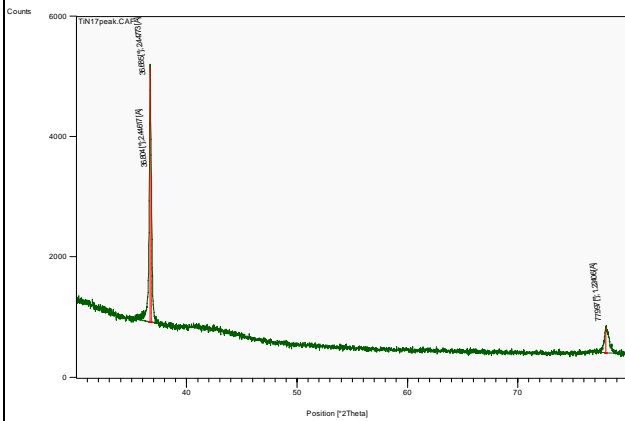


Il picco (211) del TiN_x mostra che x è circa 0,61

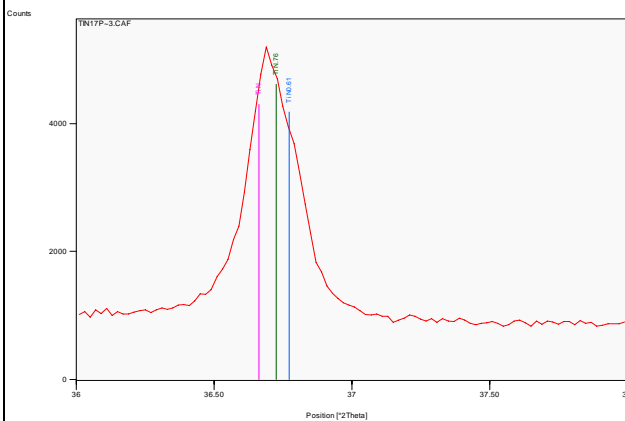
Deposizione n° 17



I picchi caratteristici del titanio non sono più distinguibili dal rumore di fondo

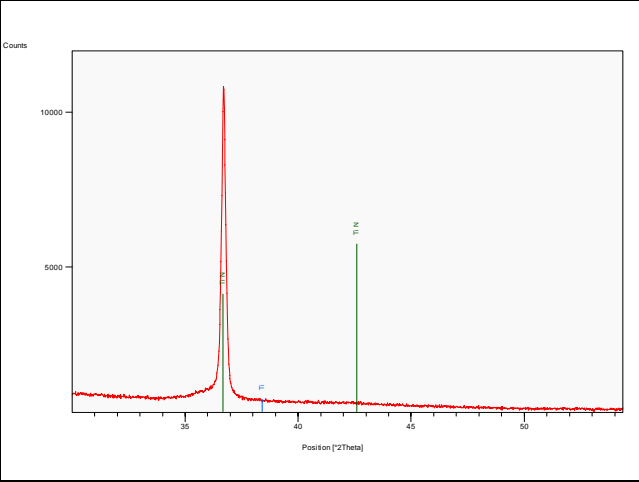
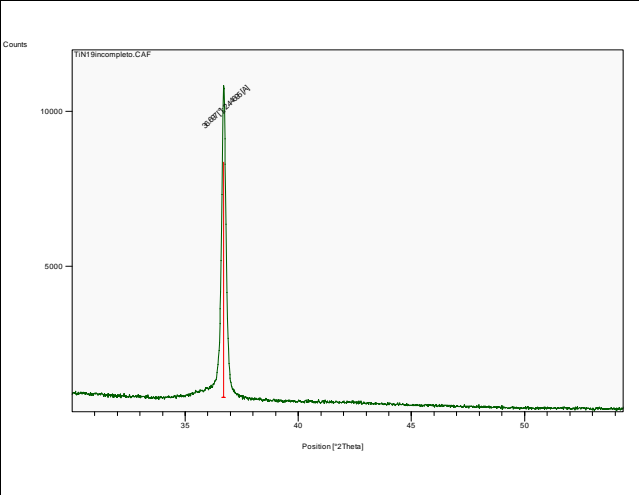
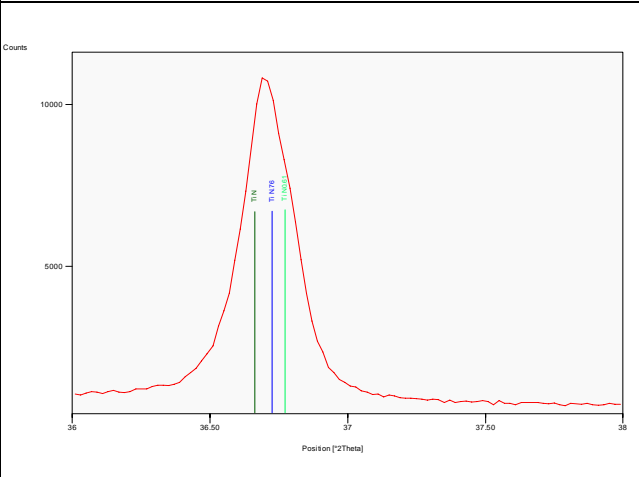


Il picco a intensità massima si trova a 36,804°



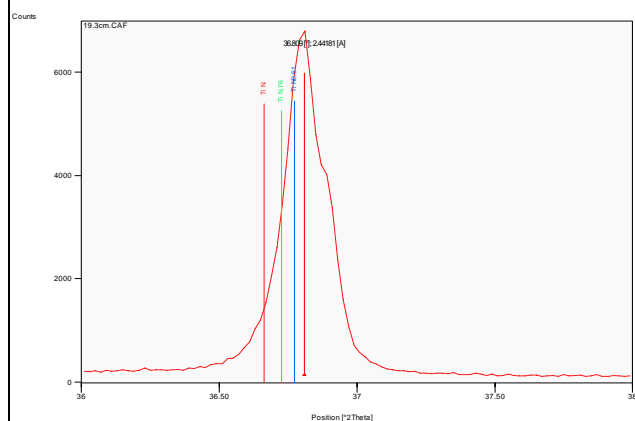
Il picco (211) del TiN_x mostra che x è compreso tra 0,76 e uno.
Abbassare la pressione di azoto.

Deposizione n° 19

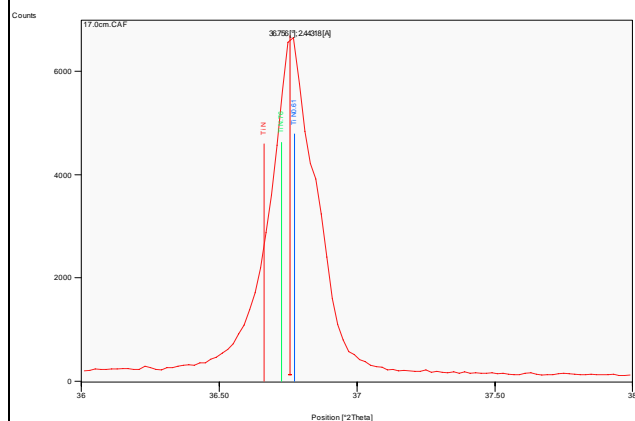
	<p>Contenuto non rilevabile di Titanio: il picco a 39,8° non è riconoscibile</p>
	<p>Il picco a intensità massima si trova a 36,697°</p>
	<p>Il picco (211) del TiN_x mostra che x è prossimo all'unità</p>

Per quanto riguarda i campioni del run 21, ovvero quelli ottenuti con gli stessi parametri di deposizione variando solo la posizione del substrato rispetto all'asse del sistema, si è deciso di analizzare solo la parte dello spettro con 2θ compreso tra 36° e 38° , con l'intenzione di notare eventuali variazioni nella stechiometria dei campioni. Ecco gli spettri ottenuti: in ogni grafico compare il picco relativo piano (211) del campione considerato e i valori numerici del massimo e della distanza tra i piani reticolari. Per confronto sono mostrate anche le tre righe relative al massimo dello stesso picco per campioni di riferimento: la riga rossa TiN, quella verde $\text{TiN}_{0,76}$, quella blu $\text{TiN}_{0,61}$ ¹⁷.

Deposizione n° 21

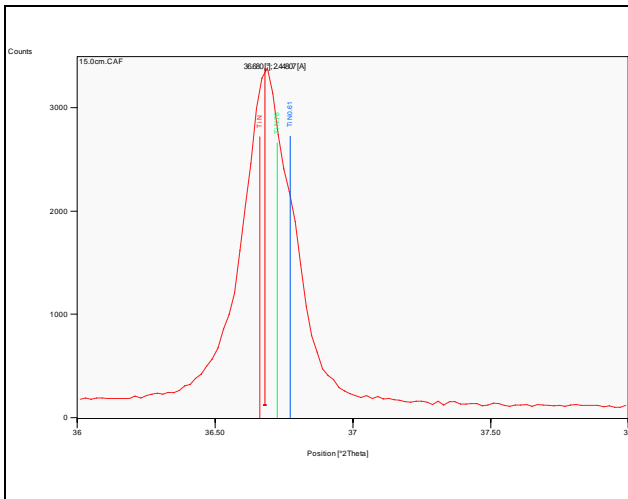


Campione in
corrispondenza dell'asse
del sistema.
 TiN_x con $x \leq 0,61$

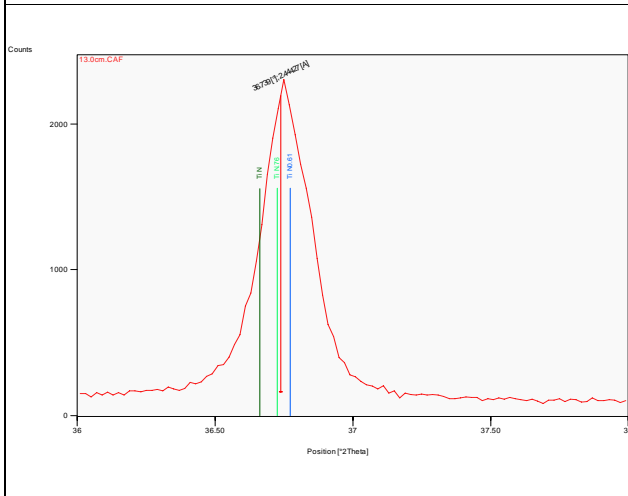


Campione a 2 cm
dall'asse del sistema.
 TiN_x con $0,61 \leq x \leq 0,76$

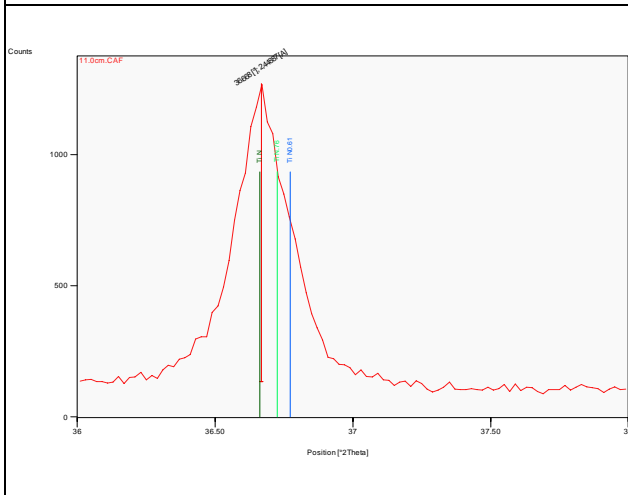
4.1 Analisi microstrutturale: diffrazione a raggi X



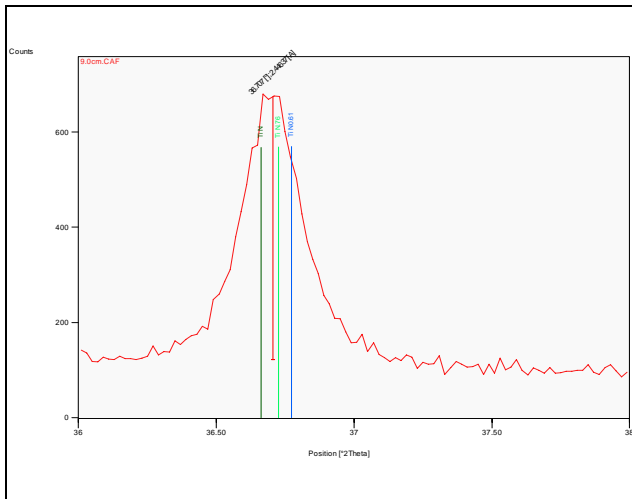
Campione a 4 cm
dall'asse del sistema.
 TiN_x con $0,76 \leq x \leq 1,0$



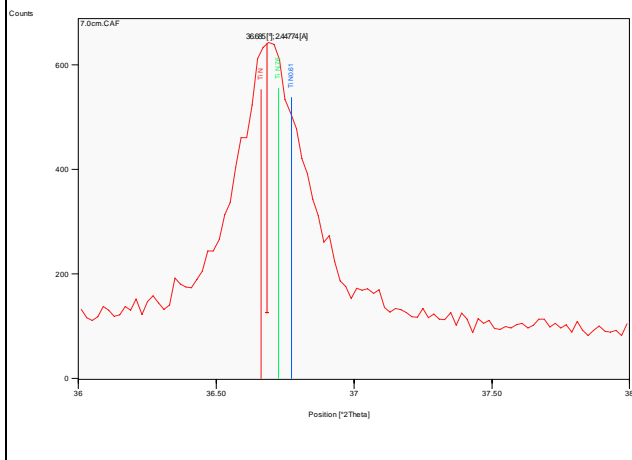
Campione a 6 cm
dall'asse del sistema.
 TiN_x con $0,61 \leq x \leq 0,76$



Campione a 8 cm
dall'asse del sistema.
 TiN_x con $0,76 \leq x \leq 1,0$



Campione a 10 cm
dall'asse del sistema.
 TiN_x con $0,76 \leq x \leq 1,0$



Campione a 12 cm
dall'asse del sistema.
 TiN_x con $0,76 \leq x \leq 1,0$

In Figura 4-2 è possibile confrontare la distanza dei piani reticolari per i diversi campioni. La posizione del campione rispetto all'asse della sorgente è influente dunque sulla distanza dei piani reticolari; se ne deduce che anche la stechiometria subirà delle variazioni considerevoli.

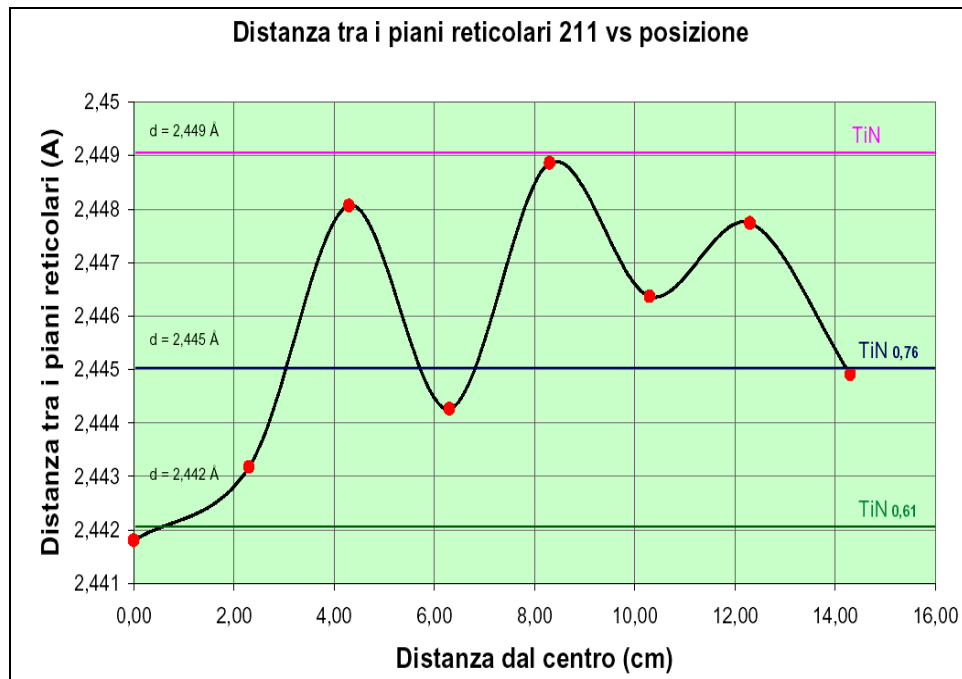


Figura 4-2: I punti rossi rappresentano le distanze tra i piani reticolari ricavate per i campioni del run 21 posizionati a diverse distanze dall'asse del sistema. La linea nera rappresenta l'interpolazione polinomiale dei dati raccolti. Le rette orizzontali invece riportano graficamente le distanze reticolari di letteratura ¹⁷per differenti stechiometrie.

4.2 Misura degli spessori e calcolo delle velocità di deposizione

4.2.1 L'apparato strumentale

Per verificare lo spessore dei film depositati è stato utilizzato un profilometro Veeco modello Dektat 8. Lo strumento è costituito da una punta di che scorre sul campione da misurare premendo su di esso con una forza costante (fissata a 10 mg nelle nostre analisi). Le asperità della superficie si riflettono in un movimento verticale della punta e del cantilever in cui è fissata. Il cantilever è collegato ad un condensatore, e il movimento verticale della punta si traduce in una variazione della capacità, che il sistema converte in un profilo visualizzato sullo schermo del pc (al quale il profilometro è collegato).

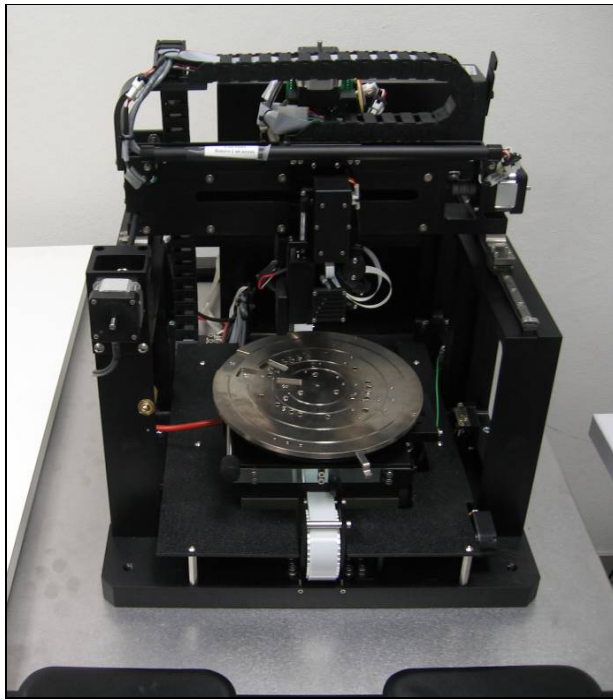


Figura 4-3 Foto del profilometro Veeco modello Dektak 8

Il campione da misurare deve essere piano e sufficientemente duro da non venire scalfito dalla punta, inoltre deve avere una zona non depositata in modo tale da poter misurare la differenza di altezza tra questa e la zona rivestita dal film. Tutte le caratteristiche rispettate dai campioni prodotti; il fissaggio al portacampioni dei quarzi, mediante vite, dado ed una rondella, produce un effetto di schermo su parte del campione e ne permette pertanto l'analisi al profilometro. La scansione viene effettuata dalla zona non depositata a quella con il film, per impedire che un errore nella selezione della lunghezza di scansione, faccia uscire la punta dal campione, danneggiandola seriamente.

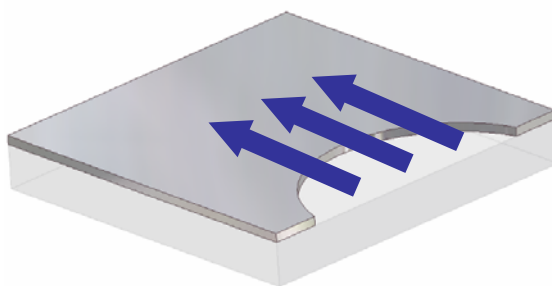


Figura 4-4 Posizione delle scansioni del profilometro nei campioni analizzati

4.2.2 I risultati ottenuti

Per ogni campione si sono effettuate almeno tre misure di spessore in posizioni leggermente diverse per minimizzare l'errore. I valori riportati sono dunque la media matematica dei tre risultati.

I dati di spessore relativi alle varie deposizioni preliminari sono raccolti in Tabella 3-1 e Tabella 3-3 e sono serviti di volta in volta per calcolare lo sputtering rate a determinate condizioni di corrente applicata al target e pressione dei gas.

In Figura 4-5 sono invece comparati gli spessori del film al variare della posizione del substrato rispetto al centro della camera; i campioni sono quelli ottenuti nella deposizione 21. Per gli stessi campioni in Figura 4-6 sono graficate le velocità di deposizione, ottenute considerando il tempo di deposizione.

Per quanto riguarda invece le deposizioni effettuate sul campione 50x50 mm di vetro temprato in posizione verticale, si sono eseguite misure ripetute dello spessore a determinate distanze dalla superficie del target. Lo spessore è compreso tra il valore massimo di 1450 nm nella zona più prossima alla sorgente e quello minimo di 1040 nm nella zona più lontana dalla sorgente. Tra questi due valori la linearità è buona come si può constatare dalla Figura 4-7.

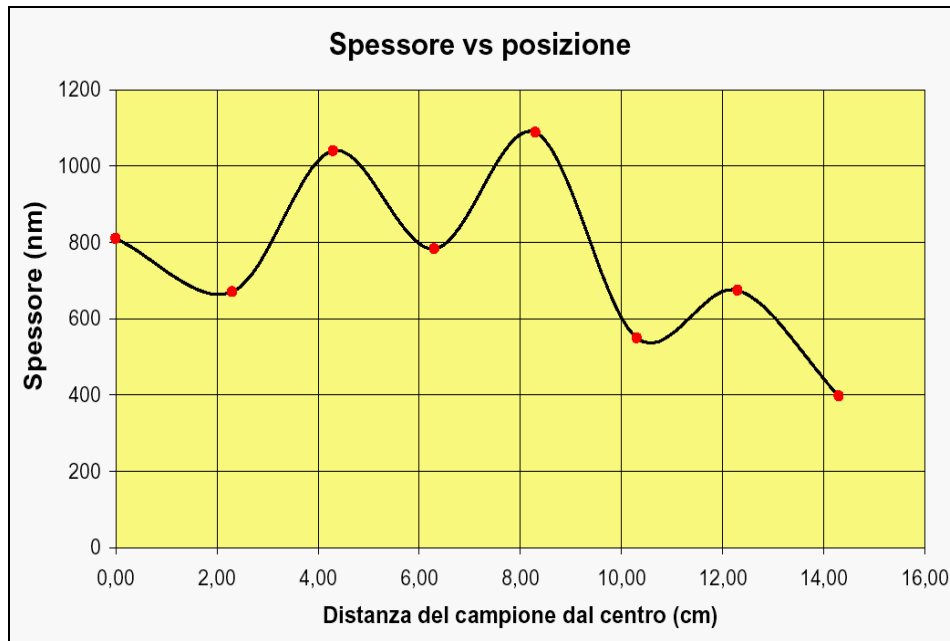


Figura 4-5: i punti rossi rappresentano lo spessore dei film depositati misurato per i campioni posizionati a diverse distanze dal centro, la linea nera è l'interpolazione dei dati.

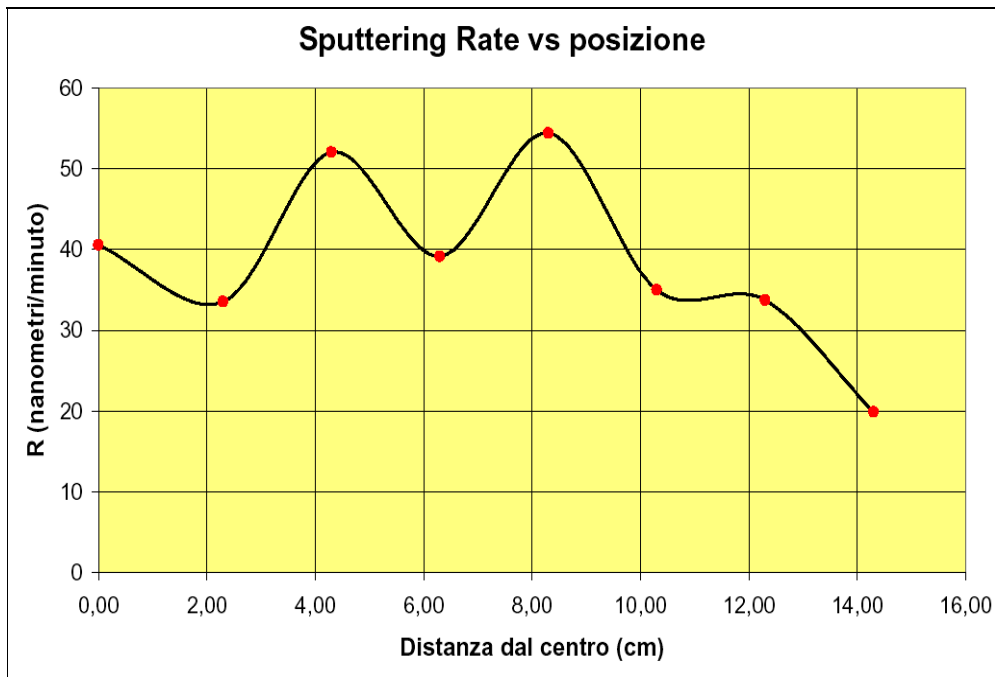


Figura 4-6: i punti rossi rappresentano lo sputtering rate calcolato per i campioni posizionati a diverse distanze dal centro, la linea nera è l'interpolazione dei dati.

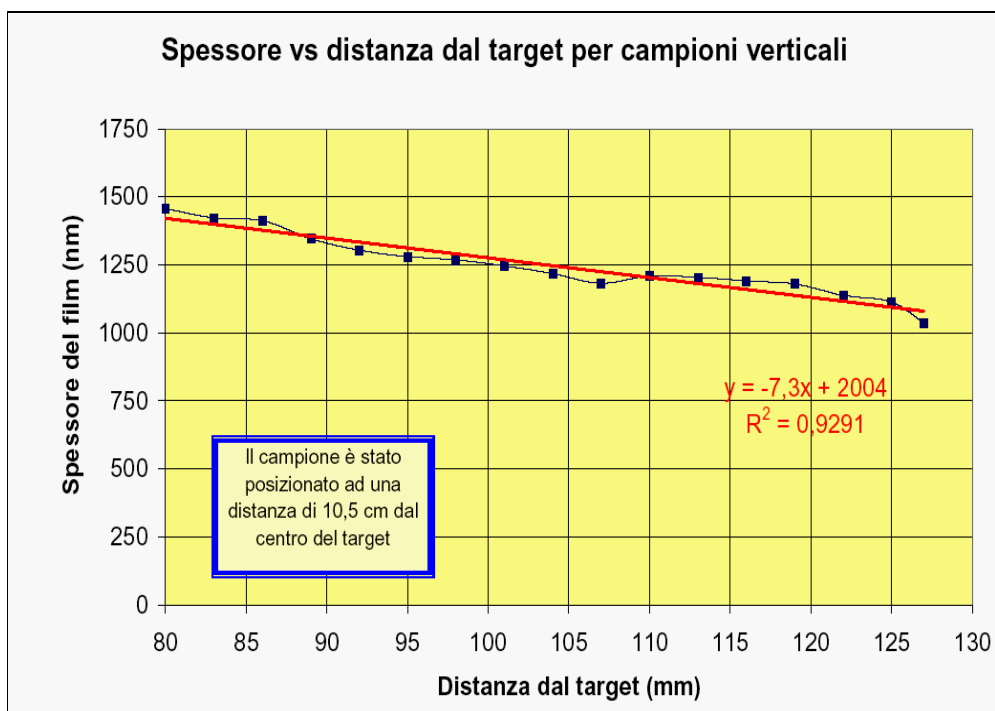


Figura 4-7: Spessore del film a diverse distanze dalla sorgente misurato su un campione posizionato verticalmente

Si è calcolata anche la variazione percentuale dello spessore per campioni verticali in funzione della distanza (Figura 4-8). Per campioni alti 50 mm la variazione dello spessore è compreso tra 83% e 117% del valore medio. Per le deposizioni di uno spessore uniforme sui cilindri di allumina si rende dunque necessario effettuare due deposizioni sovrapposte girando il campione.

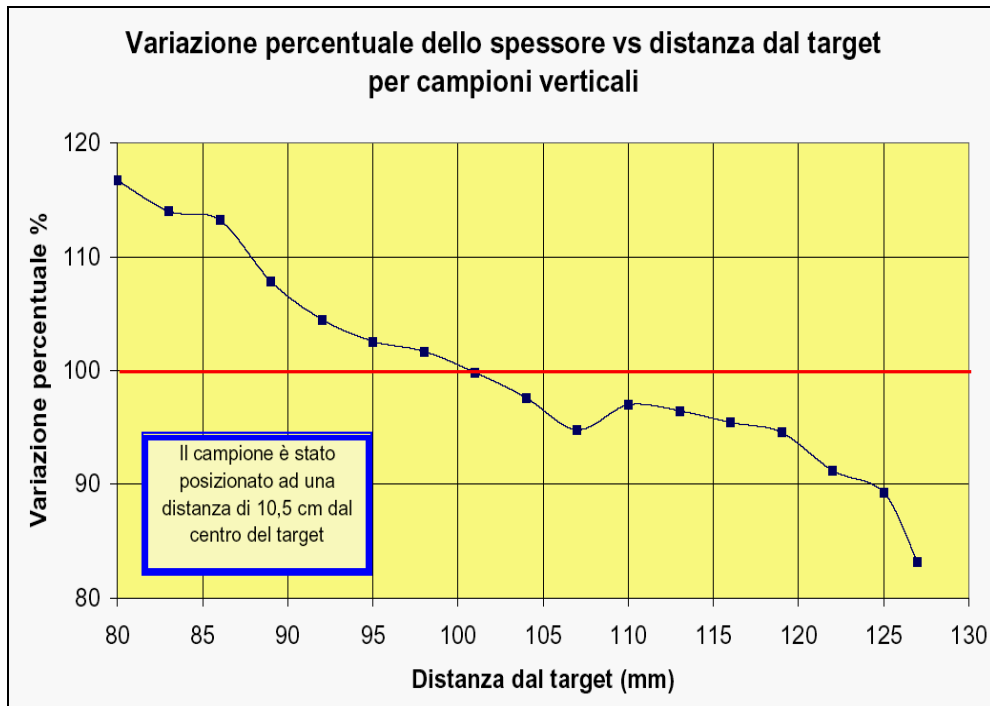


Figura 4-8: Variazione percentuale dello spessore del film a diverse distanze dalla sorgente per un campione posizionato verticalmente

Capitolo 5

L'analisi dei film di TiN_x su Al_2O_3

In questo capitolo vengono mostrate le caratterizzazioni dei film di nitruro di titanio depositati sui substrati di allumina. Oltre a qualche analisi XRD, questi campioni sono stati analizzati dal laboratorio SCIENCE ET SURFACE mediante tecniche SIMS ed ESCA che vengono descritte all'inizio dei relativi paragrafi.

5.1 Diffrazione a raggi X

Uno dei dischetti di allumina depositati con lo spessore di 800 nm è stato sottoposto nel nostro laboratorio ad analisi XRD. La Figura 5-1 riporta lo spettro ottenuto analizzando il film in configurazione radente. Oltre ai picchi tipici del TiN, compaiono quelli caratteristici dell'allumina come è possibile vedere dal confronto con le rette verdi e quelle blu, relative rispettivamente ai dati di letteratura¹⁷ per Al_2O_3 e TiN.

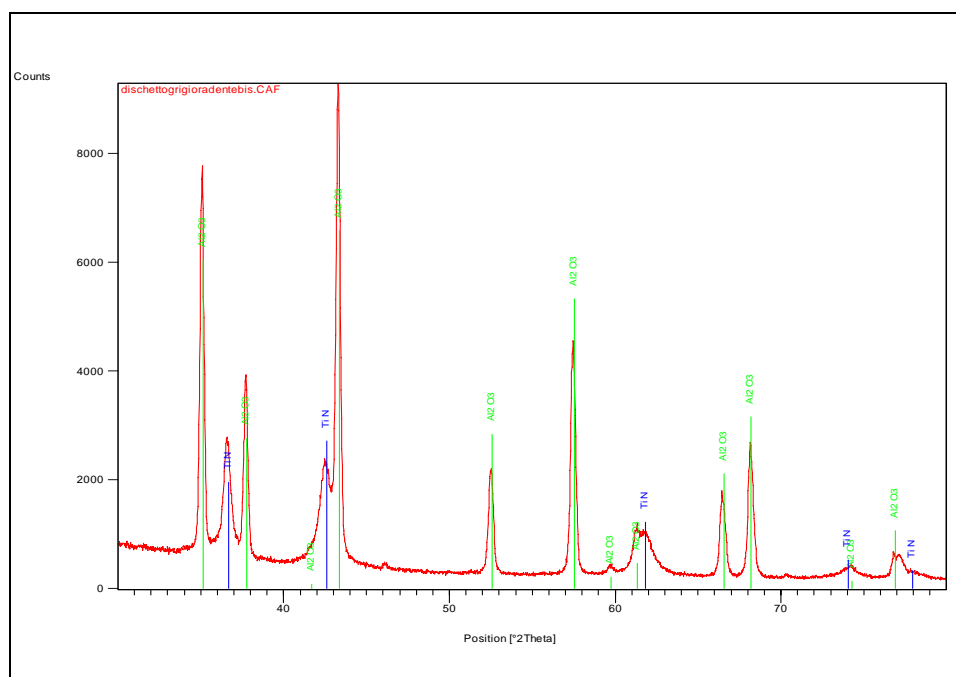


Figura 5-1: spettro XRD in configurazione radente del film da 800 nm depositato su un dischetto di allumina

5.2 Analisi qualitativa: SIMS

Sui campioni di allumina, depositati alla fine del lavoro di ottimizzazione dei parametri, si è deciso di eseguire delle analisi più dettagliate che consentissero di conoscere l'esatta composizione dei film ottenuti. Si è deciso l'utilizzo delle due tecniche di analisi:

- **SIMS:** - Identificazione degli elementi costitutivi del deposito
- Profilo di deposizione: studio della composizione a profondità variabile
- **ESCA:** - Analisi elementare, quantitativa e dei legami chimici

I campioni sono stati dunque spediti al laboratorio francese *SCIENCE ET SURFACE S.A.*¹⁸, specializzato nell'analisi superficiale che ha provveduto ad eseguire le misure richieste. Tutti i dati riportati nei paragrafi 5.2 e 5.3 sono stati ottenuti dal sopraccitato laboratorio e sono contenuti in nel report n° 21/MI/248, dal quale sono riportati i grafici.

5.2.1 Descrizione della tecnica

Il SIMS usa un fascio di ioni per individuare e quantificare elementi chimici in concentrazioni inferiori alla parte per milione, e può raggiungere risoluzione in profondità pari a pochi nanometri.

Un fascio di ioni, detti "primari" (solitamente Ossigeno, Argon o Cesio) accelerati da una differenza di potenziale di alcune migliaia di Volt viene focalizzato in un punto di dimensioni volute (il diametro minimo del fascio può raggiungere qualche decimo di μm) e fatto incidere sulla superficie del campione da analizzare. La camera attraversata dal fascio e quella che ospitano il campione sono mantenute in condizioni di vuoto spinto.

Grazie ad un processo di collisioni in cascata innescato dagli ioni primari tra gli atomi che compongono il campione, vengono emessi atomi o aggregati di atomi dai primi strati atomici della superficie, che viene così lentamente erosa sotto l'azione del fascio.

Una frazione (circa 1%) delle particelle così prodotte è costituita da ioni delle specie atomiche presenti alla superficie, questi ioni secondari sono accelerati da un forte campo elettrico e le varie specie vengono separate in base al loro rapporto massa/carica tramite uno spettrometro di massa.

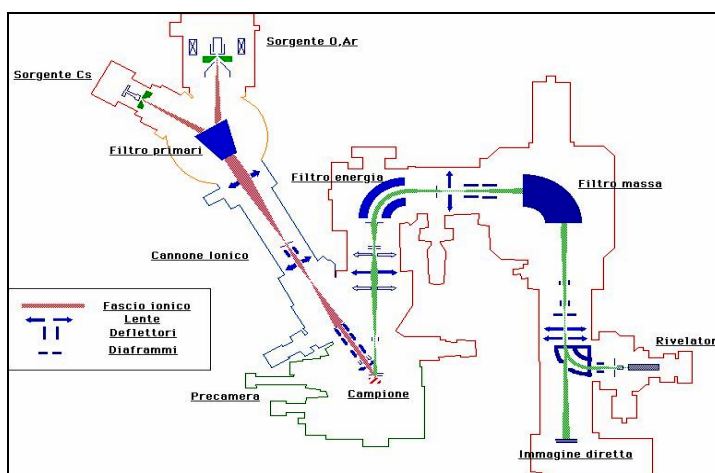


Figura 5-2: schema di una tipica strumentazione SIMS

Infine il fascio ionico viene rivelato e ne viene misurata l'intensità; da questa si può risalire, mediante calcolo o per confronto con campioni di riferimento, alle concentrazioni degli elementi presenti nel campione. Un tipico strumento SIMS è mostrato in Figura 5-2.

Lo spettro di massa che si ottiene contiene informazioni riguardo gli elementi chimici presenti sulla superficie, dalla quale provengono la maggior parte degli ioni secondari.

Registrando l'andamento dei picchi in funzione del tempo di erosione, si ottengono informazioni riguardo la variazione della concentrazione alle diverse profondità¹⁹.

A causa del fatto che la velocità di erosione del campione è proporzionale alla corrente del fascio ionico primario, esistono diverse modalità operative fondamentali di utilizzo della tecnica SIMS:

- **Analisi elementare.** Tramite un quadrupolo o uno spettrometro di massa, si ottiene uno spettro di massa completo variando continuamente il numero di massa al quale è tarato l'analizzatore. Questa modalità è chiamata "static SIMS" perché prevede l'utilizzo di basse densità di corrente del fascio primario ($\approx \text{nA/cm}^2$) e velocità di erosione pari a qualche \AA/h . L'utilizzo di basse densità di corrente permette di non indurre variazioni nella struttura del campione, che con buona approssimazione può essere considerato non modificato dal fascio analizzatore.
- **Profili di profondità.** Le intensità dei picchi relativi ad alcune masse vengono monitorati in funzione del tempo di erosione. In questo modo è possibile ottenere informazioni sulla concentrazione in funzione della profondità di erosione. La tecnica è

chiamata “dynamic SIMS” ed è caratterizzata da fasci di energia intorno ai 5 keV. La velocità di erosione è nell'ordine di 10 nm/min e consente in tempi ragionevoli l'analisi di uno o più elementi fino a qualche micrometro di profondità. Il campione viene continuamente sputterato, cosicché layers che inizialmente sorgono in profondità diventano momentaneamente superficie per poi lasciare spazio a strati più profondi.

5.2.2 Risultati SIMS

L'analisi elementare qualitativa è stata effettuata sia per ioni positivi (metalli e alcalini) che per ioni negativi (carbonio, ossigeno, azoto e alogeni). Gli ioni rivelati dall'analisi sono elencati in Tabella 5-1: il deposito risulta costituito principalmente da titanio e azoto con tracce di carbonio e ossigeno. Gli spettri ottenuti invece sono mostrati in Figura 5-3 e Figura 5-4: si noti che i tre grafici che compongono le figure hanno lo stesso asse delle ascisse e l'asse delle ordinate con fondoscala diverso per mostrare i picchi corrispondenti alle particelle cariche presenti in quantità via via più bassa.

Elementi rilevati		Ioni corrispondenti
Principali	Ti, N	$(46,47,48,49,50)\text{Ti}^+$, $(96)\text{Ti}^{2+}$, $^{14}\text{N}^+$, $^{26}\text{CN}^-$, $^{62}\text{TiN}^+$, $^{110}\text{T}_2\text{N}^+$, $^{124}\text{Ti}_2\text{N}_2^+$
Secondari	C, O, H, Ga ^I	$^{12}\text{C}^+$, $^{12}\text{C}^-$, $^{24}\text{C}_2^-$, ... $^{26}\text{CN}^-$, $^{38}\text{C}_2\text{N}^-$, $^{50}\text{C}_3\text{N}^-$, ... $^{60}\text{TiC}^+$, $^{74}\text{TiCN}^+$, $^{108}\text{Ti}_2\text{C}^+$, $^{16}\text{O}^+$, $^{16}\text{O}^-$, $^{42}\text{CNO}^-$, $^{64}\text{TiO}^+$, $^{112}\text{T}_2\text{O}^+$, $^{126}\text{Ti}_2\text{NO}^+$, ... $^1\text{H}^-$, $^{13}\text{CH}^-$, $^{25}\text{C}_2\text{H}^-$, $^{26}\text{C}_2\text{H}_2^-$, $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^-$... Ga^+
In tracce	Al, Si, Na, K, Ca, F, Cl	$^{27}\text{Al}^+$, $(28,29,30)\text{Si}^+$, $^{23}\text{Na}^+$, $(39,41)\text{K}^+$, $(40,44)\text{Ca}^+$, $^{19}\text{F}^-$, $(35,37)\text{Cl}^-$

Tabella 5-1: sintesi dei dati emersi dall'analisi SIMS elementare del film depositato sul campione di allumina.

^I Questo ione proviene dalla sorgente di ioni primari utilizzata.

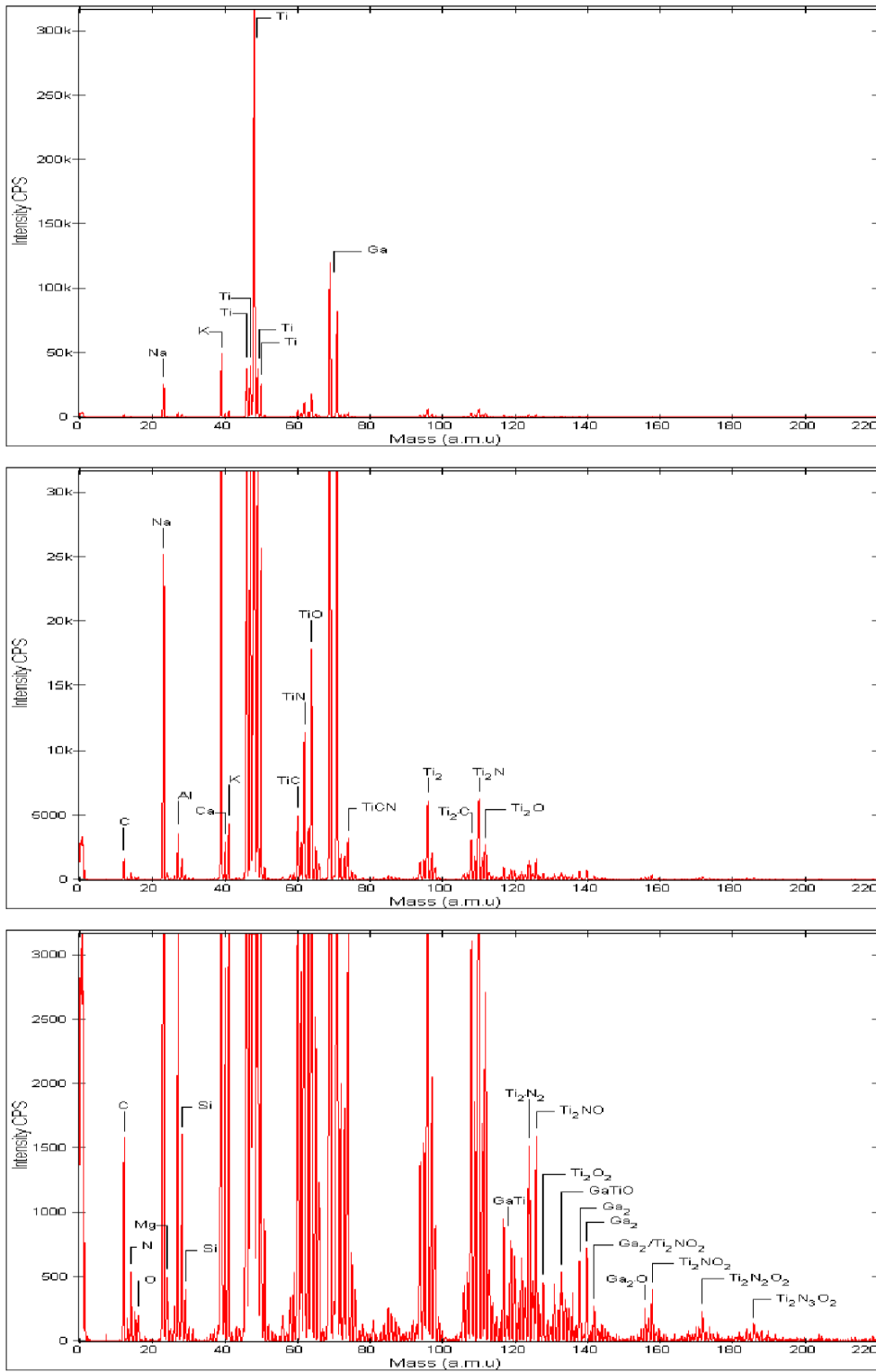


Figura 5-3: spettro SIMS degli ioni positivi.

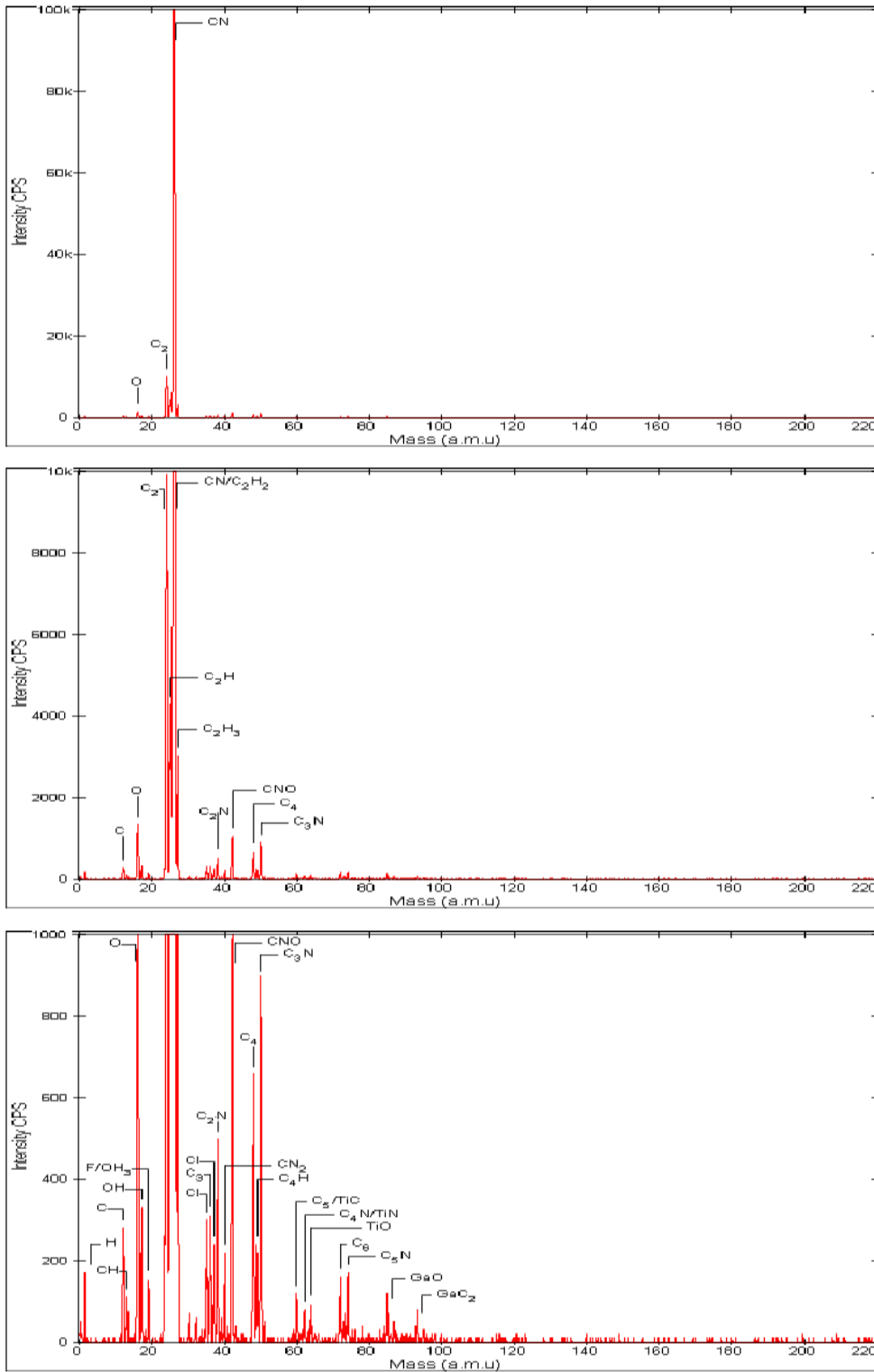


Figura 5-4: spettro SIMS degli ioni negativi.

L'analisi in profondità è stato effettuato per un numero limitato di ioni (si veda Tabella 5-2) e conferma i risultati dell'analisi elementare: il film è costituito da titanio e azoto, con ossigeno e carbonio.

La concentrazione di questi elementi è costante alle varie profondità del deposito, con un leggero innalzamento della concentrazione del carbonio all'interfaccia col substrato. All'interfaccia deposito/substrato, l'aumento del segnale relativo al titanio è da attribuire alla presenza di ossigeno all'interno del substrato di allumina piuttosto che ad un aumento della sua densità relativa.¹¹

Inoltre l'analisi di profondità ha prodotto anche una stima dello spessore del film depositato, che sarebbe di 1 µm. Il dato è stato ottenuto nell'ipotesi che la velocità di erosione del deposito da parte del fascio sia uguale alla velocità di erosione della silice.

Particelle ionizzate	
Positive	$^{14}\text{N}^+$, $^{23}\text{Na}^+$, $^{27}\text{Al}^+$, $^{39}\text{K}^+$, $^{48}\text{Ti}^+$, $^{60}\text{TiC}^+$, $^{62}\text{TiN}^+$, $^{64}\text{TiO}^+$
Negative	$^{12}\text{C}^-$, $^{16}\text{O}^-$, $^{19}\text{F}^-/^{19}\text{OH}_3^-$, $^{24}\text{C}_2^-$, $^{25}\text{C}_2\text{H}^-$, $^{26}\text{CN}^-/^{26}\text{C}_2\text{H}_2^-$, $^{35}\text{Cl}^-$, $^{42}\text{CNO}^-$

Tabella 5-2: elenco delle particelle ionizzate di cui è stata monitorato il profilo di profondità.

¹¹ In presenza di ossigeno, il rendimento di ionizzazione dei metalli, in particolare del titanio, aumenta fortemente (effetto della matrice) e provoca l'aumento nel numero di conteggi dello strumento.

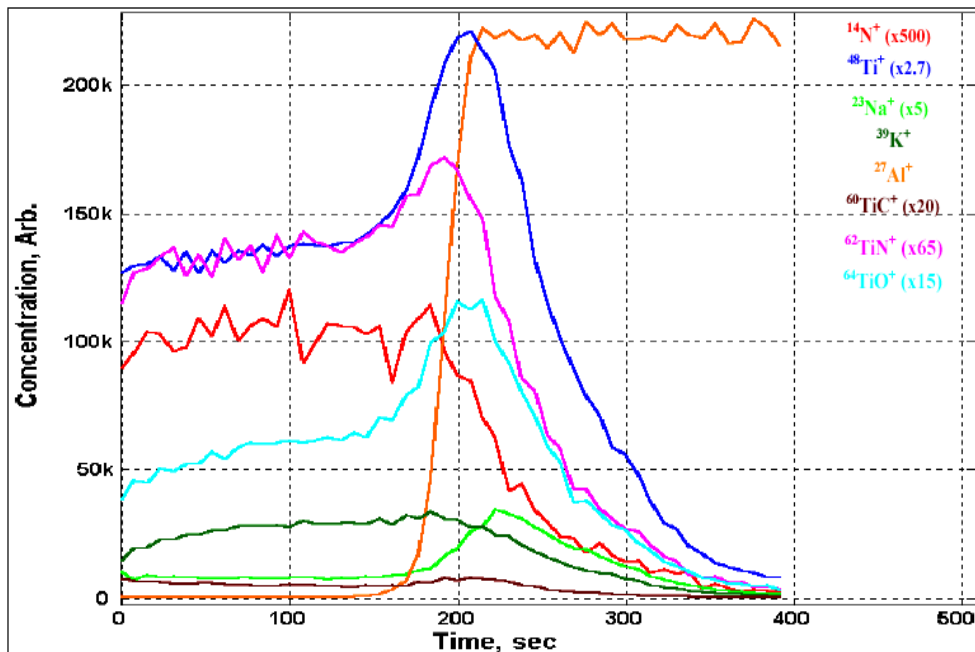


Figura 5-5: profilo di concentrazione delle specie positive in scala lineare arbitraria e con diversi fattori moltiplicativi in funzione del tempo di erosione ottenuto dall'analisi SIMS.

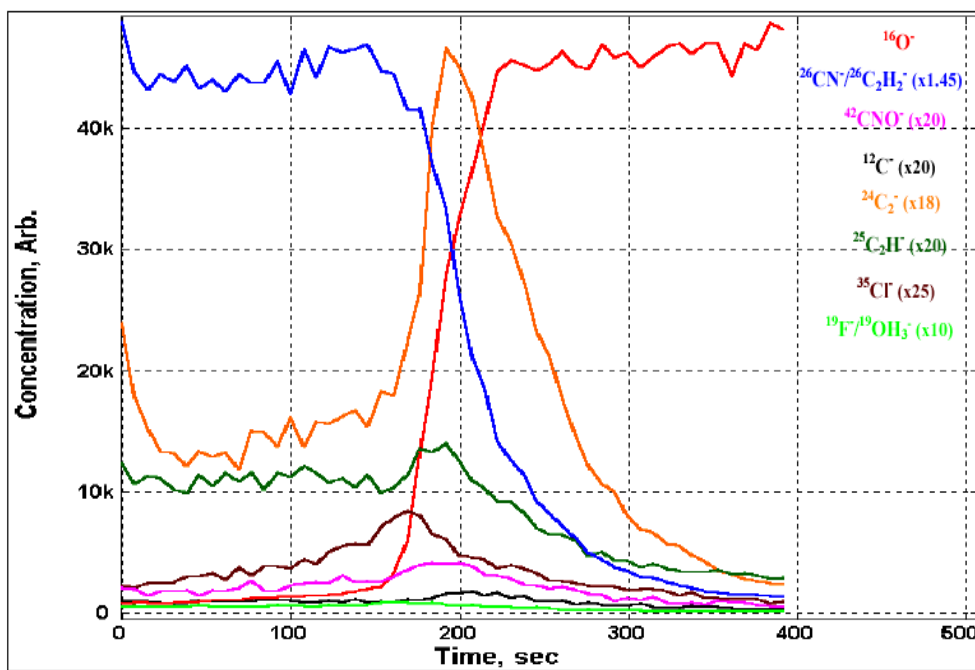


Figura 5-6: profilo di concentrazione delle specie negative in scala lineare arbitraria e con diversi fattori moltiplicativi in funzione del tempo di erosione ottenuto dall'analisi SIMS.

5.3 Analisi elementare: ESCA

5.3.1 Descrizione della tecnica

La spettroscopia elettronica è uno strumento molto potente per l'analisi di superficie. Con questa tecnica analitica è possibile identificare tutti gli elementi della tavola periodica con la sola eccezione dell'idrogeno e dell'elio. La spettroscopia elettronica si basa sull'analisi di un fascio elettronico prodotto per effetto fotoelettrico irraggiando il campione con una radiazione X o UV ad alta energia. L'eccitazione dell'analita può anche avvenire attraverso il bombardamento con un fascio elettronico.

Esistono 3 tipi di spettroscopia elettronica: XPS, UPS e AES. L'analisi dei campioni è stata effettuata mediante la *Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X* (XPS), chiamata anche *Spettroscopia Elettronica per Analisi Chimiche* (ESCA); essa è la più comune e si basa sulla rivelazione di fotoelettroni in seguito all'irraggiamento del campione con raggi X. Il processo fisico su cui si basa la tecnica è l'assorbimento, da parte di un atomo del materiale analizzato, di un quanto di energia $h\omega$ e l'espulsione di un fotoelettrone che possiederà un'energia cinetica correlata all'energia di legame dell'elettrone stesso nell'atomo. Il range di energia utilizzato nell'analisi dei materiali si estende dalla regione dell'UV a quella dei raggi X, in pratica dai 10 eV fino a 0,1 MeV¹⁹. L'analisi è di superficie, perché pur essendo i raggi X molto penetranti

Come si vede dalla Figura 5-7 la Spettroscopia Fotoelettronica a Raggi X necessita sia di una sorgente monocromatica di raggi X, sia di un analizzatore o meglio, di uno spettrometro di elettroni.

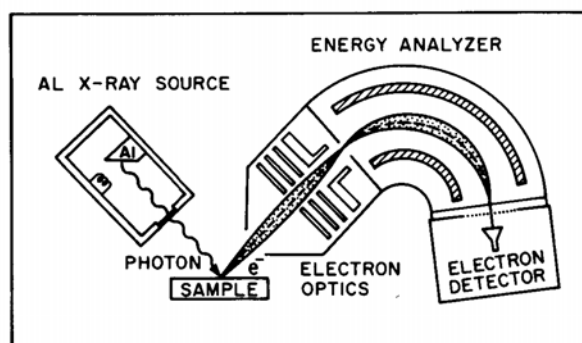


Figura 5-7: Schema dell'apparato base utilizzato in XPS. I raggi X sono prodotti dal bombardamento del catodo di alluminio ad opera degli elettroni generati dal filamento (*Al X-ray source*). I raggi X irraggiano il campione (*sample*) che produrrà fotoelettroni che verranno poi deviati dall'analizzatore di elettroni (*electron analyzer*), discriminandone l'energia cinetica e rilevati dal rivelatore di elettroni (*electron detector*).¹⁹

L'energia di legame di legame va espressa rispetto ad un livello di riferimento, che nello studio dei solidi è solitamente il livello di Fermi. Nelle analisi dei solidi, il campione viene posto a massa, e si trova pertanto in contatto elettrico con lo spettrometro. Per campioni metallici, questo provoca nei livelli energetici la situazione di Figura 5-8.

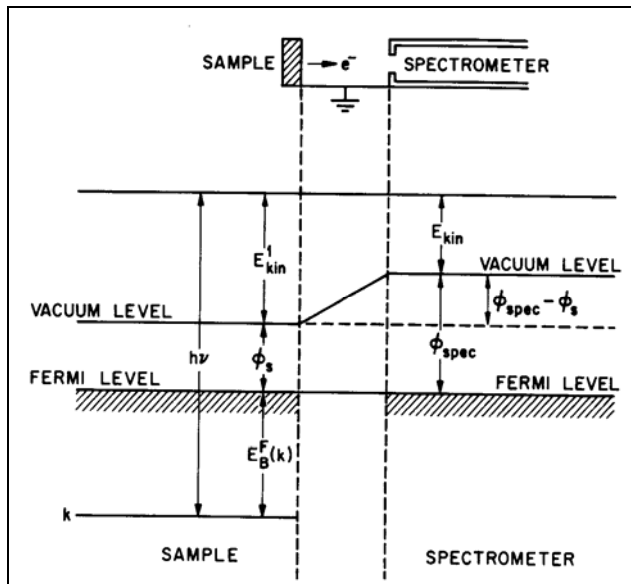


Figura 5-8 Schema dei livelli energetici importanti per la determinazione dell'energia di legame in XPS. Notare che campione e spettrofotometro sono in contatto elettrico e possiedono quindi il medesimo livello di Fermi.¹⁹

Poiché spettrometro e campione sono in equilibrio termodinamico, i loro livelli di Fermi sono i medesimi. È importante notare come le funzioni lavoro di spettrometro e campione siano differenti (a parte il caso in cui campione e spettrometro sia costituiti dallo stesso materiale). L'energia cinetica del fotoelettrone che raggiunge il rivelatore è pertanto esprimibile come:

$$E_{kin} = E_{kin}^1 + (\phi_s - \phi_{spec}) \quad \text{Equazione 5-1}$$

Dalla figura Figura 5-8 è chiaro che l'energia di legame riferita al livello di Fermi può essere determinata come segue:

$$\hbar\omega = E_B^F(k) + E_{kin} + \phi_{spec}$$

Equazione 5-2

dove $E_B^F(k)$ è l'energia di legame riferita al livello di Fermi. Notare che nell'equazione non è coinvolta la funzione lavoro del campione, ma solo quella dello spettrometro. In Figura 5-9 si riporta un esempio di spettro ESCA¹⁹ riferito ad un campione di nichel utilizzando come sorgente di raggi X la riga K_α del magnesio ($E=1,25$ keV).

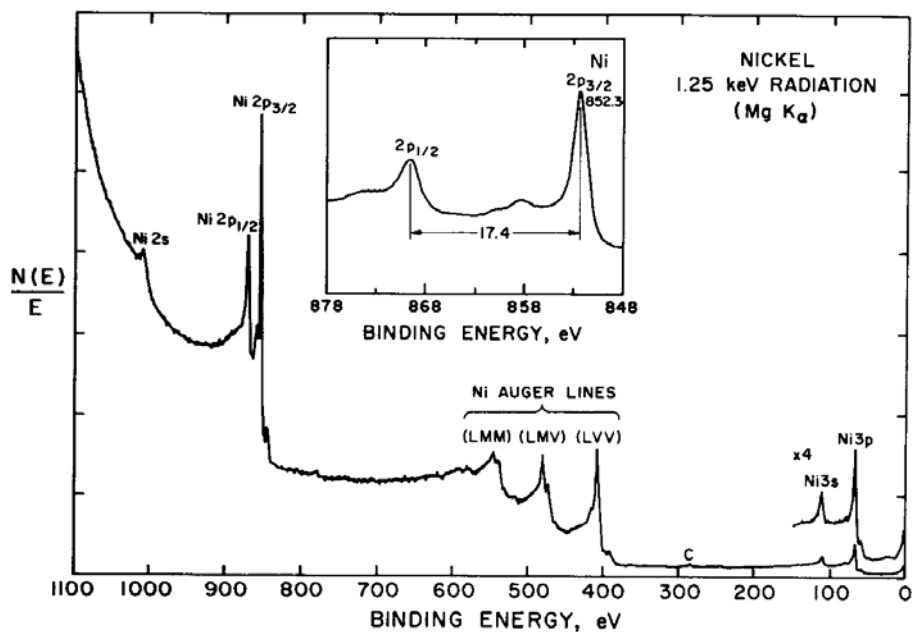


Figura 5-9: Spettro energetico elettronico dell'atomo di Nickel irraggiato con fotoni di energia pari a 1,25 KeV generati da un target di Mg¹⁹.

Lo spettro esibisce i tipici picchi molto stretti e con una coda verso le alte energie di legame. I picchi corrispondono all'energia caratteristica degli elettroni emessi dal solido senza subire perdite energetiche. Le code invece si riferiscono a quegli elettroni che hanno subito uno scattering anelastico, e quindi una perdita energetica, prima di raggiungere il rivelatore. L'energia cinetica di questi elettroni è inferiore a quella degli elettroni che non hanno subito scattering e si traduce in un'apparente energia di legame più elevata.

L'energia di legame misurata all'XPS è pari quindi alla differenza tra l'energia totale dello stato iniziale e quella totale dello stato finale. Questa energia di legame tuttavia può differire da quella teorica. Questa differenza è imputabile al fatto che il fotoelettrone risente di un potenziale nucleare più elevato, in quanto meno schermato; questo fa sì che

l'elettrone necessita di un'energia più elevata per essere espulso, il che si traduce in energie di legame misurate maggiori di quelle teoriche.

L'energia di legame di un determinato elemento dipende dall'intorno chimico in cui si viene a trovare questo elemento. In pratica, se consideriamo un elettrone di core, l'energia di tale elettrone dipende dall'interazione coulombiana con gli altri elettroni e dal potenziale attrattivo dei nuclei. Ogni cambiamento dell'intorno chimico dell'elemento si traduce in una redistribuzione spaziale della carica degli elettroni di valenza con la conseguente creazione di una differenza di potenziale sentita dagli elettroni di core. Quello che si verifica è quindi una variazione dell'energia di legame (dell'ordine di qualche eV), chiamato chemical shift²⁰. Un esempio di chemical shift riferito al silicio è riportato in Figura 5-10. La potenza della tecnica ESCA sta proprio nel chemical shift, che permette di conoscere oltre agli elementi presenti nel campione, anche il loro stato di ossidazione.

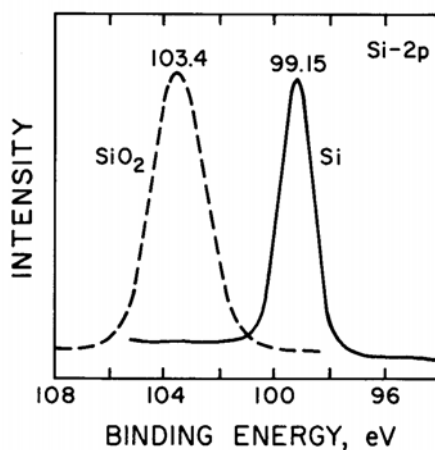


Figura 5-10 Energie di legame per elettroni 2p in silicio metallico e ossido di silicio.¹⁹

Con la tecnica ESCA è anche possibile eseguire analisi quantitative degli elementi identificati. Come parametro analitico vengono utilizzate sia l'intensità che l'area del picco, ma la loro relazione con la concentrazione è stata stabilita solo empiricamente. Sono stati spesso suggeriti degli standard interni e sono state dichiarate precisioni relative dal 3% al 10%. L'intensità del picco dipende da vari parametri, tra cui i più importanti sono: la concentrazione dell'elemento, la *cross section* σ , il valore di *electron escape depth* λ , la trasmittanza dello spettrometro, rugosità o disomogeneità superficiali¹⁹.

5.3.2 Risultati ESCA

Si sono eseguite tre misurazioni, effettuate dopo l'abrasione rispettivamente di 12, 60 e 120 nm. In Tabella 5-3 sono mostrati i dati che si sono ottenuti dall'analisi elementare. La profondità di abrasione, che è stata realizzata tramite un fascio di ioni Ar^+ , è da ritenersi approssimativa. La Figura 5-11 mostra un tipico spettro ESCA ricavato dai campioni.

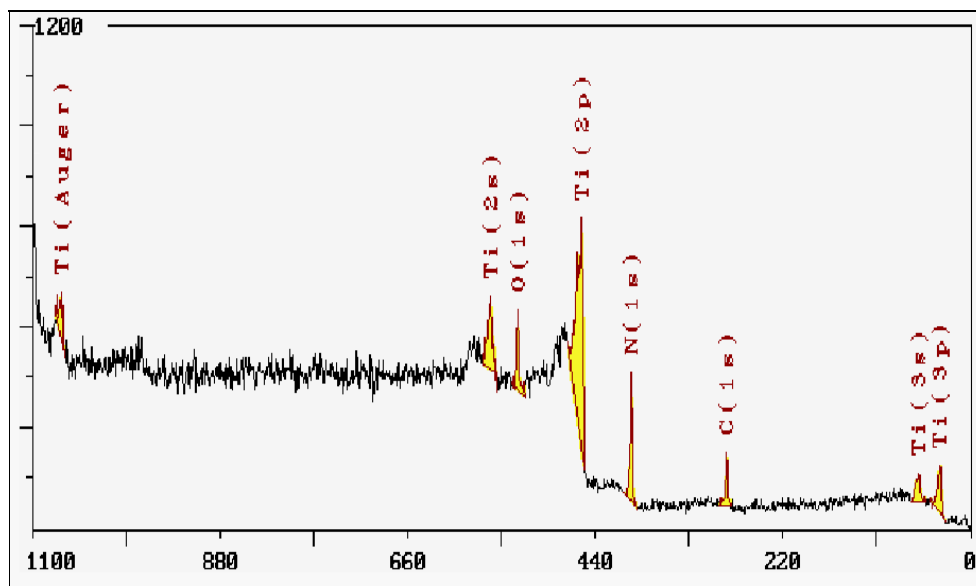


Figura 5-11: spettro ESCA di un'area di $250 \times 1000 \mu\text{m}$ sul dischetto di Al_2O_3 ricoperto con 800 nm di TiN (abrasione iniziale di 12nm). Sono evidenziati i picchi relativi agli elementi rilevati e le relative transizioni.

	C	O	Ti	N	Ti/N
Abrasion 1 (~12 nm)	15.1	15.8	35.2	33.8	1.0
Abrasion 2 (~60 nm)	6.8	14.6	39.4	39.2	1.0
Abrasion 3 (~120 nm)	6.6	13.2	39.9	40.3	1.0

Tabella 5-3: Analisi ESCA di un'area di $250 \times 1000 \mu\text{m}$ sul dischetto di Al_2O_3 ricoperto con 800 nm di TiN. I dati sono percentuali atomiche degli elementi presenti relative a differenti profondità di abrasione iniziale.

L'analisi dei singoli picchi ha rivelato alcune informazioni riguardo i legami chimici degli elementi presenti.

- Il picco 1s del Carbonio presenta due componenti: una alifatica (legame C-C o C-H attorno 285,0 eV) e una carburo (attorno 282,5 eV). La proporzione tra queste due componenti è stata ottenuta dalla decomposizione del picco totale.

C-C o C-H	Carburo
57 %	43 %

Tabella 5-4: percentuale di legame del carbonio nel campione di allumina depositato con TiN

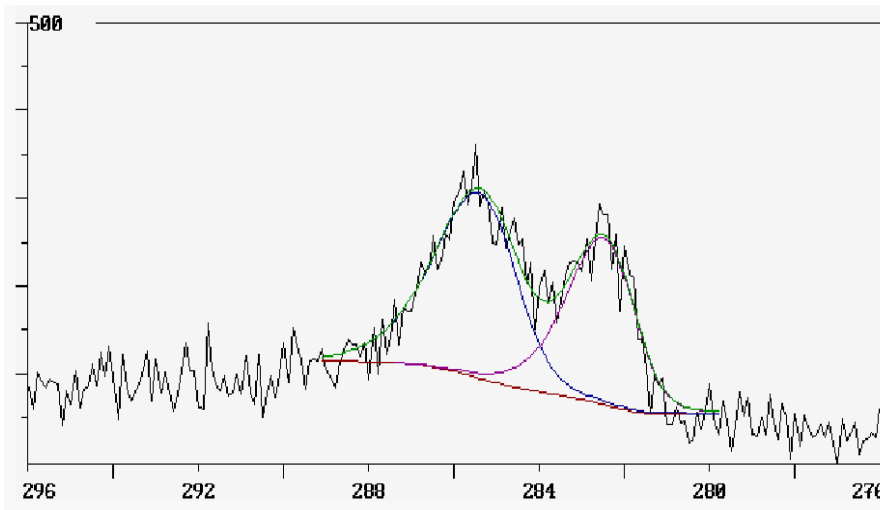


Figura 5-12: Spettro ESCA; scomposizione del picco 1s del carbonio.

- Il picco 1s dell'Ossigeno appare attorno a 531 eV ed è costituito dalla convoluzione di diverse forme chimiche corrispondenti a legami organici (O-C, O=C attorno 532-533 eV) e a legami di ossidi metallici (O.M attorno 530-531 eV).

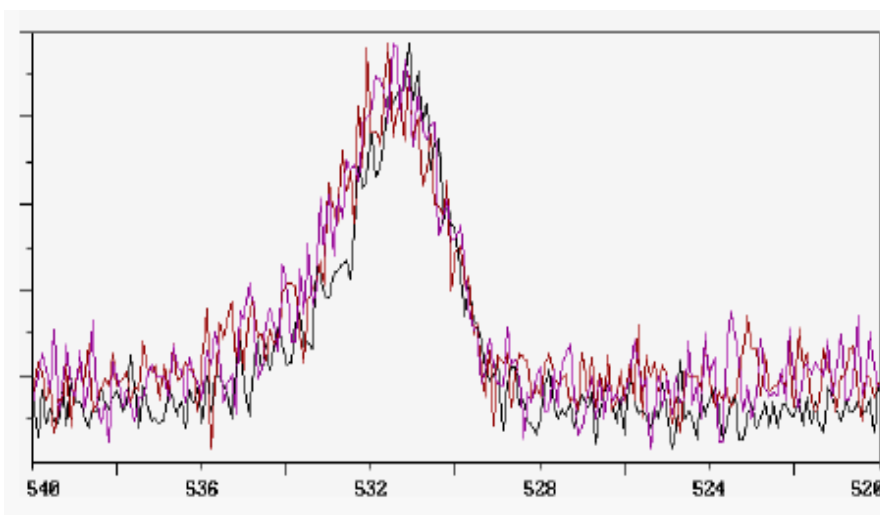


Figura 5-13: Spettro ESCA; picco 1s dell'ossigeno.

- Il picco 2p 3/2 del Titanio presenta una componente maggioritaria attorno a 455,5 eV corrispondente al legame del nitruro (TiN) e delle componenti a più alta energia di legame relative agli ossidi o ossonitruri.

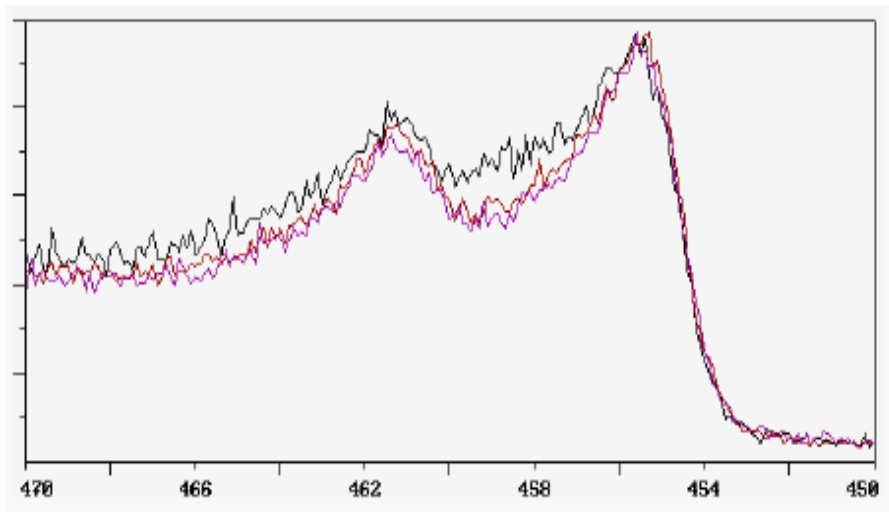


Figura 5-14: Spettro ESCA; picco 2p 3/2 del Titanio

- Il picco 1s dell'Azoto presenta almeno due diverse componenti: una attorno 397,5 eV corrispondente al nitruro e una componente a energie di legame più alte (399,5 eV) corrispondente alle diverse forme di ossinitruro.

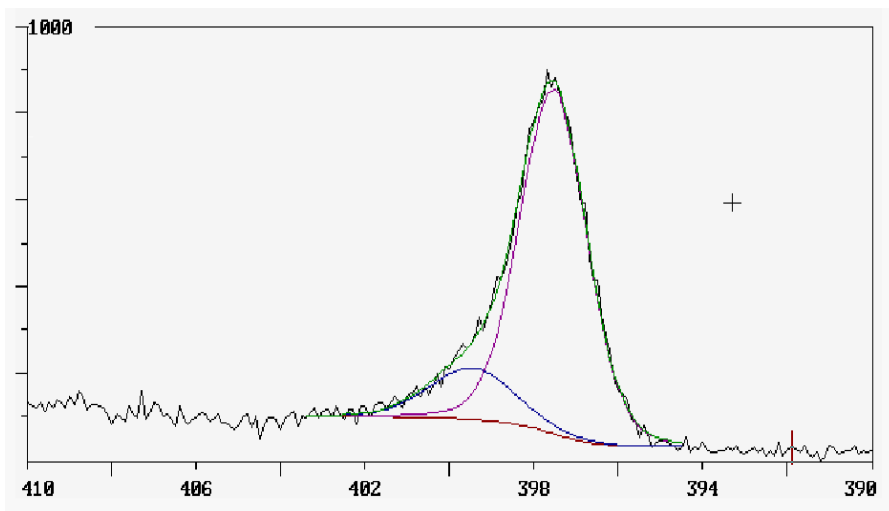


Figura 5-15: Spettro ESCA; scomposizione del picco 1s dell'azoto

Conclusioni

Il lavoro svolto ha prodotto più di 60 campioni di quarzo e 4 campioni di allumina (2 dischi e 2 cilindri) depositati con film di TiN mediante magnetron sputtering reattivo con sorgente da 10'' in 30 differenti deposizioni.

I campioni di prova sono stati analizzati tramite XRD e profilometro. Dall'analisi dei dati emerge che la posizione del campione è un parametro influente con la sorgente da 10'' da noi utilizzata. Lo spessore del film e la distanza dei piani reticolari sono dipendenti infatti dalla posizione del substrato rispetto all'asse del sistema: dal confronto tra Figura 4-2 e Figura 4-6 si può notare una correlazione chiara tra queste due grandezze. I film con uno spessore maggiore, che denota un più alto sputtering rate di titanio, sono anche quelli che presentano una distanza tra i piani reticolari più prossima a quella del TiN stechiometrico.

Se ne deduce che vi è una correlazione diretta tra rate di sputtering e stechiometria del film per lo sputtering reattivo: i film depositi su campioni posizionati in zone dove lo sputtering rate è più alto, sono quelli che più si avvicinano al TiN stechiometrico (contengono più azoto). L'ipotesi che si può avanzare è che zone del target a sputtering rate più alto siano origine di particelle di titanio di energia tale da:

- spaccare le molecole di azoto in camera
- unirsi con gli atomi originatisi dalla scissione.

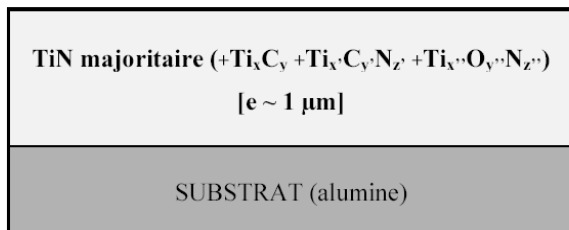
Dalle deposizioni effettuate è emerso che per depositare con successo un film stechiometrico di TiN è necessario controllare in modo reversibile e riproducibile:

- la pressione parziale di gas nobile (Ar) e di gas reattivo (N₂);
- la velocità di pompaggio;
- la distanza tra target e substrato;
- la posizione del substrato rispetto alla sorgente.

In particolare, perchè il deposito avvenga uniformemente su tutta la superficie, si è vista la necessità di conoscere non tanto il rate di sputtering medio della sorgente estesa utilizzata, quanto il rate di sputtering locale sulle varie aree del target di titanio. Da qui la necessità di usare sorgenti il più possibili omogenee nel rate di sputtering su tutta la superficie.

I campioni finali di allumina sono stati analizzati con le tecniche SIMS e XPS. I risultati ottenuti mostrano che il deposito è costituito per la maggior parte da titanio e

azoto, in rapporto uno a uno. Esso contiene tuttavia una concentrazione notevole di carburi, ossidi, ossinitruri e carbonitruri. Questo può essere dovuto alle impurità rilasciate in camera dall'allumina porosa e al fatto che la camera utilizzata per l'esperimento non consentisse di arrivare a pressioni base inferiori a $2 \cdot 10^{-5}$ mbar.



Schema riassuntivo dei depositi di TiN su Al₂O₃ ottenuto dai dati ricavati dall'analisi SIMS e XPS

Con questo elaborato di tesi si è dunque dimostrato come sia possibile ottenere film uniformi e dello spessore desiderato di TiN stechiometrico utilizzando la tecnica versatile dello sputtering reattivo. Il contenuto di elementi parassiti (carbonio e ossigeno) nel film può essere facilmente ridotto mediante l'utilizzo di una camera che raggiunga vuoti limite più elevati. La buona omogeneità dei film depositati fa sperare in una diminuzione della fallibilità e in un aumento della durata delle finestre RF rivestite con questa tecnica.

Bibliografia

¹ H. Matsumoto “*Development Of a High Power RF-Window at s-band*”, 1996
International Accelerator School in Japan

² www.altairusa.com

³ S. Michizono, A. Kinbara, Y. Saito, S. Yamaguchi, S. Anami, N. Matuda, “*TiN film coatings on alumina radio frequency windows*” J. Vac. Sci Technol. A 10(4), Jul/Aug 1992

⁴ S. Michizono, Y. Saito, “*Surface discharge and surface potential on alumina rf windows*” Vacuum 60 (2001) 235-239

⁵ M. Neubauer, M. Allen, K. Fant, A. Hill, M. Hoyt, J. Judkins, H. Schwarz, “*High Power Testing Of Pep-II Rf Cavity Windows*”

⁶ B. Burrow et al, “*A correlation of Auger electron spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and Rutherford backscattering spectrometry measurements on sputter-deposited titanium nitride thin film,*” J. Vac. Sci. Technol. A 4 (6), Nov/Dec 1986,

⁷ Anila Gottschling, “*Feasibility Study of a Sputtered Radiofrequency Quadrupole*” diploma thesis (2002)

⁸ W. Zou, “*Synthesis of Giant Magnetoresistive Multilayers*” diploma thesis

⁹ J. S. Fan, R. S. Bailey, and C. E. Wickersham, Jr., “*New Developments and Applications for Sputtering Targets at Tosoh SMD*”, presented at Semicon-China, November 1997 (published, in Reference 3, C)

¹⁰ W. Zou, “*Synthesis of Giant Magnetoresistive Multilayers*” diploma thesis

¹¹ J. A. Thornton, A.S. Penfold, “*Cylindrical Magnetron Sputtering*” ,

¹² S. Berg, H-O Blom, T. Larsson, C. Nender: “*Modelling of Reactive Sputtering of Compound Materials*” J. Vac. Sci Technol. A 5 (2), Mar/Apr 1987

¹³ A. F. Hmiel, J. Vac. Sci. Technol. A 3, 592 (1985)

¹⁴ T. Nyberg and S. Berg, U. Helmersson, K. Hartig “*Eliminating the hysteresis effect for reactive sputtering processes*”

¹⁵ www.lafer-pvd.com/lafer/tin.shtml

¹⁶ www.matweb.com

¹⁷ dati forniti da “*International Centre for Diffraction Data (Pennsylvania)*”

¹⁸ SCIENCE et SURFACE Centre Scientifique A.Moiroux 64, chemin des Mouilles 69134 Ecully Cedex France

¹⁹ L. C. Feldman, J. W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Elsevier Science Publishing Co., 1986, New York.

²⁰ Hans Kuzmany, *Solid State Spectroscopy An Introduction*, Springer